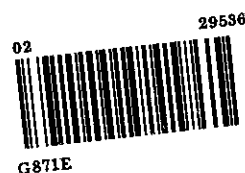




**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**UNICAMP**



**TÍTULO**

**ESTUDO DA FORMAÇÃO, ESTABILIDADE E REATIVIDADE DE  
ÍONS NA FASE GASOSA ATRAVÉS DE ESPECTROMETRIA DE  
MASSAS PENTAQUADROPOLAR E CÁLCULOS TEÓRICOS DE  
ORBITAIS MOLECULARES**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**FÁBIO CESAR GOZZO**



**ORIENTADOR**

**PROF. DR. MARCOS NOGUEIRA EBERLIN**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Gozzo, Fábio Cesar

G871e      Estudo da formação, estabilidade e reatividade de íons  
na fase gasosa através de espectrometria de massas penta-  
quadrupolar e cálculos teóricos de orbitais moleculares. /  
Fábio Cesar Gozzo. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Marcos Nogueira Eberlin.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Cam-  
pinas. Instituto de Química.

I. Espectrometria de massas. I. Eberlin, Marcos  
Nogueira. II. Universidade Estadual de Campinas. Institu-  
to de Química. III. Título.

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE      | IQ                                  |
| N.º CHAMADA: | 71/Unicamp                          |
| V.           | CR. 67492                           |
| TC/ABO BC/   | 29536                               |
| PROC.        | 281/97                              |
| C            | <input type="checkbox"/>            |
| D            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO        | R\$ 11,00                           |
| DATA         | 07/02/97                            |
| N.º CPD      | 01.00097556-5                       |

## ABREVIATURAS

MS - Espectrometria de massas

MS<sup>n</sup> - Espectrometria de massas sequencial de n<sup>a</sup> ordem

CID - Dissociação induzida por colisão

EI - Impacto de elétrons

CI - Ionização química

OM - Orbitais moleculares

DMSO - Dimetil sulfóxido

Q - Quadrupolo

MP2 - Correlação eletrônica de Møller-Plesset de segunda ordem

ZPE - Energia vibracional do ponto zero

RHF - Restricted Hartree-Fock

UHF - Unrestricted Hartree-Fock

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin por todo apoio, incentivo, dedicação, compreensão e, acima de tudo, pela grande amizade durante todo este trabalho;
- À Carla por todo amor e carinho dedicado durante este trabalho;
- À todo o pessoal do grupo de trabalho: Ana Elisa, Anita, Luiz Alberto, Muftah e Regina pela amizade e agradável convivência durante todo este trabalho;
- Ao Prof. Pedro Vazquez pela excelente manutenção da rede de pesquisa e por todo apoio recebido;
- Aos Prof. Dr. Rogério Custódio e Nelson Morgon pelo inestimável apoio na realização dos cálculos teóricos;
- Ao CNPq pela bolsa de mestrado;
- À FAPESP por todo apoio financeiro do projeto do espectrômetro de massas pentaquadrupolar;
- À todos àqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## ABSTRACT

In this study, tandem mass spectrometry experiments and theoretical calculations were applied to investigate the generation, stability and reactivity of several sulfinyl cations ( $R-S^+=O$ ;  $R=CH_3$ ,  $CH_3O$ ,  $C_2H_5O$ ,  $Ph$  and  $Cl$ ) in the gas phase. Potential energy surface diagrams were obtained from calculations and the most favored isomerization and fragmentation pathways for both the precursors and the sulfinyl cations were established. These data show that sulfinyl cations can be generated from the dissociative ionization of their respective sulfoxides. In the  $Ph-S^+=O$  case, its generation is also available through dissociation of  $Ph_2SO_2^{+}$ . All the sulfinyl cations were characterized by collision induced dissociation (CID) and by ion/molecule transacetalization reactions with 2-methyl-1,3-dioxolane. This reaction is shown to be general and therefore it can be used as a structurally diagnostic gas phase test for this class of ions.

The gas phase reactivity of the distonic ion  $^+CH_2-O-CH_2\cdot$ , which represents the ionized form of the simplest carbonyl ylide, was also studied. A great variety of reactions were observed with several heterocyclic compounds. The pyridines show an ionized methylene ( $CH_2^{+\cdot}$ ) transfer reaction to the nitrogen atom, which was used to distinguish the three isomeric ethyl pyridines. On the other hand, five-membered aromatic compounds (furan, thiophene and pyrrole) show a net  $CH^+$  transfer reaction to the aromatic ring. These product ions undergo a rapid isomerization by ring expansion, forming six-membered aromatic cations, which therefore constitute a new method for aromatic ring expansion in the gas phase. Tetrahydrofuran reacts only by electron transfer, whereas tetrahydrothiophene reacts by  $CH_2^{+\cdot}$  transfer and a new S- distonic cation is produced. The cyclic amines pyrrolidine and piperidine react by  $CH^+$  transfer and cyclic immonium cations are formed.

## RESUMO

Este trabalho descreve o estudo da formação de íons sulfinilas ( $R-S^+=O$ ) na fase gasosa, assim como os processos de isomerização e fragmentação envolvidos. Nesses casos, cálculos *ab initio* foram empregados para se obter os diagramas de energia potencial dos respectivos processos. Conjuntamente, experimentos de espectrometria de massas sequencial ( $MS^n$ ) foram realizados, utilizados-se um espectrômetro de massas pentaquadrupolar, a fim de se caracterizar estruturalmente os íons da classe sulfinila. Reações de transcetalização com 2-metil-1,3-dioxolano e dissociações induzidas por colisão (CID) com argônio foram empregadas nessa caracterização.

Este trabalho também discute a reatividade do cátion radicalar distônico  $^+CH_2-O-CH_2^{\cdot}$  frente a vários compostos heterocíclicos aromáticos (piridina, furano, tiofeno e pirrol) e saturados (piperidina, pirrolidina, tetrahydrofurano e tetrahidrotiofeno) na fase gasosa. Na maioria dos casos, observou-se uma reação de transferência líquida de  $CH_2^+$ , a qual pode ser aplicada para a diferenciação de isômeros de piridina substituídas assim como na síntese de novos cátions distônicos na fase gasosa e íons aromáticos de seis membros por processos de expansão de anel.

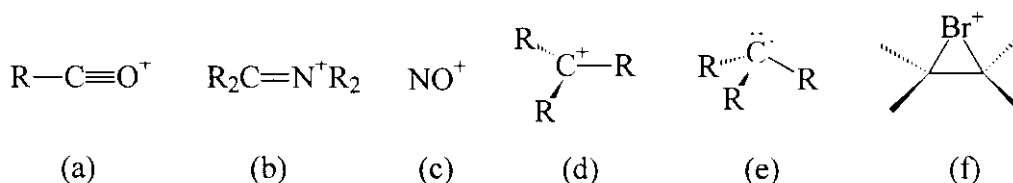
*Dedico este trabalho à minha  
mãe Romilda que muito lutou  
para que este se realizasse*

# ÍNDICE

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introdução .....                                                                 | 01 |
| Parte Experimental .....                                                         | 11 |
| Objetivos .....                                                                  | 14 |
| Capítulo I .....                                                                 | 15 |
| I.1 Introdução .....                                                             | 16 |
| I.2 Resultados e Discussões .....                                                | 20 |
| I.2.1 Cálculos de Orbitais Moleculares .....                                     | 20 |
| I.2.2 Experimentos de CID de Baixa Energia .....                                 | 31 |
| I.2.3 Cálculos de Orbitais Moleculares para Outros Sistemas $R_2S=O$ .....       | 38 |
| I.2.4 A Química de Dissociação Induzida por Colisão .....                        | 44 |
| I.2.5 A Química em Reações Íon/Moléculas .....                                   | 48 |
| I.2.6 A Caracterização Estrutural dos Produtos de Transacetalização .....        | 52 |
| I.2.7 O Espectro Tridimensional $MS^3$ “Intermediate Product Domain” ...         | 54 |
| I.2.8 Reações com o Dieno <i>s-cis</i> Isopreno .....                            | 56 |
| I.3 Conclusão .....                                                              | 59 |
| Capítulo II .....                                                                | 61 |
| II.1 Introdução .....                                                            | 62 |
| II.2 Resultados e Discussões .....                                               | 64 |
| II.2.1 Reações com Piridinas .....                                               | 64 |
| II.2.2 Reações com Compostos Heterocíclicos Aromáticos de Cinco<br>Membros ..... | 76 |
| II.2.3 Reações com Compostos Heterocíclicos Saturados .....                      | 80 |
| II.3 Conclusão .....                                                             | 86 |
| Referências .....                                                                | 88 |

# INTRODUÇÃO

Muitas reações químicas envolvem reagentes iônicos ou se processam via intermediários iônicos, os quais frequentemente afetam acentuadamente suas características fundamentais, como por exemplo a estereo/regioquímica, velocidade e a ocorrência de rearranjos estruturais. Como alguns exemplos clássicos de intermediários iônicos podemos citar os íons acílio nas reações de Friedel-Crafts, os íons imônio nas reações de Mannich, os íons  $\text{NO}^+$  nas reações de nitração e os carbocátions e carbânions, intermediários chaves em muitas reações orgânicas (a-e)<sup>[1]</sup>. Para as reações de bromação de alcenos, por exemplo, a formação do íon intermediário cíclico bromônio (f) faz com que a reação seja estereoespecífica, enquanto que nas reações de substituição nucleofílica, a formação de um carbocátion (d), através de um mecanismo  $\text{S}_{\text{n}}1$ , faz com que se perca qualquer quiralidade presente no centro eletrofílico do haleto.<sup>[1]</sup>



O amplo conhecimento da química intrínseca desses íons é, portanto, muito importante para uma melhor compreensão dos processos químicos onde essas espécies estão envolvidas. Porém, a formação desses íons no meio reacional por tempo suficiente para que se possa estudá-los envolve, geralmente, condições drásticas, como meios superácidos ( $\text{SbF}_5$ )<sup>[1]</sup>, tornando difícil um estudo mais detalhado sobre a estrutura, a reatividade e a estabilidade dessas espécies. Além deste fato, a utilização de solventes não só torna o tempo de vida dessas espécies muito baixo no meio, como também interfere nos métodos

espectroscópicos normalmente utilizados na detecção e estudo dessas espécies iônicas.

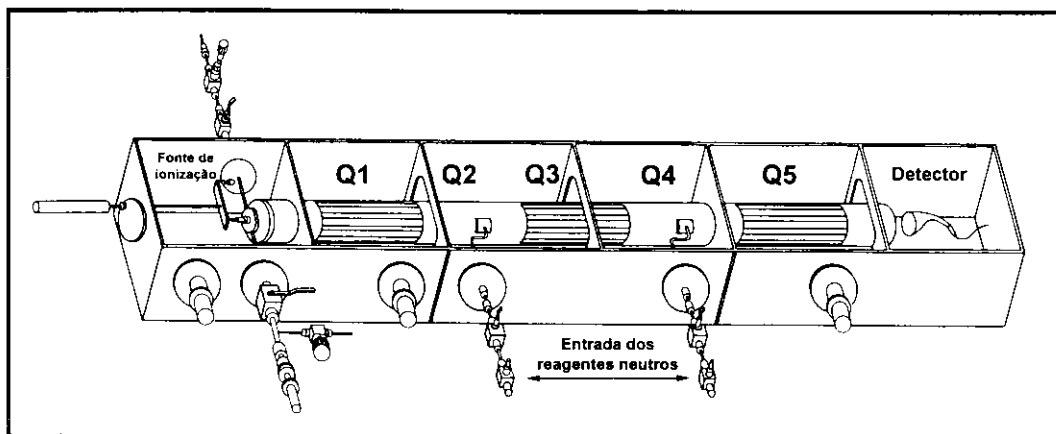
A espectrometria de massas (MS) <sup>[2]</sup> se mostra, então, como um dos métodos mais poderosos e eficientes no estudo das propriedades de espécies iônicas. Isto se deve ao fato de que nos instrumentos de espectrometria de massas, as várias técnicas de ionização, tais como impacto de elétrons (EI), ionização química (CI), bombardeio por átomos rápidos (FAB), entre outros, permitem a formação, a partir de precursores neutros, de uma grande variedade de íons tanto positivos como negativos na fase gasosa. Esses íons normalmente possuem, na fase gasosa, um tempo de vida suficientemente longo para que se torne possível o estudo de suas propriedades físico-químicas bem como sua reatividade intrínseca através da realização de reações com moléculas neutras, chamadas de reações íon/molécula. Essas reações na fase gasosa são conhecidas desde os primeiros experimentos de Thomson<sup>[3]</sup> e Dempster<sup>[4]</sup> na década de 1910, quando foi detectada a formação da espécie  $\text{H}_3^+$  no espectro de massas de hidrogênio. Alguns mecanismos de reações íon/molécula foram publicados antes de 1940, e na década seguinte, novos equipamentos foram desenvolvidos com meios reacionais mais adequados para o estudo destas reações.<sup>[5]</sup> Desde então, este campo tem se expandido bastante. Muitos íons instáveis em solução, ou difíceis de serem isolados, tais como os íons acílio já mencionados, podem ser facilmente formados, selecionados e analisados por processos dissociativos ou reações íon/molécula.<sup>[6]</sup> Devido à grande estabilidade das espécies iônicas na fase gasosa no espectrômetro de massas, é possível selecionar o íon reagente, realizar uma reação posterior deste com compostos neutros e, ainda, detectar os respectivos produtos de reação dentro da faixa de tempo requerida pelos experimentos de MS (normalmente da ordem de  $\mu\text{s}$ ).<sup>[2]</sup>

As reações íon/molécula podem, por exemplo, ser realizadas em espectrometria de massas através do método de ionização denominado CI (Chemical Ionization). Várias reações íon/molécula têm sido estudadas por CI-MS e suas aplicações práticas estabelecidas<sup>[7]</sup>. Porém, existem limitações para o estudo de reações íon/molécula por CI, que advém principalmente da formação de vários íons na fonte, ou a presença geralmente indesejável do gás precursor do íon gerado, que então compete com a substância reagente. Isto leva, em muitos casos, a incertezas quanto a natureza do íon reagente ou mesmo da molécula neutra envolvida. Outra limitação se refere ao controle limitado das condições de reação. Uma vez que estas reações são realizadas dentro da fonte de ionização, tem-se pouco ou nenhum controle sobre, por exemplo, a pressão dos gases reagentes e a energia de colisão.

A espectrometria de massas sequencial (em “Tanden”) ou de estágios múltiplos se constitui em uma técnica mais adequada para o estudo de reações íon/molécula.<sup>[8]</sup> Através do seu emprego, os principais problemas enfrentados pela técnica CI são solucionados. A espectrometria de massas sequencial de estágios múltiplos (MS<sup>n</sup>) permite que íons formados através de vários métodos de ionização disponíveis em MS sejam pré-selecionados através de um analisador de razão massa/carga ( $m/z$ ), e então reagidos, sob condições controladas, com uma substância neutra em um compartimento específico (câmara de colisão), sendo que os produtos dessa reação são posteriormente analisados por um segundo analisador de massas ( $m/z$ ), e então detectados. Através da inclusão de mais um estágio de seleção e reação, ou seja, por intermédio da espectrometria de massas de estágio triplo (MS<sup>3</sup>), pode-se ainda estudar a química dos produtos iônicos da reação, tanto por uma segunda reação íon/molécula consecutiva como também através de processos de dissociação induzida por colisão (CID).

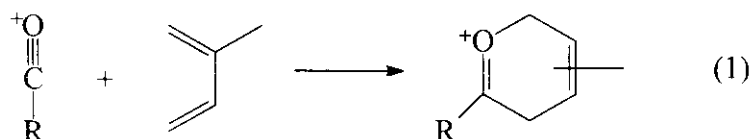
Espectrômetros de massas do tipo armadilha de íons (“ion-traps”) e os multiquadropolares são os mais apropriados para o estudo detalhado de reações íon/molécula, através da realização de experimentos de espectrometria de massas sequencial. O espectrômetro de massas pentaquadrupolar (Figura 1) se constitui em um dos mais versáteis instrumentos para este fim.<sup>[9]</sup> Não somente se medem as razões  $m/z$ , mas também suas estruturas (ou conectividades) podem ser determinadas através de experimentos de CID ou reações íon/molécula subsequentes executados por varreduras do tipo  $MS^3$ . Portanto, se torna possível classificar este instrumento como um laboratório completo para o estudo de reações íon/molécula na fase gasosa. Em um experimento  $MS^3$  típico, íons são gerados na fonte de ionização, selecionados no primeiro analisador de massas Q1 e reagidos na primeira câmara de reação Q2. Os produtos da reação são, então, analisados ou selecionados em Q3, enquanto que em Q4 e Q5 se procede a análise das estruturas dos produtos formados por processos dissociativos (CID) ou através de reações íon/molécula que possam revelar dados para um diagnóstico estrutural.

A versatilidade do espectrômetro de massas pentaquadrupolar também se exemplifica na possibilidade de se executar todos os dezesseis tipos de varredura  $MS^3$ , sendo que vários deles permitem a obtenção de espectros tridimensionais e mesmo tetradimensionais, além da simplicidade e rapidez na aquisição dos dados.<sup>[9]</sup>



**Figura 1:** Esquema do Espectrômetro de Massas Pentaquadrupolar, onde se pode observar os três quadrupolos de varredura (Q1, Q3 e Q5), as duas câmaras de reação ou colisão (Q2 e Q4), a fonte de ionização, o detector e as entradas dos reagentes neutros.

Estudos detalhados de reações íon/molécula têm sido realizados através de espectrometria de massas sequencial, e aplicações interessantes destas reações têm sido demonstradas. Por exemplo, cicloadições  $[2 + 1]$  com aleno e  $[3 + 2]$  com isopreno, tiofeno e furano permitiram a caracterização inequívoca do ciclobutadieno ionizado dentre outros três isômeros de fórmula  $C_4H_4^+$ .<sup>[10]</sup> Da mesma forma, observou-se, através de experimentos  $MS^2$ , que o cátion acetila reage extensamente com isopreno através de uma ciclização polar inédita  $[4 + 2^+]$  (Equação 1), enquanto que a reação de transferência de próton predomina para outros isômeros  $C_2H_3O^+$ .<sup>[11]</sup>

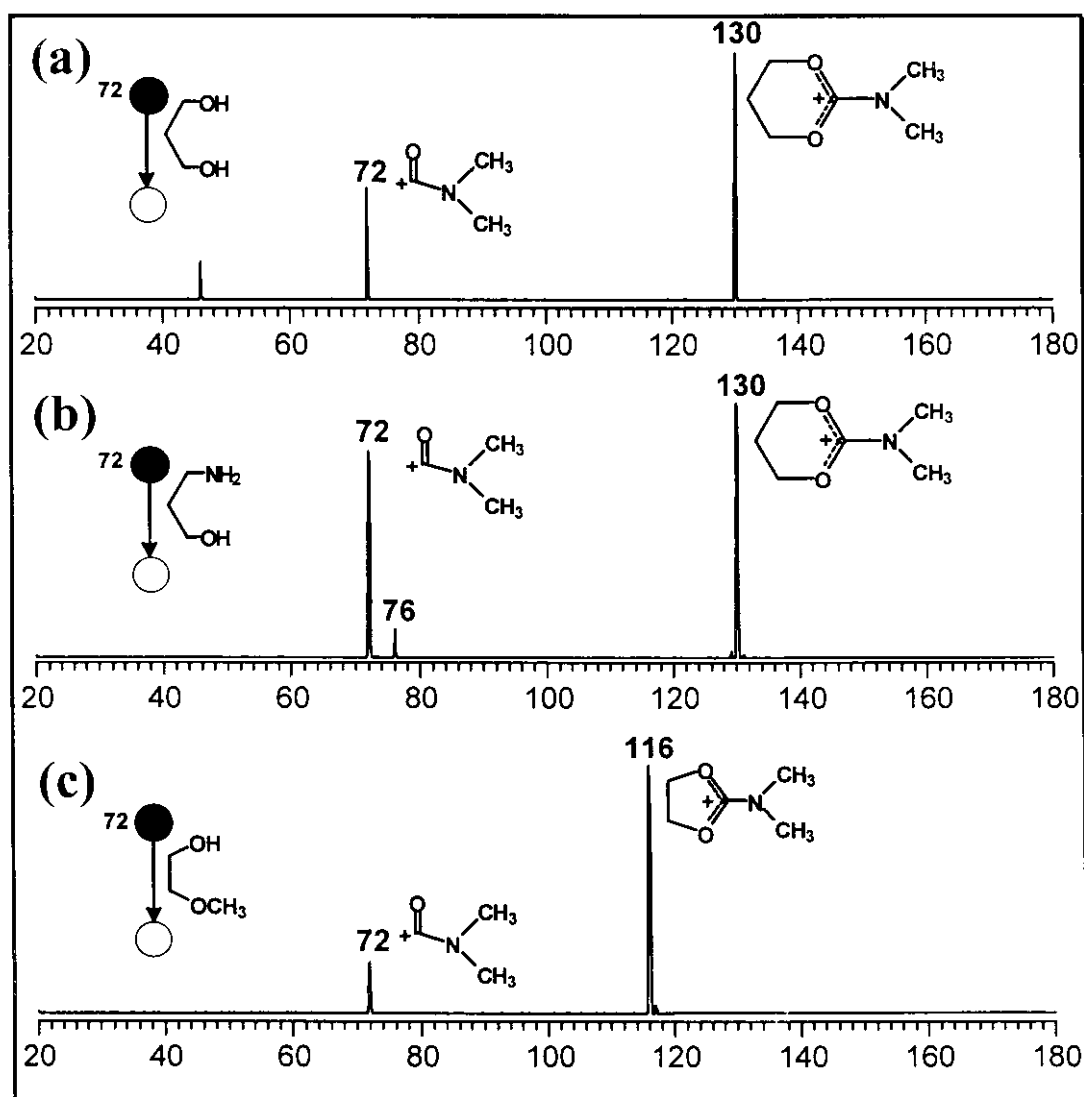


Esta reação mostrou ser geral para diversos íons acílio, se constituindo, portanto, em um método de diagnóstico estrutural para íons acílio na fase

gasosa.<sup>[11]</sup> Reações de adição eletrofílica de  $\text{Cl}^+$  à compostos aromáticos foram observadas na fase gasosa utilizando-se reagentes apropriados, compostos de um bom grupo abandonador ( $\text{Cl-C}\equiv\text{O}^+$  e  $\text{Cl-NH}_3^+$ ), enquanto que a dissociação posterior de produtos através de experimentos  $\text{MS}^3$  e a comparação com íons de referência permitiu a determinação dos sítios reacionais.<sup>[12]</sup>

Propriedades termodinâmicas, tais como afinidades por próton e por diversas espécies iônicas, entre elas  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{OCNCO}^+$ ,  $\text{SF}_3^+$  e  $\text{PCl}_2^+$ , têm sido determinadas através de experimentos  $\text{MS}^3$  pentaquadrupolar pela aplicação do método cinético à dímeros iônicos do tipo  $[\text{M}---\text{X}^+---\text{N}]$  produzidos através de reações íon-molécula.<sup>[13]</sup>

Reações orgânicas clássicas também têm sido observadas para espécies iônicas na fase gasosa, e estudadas detalhadamente por espectrometria de massas pentaquadrupolar. Por exemplo, observou-se recentemente que íons da classe “ceto”, ou seja, os íons acílio ( $\text{R-C}^+=\text{O}$ ), tioacílio ( $\text{R-C}^+=\text{S}$ ) e sulfinila ( $\text{R-S}^+=\text{O}$ ), sofrem reações inéditas de cetalização<sup>[14]</sup> e transacetalização<sup>[15]</sup> frente a dióis e cetais cíclicos, respectivamente, reações estas semelhantes àquelas apresentadas por cetonas e aldeídos na fase condensada.<sup>[1]</sup> O exemplo da Figura 2 mostra a reação do íon acílio  $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}^+=\text{O}$  com um diol e compostos análogos. Observa-se a ocorrência da reação que forma como produto principal “cetais iônicos” cíclicos. Nesta forma os íons acílios se mostram “protegidos”, não sofrendo uma série de reações que lhes são características. Por outro lado, processos de CID promovem a dissociação dos cetais iônicos para os íons acílios correspondentes em altos rendimentos. Reações 1,3-dipolares iônicas [3+2] inéditas foram também observadas recentemente entre ilídeos de carbonila ionizados e cetonas e aldeídos<sup>[16]</sup> através do emprego de espectrometria de massas pentaquadrupolar.



**Figura 2:** Espectro de produtos  $\text{MS}^2$  para a reação íon/molécula entre o íon acílio  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}^+=\text{O}$  ( $m/z$  72) e (a) 1,3-propanodiol (b) 3-amino-1-propanol (c) 2-metóxi-etanol.

Outra valiosa ferramenta para o estudo de reações íon/molécula na fase gasosa são os cálculos de orbitais moleculares (OM).<sup>[17]</sup> O aumento da capacidade de processamento dos computadores e o desenvolvimento de rotinas matemáticas mais eficientes permitiram um grande avanço dos cálculos teóricos na última década, sendo estes hoje aplicados em diversas áreas da química. A

formulação de novas substâncias, a simulação de medidas espectroscópicas, e a avaliação teórica de rotas sintéticas alternativas são exemplos de áreas que têm se beneficiado amplamente dos cálculos de OM.<sup>[18]</sup>

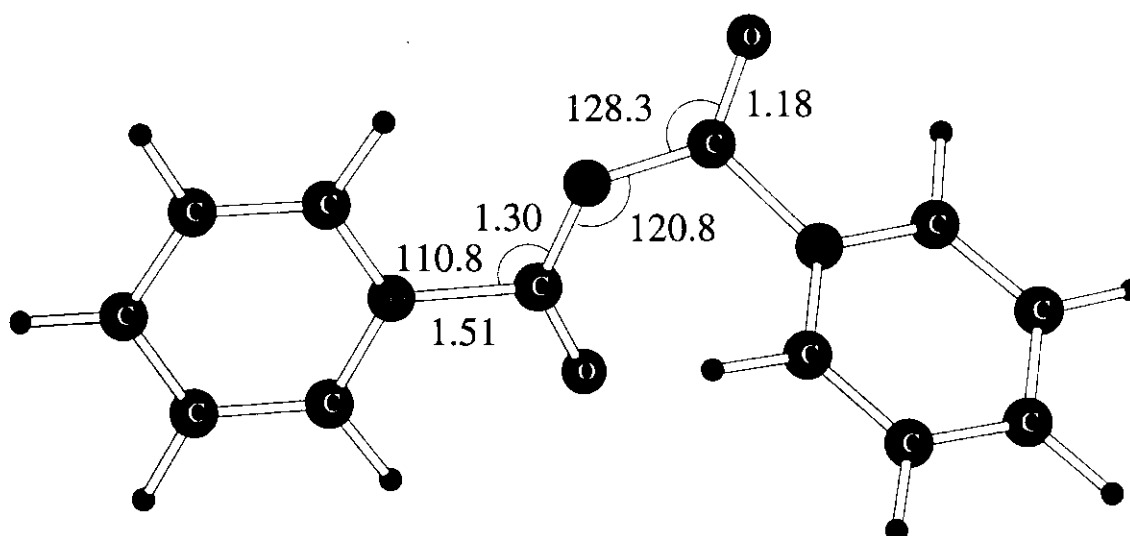
Através dos cálculos de orbitais moleculares é possível se obter dados de uma enorme gama de propriedades moleculares, que apoiam e complementam as informações experimentais. No que se refere aos caminhos de reação, os cálculos permitem obter não só a geometria mas também a energia tanto das estruturas das espécies envolvidas como também dos estados de transição (TS) de um respectivo processo. A partir destes dados, é possível então elaborar o diagrama energético completo do processo em questão, permitindo que se avaliem os processos termo e cineticamente mais favorecidos.

Várias outras propriedades moleculares, tanto para espécies estáveis como estados de transição, podem ser mapeadas através dos cálculos de orbitais moleculares. Dentre essas propriedades podemos citar a distribuição de cargas e spin, as energias, as simetrias e os coeficientes de combinação linear dos orbitais moleculares, os potenciais eletrostáticos, os momentos de multipolo, além de propriedades termodinâmicas e espectroscópicas, como a energia vibracional do ponto zero (ZPE), a entropia, os modos normais de vibração e suas respectivas frequências, entre outros. Desse modo, a análise desses dados, aliados às observações experimentais, formam um grande conjunto de resultados que tornam as considerações sobre os experimentos muito mais seguras e precisas.

Os cálculos de OM são realizados levando-se em conta que a espécie a ser calculada se encontra isolada, ou no vácuo absoluto, livre de qualquer interferência do meio, o que simplifica em muito a teoria empregada. Da mesma forma, os dados experimentais de espectrometria de massas são obtidos na fase gasosa em alto vácuo, assemelhando-se, portanto, em muito ao ambiente

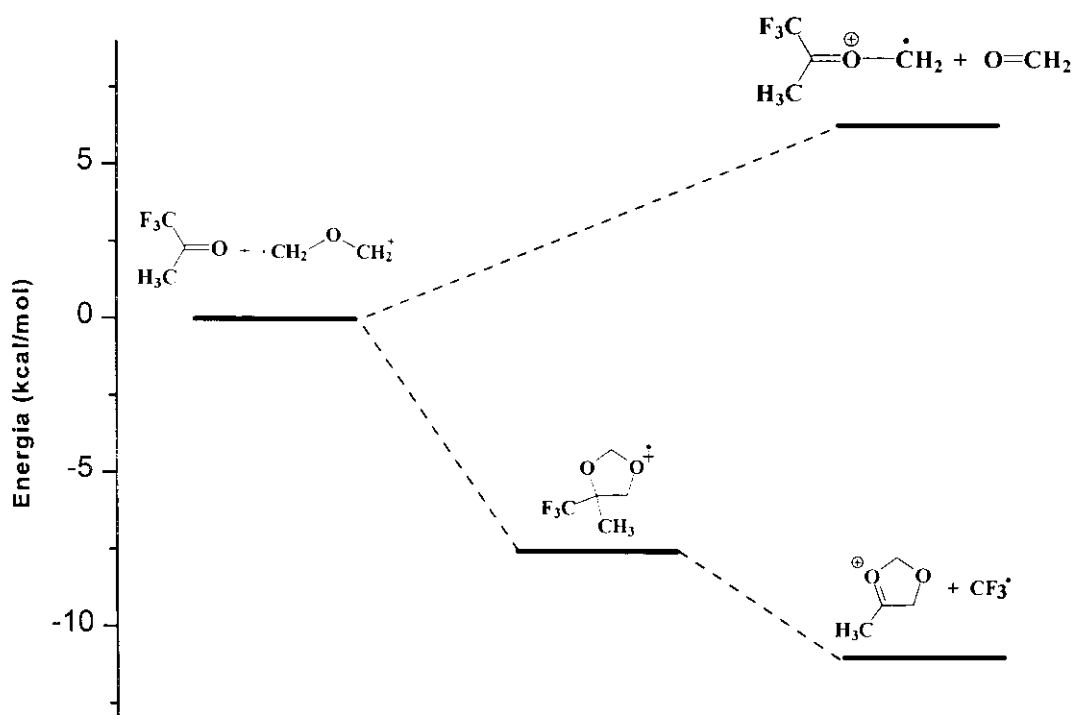
utilizado nos cálculos. Assim sendo, uma grande confiabilidade é esperada ao se relacionar os resultados desses cálculos aos obtidos via espectrometria de massas.

Os cálculos de OM são muito úteis também para revelar detalhes estruturais que não se percebem claramente pela aplicação única de técnicas experimentais, como a espectrometria de massas. Por exemplo, na aplicação do método cinético na determinação da afinidade de piridinas pelo íon  $\text{OCNCO}^{+[\text{13b}]}$ , dímeros intensos foram formados, porém para a aplicação do método, houve a necessidade de se determinar os sítios de ligação entre ambos. Cálculos de OM mostram, então, que as ligações se estabelecem através do nitrogênio do anel piridínico e dos carbonos do íon  $\text{OCNCO}^+$ .



Informações sobre as estruturas dos produtos e os mecanismos envolvidos na formação destes também são obtidos por cálculos de OM e auxiliam muito no entendimento de reações íon/molécula. Por exemplo, o diagrama de energia potencial mostrado na Figura 3 indica claramente que a reação<sup>[16]</sup> entre o íon

distônico  $^+\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\cdot$  e a trifluoroacetona deve ocorrer através de uma cicloadição concertada seguida de uma rápida dissociação por perda de  $\text{CF}_3\cdot$ , enquanto que o caminho alternativo, via adição nucleofílica simples se mostra inviável, pois tal produto é instável e se dissocia “endotermicamente” por perda de  $\text{CH}_2\text{O}$ .



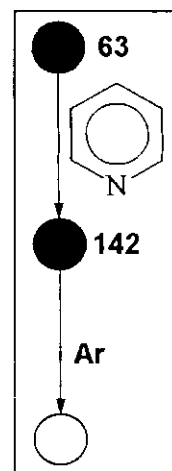
**Figura 3:** Diagrama de energia potencial para a reação entre o íon  $^+\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\cdot$  e a trifluoroacetona.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados usando-se um espectrômetro de massas pentaquadrupolar Extrel<sup>[9b]</sup> (Figura 1), que consiste de três analisadores de massa de alta transmissão (Q1, Q3, Q5) e dois quadrupolos focalizadores do tipo “rf-only” que funcionam como câmaras de colisão ou reação (Q2 e Q4) (Figura 2). As reações íon/molécula foram realizadas através de experimentos MS<sup>2</sup> no qual o íon reagente, formado na fonte de ionização, foi selecionado em Q1. Este íon foi reagido então com uma substância neutra introduzida em Q2, sendo a energia de colisão empregada próxima de zero eV. O respectivo espectro MS<sup>2</sup> de reação foi adquirido varrendo-se Q5 enquanto Q3 foi mantido no modo “rf-only”, ou seja, não efetuando análise de massa, mas focalizando o feixe iônico de forma a minimizar a dispersão causada pelas colisões. Para os experimentos de MS<sup>3</sup>, os produtos de reação íon/molécula formados em Q2 foram selecionados um de cada vez em Q3, e levados à dissociação por colisão com argônio em Q4, com uma energia de 10-15 eV, sendo que a aquisição dos espectros foi feita através da varredura de Q5. As pressões totais utilizadas nos quadrupolos de colisão (Q2 e Q4) foram tipicamente da ordem de 10<sup>-5</sup> torr. Nenhuma mudança significativa foi observada no conjunto de produtos de todas as reações íon/molécula realizadas nesse estudo quando a pressão dos gás reagente neutro foi variada, indicando que todos os produtos são formados por reações primárias.

Nos espectros, os experimentos são mostrados utilizando-se a notação introduzida por Cooks e colaboradores.<sup>[9a]</sup> Somente os quadrupolos de varredura (Q1, Q3 e Q5) são representados, e os círculos preenchidos indicam que o quadrupolo realiza a seleção de um determinado íon, cuja relação  $m/z$  é mostrada ao lado, enquanto que círculos vazios indicam a varredura dos respectivos quadrupolos em uma determinada faixa de  $m/z$ . As setas indicam o

caminho seguido pelos íons ( $Q1 \rightarrow Q3 \rightarrow Q5$ ) enquanto que o reagente neutro utilizado tanto em  $Q2$  como em  $Q4$  é mostrado ao lado das respectivas setas. Por exemplo, a notação mostrada ao lado indica que um íon de  $m/z$  63 é selecionado em  $Q1$ , reage com piridina neutra em  $Q2$  fornecendo um produto de reação de  $m/z$  142, o qual é selecionado em  $Q3$ , sofrendo em seguida colisões com argônio em  $Q4$ , enquanto  $Q5$  é varrido numa faixa de  $m/z$  apropriada a fim de serem detectados os produtos de reação.



Os cálculos semiempíricos AM1<sup>[19]</sup> foram realizados utilizando-se os programas MOPAC6<sup>[20]</sup> e Spartan 4.0<sup>[21]</sup>. Os cálculos ab initio foram realizados utilizando-se o programa Gaussian92<sup>[22]</sup> rev. C e GAMESS<sup>[23]</sup>. As estruturas de camada fechada (número par de elétrons) foram otimizadas utilizando-se o procedimento RHF,<sup>[24]</sup> enquanto que o método UHF<sup>[24]</sup> foi utilizado para as espécies de camada aberta. Neste último caso, tomou-se o cuidado de verificar se a contaminação de spin não estava acima de 0.77 para estados dubletes e 2.1 para estados tripletes. Empregou-se o conjunto de bases 6-31G(d,p)<sup>[25]</sup> para todas as espécies calculadas durante o procedimento de otimização de geometria. Uma vez determinada a geometria mais estável, a energia eletrônica foi calculada em um cálculo do tipo “single point” (onde não há otimização da geometria da molécula) empregando-se o procedimento de correlação eletrônica de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2)<sup>[26]</sup>. Ainda utilizando-se a geometria otimizada do cálculo HF/6-31g(d,p), cálculos vibracionais foram feitos, empregando-se a mesma base da otimização da geometria, tanto para se obter a energia vibracional do ponto zero (ZPE) como para se caracterizar as estruturas como pontos de mínimos ou estados de transição. Geometrias correspondentes aos pontos de mínimo não apresentam

nenhuma frequência de vibração negativa (imaginária) enquanto que estados de transição apresentam uma, e somente uma, frequência de vibração negativa. Os valores de ZPE fornecidos pelos cálculos vibracionais foram corrigidos por um fator de 0.89, uma vez que é conhecido que valores de ZPE calculados ao nível Hartree-Fock são superestimados, em média, em 11%.<sup>[27]</sup> As energias eletrônicas são sempre fornecidas em hartrees e os valores de ZPE e energias relativas em kcal/mol.

Os cálculos ab initio de alto nível G2<sup>[28]</sup> foram realizados adotando-se um procedimento composto correspondente ao nível QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2(full)/6-31G(d) + ZPE, sendo que primeiramente foi feita uma análise da estabilidade das funções de onda empregadas. Este nível de cálculo apresenta um desvio médio de 1.21 kcal/mol em relação à vários dados experimentais,<sup>[17]</sup> tornando-o um dos métodos de cálculos mais precisos disponíveis atualmente. Neste trabalho, como são utilizados apenas os valores de energias relativas, sua precisão deve ser ainda maior.

As geometrias foram examinadas através do programa de visualização Xmol<sup>[29]</sup>.

# OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo a utilização da espectrometria de massas pentaquadrupolar de estágios múltiplos no estudo detalhado da química na fase gasosa de íons positivos, tanto de camada aberta como de camada fechada. Além disto, utilizou-se também cálculos de orbitais moleculares semiempíricos e *ab initio* a fim de se avaliar a termodinâmica dos processos observados e se comparar as previsões teóricas com os resultados obtidos experimentalmente.

Na primeira parte, teve-se como objetivo o estudo da formação e estabilidade na fase gasosa dos íons sulfinilas ( $R-S^+=O$ ). Além disso, foi investigada também a química intrínseca desses íons na fase gasosa. Os íons sulfinilas são desconhecidos em solução e sua geração na fase gasosa não havia sido ainda comprovada. Alguns desses íons apresentam uma grande variedade de possíveis isômeros e diferentes caminhos de isomerização e dissociação, o que tornaram os poucos estudos a respeito deles não conclusivos.

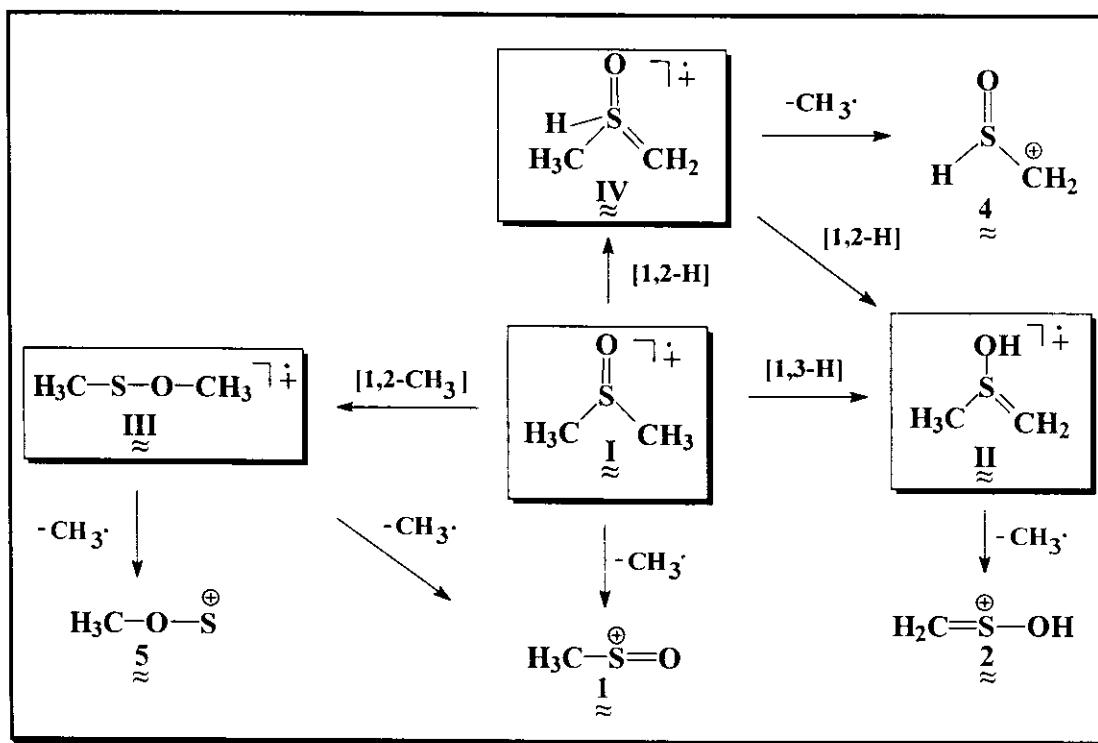
Na segunda parte, teve-se como objetivo estudar a reatividade do íon distônico  $^+CH_2-O-CH_2^*$  frente a vários compostos heterocíclicos aromáticos e saturados. Íons distônicos apresentam uma química bastante diversificada pois se comportam tanto como radicais ou íons positivos ou em alguns casos como ambos, agindo desta forma como um reagente bidentado. Compostos heterocíclicos apresentam também uma reatividade bastante rica, o que tornou o estudo da química destes com o íon distônico  $^+CH_2-O-CH_2^*$  bastante atraente. Este estudo foi o primeiro a utilizar a espectrometria de massas pentaquadrupolar no estudo da química de íons distônicos.

# **CAPÍTULO I**

## **ESTUDO DA FORMAÇÃO, ESTABILIDADE E REATIVIDADE DE CÁTIONS SULFINILAS ( $\text{R-S}^+=\text{O}$ ) NA FASE GASOSA**

## I.1 - INTRODUÇÃO

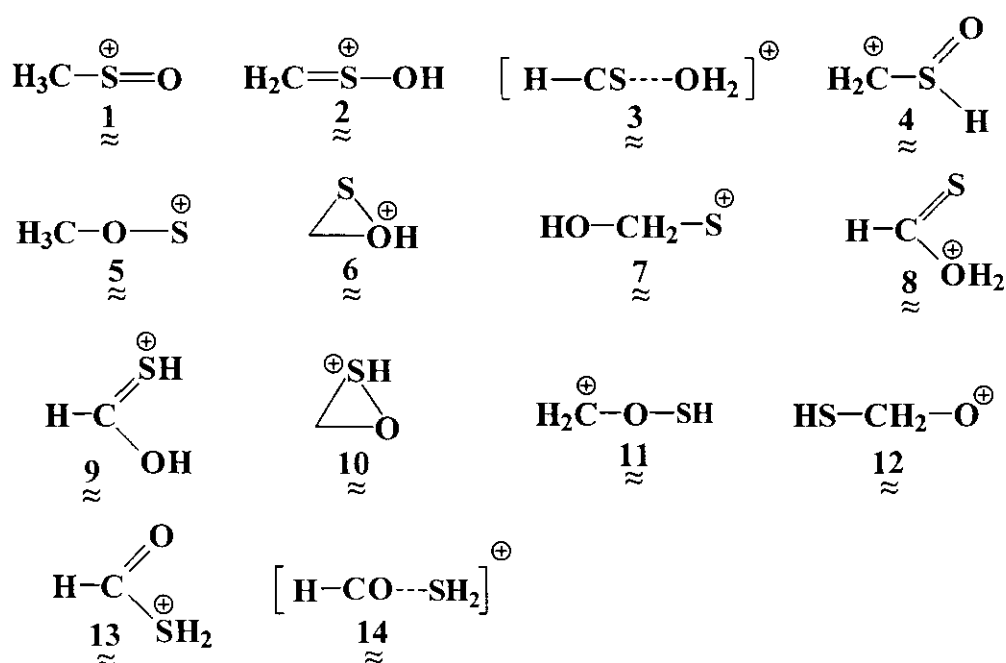
Os íons com composições  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$  e  $\text{CH}_3\text{OS}^+$  representam dois sistemas iônicos importantes e muito ricos em termos de estruturas isoméricas e caminhos de interconversão. O sistema  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$  compreende não somente a forma ionizada do dimetil sulfóxido (DMSO) (I) como também três outras formas isoméricas (II-IV, Esquema 1), os quais incluem o aci-tautômero II e o íon tioperóxido III.



**Esquema 1:** Possíveis processos de isomerização/fragmentação do dimetil sulfóxido ionizado.

Já as duas formas protonadas do sulfino mais simples  $\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}$ , ou sejam o cátion sulfinila  $\text{CH}_3-\text{S}^+=\text{O}$  (1) e  $\text{CH}_2-\text{S}=\text{OH}^+$  (2), e do ácido tiofórmico (8 e 9) estão entre as 14 espécies iônicas plausíveis de fórmula geral  $\text{CH}_3\text{OS}^+$  (1-14). Um amplo conhecimento das ordens de estabilidade relativa e das

barreiras de interconversões que conectam as espécies iônicas desses sistemas são importantes sob vários aspectos, principalmente se considerarmos que rearranjos estruturais são comuns para esses íons.<sup>[30]</sup> Esses rearranjos geram fragmentos iônicos indiretos, cujos esqueletos estruturais não estão presentes no íon precursor, e portanto não são diretamente relacionados com a estrutura deste último, fazendo com que a interpretação de sua química dissociativa seja consideravelmente complexa. O dimetil sulfóxido ionizado, por exemplo, gera uma série de fragmentos que indicam a ocorrência de processos de isomerização que precedem a dissociação. Um exemplo característico é dado pelo fragmento de  $m/z$  61, observado no espectro de massas do DMSO por impacto de elétrons (EI),<sup>[30]</sup> que corresponde à perda de um radical hidroxila, sendo portanto uma evidência para a ocorrência da isomerização **I**→**II** (Esquema 1).



Embora cátions sulfinilas ( $R-S^+=O$ ) sejam, até o momento, desconhecidos em solução, a perda direta de um radical metila do íon primário **I** deve constituir uma rota conveniente para a geração de **1** na fase gasosa. No entanto, estudos

com o fragmento metaestável de  $m/z$  63 ( $\text{CH}_3\text{OS}^+$ ) apresentaram a perda de água como o processo majoritário, o que foi interpretado como uma evidência para a formação do isômero **2**.<sup>[30a]</sup> A formação de **2** também tem sido interpretada como uma evidência para a ocorrência da isomerização **I**→**II** precedente à dissociação.<sup>[30a]</sup> Além disso, a presença no espectro de massas (EI) do DMSO de picos de intensidade aproximadamente iguais correspondente aos íons de composições  $\text{CH}_3\text{S}^+$  ( $m/z$  47) e  $\text{CH}_3\text{O}^+$  ( $m/z$  31) fornece, segundo Amos et al., uma evidência para a ocorrência da isomerização **I**→**III**.<sup>[31]</sup> Caso esta isomerização realmente aconteça, o íon  $\text{CH}_3\text{-O}^+=\text{S}$  (**5**) também deve ser considerado como uma estrutura possível para o fragmento primário  $\text{CH}_3\text{OS}^+$ , pois a perda direta de um radical metila de **III** pode levar à formação tanto de **1** quanto de **5** (Esquema 1).

Mais recentemente, McGibbon et al.<sup>[32]</sup> mostraram através de experimentos de dissociação induzida por colisão (CID) de alta energia que íons  $\text{DMSO}^+$  meta-estáveis de baixa energia interna produzem **2** como o principal fragmento  $\text{CH}_3\text{OS}^+$ , e portanto propuseram que estes são constituídos principalmente por **II**. A interconvertibilidade entre os isômeros **I**, **II** e **III** e a participação de uma estrutura comum (provavelmente **II**) na dissociação por perda de um radical hidroxila, que ocorre para todos os três isômeros, foi também recentemente demonstrada por Carlsen e Egsgaard,<sup>[33]</sup> através de estudos detalhados de íons metaestáveis e CID com os íons autênticos **I**, **II** e **III** e vários de seus isótopos deuterados. Nesse estudo<sup>[33]</sup> também foi elaborado um diagrama de energia potencial semiquantitativo para o sistema  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$ .

Como mostra o Esquema 1, a isomerização do DMSO ionizado (**I**) deve afetar consideravelmente a composição de seu fragmento primário  $\text{CH}_3\text{OS}^+$ . A fragmentação direta por perda de um radical metila de todos os isômeros

$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$  pode gerar quatro íons isômeros  $\text{CH}_3\text{OS}^+$ , ou seja, os íons **1**, **2**, **4** e **5**. Além disso, existe a possibilidade de que o próprio fragmento primário  $\text{CH}_3\text{OS}^+$  não seja estável cineticamente, sofrendo uma isomerização rápida que leva à formação de isômeros mais estáveis. Muitos caminhos são possíveis a princípio, uma vez que existe uma grande variedade de possíveis isômeros  $\text{CH}_3\text{OS}^+$  (**1-14**).

Turecek e colaboradores<sup>[34]</sup> mostraram recentemente, no entanto, que o íon de  $m/z$  63 ( $\text{CH}_3\text{OS}^+$ ) produzido pela ionização dissociativa do DMSO apresenta um espectro de CID de alta energia característico do íon **1** intacto, e substancialmente diferente do espectro de **2** de forma a possibilitar a distinção entre eles. A análise estrutural a partir do espectro de CID de **1** se mostra, porém, complexa. Vários fragmentos indiretos são observados, os quais não possuem a mesma conectividade do íon precursor. Estes fragmentos poderiam, então, ser interpretados como sendo uma evidência para outras estruturas isoméricas. Dois fragmentos diretos de  $m/z$  48 ( $\text{SO}^+$ ) e 15 ( $\text{CH}_3^+$ ) foram, no entanto, utilizados para caracterizar a estrutura **1** e eliminar isômeros alternativos.<sup>[34]</sup> Essa atribuição, no entanto, não é inequívoca pois os fragmentos  $\text{SO}^+$  e  $\text{CH}_3^+$  poderiam, a princípio, ser também considerados como evidência para o isômero **5**.

## I.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### I.2.1 Cálculos de Orbitais Moleculares

- Isômeros  $C_2H_6OS^+$ .

As energias relativas obtidas para os componentes do sistema  $C_2H_6OS^+$  (Figura 4, Tabela 1) mostram que a isomerização  $I \rightarrow IV$  é altamente endotérmica (30,7 kcal/mol), e não deve ocorrer sob nenhuma circunstância. Por outro lado, os isômeros **II** e **III** são consideravelmente mais estáveis que **I**. No entanto, a isomerização termodinamicamente mais favorecida  $I \rightarrow III$  (-25,1 kcal/mol) é cineticamente desfavorecida, pois envolve um estado de transição ( $TS_{I,III}$ ) que está 40,3 kcal/mol acima de **I**. Além disso, o estado de transição para a isomerização  $I \rightarrow III$  se localiza somente 1,6 kcal/mol abaixo do limiar para a dissociação de **I** por perda de radical metila, o qual é um processo entropicamente mais favorecido (Figura 4). A isomerização  $I \rightarrow II$ , que se mostra moderadamente exotérmica (-6,8 kcal/mol), representa o processo mais cineticamente favorecido, uma vez que seu estado de transição ( $TS_{I,II}$ ) se encontra 10,3 kcal/mol abaixo da barreira de isomerização  $I \rightarrow III$  e 12,0 kcal/mol abaixo do limiar de dissociação por perda direta do radical metila.

Portanto, espera-se que os íons **I** que possuam baixa quantidade de energia interna sofram a isomerização  $I \rightarrow II$  antes de se dissociarem. Por outro lado, se considerarmos a pequena diferença de energia entre a barreira de isomerização  $I \rightarrow II$  e o limiar de dissociação por perda direta de um radical metila, deve-se esperar que este último processo vá prevalecer para os íons que

se encontram excitados a poucas kilocalorias por mol acima do limiar de dissociação, uma vez que processos dissociativos são mais favorecidos entropicamente que isomerizações. Consequentemente, nenhum dos dois processos de isomerização favorecidos termodinamicamente ( $\text{I} \rightarrow \text{II}$  e  $\text{I} \rightarrow \text{III}$ ) devem ocorrer extensivamente durante a ionização dissociativa do DMSO, pois íons primários **I** energeticamente excitados devem se formar nesse processo, e se fragmentar diretamente para o cátion sulfinila **1**, o qual deve então se constituir no principal fragmento de composição  $\text{CH}_3\text{OS}^+$ .

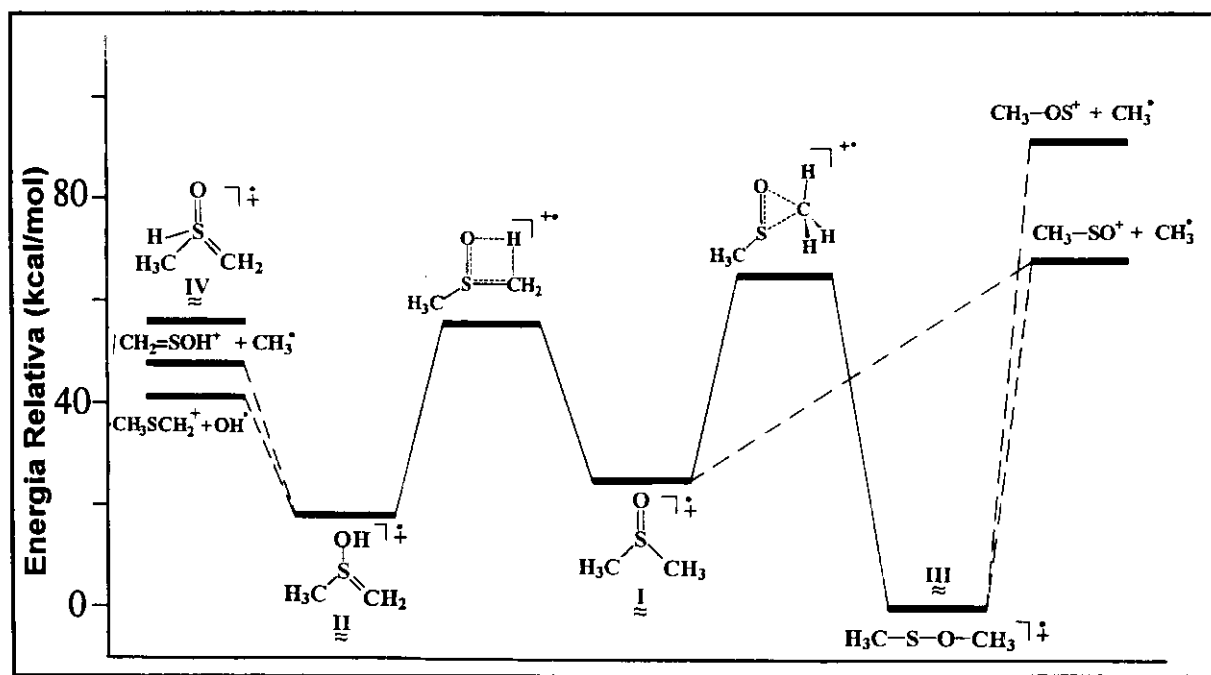


Figura 4: Diagrama de energia potencial para o sistema  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$ .

Os cálculos ab initio (Tabelas 1, 2 e 3) mostram também que o limiar para a dissociação  $\text{III} \rightarrow \mathbf{5} + \text{CH}_3^\bullet$  é 23,4 kcal/mol mais energético que a dissociação  $\text{III} \rightarrow \mathbf{1} + \text{CH}_3^\bullet$  (Figura 4). Desse modo, a perda direta de um radical metila do isômero mais estável de fórmula  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$ , ou seja, íon **III**, deve levar preferencialmente à formação de **1** ao invés de **5**. Da mesma forma, a

dissociação  $\text{II} \rightarrow \text{CH}_2=\text{S}^+-\text{CH}_3$  ( $m/z$  61) +  $\text{OH}^\cdot$  deve predominar sobre a dissociação competitiva  $\text{II} \rightarrow \text{2} + \text{CH}_3^\cdot$ , uma vez que o limiar de dissociação para a primeira fragmentação é 6,6 kcal/mol menos energético. Os cálculos ab initio mostram, portanto, uma completa concordância com vários dados experimentais previamente observados para o sistema  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$ , permitindo uma interpretação detalhada desses dados, como é discutido a seguir.

**Tabela 1:** Energias totais, ZPE e relativas dos isômeros do  $\text{DMSO}^\cdot+$  e alguns de seus estados de transição.

| Íon                        | MP2/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) | ZPE  | Energia Relativa  |
|----------------------------|----------------------------|------|-------------------|
| I                          | -551,83658                 | 46,9 | 25,1              |
| II                         | -551,84585                 | 45,9 | 18,2              |
| III                        | -551,87808                 | 47,9 | 0                 |
| IV                         | -551,78538                 | 45,6 | 55,8              |
| $\text{TS}_{\text{I,II}}$  | -551,78309                 | 43,9 | 30,6 <sup>a</sup> |
| $\text{TS}_{\text{I,III}}$ | -551,76483                 | 43,0 | 40,3 <sup>a</sup> |

a) Em relação à I

**Tabela 2:** Energias totais, ZPE e relativas de algumas espécies utilizadas para o cálculo dos limiares de dissociação.

| Espécie                              | MP2/6-31G(d,p) //6-31G(d,p) | ZPE  |
|--------------------------------------|-----------------------------|------|
| $\text{CH}_3^\cdot$                  | -39,69270                   | 17,2 |
| $\text{OH}^\cdot$                    | -75,53180                   | 5,2  |
| $\text{CH}_3-\text{S}^+=\text{CH}_2$ | -476,27409                  | 38,5 |
| $\text{CH}_3^+$                      | -39,34658                   | 18,6 |
| $\text{SO}^{\text{a}}$               | -472,61317                  | 1,7  |
| $\text{SO}^{\cdot+}$                 | -472,25017                  | 2,0  |
| $\text{HCS}^+$                       | -435,86558                  | 8,7  |
| $\text{H}_2\text{O}$                 | -76,21906                   | 13,0 |

a) Calculado no seu estado triplete (mais estável).

**Tabela 3:** Energias Totais, Relativas e ZPE dos isômeros de fórmula  $\text{CH}_3\text{OS}^+$  e alguns de seus estados de transição.

| Íon                     | MP2/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) | ZPE  | Energia Relativa  |
|-------------------------|----------------------------|------|-------------------|
| <b>1</b>                | -512,06694                 | 24,0 | 41,8              |
| <b>2</b>                | -512,09897                 | 24,2 | 21,9              |
| <b>3</b>                | -512,10961                 | 22,7 | 13,7              |
| <b>4</b>                | -512,01093                 | 20,9 | 73,8              |
| <b>5</b>                | -512,03161                 | 25,2 | 65,2              |
| <b>9</b>                | -512,13502                 | 24,9 | 0                 |
| <b>10</b>               | -512,06228                 | 24,6 | 45,3              |
| <b>11</b>               | -512,06503                 | 23,5 | 42,5              |
| <b>14</b>               | -512,10593                 | 21,3 | 14,7              |
| <b>TS<sub>1,2</sub></b> | -511,97502                 | 20,9 | 54,5 <sup>a</sup> |
| <b>TS<sub>1,5</sub></b> | -511,93742                 | 21,4 | 78,6 <sup>a</sup> |
| <b>TS<sub>2,3</sub></b> | -512,00301                 | 21,6 | 62,9 <sup>b</sup> |
| <b>TS<sub>2,7</sub></b> | -512,01913                 | 24,8 | 50,8 <sup>b</sup> |

a) Em relação à **1** b) Em relação à **2**

Os experimentos de CID dos íons autênticos **I-III**<sup>[33]</sup> mostraram que a dissociação de **III** por perda direta de um radical metila forma preferencialmente **1**, e que a perda de um radical hidroxila de **II** prevalece sobre a perda de um radical metila, exatamente como previsto pelos limiares de dissociação (Figura 4). Esses resultados reforçam a conclusão de Carlsen e Egsgaard,<sup>[33]</sup> feita pela comparação das intensidades relativas dos fragmentos correspondentes nos espectros de CID e dissociação metaestável, de que a perda de um radical metila para todos os três isômeros **I-III** é um processo mais energético que a perda de um radical hidroxila. É interessante notar que o caminho **I**→**III**→ **5** deve ser insignificante, uma vez que a isomerização **I**→**III** deve ser minoritária e, mais importante ainda, que **III** deve se fragmentar principalmente para **1**. Desta forma, **5** não deve ser formado a partir de **I** em uma extensão significativa. Pode-se concluir, então, que os fragmentos  $\text{CH}_3^+$  e

$\text{SO}^+$  observados no espectro de CID<sup>[34]</sup> do fragmento de  $m/z$  63 ( $\text{CH}_3\text{OS}^+$ ) do DMSO não são provavelmente gerados à partir de **5**, mas sim, de **1**.

Pode-se observar também que, de acordo com o diagrama de energia potencial mostrado na Figura 4, a perda de  $\text{OH}^\cdot$  via **II** é geralmente a dissociação termodinamicamente mais favorecida para todos os três isômeros  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$ . Estes dados estão em pleno acordo com os resultados experimentais de Carlsen e Egsgaard,<sup>[33]</sup> que indicam que os três íons **I-III** se dissociam significativamente por perda de  $\text{OH}^\cdot$  via o intermediário comum **II**, particularmente durante dissociações metaestáveis. Isso reforça também a proposta<sup>[32a]</sup> de que íons metaestáveis  $\text{DMSO}^+$  são principalmente constituídos pelos íons rearranjados **II**, os quais, quando se dissociam por perda de um radical metila, formam **2**.

O diagrama de energia potencial dos cálculos ab initio para o sistema  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$  (Figura 4) mostra, em geral, uma boa concordância quando comparado ao diagrama semiquantitativo descrito anteriormente<sup>[33]</sup> (Figura 5). Porém, duas diferenças fundamentais são notórias. O diagrama semiquantitativo mostra que **III** é consideravelmente menos estável que **I** e **II**, enquanto que o diagrama ab initio localiza **III** como o isômero mais estável, ou seja, o mínimo global do sistema. Além disso, o diagrama semiquantitativo localiza o  $\text{TS}_{\text{I,II}}$  consideravelmente acima do limiar de dissociação de **I** para  $\text{CH}_3\text{-SO}^+$  (**1**) +  $\text{CH}_3^\cdot$ , enquanto que o diagrama ab initio mostra uma ordem inversa. Desse modo, somente o diagrama ab initio elaborado neste estudo pode explicar apropriadamente a ocorrência da isomerização **I**→**II** para íons **I** de baixa energia interna, enquanto que íons **I** de alta energia sofrem dissociação direta.

Os resultados dos cálculos ab initio e as evidências experimentais também permitem que se faça a seguinte conclusão à respeito dos processos de

isomerização do DMSO ionizado que ocorrem no curso da ionização dissociativa, e sobre a natureza de seu fragmento primário de  $m/z$  63 ( $\text{CH}_3\text{OS}^+$ ). A isomerização de **I** para seu isômero mais estável **III** deve ocorrer somente em uma extensão bastante limitada, uma vez que esta isomerização compete com processos cinética ou entropicamente mais favorecidos. O íon **III**, caso se forme, deve se dissociar por perda de um radical metila preferencialmente para **1**. Do mesmo modo, a isomerização **I**  $\rightarrow$  **II** não representa um processo majoritário, e os íons **II** que chegam a se formar se dissociam principalmente por perda de um radical hidroxila para formar  $\text{CH}_3\text{-S}^+=\text{CH}_2$  ( $m/z$  61). Devido à baixa intensidade do íon  $m/z$  61 nos espectro de EI a 70 eV do DMSO,<sup>[30]</sup> e também a predominância da perda de  $\text{OH}^\cdot$  de **II**,<sup>[33]</sup> pode-se propor uma formação minoritária de **2** via **II**. Os atuais resultados teóricos permitem, então, concluir que a ionização dissociativa a 70 eV do DMSO forma um fragmento primário  $\text{CH}_3\text{OS}^+$  composto principalmente pelo cátion sulfinila **1**, o qual é formado predominantemente à partir do íon molecular intacto **I**, enquanto que a decomposição metaestável do  $\text{DMSO}^{+\cdot}$  leva à formação do íon **2** via **II**.

**Figura 5:** Diagrama de energia potencial semiquantitativo proposto por Carlsen e Egsgaard para o sistema iônico  $C_2H_6OS^+$ .

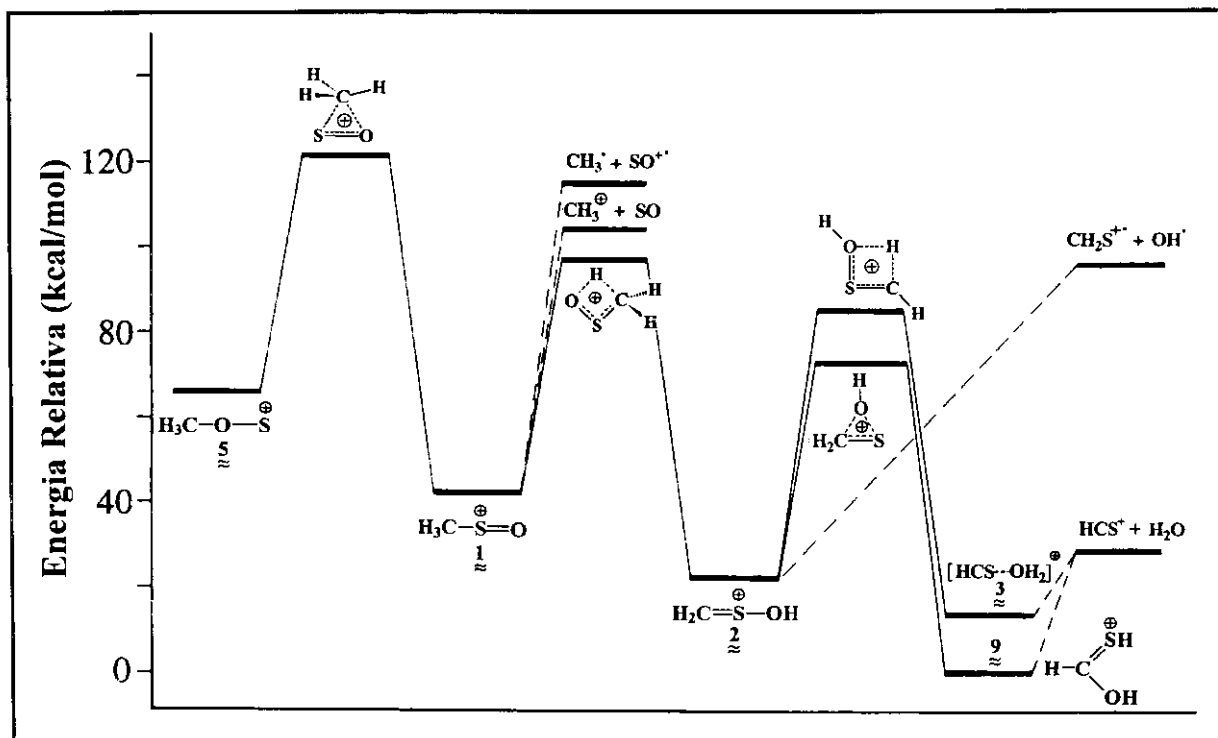
- Isômeros  $CH_3OS^+$

Como já mencionado, uma grande variedade de isomerizações podem ocorrer para o cátion sulfinila primário **1**. Portanto, para avaliar a sua estabilidade cinética e termodinâmica frente à esses processos na fase gasosa, cálculos ab initio foram realizados para todos os 14 isômeros plausíveis de fórmula  $CH_3OS^+$  (**1-14**). Cálculos ab initio já haviam sido realizados para os íons **1** e **2**,<sup>[32b, 35]</sup> tendo sido empregados diferentes níveis de teoria. No nosso trabalho, os isômeros **1-14** e alguns de seus estados de transição e limiares de

dissociação foram todos calculados no mesmo nível de teoria, e suas energias relativas podem então ser apropriadamente comparadas (Tabela 3).

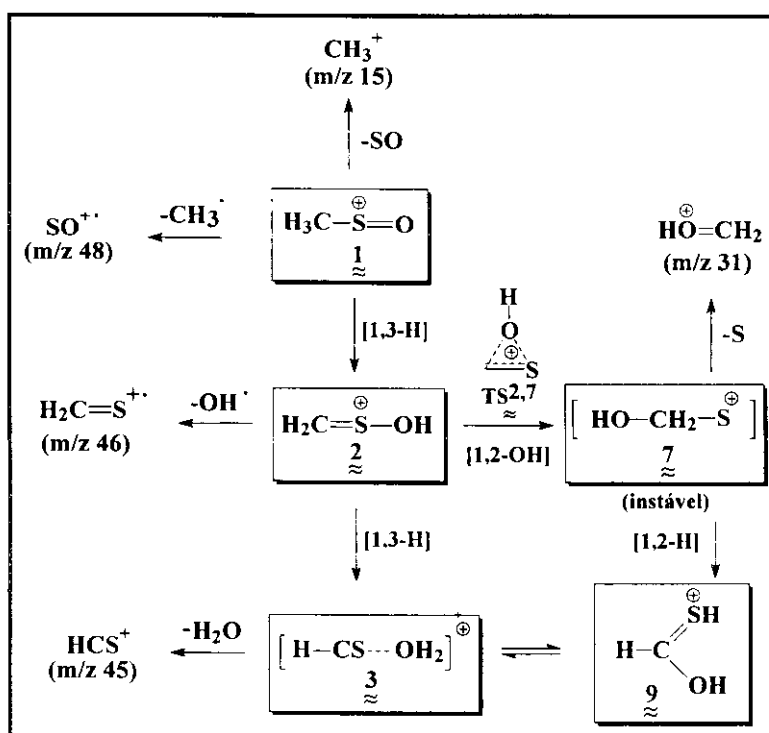
Os cálculos *ab initio* mostram que os isômeros **6**, **7**, **8** e **13** não constituem mínimos na superfície de energia potencial, e se isomerizaram durante o processo de otimização da geometria, sem nenhuma barreira de energia apreciável, para **2**, **9**, **3** e **14**, respectivamente. O íon **12** também se mostrou instável, e sua otimização de geometria levou ao sistema de alta energia  $\text{HS-C}^+=\text{O} + \text{H}_2$ . Os outros isômeros, que incluem os complexos íon/molécula **3** e **14**, representam espécies estáveis e suas energias relativas são apresentadas na Figura 6 e na Tabela 3.

Os íons estáveis **2**, **3** e **4** possuem a mesma conectividade apresentada por **1** (C-S-O) e podem se formar a partir deste através de migrações simples de hidrogênio. O rearranjo [1,2-H] para **4** é, no entanto, altamente endotérmico (32,0 kcal/mol) e, desse modo, se constitui em um processo improvável. Os íons **2** e **3**, por outro lado, se encontram 19,9 e 28,1 kcal/mol abaixo de **1**, respectivamente, e desta forma os dois rearranjos consecutivos [1,2-H], correspondente ao caminho  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ , são prováveis. No entanto, cálculos de estado de transição ( $\text{TS}_{1,2}$ ) mostram que **1** é muito estável frente à isomerização  $1 \rightarrow 2$ , um processo que é dificultado por uma barreira relativamente energética de 54,2 kcal/mol (Figura 6). O íon **2** poderia, por sua vez, se isomerizar tanto para **3** ou **9**. A isomerização  $2 \rightarrow 9$  envolve, porém, uma barreira de menor energia e deve, portanto, prevalecer (Figura 6).



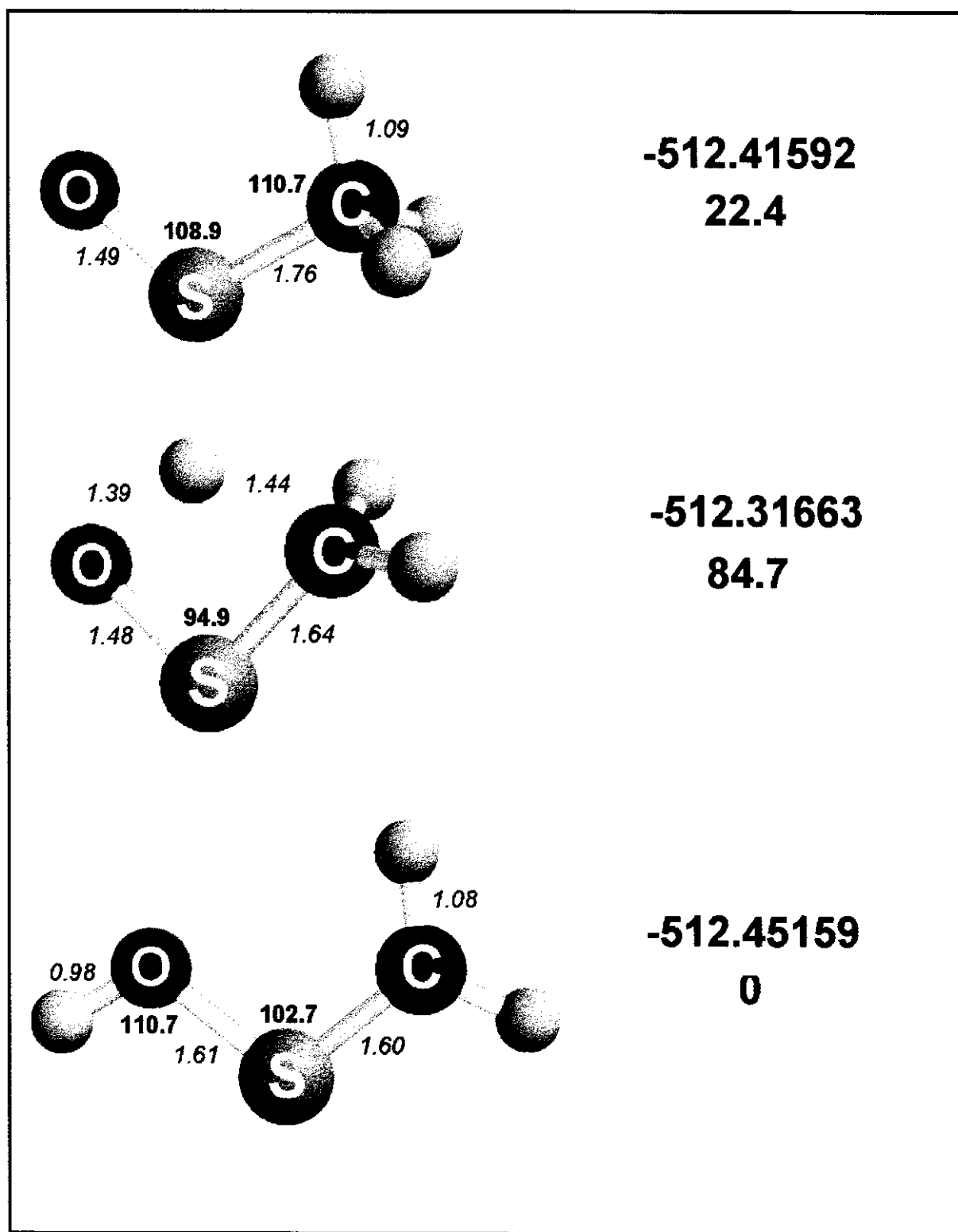
**Figura 6:** Diagrama de energia potencial para o sistema  $\text{CH}_3\text{OS}^+$

A isomerização do íon **1** para seu isômero mais estável **9**, de conectividade O-C-S, é altamente exotérmica (-41,8 kcal/mol). Esta isomerização deve se proceder via **2** mas não deve envolver a participação do íon cíclico **6** como intermediário, uma vez que este não representa um mínimo na superfície de energia potencial RHF/6-31G(d,p). Porém, cálculos de estado de transição permitiram caracterizar **6** como o estado de transição para a isomerização  $2 \rightarrow [7] \rightarrow 9$  ( $\text{TS}_{2,7}$ ). A abertura de anel de **6** deve levar à formação de **9** através do íon instável **7** (Esquema 2), o qual se isomeriza espontaneamente para **9**, como mostraram os cálculos de otimização de geometria. Todavia, do mesmo modo que a sequência de isomerizações  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ , a alta energia da etapa inicial  $1 \rightarrow 2$  deve também inibir consideravelmente a sequência  $1 \rightarrow 2 \rightarrow [7] \rightarrow 9$ .



**Esquema 2:** Possíveis processos de isomerização/dissociação do íon  $\text{CH}_3\text{SO}^+$ .

Como visto, a isomerização  $1 \rightarrow 2$  é o passo primário e mais energético e, portanto, determinante para a ocorrência ou não de uma série de processos de isomerização e dissociação de **1**. Para obter-se dados mais precisos sobre este importante processo, foram realizados cálculos ab initio segundo a teoria de alto nível G2, e os resultados estão resumidos na Figura 7. Nesse nível de cálculo, a diferença de energia em favor de **2** aumenta de 19,9 para 22,4 kcal/mol. Por outro lado, a energia do estado de transição  $\text{TS}_{1,2}$  também aumenta consideravelmente, levando a um acréscimo de 54,2 para 62,3 kcal/mol na barreira da isomerização  $1 \rightarrow 2$ . Os cálculos G2 confirmam, então, a maior estabilidade termodinâmica do isômero **2**, mas também o “impedimento” cinético que confere ao íon **1** uma alta estabilidade frente à isomerização para **2**.



**Figura 7:** Geometrias, energias totais (hartrees) e relativas (kcal/mol) fornecidas pelos cálculos G2 para os íons 1, 2 e o estado de transição TS<sub>1,2</sub>.

A mudança de conectividade de **1** de C-S-O para C-O-S via **5**, ou seja, um rearranjo [1,2-CH<sub>3</sub>], é também improvável segundo os cálculos teóricos. O íon **5** se localiza 23,4 kcal/mol acima de **1** enquanto que o respectivo estado de transição (TS<sub>1,5</sub>) se situa 78,6 kcal/mol acima de **1** e 5,6 kcal/mol acima do limiar de dissociação por perda de um radical metila (Figura 6). Desse modo, os cálculos ab initio predizem não somente que o cátion sulfinila **1** é o fragmento primário CH<sub>3</sub>OS<sup>+</sup> formado à partir da ionização dissociativa do DMSO, mas também que **1** é uma espécie bastante estável na fase gasosa. O íon **1** resiste à isomerização para outros íons CH<sub>3</sub>OS<sup>+</sup> mais estáveis, incluindo os isômeros de mesma conectividade **2** e **3** e o mais estável dos isômeros de fórmula geral CH<sub>3</sub>OS<sup>+</sup>, ou seja, o íon **9**. Essas previsões estão, portanto, em perfeita concordância com os resultados experimentais anteriores de Turecek et al.<sup>[34]</sup> que identificaram o íon **1** como o fragmento CH<sub>3</sub>OS<sup>+</sup> formado por ionização dissociativa do DMSO. Neste trabalho,<sup>[34]</sup> foi também observado que o íon CH<sub>3</sub>-S(=O)H<sup>+</sup> perde preferencialmente um hidrogênio do grupo metila, exatamente como esperado devido à maior estabilidade de **2** quando comparado a **1**.

### I.2.2 - Experimentos de CID de Baixa Energia

#### - Íons **1** e **2**.

Os espectros de CID de baixa energia de **1** (fragmento de *m/z* 63 formado à partir da ionização dissociativa do DMSO) e do íon autêntico **2** (formado à partir do dibutil sulfóxido<sup>[36]</sup>) foram adquiridos a várias energias de colisão, sendo observadas diferenças características nos padrões de fragmentação, como

mostra a Figura 8 e os dados de espectrometria de massas de energia resolvida (ERMS)<sup>[37]</sup> mostrados na Figura 9.

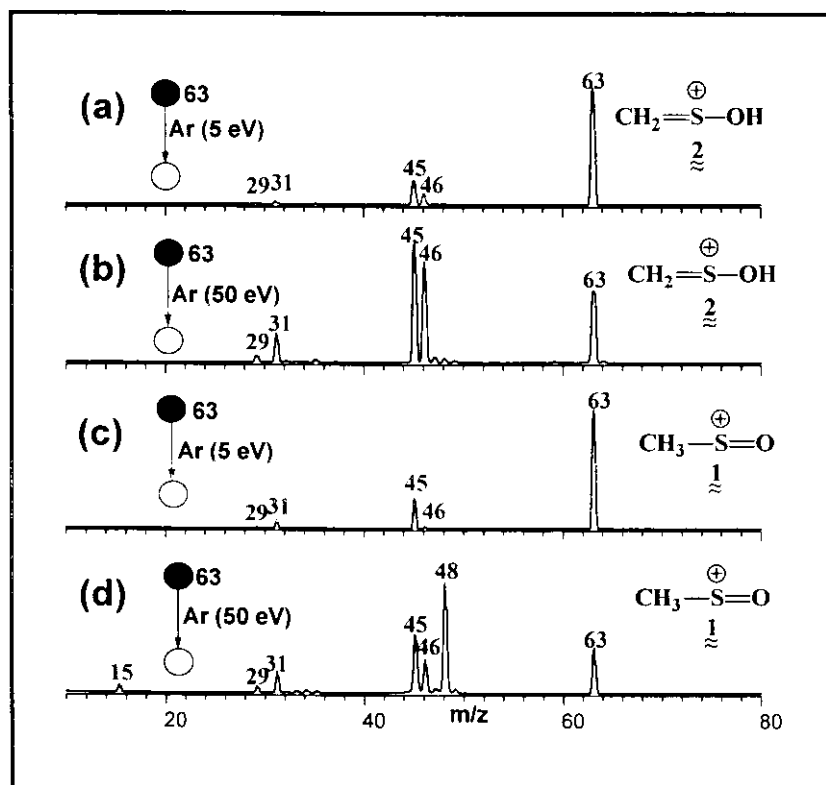


Figura 8: Espectro de CID de 2 a 5 (a) e 50eV (b) e de 1 a 5 (c) e 50 eV (d).

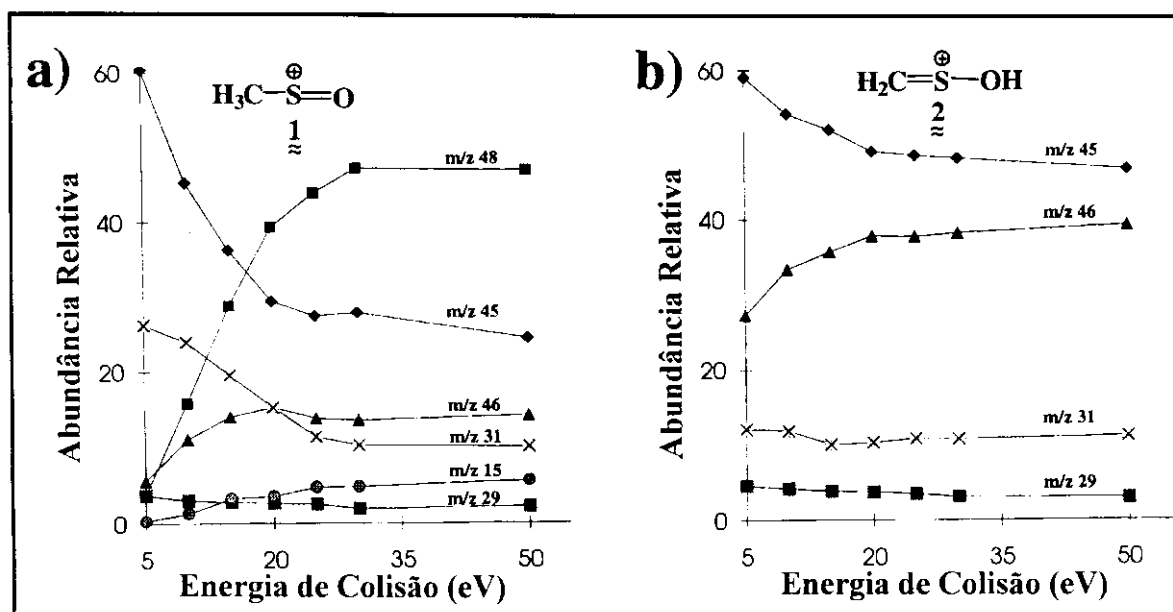
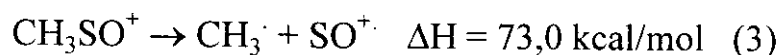
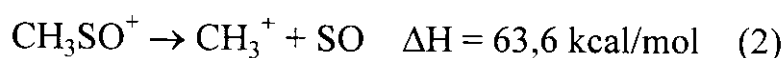


Figura 9: Diagrama ERMS (espectrometria de massas de energia resolvida) para os íons (a) 1 e (b) 2.

Estes espectros são muito elucidativos a respeito da natureza da maioria dos fragmentos indiretos produzidos por **1** e **2**, como discutido a seguir: o espectro de **2** apresenta pequenas mudanças com a variação da energia de colisão (5-50 eV), e mostra principalmente os fragmentos  $\text{CH}_2\text{S}^+$  ( $m/z$  46),  $\text{HCS}^+$  ( $m/z$  45) e  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  ( $m/z$  31). A perda de  $\text{OH}^\cdot$  ( $m/z$  46) deve corresponder à uma perda direta, enquanto que a perda de água ( $m/z$  45) é provavelmente precedida, de acordo com o diagrama de energia potencial mostrado na Figura 6, pela isomerização de **2** para **3** ou **9**. Como existe uma pequena diferença de energia entre **9** e complexo íon/molécula **3**, é provável que estes existam em um equilíbrio facilitado por uma transferência de próton pouco energética. A perda de água pode, desta forma, ocorrer à partir de **3** formando o fragmento de  $m/z$  45. Já o processo de dissociação direta de **2** para  $\text{CH}_2\text{S}^+ + \text{OH}^\cdot$  requer mais energia (Figura 6) e, portanto, é favorecido à altas energias de colisão, onde se observa um aumento da razão  $m/z$  46 :  $m/z$  45 (Figuras 8a, 8b e 9b). Essa tendência é uma evidência de que a isomerização para **9** ou **3** é um processo induzido por colisão. A perda de um átomo de enxofre ( $m/z$  31,  $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ ) também deve necessariamente ser precedida por isomerização, a qual provavelmente ocorre através do estado de transição **6** e do íon instável **7** (Esquema 2).

Para o íon **1** foi observado um forte efeito da energia de colisão nos espectros de CID (Figuras 8c, 8d e 9a). O espectro de 5 eV (Figura 8c) mostra dissociação ocorrendo principalmente por perda de água ( $m/z$  45), mas a medida que a energia de colisão aumenta (Figura 9a), a intensidade relativa de outros fragmentos cresce, sendo que o íon  $\text{SO}^+$  ( $m/z$  48) se torna o fragmento mais abundante a 50 eV (Figura 8d). Note que o espectro a 50 eV mostra a mesma série de fragmentos observados no espectro de CID de alta energia de **1**.<sup>[32a, 34]</sup>

Os limiares de dissociação para a quebra direta da ligação S-C de **1** (Equações 2 e 3) foram estimados pelos cálculos *ab initio* (Tabelas 2 e 3), se mostrando mais energéticos do que a barreira de energia de 54,2 kcal/mol para a isomerização **1**→**2** (Figura 6). Sendo assim, a isomerização **1**→**2** deve ser capaz de competir com estas dissociações diretas, especialmente quando baixas energias de colisão são empregadas.

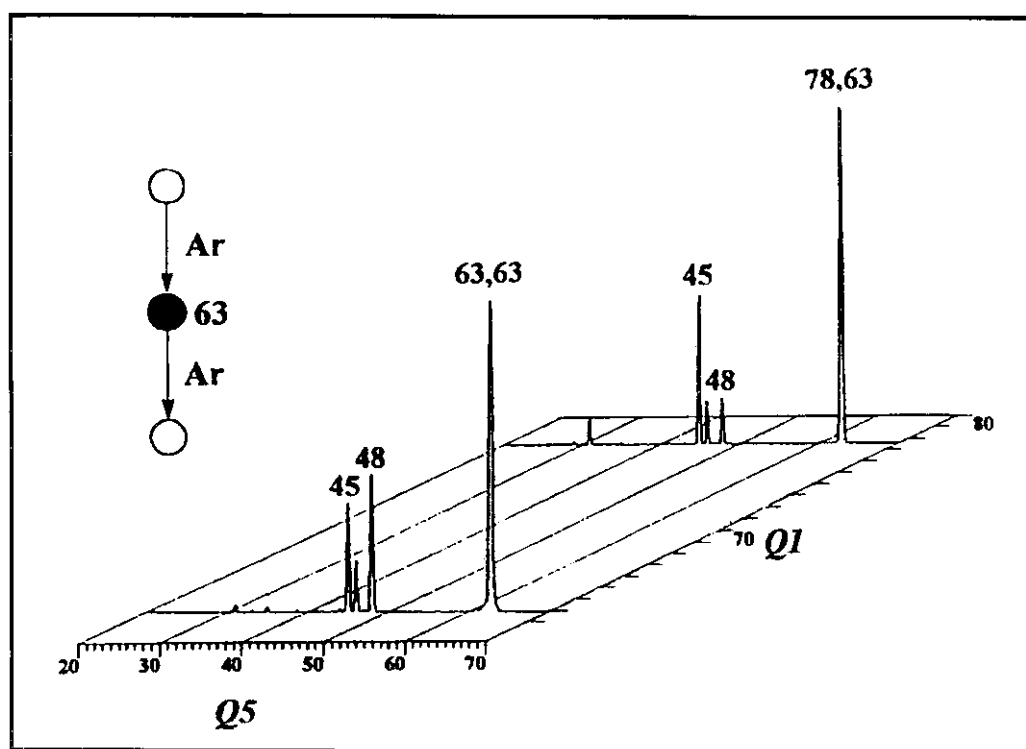


Também é interessante notar que isomerizações análogas às observadas para o íon **1** também ocorrem para o ânion correspondente,  $\text{CH}_3\text{-SO}^-$ .<sup>[38]</sup> O seu espectro de CID de alta energia mostra uma competição entre a quebra da ligação C-S e a isomerização por transferência de próton para  $\cdot\text{CH}_2\text{-SOH}$ , a qual precede a dissociação. O espectro mostrado na Figura 8c apresenta os mesmos fragmentos observados no espectro do tipo “charge-reversal” do  $\text{CH}_3\text{-SO}^-$ ,<sup>[38]</sup> mostrando desta forma que isomerizações do íon **1** também ocorrem durante as colisões empregadas para a inversão de sua carga de íons.

#### - Íons Estáveis DMSO ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}^+$ )

Como já mencionado, o íon **I** gerado por EI de 70 eV do DMSO se dissocia na fonte de ionização principalmente por perda de um radical metila formando desta forma o íon **1**. Por outro lado, o íon  $\text{DMSO}^+$  metaestável se isomeriza para **II**, o qual se dissocia por perda de metila formando **2**.<sup>[32]</sup> Para investigar a composição dos íons de  $m/z$  63 ( $\text{CH}_3\text{OS}^+$ ) formado por CID do íon

estável **I**, isto é, o íon  $\text{DMSO}^+$  gerado na fonte e não dissociado, um espectro  $\text{MS}^3$  3D (“familial scan”)<sup>[9a]</sup> foi adquirido (Figura 10). Este experimento permite que exatamente as mesmas condições experimentais, tais como potenciais das lentes de focalização, pressão do argônio e energia de colisão, sejam aplicadas em Q4 tanto para o fragmento de  $m/z$  63 gerado na fonte (63,63) como aqueles gerados pela colisão de 20 eV em Q2 do íon precursor de  $m/z$  78 (78,63). Uma comparação bastante adequada da química de dissociação de ambas as populações iônicas se torna então possível. No caso do íon (63,63) uma razão da intensidade  $m/z$  48 :  $m/z$  45 ligeiramente maior que 1 é obtida, o que se constitui em uma característica do íon **1** sob condições de colisão a 20 eV (Figura 9a). Por outro lado, essa razão é substancialmente menor para o caso do íon (78,63), o que indica a formação de uma mistura de **1** e **2**, com composição aproximada de 40% de **1** e 60% de **2**. A formação dessa mistura mostra, portanto, que uma parcela dos íons não dissociados de  $m/z$  78, gerados por EI a 70 eV do DMSO e selecionados em Q1, sofrem isomerização para **II** no trajeto entre a fonte e Q1 ou durante as colisões a 20 eV com argônio em Q2. Conclui-se, portanto, que processos de CID de baixa energia dos íons  $\text{DMSO}^+$  “estáveis” não são métodos eficientes para a formação dos íons sulfinila **1**.



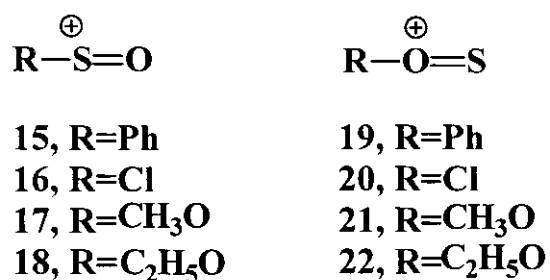
**Figura 10:** Espectro  $MS^3$  3D do tipo “familiar scan” para o fragmento de  $m/z$  63 ( $CH_3OS^+$ ) do  $DMSO^+$ .

Também é interessante notar que a razão  $m/z$  48 :  $m/z$  45 (Figura 10) obtida no caso (63,63) mostra que os íons de  $m/z$  63 que sobrevivem às colisões em  $Q2$  não sofrem isomerização em uma extensão considerável, isto é, a estrutura original **1** é mantida. Este fato constitui, portanto, uma evidência de que a isomerização induzida por colisão de **1** é sempre seguida por dissociações rápidas que provavelmente ocorrem predominantemente via a sequência de isomerizações  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 9 \leftrightarrow 3 \rightarrow HCS^+ (m/z 45) + H_2O$ . A barreira de energia relativamente alta para o processo inicial de isomerização  $1 \rightarrow 2$  (Figura 6), o qual excede consideravelmente as duas barreiras subsequentes  $2 \rightarrow 9$  e  $9 \leftrightarrow 3 \rightarrow HCS^+ (m/z 45) + H_2O$ , faz com que os íons isomerizados possuam excesso de

energia interna, que então induz à ocorrência rápida e completa dos processos de isomerização/dissociação subsequentes.

Como conclusão geral, verifica-se que a combinação de experimentos de espectrometria de massas de estágios múltiplos e cálculos *ab initio* permitiram, pela primeira vez, a caracterização não só de um método de formação de um cátion sulfinila na fase gasosa, mas também da comprovação da sua estabilidade frente a uma grande variedade de processos de isomerização e dissociação. Este fato abre uma nova perspectiva em relação à essa classe de íons, fazendo com que se possa generalizar a formação dessa classe de íons à partir da ionização dissociativa de sulfóxidos, sulfonas e compostos análogos.

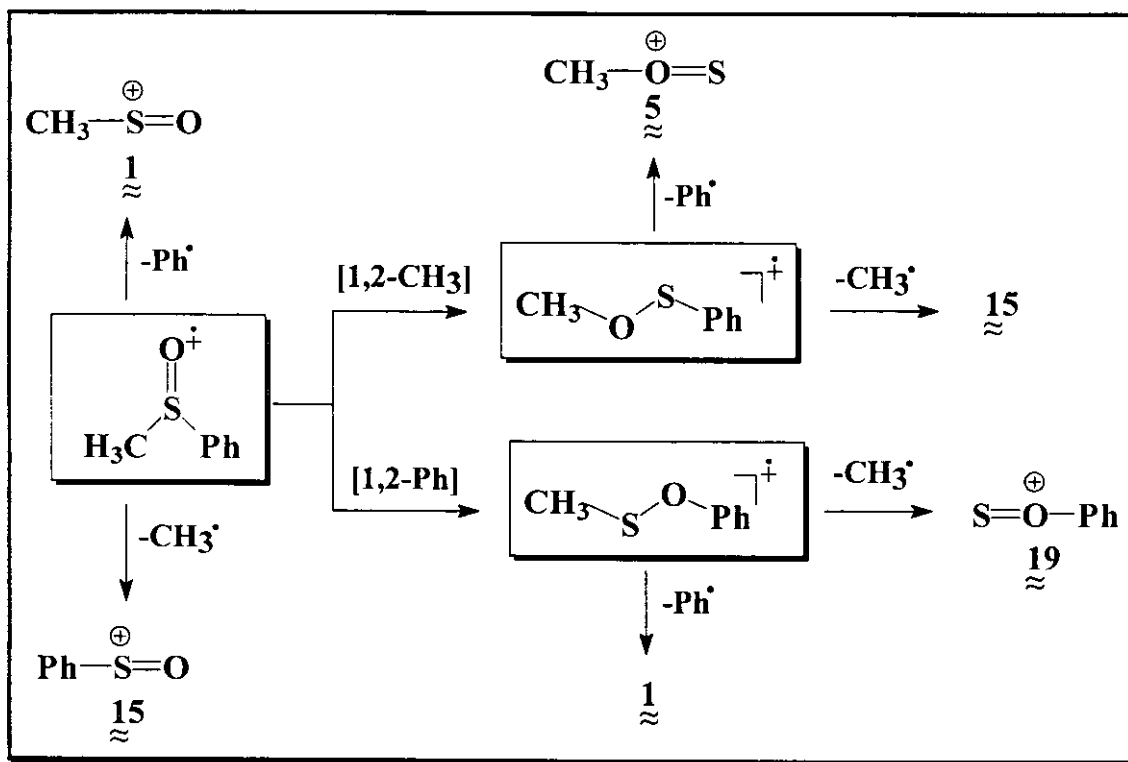
Neste sentido, esse trabalho se estendeu para outros íons (**15-18**) cuja existência, estrutura e estabilidade também não haviam sido estudadas. Primeiramente, foram analisadas por cálculos de OM a possibilidade da formação destes íons tendo como precursores sulfóxidos e os resultados são apresentados a seguir.



### I.2.3 - Cálculos de Orbitais Moleculares para Outros Sistemas R<sub>2</sub>S=O<sup>+</sup>.

**Ph(CH<sub>3</sub>)S=O<sup>+</sup>** - A dissociação direta por perda de um radical Ph<sup>·</sup> ou CH<sub>3</sub><sup>·</sup> do íon Ph(CH<sub>3</sub>)SO<sup>+</sup> deve formar os cátions sulfinila **1** e **15** como fragmentos primários, enquanto que a ocorrência de uma migração de metila ou fenila

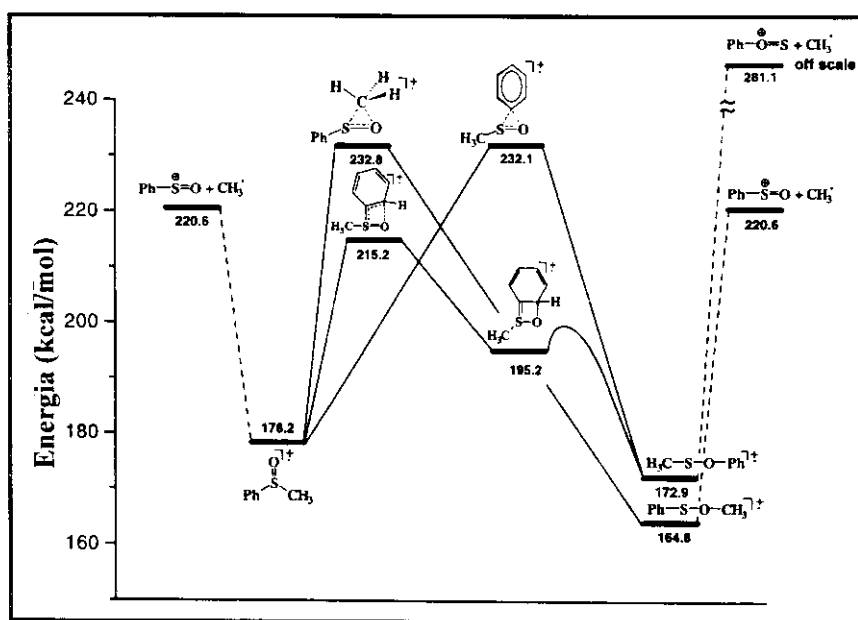
anterior à dissociação pode levar à formação de **5** e **15** ou **1** e **19**, respectivamente (Esquema 3).



**Esquema 3:** Possíveis caminhos de isomerização/dissociação para o metil fenil sulfóxido ionizado.

Os cálculos semiempíricos mostram que as migrações [1,2-CH<sub>3</sub>] e [1,2-Ph] para o Ph(CH<sub>3</sub>)SO<sup>+</sup> são ambas exotérmicas, e que a migração de metila formando Ph-S-O-CH<sub>3</sub><sup>+</sup> é o processo termodinamicamente mais favorecido (Figura 11). Cálculos de estado de transição mostram, por outro lado, que o processo cineticamente mais favorecido é a migração de fenila, conforme esperado pela maior tendência a rearranjos normalmente apresentada por esse grupo.<sup>[39]</sup> Essa migração pode ocorrer tanto via um estado de transição de três membros como via um intermediário bicíclico conectado por um anel de quatro membros, seguido por uma abertura de anel e um rearranjo [1,2-H] (Figura 11).

Os cálculos predizem que este último processo é consideravelmente mais favorecido, e mostram também que a barreira de ativação para a migração de fenila (via o estado de transição com anel de quatro membros) se situa 5,1 kcal/mol abaixo do limiar para a dissociação do  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{S}=\text{O}^+$  por perda de um radical metila. A barreira de ativação para a migração competitiva de metila está situada, por outro lado, 12,2 kcal/mol acima do limiar para a dissociação por perda de um radical metila (Figura 11).

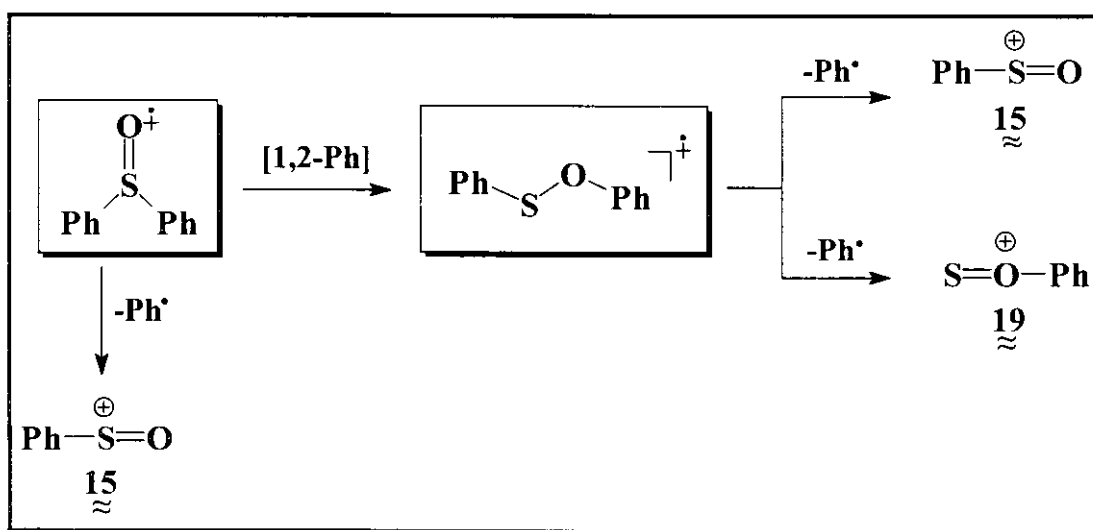


**Figura 11:** Diagrama de energia potencial para o metil fenil sulfóxido ionizado.

Portanto, a ionização dissociativa do fenil metil sulfóxido deve, provavelmente, ser precedida por uma isomerização [1,2-Ph], formando principalmente o cátion sulfinila **1** e o íon **19** como fragmentos primários. Note que a dissociação direta formaria dois cátions sulfinilas **1** e **15** (Esquema 3). Uma indicação para a migração de fenila é também fornecida pelo fragmento de  $m/z$  94 (perda de  $\text{CH}_2\text{S}$ ) observado no espectro de massas do fenil metil sulfóxido.<sup>[40]</sup> Por outro lado, a dissociação direta por perda de um radical metila

formando **15**, que é um processo entropicamente mais favorecido, poderia mesmo assim ocorrer moderadamente ou até mesmo predominar para íons  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{S}=\text{O}^+$  excitados, como observado para o  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}^+$ . Os resultados experimentais discutidos adiante mostram, porém, que a dissociação direta não ocorre ou ocorre em uma extensão não detectável.

**$\text{Ph}_2\text{S}=\text{O}^+$**  - Em contraste com o caso do  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{SO}^+$ , a migração análoga [1,2-Ph] se mostrou ser um processo termodinamicamente desfavorável para o íon  $\text{Ph}_2\text{SO}^+$  (Figura 12). Desta forma, a perda de um radical fenila deve ocorrer diretamente a partir do íon  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{O}^+$  intacto formando **15** (Esquema 4). No entanto, o estado de transição para a migração [1,2-Ph] está situado consideravelmente mais abaixo em energia do que o limiar para a dissociação direta por perda de um radical fenila. Desta forma, as colisões energéticas poderiam induzir isomerizações [1,2-Ph]. De qualquer forma, a perda de um radical fenila do íon rearranjado  $\text{Ph-S-O-CH}_3^+$  também deve gerar o íon **15** como fragmento primário (Esquema 4), uma vez que tanto os cálculos semiempíricos (Figura 12) como os ab initio (Tabela 4) mostram um limiar de dissociação para **15** consideravelmente menos energético. A maior estabilidade de **15**, que é 16,8 kcal/mol mais estável que **19** (Tabela 4), também descarta a possibilidade de ocorrer uma isomerização **15**→**19** posterior. Outras estruturas isoméricas, além de **7** e **15**, somente poderiam ser formadas com o comprometimento do anel aromático, o que deve dificultar significativamente a ocorrência de tais processos de isomerização.



Esquema 4: Possíveis caminhos de isomerização/fragmentação do  $\text{Ph}_2\text{SO}^+$ .

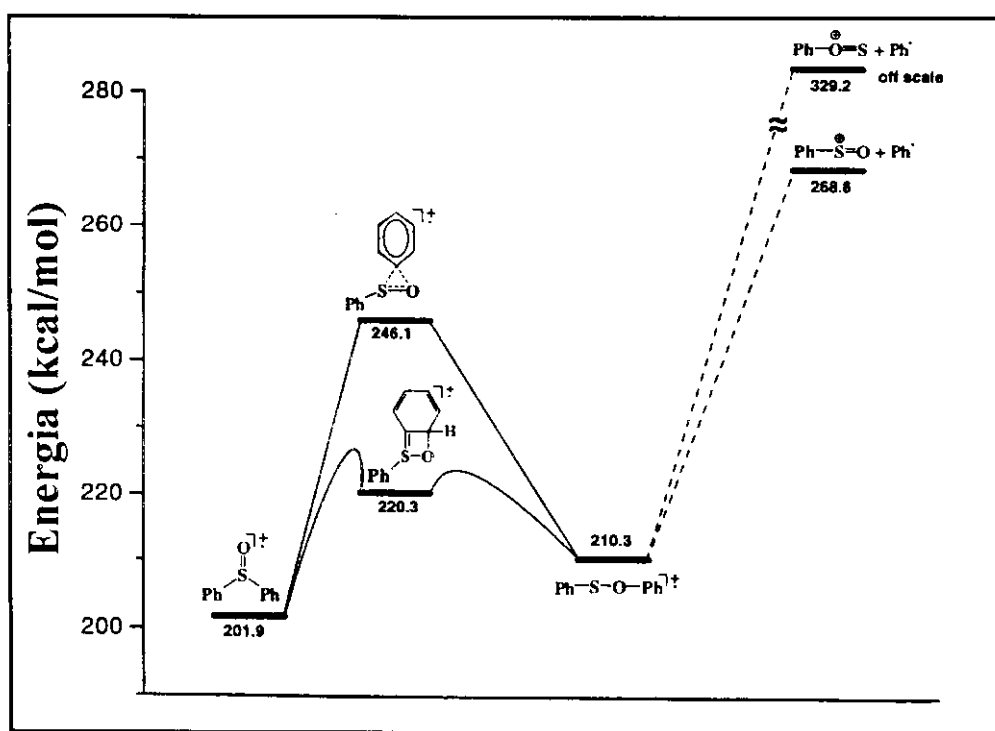


Figura 12: Diagrama de energia potencial para o  $\text{Ph}_2\text{SO}^+$ .

**Tabela 4** : Energia total, ZPE e relativa fornecida pelos cálculos ab initio para íons sulfinilas ( $R-S^+=O$ ) e seus isômeros ( $R-O^+=S$ )

| Íon       | MP2/6-31G(d,p) //6-31G(d,p) | ZPE  | Energia Relativa |
|-----------|-----------------------------|------|------------------|
| <b>15</b> | -703,24538                  | 56,3 | 13,0             |
| <b>16</b> | -931,88455                  | 3,3  | zero             |
| <b>17</b> | -587,11346                  | 27,7 | zero             |
| <b>18</b> | -626,30891                  | 44,5 | zero             |
| <b>19</b> | -703,21933                  | 56,7 | 29,8             |
| <b>20</b> | -931,78594                  | 2,8  | 61,4             |
| <b>21</b> | -586,97114                  | 27,1 | 88,7             |
| <b>22</b> | -626,16102                  | 44,1 | 92,4             |
| <b>23</b> | -703,26663                  | 55,6 | zero             |

$Cl_2S=O^+$ ,  $(CH_3O)_2S=O^+$  e  $(C_2H_5O)_2S=O^+$  - Como no caso do difenil sulfóxido, os cálculos mostram que as formas primárias ionizadas do cloreto de tionila, metil e etil sulfito são muito mais estáveis que suas espécies isoméricas correspondentes de fórmula  $R-S-O-R^+$  [179,9 (196,3), 78,5 (137,1), 60,9 (121,6) kcal/mol, respectivamente]. Os cátions sulfinilas devem, portanto, ser os fragmentos primários formados pela dissociação direta através da clivagem da ligação X-R. Do mesmo modo, mesmo que ocorra isomerização que leve aos íons  $R-S-O-R^+$  no curso da dissociação, ainda assim deverão ser formados principalmente os cátions sulfinilas **16**, **17** e **18**, pois estes se apresentam, através dos cálculos ab initio, consideravelmente mais estáveis que as suas estruturas isoméricas (Tabela 4). Esses resultados mostram também que as isomerizações posteriores **16**→**20**, **17**→**21** e **18**→**22** são improváveis.

Concluindo, os cálculos de OM predizem que os cátions sulfinilas **15**, **16**, **17** e **18** devem ser formados como fragmentos primários a partir da ionização

dissociativa do difenil sulfóxido, cloreto de tionila, metil e etil sulfito respectivamente. Esses íons também constituem espécies estáveis em fase gasosa, sendo improvável a isomerização destes via migração [1,2-R], por serem estes processos consideravelmente endotérmicos. A única exceção a esta tendência geral foi observada para o metil fenil sulfóxido ionizado, o qual, de acordo com os cálculos de OM, deve se isomerizar através de uma migração [1,2-Ph] e se dissociar posteriormente para o cátion sulfinila **1** e para o íon  $\text{Ph-O}^+=\text{S}$  (**19**) (Esquema 3).

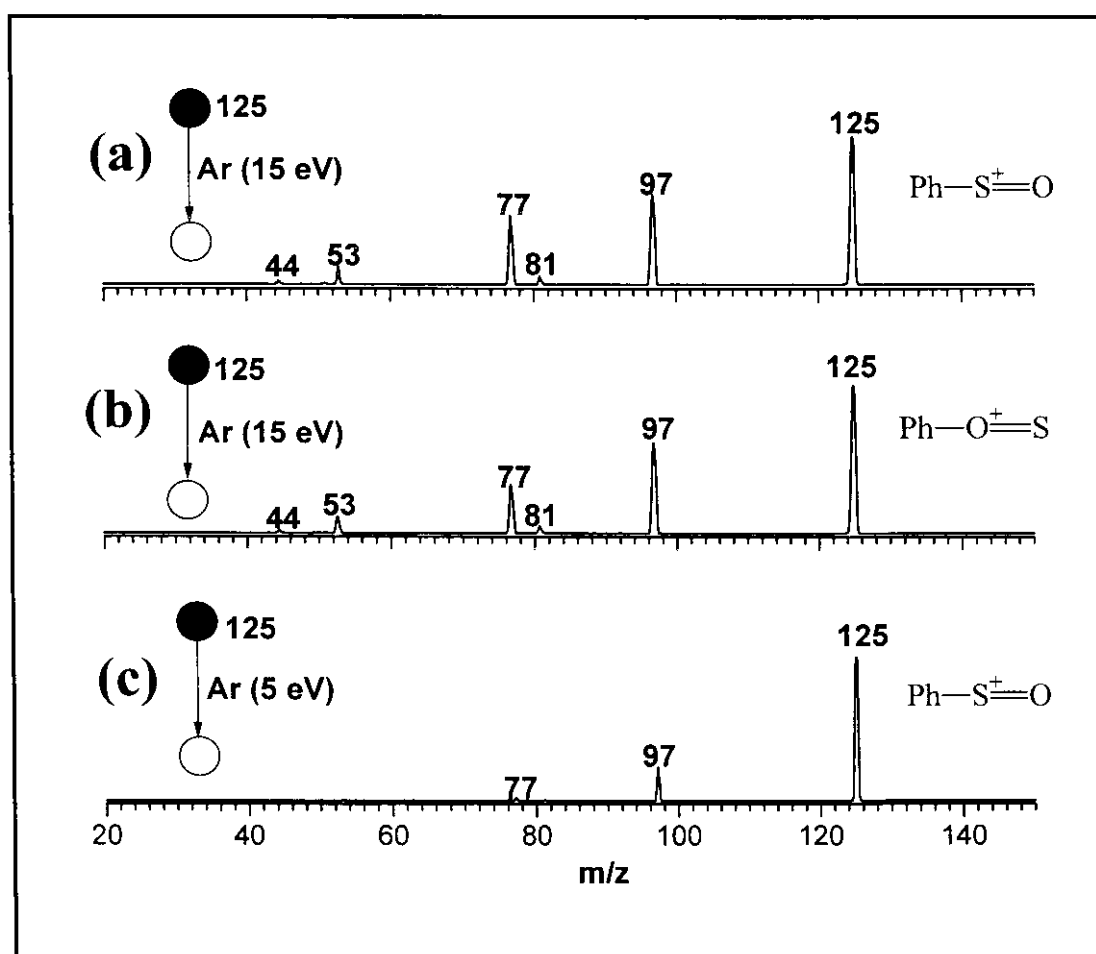
#### 1.2.4 - A Química de Dissociação Induzida por Colisão

Espectros de CID  $\text{MS}^2$  a 15 eV dos cátions sulfinilas **15-18** (Tabela 5) foram adquiridos com o objetivo de se investigar sua capacidade de caracterizar essa classe de íons e, portanto, distingui-la de seus isômeros, particularmente entre os íons isômeros **15** (obtido à partir de  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{O}^+$ ) e **19** (a partir de  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{S}=\text{O}^+$ ).

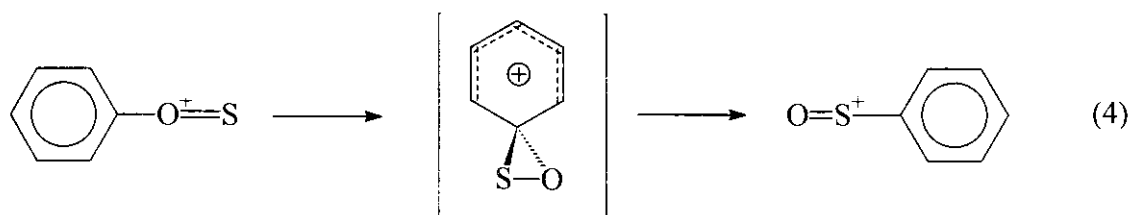
**Tabela 5:** Espectros de CID  $\text{MS}^2$  dos íons sulfinilas.

| Íon       | Precursor                                   | m/z | Espectros $\text{MS}^2$ CID 15 eV m/z (intensidade relativa) |
|-----------|---------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------|
| <b>15</b> | $\text{Ph}_2\text{SO}$                      | 125 | 97(100), 81(8), 77(76), 53(19), 44(4)                        |
| <b>16</b> | $\text{Cl}_2\text{SO}$                      | 83  | 48(100)                                                      |
| <b>17</b> | $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$          | 79  | 15(100)                                                      |
| <b>18</b> | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$ | 93  | 29(100)                                                      |
| <b>19</b> | $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{SO}$           | 125 | 97(100), 81(7), 77(54), 53(17), 44(3)                        |

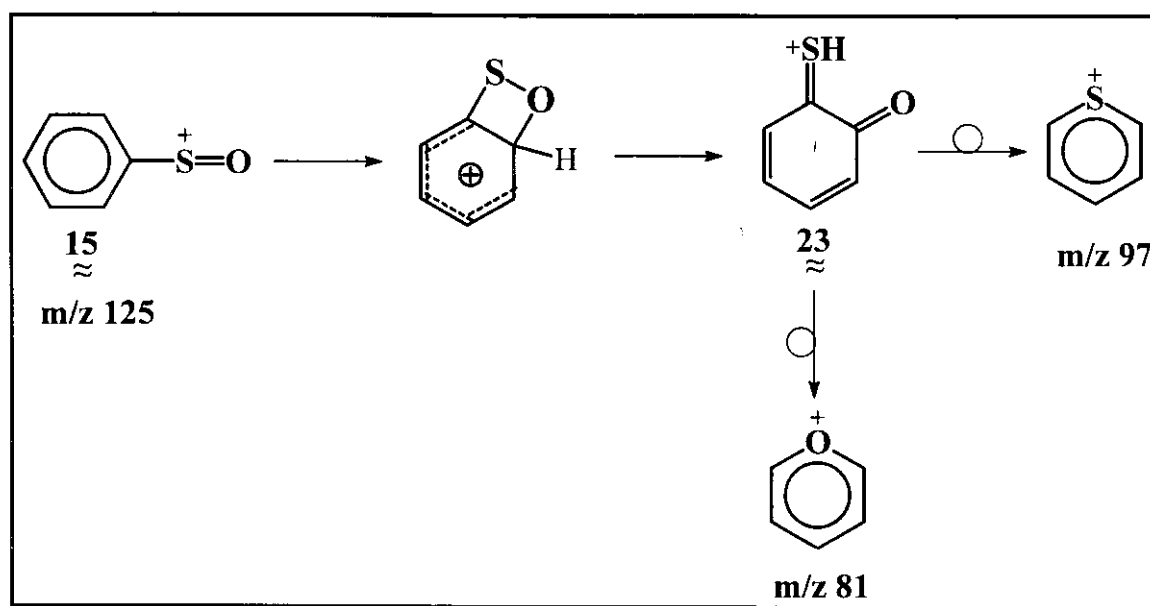
Os espectros de CID dos íons **15** e **19** mostraram, no entanto, uma grande similaridade (Figura 13). Este resultado pode ser interpretado de várias formas: (a) **15** e **19** podem apresentar uma química dissociativa indistinguível; (b) o mesmo íon (**15** ou **19**) pode ter sido gerado a partir de ambos os precursores; ou ainda, (c) o íon **19** pode ter se isomerizado para **15** antes da dissociação, por um processo induzido por colisão. Essa última hipótese se apresenta como sendo bastante provável visto que a isomerização **19**→**15** é um processo exotérmico (-16,8 kcal/mol, Tabela 4), e provavelmente apresenta uma baixa barreira de ativação proporcionada pela participação de um íon intermediário fenônio relativamente estável (Equação 4).



**Figura 13:** Espectros de CID dos íons  $\text{PhSO}^+$  e  $\text{PhOS}^+$ .

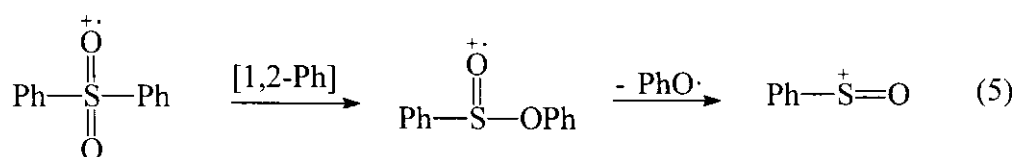


Como pode se observar na Figura 13, os fragmentos de CID não fornecem nenhuma informação estrutural que permita identificar o íon precursor com sendo **15** ou **19**. O fragmento de  $m/z$  77 ( $\text{Ph}^+$ , perda de SO) é uma evidência somente da presença do anel fenila e portanto poderia ser formado por dissociação direta tanto de **15** como de **19**. Perda de CO ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ ,  $m/z$  97) deve ser, por outro lado, um processo de dissociação precedido por isomerização envolvendo o anel fenila. A perda de CO parece ser o processo de dissociação mais favorável energeticamente, uma vez que o fragmento de  $m/z$  77 predomina para ambas as espécies quando baixas energias de colisão são empregadas (Figura 13c), sendo ainda o único fragmento (metaestável) observado na ausência de gás de colisão. Um processo de dissociação que envolve **23** como intermediário (Esquema 5) parece ser a alternativa mais provável para a perda de CO, uma vez que os cálculos *ab initio* mostram que esse intermediário é mais estável que **15** e **19** (Tabela 4). Através de um simples rearranjo de próton, esse íon pode perder uma molécula de CO ou CS formando o íon tiopirílio ou o pirílio, respectivamente, os quais são espécies aromáticas, e portanto estáveis. Essa hipótese é reforçada pelos espectros de  $\text{MS}^3$  de ambos os íons produtos de  $m/z$  97 [ $m/z$  70 (3%), 69 (5%), 53 (100%), 45 (41%)] e de  $m/z$  81 [53 (100%), 51 (4%), 29 (2%), 27 (28%)], os quais são praticamente idênticos aos espectros de CID  $\text{MS}^2$  dos íons pirílio e tiopirílio autênticos.<sup>[41]</sup>



**Esquema 5:** Possível mecanismo para as perdas de CO e CS a partir do  $\text{Ph-S}^+=\text{O}$

O íons de  $m/z$  125 formados à partir da ionização dissociativa da difenil sulfona ( $\text{Ph-SO}_2\text{-Ph}$ ) também foram submetidos à experimentos de CID, e espectros muito semelhantes àqueles mostrados na Figura 13 foram obtidos. É muito provável que o fragmento primário de  $m/z$  125 da fenil sulfona ionizada seja o íon **15**, pois sua formação deve ser precedida de uma migração [1,2-Ph] (Equação 5).<sup>[42]</sup> Este fato, juntamente com as previsões teóricas, aponta para a possibilidade de que os íons **15** e **19** apresentam uma química de dissociação idêntica, provavelmente devido à ocorrência da isomerização induzida por colisão  $19 \rightarrow 15$ . Apesar disso, a possibilidade de **15** ser formado à partir de ambos os precursores não pode ser ainda inteiramente descartada.



Em contraste com a química dissociativa bastante rica dos íons **1** e **15**, os cátions sulfinila **16**, **17** e **18** (Tabela 5) se dissociam de uma forma bastante simples, ou seja, pela quebra exclusiva das ligações X-R. O íon **16** se dissocia por perda de Cl<sup>-</sup> formando SO<sup>+</sup> (*m/z* 48, Tabela 5) enquanto que **17** e **18** se fragmentam por perda de uma molécula neutra de SO<sub>2</sub> para formar CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 15) e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (*m/z* 29), respectivamente. Assim como observado para os íons **1** e **15**, mesmo sendo estes fragmentos totalmente compatíveis com as estruturas dos íons sulfinilas, não se pode utiliza-los, a princípio, para uma caracterização inequívoca destes íons, pois os isômeros **20-22** poderiam também produzir os mesmos fragmentos por dissociação direta.

### I.2.5 - Química em Reações Íon/Molécula

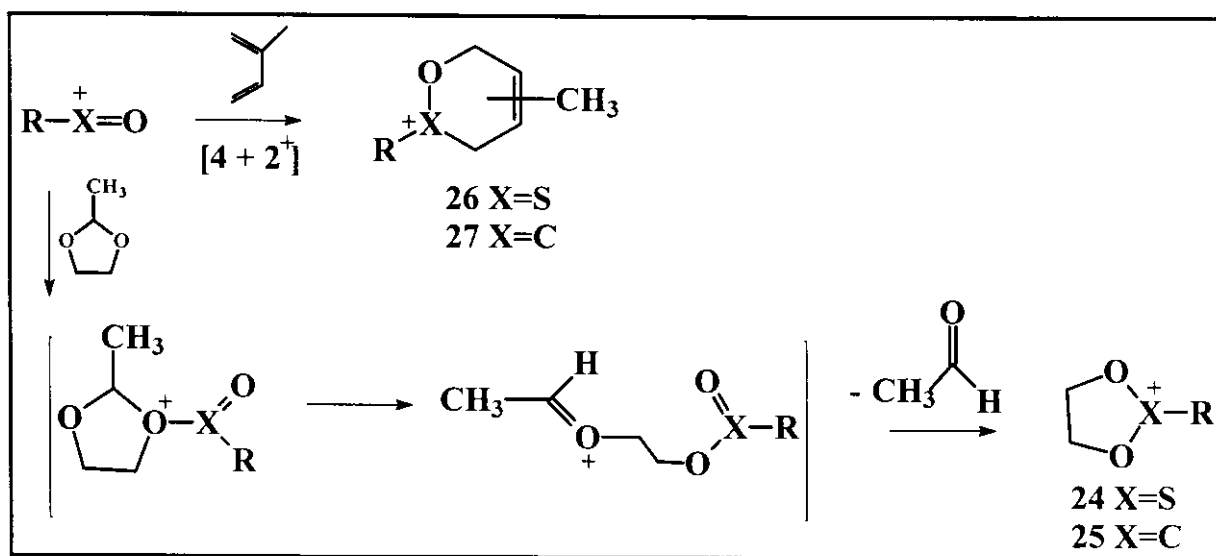
Com o objetivo de se obter um método eficiente de caracterização dos cátions sulfinilas, e, ao mesmo tempo, procurando explorar sua química na fase gasosa, foram realizadas as reações destes íons com o 2-metil-1,3-dioxolano<sup>[15]</sup> e isopreno. Estas reações foram escolhidas uma vez que já se demonstrou que elas são capazes de caracterizar muitos membros da classe dos íons acílio, e distinguí-los de outras estruturas isoméricas. Cicloadições polares [4 + 2<sup>+</sup>] ocorrem entre íons acílio e isopreno,<sup>[11]</sup> enquanto que uma reação de transacetalização é observada quando íons acílio reagem com alguns cetals cíclicos, entre eles o 2-metil-1,3-dioxolano (Esquema 6).<sup>[15]</sup> Considerando-se que cátions sulfinila (R-S<sup>+</sup>=O) mostram algumas características eletrônicas e estruturais comparáveis às dos íons acílios (R-C<sup>+</sup>=O), uma reatividade similar pode ser antecipada.

Os espectros de produto  $MS^2$  mostrados na Tabela 6 e exemplificado para o íon **15** na Figuras 14c e para o íon **17** na Figura 16c, mostram que todos os íons sulfinilas formam um produto abundante de transacetalização (**24**, Esquema 6) em reações com 2-metil-1,3-dioxolano. A Figura 14 também exemplifica para o íon **15** todos os experimentos  $MS^n$  ( $n = 1, 2$  e  $3$ ) empregados no espectrômetro de massas pentaquadrupolar para produzir, selecionar, reagir e analisar por dissociação induzida por colisão (CID) os produtos da reação íon/molécula do íon de interesse. O mecanismo proposto no Esquema 6 para a reação de transacetalização é análogo ao proposto para os íons acílio e tioacílio.<sup>[15]</sup> Esta reação foi originalmente denominada adição de oxirano, termo escolhido por analogia com a reação em fase condensada que ocorre por adição de oxirano à compostos carbonílicos e que leva à formação de derivados 1,3-dioxolano. Posteriormente, sua designação foi alterada para transacetalização devido à semelhança do mecanismo da reação em relação às reações de transacetalização entre cetais e compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) neutros.<sup>[1]</sup> No mecanismo de transacetalização com íons  $R-S=O^+$ , este desempenha a função do composto carbonílico.

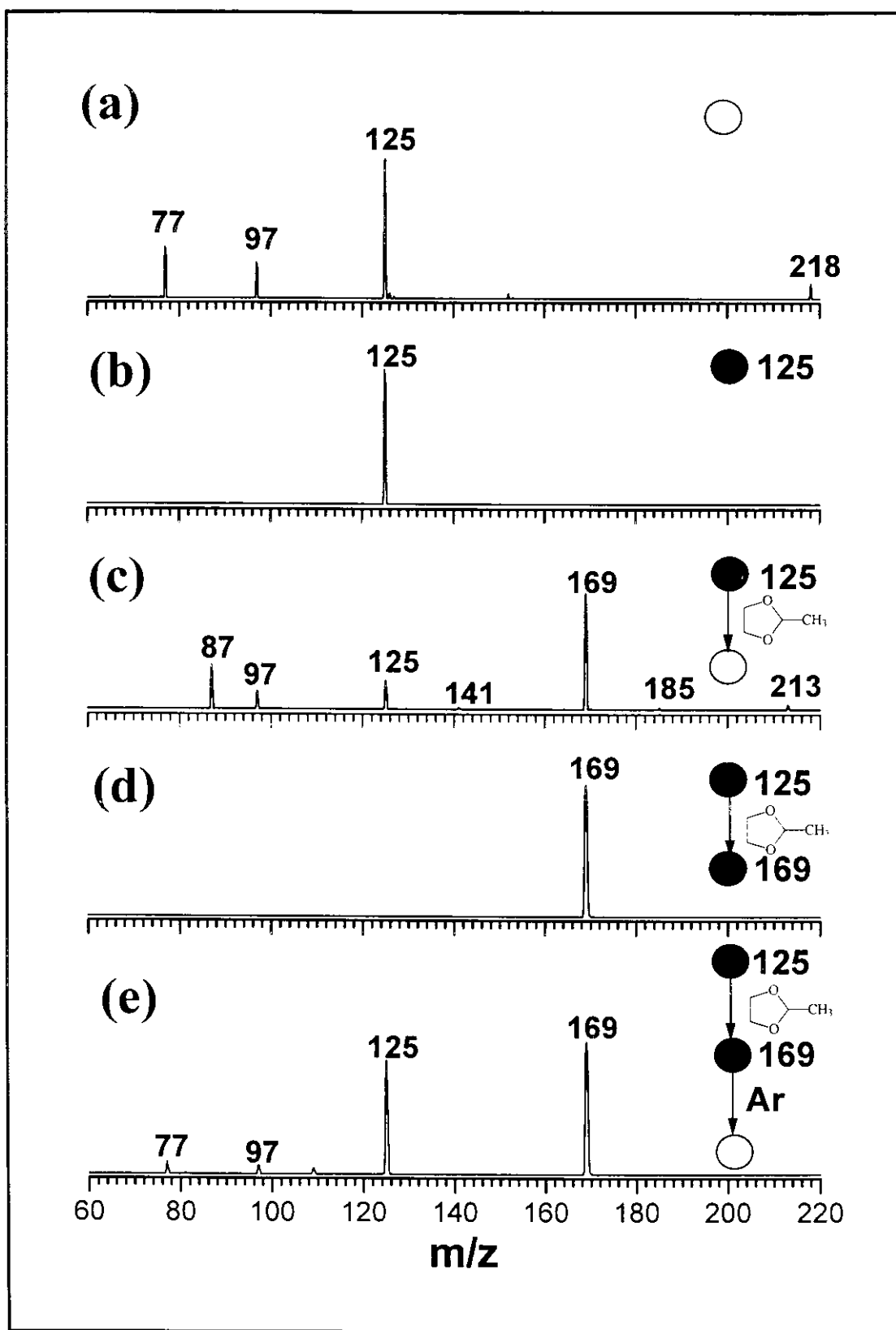
**Tabela 6:** Espectros de produtos  $MS^2$  para as reações íon/molécula de cátions sulfinilas com 2-metil-1,3-dioxolano.

| Íon       | Produtos Iônicos m/z (intensidade relativa)                       |
|-----------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>16</b> | 127(21), 89(19), 87(22), 73(100)                                  |
| <b>18</b> | 181(19), <b>137</b> (97), 117(27), 89(100), 87(31), 73(77), 45(5) |
| <b>19</b> | 89(100), 87(25), 73(9), 59(3), 45(10)                             |

Também é interessante observar o fato que o íon isomérico **19** (Tabela 6) praticamente não reage por transacetalização, sendo que seu espectro de produto  $MS^2$  mostra principalmente produtos de reações de transferência de próton ( $m/z$  89) e provavelmente abstração de hidreto ( $m/z$  87). Esses espectros mostram um produto de transacetalização ( $m/z$  169) de baixa intensidade (Tabela 6), que pode corresponder à transacetalização de **19**, mas também pode indicar a ocorrência, em uma pequena extensão, da isomerização **19**→**15** sob condições de colisão brandas empregadas (próximas de zero eV). Essa isomerização, como já discutido, parece ocorrer em larga escala em colisões a 15 eV com argônio. A reatividade observada para os cátions sulfinilas se apresenta, portanto, coerente com suas estruturas, indicando que essa reação pode servir como um método geral de caracterização na fase gasosa dessa classe de íons, como é o caso dos íons acílios.<sup>[15]</sup>



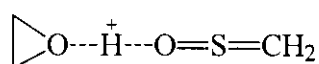
**Esquema 6:** Reações de cicloadições polares  $[4+2^+]$  e transcetalização para íons acílio, tioacílio e sulfinilas



**Figura 14:** Sequência de espectros  $\text{MS}^n$  realizados para o estudo da reação íon/molécula entre o íon  $\text{CH}_3\text{O-SO}^+$  e o 2-metil-1,3-dioxolano.

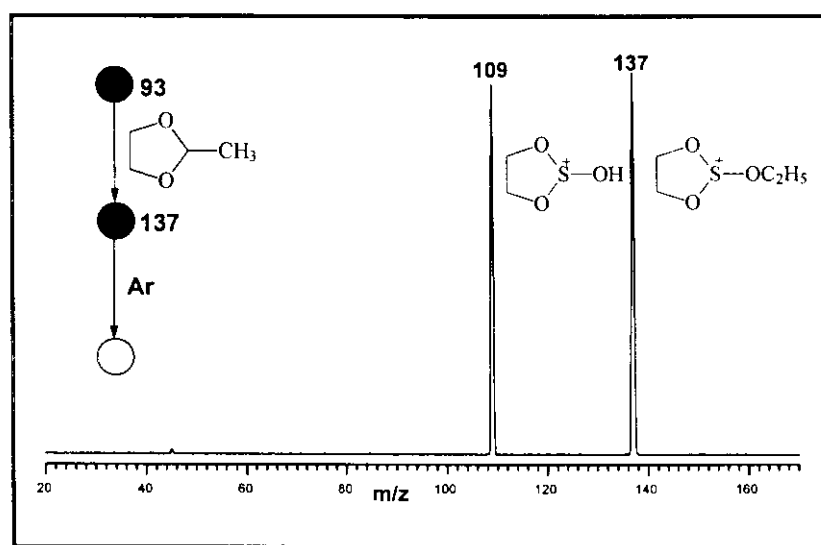
### I.2.6 - A Caracterização Estrutural dos Produtos de Transacetalização

Considerando que os íons sulfinilas reagem com 2-metil-1,3-dioxolano por um mecanismo de transacetalização similar àquele observado para os íons acílio e tioacílio, é esperada a formação de “cetais iônicos” cíclicos, ou seja, de íons 2-tio-1,3-dioxolanílio **24** (Esquema 6). A estrutura **25** correspondente para os íons acílio foi caracterizada por comparação com espectros de CID de íons autênticos.<sup>[15]</sup> Tais comparações não são possíveis no presente caso, uma vez que não são conhecidos caminhos inequívocos para se formar os íons **24**. Evidências para a formação dos íons **24** foram obtidas, no entanto, através de sua química de dissociação, estudada por experimentos MS<sup>3</sup> do tipo varredura sequencial de produtos (do inglês “sequential product scan”),<sup>[9a]</sup> como discutida no texto a seguir. A relativa resistência destes íons à dissociação por colisão também descarta qualquer complexo íon/molécula fracamente ligado, como por exemplo, um possível complexo de próton entre o oxirano e o sulfino neutro CH<sub>2</sub>=S=O:

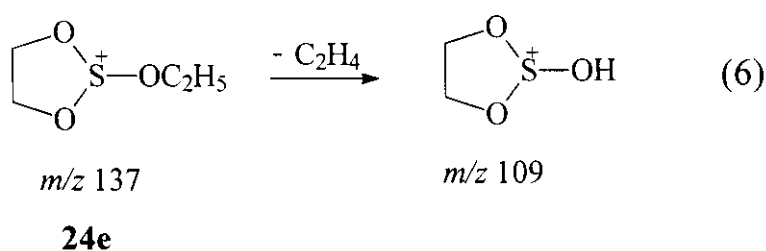


Os prováveis “cetais iônicos” cíclicos **24a-d** (**a**, R=CH<sub>3</sub>; **b**, R=Ph; **c**, R=Cl; **d**, R=OCH<sub>3</sub>), quando selecionados por Q3 e colididos com argônio em Q4, dissociam-se extensivamente por perda de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (44u), processo este que deve regenerar o cátion sulfinila reagente original. Note a equivalência deste processo com a hidrólise ácida em fase condensada de cetais e acetais que regenera o composto carbonílico. Estes espectros são mostrados para o íon **24b** na Figura 14e e **24d** na Figura 16b. Tal química dissociativa é, portanto, similar

àquela apresentada pelos produtos de transacetalização dos íons acílio**25**,<sup>[15]</sup> a qual é também verificada para vários outros íons análogos. Uma mudança drástica e interessante desse comportamento, é observada para o produto de transacetalização do íon etóxi-substituído**24e**. Sua dissociação forma um único fragmento de  $m/z$  109 (Figura 15). Tal dissociação (perda de  $C_2H_4$ ), deve envolver a cadeia lateral etila, o que reflete a grande estabilidade da estrutura cíclica 2-tio-1,3-dioxo e confirma a natureza covalente do produto de transacetalização. A estabilidade dos cetais iônicos deve ser proporcionada pela deslocalização de carga promovida pelos dois oxigênios do anel e pelos grupos substituintes  $S-OC_2H_5$  e  $S-OH$  (Equação 6).



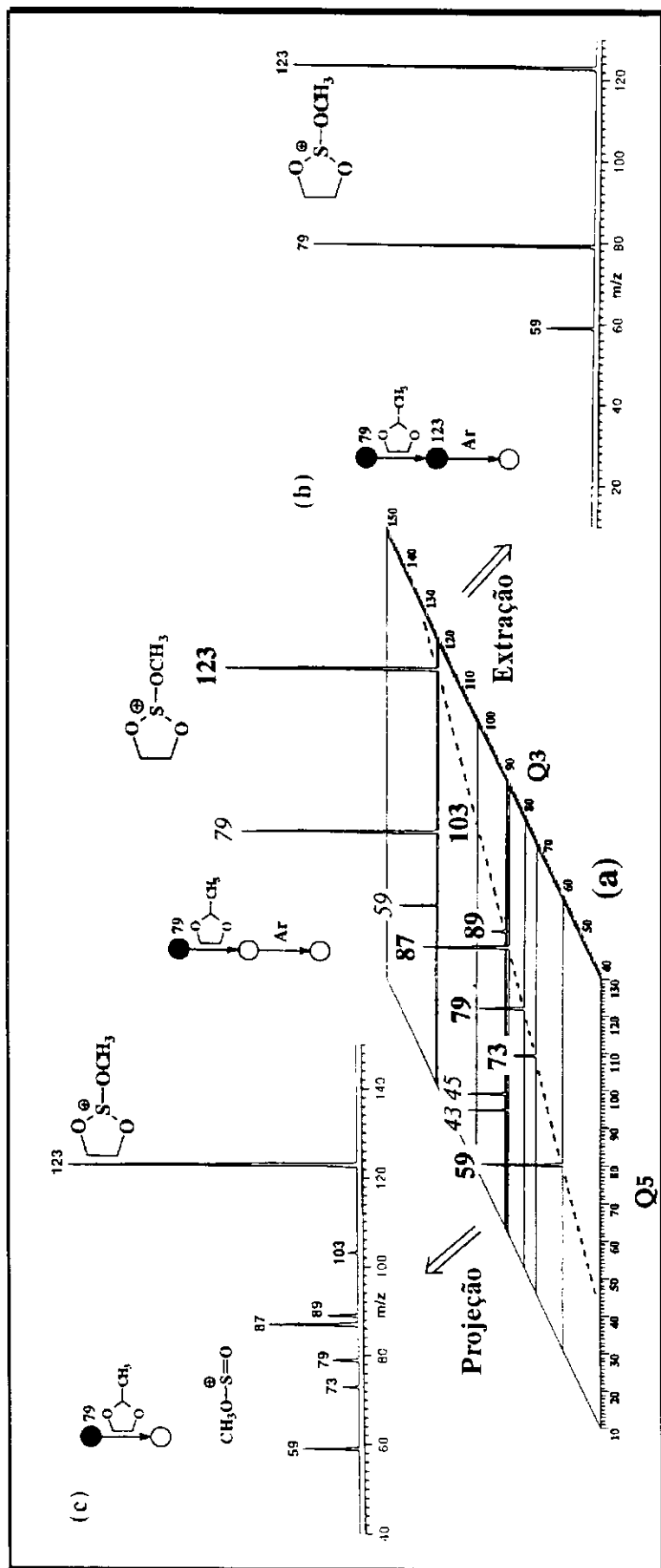
**Figura 15:** Espectro de CID do produto de adição de oxirano ( $m/z$  137) para o íon  $CH_3CH_2O-S^+=O$



### I.2.7 - O Espectro Tridimensional MS<sup>3</sup> “Intermediate-Product Domain”

Na Figura 16a é apresentado o primeiro exemplo de um espectro MS<sup>3</sup> 3D do tipo “intermediate product domain”<sup>[9a]</sup> aplicado para o estudo de reações íon/molécula. Esse espectro 3D foi adquirido selecionando-se o íon reagente **17** ( $m/z$  79) em Q1, e varrendo-se sequencialmente Q3 e Q5, enquanto se realizavam reações íon/molécula com 2-metil-1,3-dioxolano em Q2 e CID com argônio em Q4.

Uma visão detalhada de todo o processo de reação íon/ molécula é, portanto, apresentada por este espectro. Ao longo da linha diagonal tracejada que define massas iguais em Q3 e Q5 (Figura 16a), observa-se o íon reagente sobrevivente ( $m/z$  79) e todos os seus produtos de reação ( $m/z$  59, 73, 87, 89, 103 e 123). Por outro lado, os fragmentos de CID de cada produto selecionado individualmente podem ser vistos ao longo do eixo de Q5 (linhas horizontais). O produto de transacetalização de  $m/z$  123 (**24d**) é o produto mais intenso e se fragmenta extensivamente por perda de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O ( $m/z$  79), e moderadamente para o íon de  $m/z$  59. O 2-metil-1,3-dioxolano protonado ( $m/z$  89) se fragmenta extensivamente para  $m/z$  45; o íon 2-metil-1,3-dioxolanílio de  $m/z$  87, similarmente ao íon análogo **24d**, se fragmenta quase que exclusivamente para o íon de  $m/z$  43 por perda de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. Os íons produtos de  $m/z$  73 e 59 mostram uma estabilidade relativamente alta frente a dissociação nas condições empregadas, embora fragmentos de baixa intensidade possam ser observados em  $m/z$  31 e 45, respectivamente.



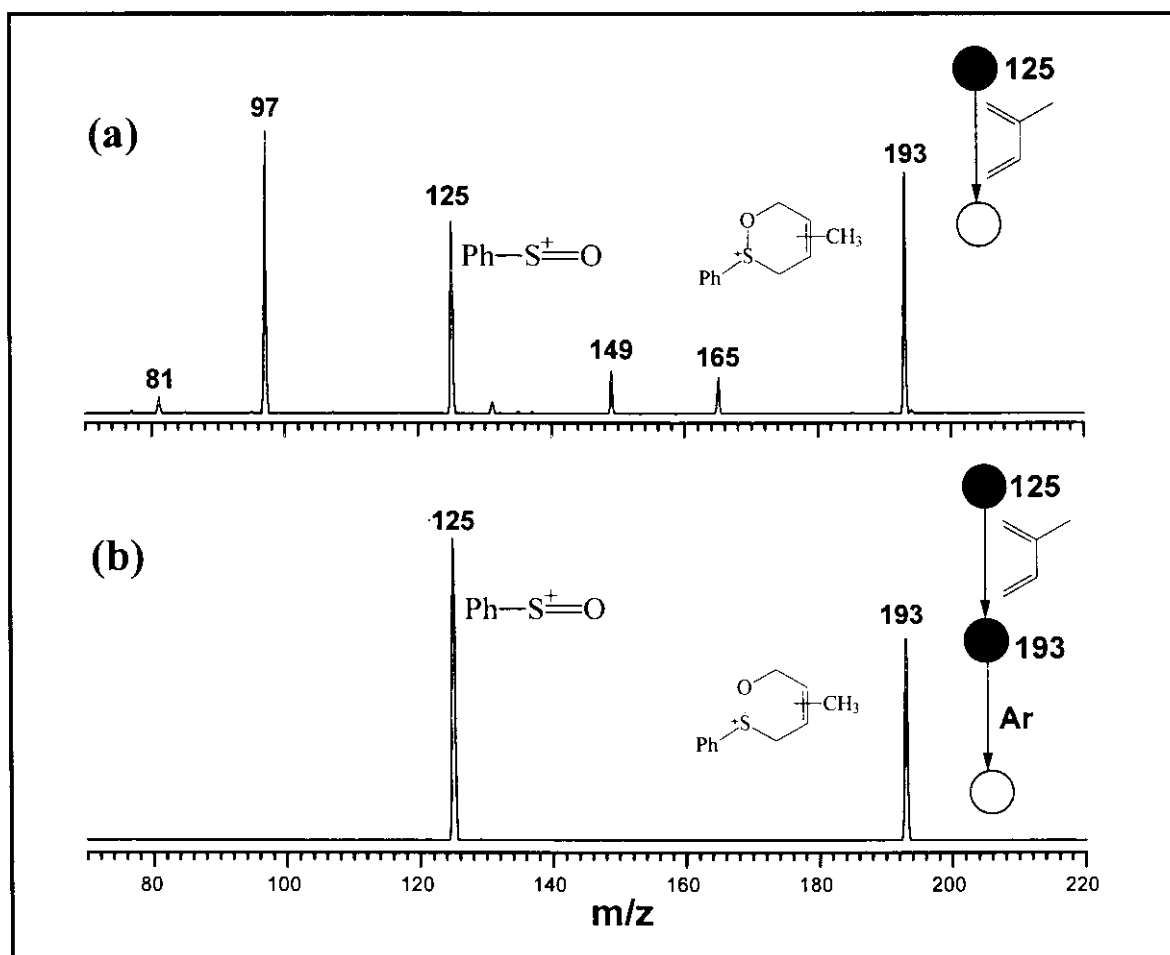
**Figura 16:** Espectro MS<sup>3</sup> 3D (“intermediate product domain”) para a reação do íon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{S}^+=\text{O}$  com 2-metil-1,3-dioxolano e os respectivos espectros 2D de produtos e CID.

Espectros bidimensionais de produtos sequenciais podem ser obtidos para cada um dos produtos de reação através de extrações feitas ao longo do eixo horizontal de Q5 a partir do espectro 3D, como exemplificado para o íon produto de  $m/z$  123 (**24d**) na Figura 16b. Estes espectros mostram, portanto, os produtos de dissociação de cada produto de reação íon/molécula. Também é interessante notar que o espectro de produtos  $MS^2$  para o íon **17** pode ser reconstruído realizando-se uma projeção sobre o eixo Q3 (Figura 16c). A projeção é feita somando-se as intensidades dos íons sobreviventes às intensidades de seus respectivos fragmentos. No espectro reconstruído, a diminuição da intensidade do íon produto causada pela dissociação é cancelada, e o rendimento correto dos produtos de reação íon/molécula é então mostrado. O espectro assim reconstruído deve ser comparável ao espectro de produtos  $MS^2$  de **17** obtido por uma varredura direta  $MS^2$ , o que foi realmente observado.

#### I.2.8 - Reações com o Dieno *s-cis* Isopreno

Visto que os íons acílio reagem em reações de cicloadição polar  $[4+2^+]$ <sup>[11]</sup> e que os cátions sulfinilas apresentam uma reatividade similar aos acílios frente ao 2-metil-1,3-dioxolano, suas possíveis reações de cicloadição polar  $[4+2^+]$  com isopreno também foram investigadas. Os resultados mostram, no entanto, que os cátions sulfinilas estudados, exceto **15**, não são reativos frente à cicloadições com isopreno e que predomina a reação competitiva de transferência de próton, levando à formação do íon primário de  $m/z$  69 e uma série de íons devido à reações consecutivas, principalmente de  $m/z$  81, 105, 137 e 149.<sup>[43]</sup> O cátion sulfinila fenil substituído **15** é a única exceção, e forma um

produto de  $m/z$  193 intenso (Figura 17a), o qual se propõe, por analogia, ser o cicloaduto  $[4+2^+]$  **26a** (Esquema 6, R=Ph).



**Figura 17:** (a) Espectros de produto MS<sup>2</sup> da reação do íon  $\text{Ph-S}^+=\text{O}$  com isopreno e (b) de CID MS<sup>3</sup> do produto de  $m/z$  193.

O processo predominante na química dissociativa do íon **26a** é a retrocicloadição, como visto pela grande intensidade do fragmento de  $m/z$  125 no espectro de MS<sup>3</sup> (Figura 17b), enquanto que sua considerável resistência à dissociação elimina a possibilidade deste ser um complexo íon/molécula fracamente ligado. Embora a dissociação por retrocicloadição seja, a princípio, muito limitada no que se refere a elucidação estrutural do cicloaduto **26a**, é

interessante notar que dissociações intensas por retrocicloadição foram observadas para os adutos de muitos íons acílio,<sup>[11]</sup> nitrílio, imônio<sup>[44]</sup> e sulfônio.<sup>[45]</sup> Além disso, esses cicloadutos foram caracterizados tanto teórico como experimentalmente como cicloadutos autênticos. Note ainda que dissociações por retrocicloadição tem sido frequentemente observadas como o principal processo para muitos cicloadutos autênticos.<sup>[46]</sup>

## I.3 - CONCLUSÃO

Os diagramas de energia potencial *ab initio* que foram elaborados para os sistemas iônicos  $C_2H_6OS^+$  e  $CH_3OS^+$  permitiram reforçar e unificar uma grande variedade de observações experimentais divergentes para esses sistemas. Eles também fornecem suporte teórico para várias propostas e conclusões a respeito de barreiras de isomerizações e limiares de dissociação que foram feitas para estes sistemas com base em evidências experimentais. A combinação de teoria e experimentos de espectrometria de massas de estágios múltiplos 2D e 3D permite então racionalizar detalhadamente vários processos de isomerização e dissociação que ocorrem sob diferentes condições experimentais para os sistemas iônicos  $C_2H_6OS^+$ .

Combinando-se cálculos semiempíricos e *ab initio* de alto nível junto com experimentos de CID e reações íon/molécula realizados através de várias varreduras 2D e 3D  $MS^2$  e  $MS^3$ , cinco membros representativos da classe dos íons sulfinilas (**1**, **15**, **16**, **17** e **18**) foram caracterizados como espécies facilmente acessíveis e estáveis na fase gasosa. Portanto, as propriedades intrínsecas e a química desses cátions desconhecidos em solução podem ser extensivamente investigadas na fase gasosa. Mesmo que os efeitos de solventes não sejam facilmente estimáveis, os resultados podem ser úteis na antecipação de seus comportamentos em solução.

A química de dissociação desses cinco cátions sulfinilas, a qual é dominada pela quebra da ligação X-R ou então ocorre via caminhos que são precedidos por isomerização, se mostra compatível com suas estruturas, mas não pode ser utilizada para uma caracterização inequívoca destes. Essa

caracterização, no entanto, se torna possível quando reações com 2-metil-1,3-dioxolano são empregadas, na qual estes íons mostram uma química íon/molécula única e que serve como um diagnóstico estrutural confiável. Essas reações ocorrem provavelmente via um processo de transacetalização, formando “cetais iônicos” cíclicos, ou sejam, os íons 2-tio-1,3-dioxolanílio **24**, como indicado pelos experimentos MS<sup>3</sup>. Um método conveniente e até o momento exclusivo para a geração em fase gasosa dessas espécies se torna portanto disponível. Em contraste com a reatividade bastante geral dos íons acílio, a cicloadição polar  $[4 + 2^+]$  com isopreno foi observada apenas para o cátion fenil sulfinila **15**. Esse comportamento único de **15** pode ser interpretado como consequência de alguns fatores, que incluem uma reação de transferência de próton menos competitiva, uma interação de orbitais moleculares mais favorável e uma estabilização do produto de cicloadição devido à deslocalização da carga pelo anel fenila.

## **CAPÍTULO II**

### **ESTUDO DA REATIVIDADE DO ÍON DISTÔNICO $^+\text{CH}_2\text{-O-CH}_2^-$ FRENTE À COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS**

## II.1 - INTRODUÇÃO

Cátions radicalares distônicos<sup>[47]</sup> são espécies iônicas que possuem o sítio radicalar e catiônico localizados formalmente em átomos diferentes. Estes íons mostram uma rica reatividade química que pode ser dirigida pelo seu caráter radicalar, catiônico ou por ambos simultaneamente. Ao contrário de seus precursores neutros, ou seja, os diradicais ou zwitterions, os íons distônicos representam, geralmente, espécies estáveis e facilmente acessíveis na fase gasosa.<sup>[48]</sup> Além disso, os íons distônicos apresentam, geralmente, uma maior estabilidade do que seus isômeros de estrutura convencional.<sup>[48]</sup> Devido à instabilidade de seus precursores neutros, íons distônicos não podem ser formados através de ionização direta. A formação destes se dá, então, através de processos de ionização seguido de dissociação, ou por rearranjos de íons convencionais favorecidos pela maior estabilidade termodinâmica dos íons distônicos. Reações íon/molécula também têm sido aplicadas na formação de novos íons distônicos na fase gasosa, principalmente nos casos para os quais os métodos convencionais acima citados não podem ser aplicados.<sup>[48]</sup>

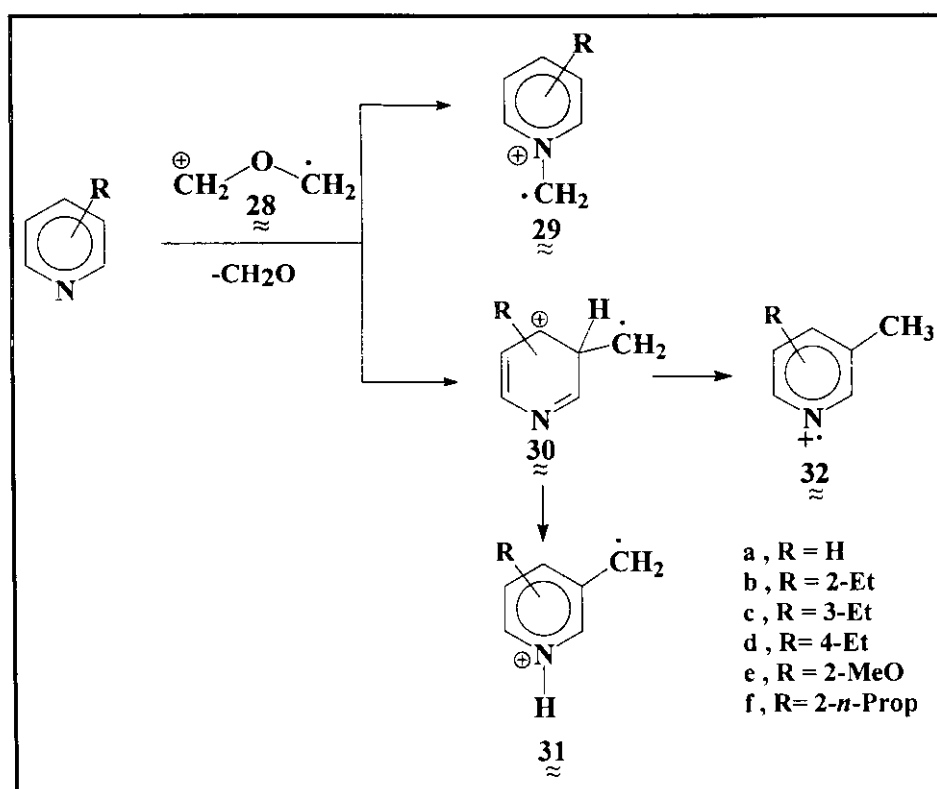
O íon  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2^+$  (**28**), é um exemplo clássico de um íon distônico estável e de fácil acesso na fase gasosa, o qual corresponde à forma ionizada do ilídeo de carbonila  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+-\text{CH}_2^-$ , ainda desconhecido em solução. A estrutura distônica de **28** tem sido comprovada por intermédio de várias técnicas,<sup>[49]</sup> principalmente por sua reatividade bastante característica na fase gasosa.<sup>[50]</sup> Como exemplo dessa reatividade pode-se citar as reações de transferência de metileno ionizado ( $\text{CH}_2^+$ ) para uma variedade de

compostos, entre eles cetonas, nitrilas e compostos aromáticos;<sup>[48c]</sup> a abstração de  $^-\text{SCH}_3$  do dimetil sulfeto (e  $^-\text{SeCH}_3$  do dimetil diseleneto) seguida da perda de formaldeído;<sup>[50h]</sup> e a abstração de metileno de ceteno.<sup>[50i]</sup> Estas reações têm sido utilizadas como prova de sua estrutura distônica. Mais recentemente, observou-se também, para esse íon, reações de transferência líquida de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  para o benzeno e derivados, e cicloadição 1,3-dipolar iônica com várias cetonas e aldeídos.<sup>[16]</sup>

## II.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### II.2.1 - Reações com piridinas

**Piridina.** Reações íon/molécula realizadas anteriormente<sup>[50d]</sup> sob condições de ionização química mostraram que o íon **28**, formado à partir de EI seguida de isomerização por abertura de anel do óxido de etileno, reage com piridina formando principalmente piridina protonada além de um produto de transferência de  $\text{CH}_2^+$  de intensidade moderada. Em outro trabalho,<sup>[50f, 50j]</sup> experimentos de CID de alta energia e marcação isotópica mostraram que a transferência de  $\text{CH}_2^+$  ocorre no átomo de nitrogênio da piridina, levando à formação do cátion distônico N-metileno piridínio **29a** (Esquema 7).



Esquema 7: Possíveis produtos de transferência de  $\text{CH}_2^+$  para piridinas

No nosso estudo, foram realizadas reações com piridina em Q2 do íon distônico **28** “puro”, ou seja, formado na fonte de ionização do espectômetro de massas pentaquadrupolar e selecionado por massa em Q1. O espectro de produtos  $\text{MS}^2$  com piridina mostra um produto intenso de transferência de  $\text{CH}_2^+$  ( $m/z$  93, 100%), enquanto que o produto de transferência de  $\text{H}^+$ , ou seja, a piridina protonada ( $m/z$  80), apresenta baixo rendimento (30%, Tabela 7). A maior intensidade do produto de transferência de  $\text{CH}_2^+$  no experimento  $\text{MS}^2$  em relação aos resultados de CI se deve provavelmente à seleção prévia e consequente pureza do íon reagente, e à relaxação colisional do produto de reação causada pelas condições de múltiplas colisões de baixa energia empregadas em Q2.

**Tabela 7:** Espectro de produtos  $\text{MS}^2$  de reações íon/molécula entre o íon **28** e vários reagentes neutros

| Reagente Neutro   | Produtos $m/z$ (intensidade relativa) |                       |                                |                                  |                              |
|-------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
|                   | Reagente Ionizado                     | Reagente Protonado    | Transferência de $\text{CH}^+$ | Transferência de $\text{CH}_2^+$ | Outros Produtos              |
| Piridina          | nenhum                                | <b>80(30),159(3)</b>  | nenhum                         | <b>93(100)</b>                   | nenhum                       |
| 2-Metóxi piridina | <b>109(6)</b>                         | <b>110(100)</b>       | <b>122(34)</b>                 | <b>123(22)</b>                   | <b>93(19),94(43),108(45)</b> |
| Furano            | <b>68(18)</b>                         | <b>69(8)</b>          | <b>81(100)</b>                 | <b>82(26)</b>                    | nenhum                       |
| Tiofeno           | <b>84(4)</b>                          | <b>85(9)</b>          | <b>97(100)</b>                 | <b>98(12)</b>                    | nenhum                       |
| N-Metil pirrol    | <b>81(16)</b>                         | <b>82(6)</b>          | <b>94(100)</b>                 | nenhum                           | <b>124(2)</b>                |
| Tetrahydro-furano | <b>72(1)</b>                          | <b>73(12),145(11)</b> | nenhum                         | nenhum                           | <b>71(100)</b>               |
| Pirrolidina       | <b>85(2)</b>                          | <b>86(100)</b>        | <b>97(16)</b>                  | nenhum                           | <b>70(8)</b>                 |
| Piperidina        | <b>71(1)</b>                          | <b>72(100)</b>        | <b>84(38)</b>                  | nenhum                           | nenhum                       |

Para investigar se os espectros de CID de baixa energia, assim como os de alta energia, também são capazes de distinguir o íon **29a** de seus

isômeros **31a** e **32a**, obteve-se os respectivos espectros de CID (Tabela 8 e Figura 18). Somente foi estudado o isômero meta de **31a** (o mais provável) que foi formado pela dissociação por perda de um radical metila da etil piridina protonada. Por outro lado, todos os isômeros de **32a** (orto, meta e para) foram estudados, sendo estes formados pela ionização por EI dos correspondentes precursores neutros. Os resultados mostram que espectros de CID de baixa energia podem realmente ser aplicados na diferenciação do íon **29a**. O fragmento correspondente à perda de um átomo de hidrogênio ( $m/z$  92), é muito pouco intenso para **29a** (2%) enquanto que ele representa o produto majoritário ou um produto de grande intensidade para as outras estruturas isoméricas distônicas e convencionais. Note que a perda direta de um átomo de hidrogênio não se apresenta viável para **29a** devido à ausência de hidrogênios  $\alpha$  em relação ao grupo metileno. Outra peculiaridade do espectro de CID de **29a** é a intensidade relativamente alta do fragmento de  $m/z$  66 (perda de HCN neutro) quando comparado com as dos fragmentos de  $m/z$  65 e 67, correspondentes à perda de  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{CN}^\bullet$ , respectivamente.

**Tabela 8:** Espectros de CID de baixa energia de alguns íons convencionais e distônicos de fórmula  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}^+$ .

| Ion Precursor                          | Intensidade relativa (%) dos fragmentos de CID ( $m/z$ ) |    |    |     |    |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|----|----|-----|----|
|                                        | 92                                                       | 78 | 67 | 66  | 65 |
| <b>29a</b>                             | 2                                                        | 4  | 17 | 100 | 16 |
| <b>31a</b>                             | 100                                                      | 2  | 88 | 84  | 43 |
| <b>32a (3-metil piridina ionizada)</b> | 93                                                       | 5  | 95 | 100 | 29 |
| <b>2-metil piridina ionizada</b>       | 42                                                       | 36 | 29 | 100 | 35 |
| <b>4-metil piridina ionizada</b>       | 99                                                       | 2  | 32 | 100 | 24 |

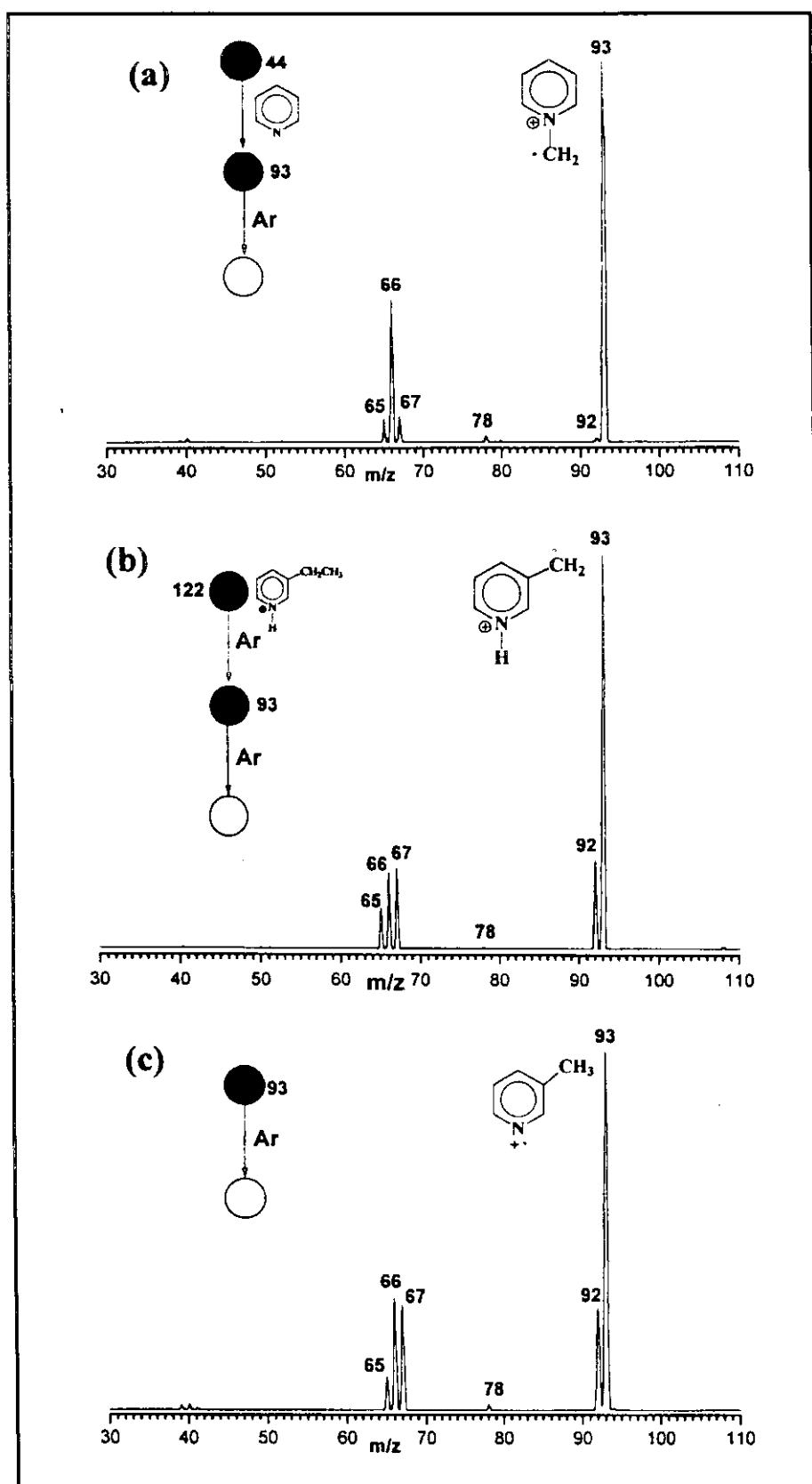


Figura 18: Espectros de CID dos isômeros 29b, 29c e 29d

Cálculos semiempíricos realizados anteriormente<sup>[50f, 50j]</sup> mostraram que **29a** é o produto mais favorecido termodinamicamente para esta reação. Este resultado é confirmado por cálculos ab initio (Tabela 9), que também mostram **29a** como o isômero mais estável. A Tabela 9 também inclui resultados de outros sistemas que serão discutidos adiante.

**Tabela 9:** Energia total, ZPE e relativa obtidas a partir dos cálculos ab initio.

|            | PMP2/6-31G(d,p) //6-31G(d,p) | ZPE  | Relativa |
|------------|------------------------------|------|----------|
| <b>29a</b> | -286.41867                   | 68.0 | zero     |
| <b>30a</b> | -286.31588                   | 66.9 | 63.3     |
| <b>31a</b> | -286.40632                   | 69.0 | 8.8      |
| <b>32a</b> | -286.37654                   | 68.1 | 26.5     |
| <b>34a</b> | -268.12637                   | 55.7 | 37.8     |
| <b>35a</b> | -268.18861                   | 57.0 | zero     |
| <b>34c</b> | -248.35030                   | 65.2 | 26.0     |
| <b>35c</b> | -248.39106                   | 64.8 | zero     |
| <b>38</b>  | -593.21247                   | 82.8 | 19.7     |
| <b>39</b>  | -593.23632                   | 84.9 | 6.7      |
| <b>40</b>  | -593.24621                   | 84.3 | zero     |

**Etil piridinas.** Como pode-se observar na Figura 19, os espectros MS<sup>2</sup> para a reação de **28** com as três etil piridinas isoméricas, apresentam características bastante interessantes e peculiares. Pode-se notar uma grande predominância do produto de transferência de  $\text{CH}_2^+$  ( $m/z$  121), enquanto que a piridina protonada se constitui, nos três casos, em um produto minoritário.

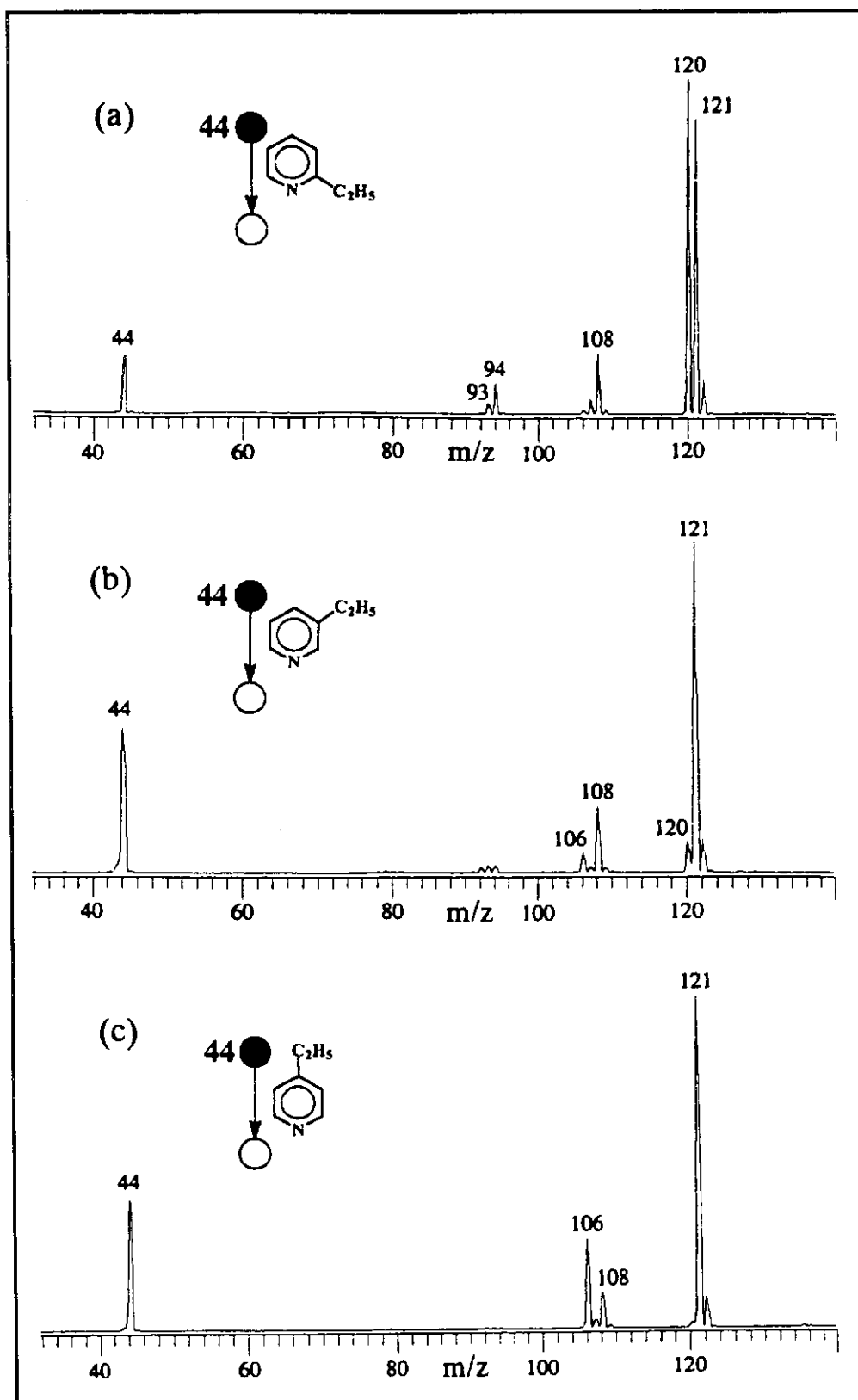
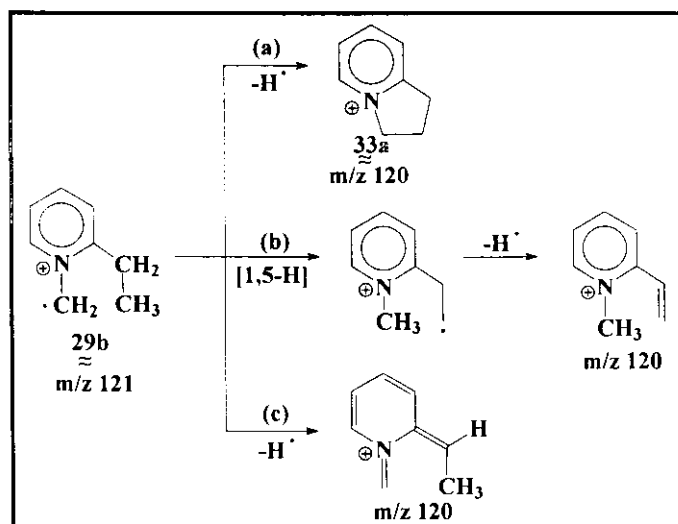


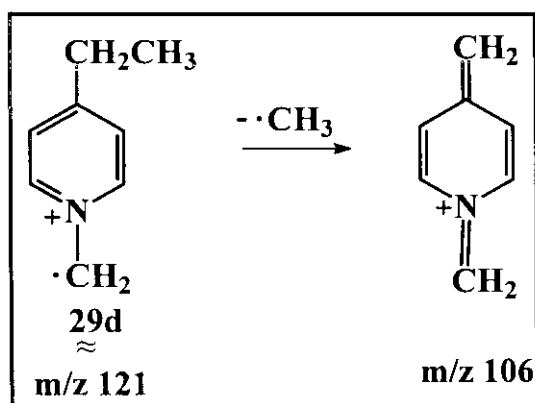
Figura 19: Espectros de produtos  $\text{MS}^2$  de reação do íon 28 com as três etil piridinas.

Uma característica marcante do espectro de  $\text{MS}^2$  da 2-etil piridina (Figura 19a) é a presença de um produto intenso de  $m/z$  120 correspondente à adição líquida de  $\text{CH}^+$ , ou seja, transferência de  $\text{CH}_2^{\cdot+}$  e posterior perda de um átomo de hidrogênio. Essa perda pode estar ocorrendo através de (a) um processo de ciclização via clivagem  $\delta$  ou (b) através de um rearranjo [1,5-H] seguido de uma clivagem  $\alpha$  (Esquema 8). A perda de um hidrogênio  $\alpha$  do grupo 2-etil que envolveria a deslocalização do sítio radicalar pelo anel (caminho c, Esquema 8) também constitui outro caminho alternativo. Este processo se apresenta como o menos provável se considerarmos que os espectros de  $\text{CID}^{[51]}$  de todas as três etil piridinas ionizadas mostram uma perda de hidrogênio bastante intensa, enquanto que no presente caso, isso ocorre quase que exclusivamente para o isômero *orto*. Além disso, os cálculos *ab initio* mostram que a densidade de spin está altamente localizada sobre o grupo metileno (0.90), o que não deve favorecer o caminho de dissociação c.



**Esquema 8:** Possíveis caminhos para a dissociação por perda de um átomo de hidrogênio do produto de adição de  $\text{CH}_2^{\cdot+}$  da 2-etil piridina (29b).

Uma dissociação bastante interessante também é observada para o isômero **29d**, o qual mostra um produto intenso de  $m/z$  106 (Figura 19c). Tal produto deve se formar por perda de um radical metila favorecida pela posição relativa dos grupos etil e metileno (Esquema 9), em um efeito classificado como “efeito *para*”. O fato do isômero *orto* **29b** não apresentar perda de um radical metila, sugere que esse processo deve ser mais energético que a perda de um átomo de hidrogênio. Essa perda não é possível para **29d** pelos caminhos (a) ou (b) e, assim como para **29b**, a alta localização do spin no grupo metileno dificulta a dissociação pelo caminho c, fazendo com que a perda de metila ocorra extensivamente. Tanto o efeito *para* como o *orto* não podem influenciar na dissociação no isômero meta **29c** e, portanto, não se deve esperar que essas perdas ocorram extensivamente. Em concordância com esta argumentação, o íon **29c** mostra uma estabilidade bem maior frente à dissociação (Figura 19b).



**Esquema 9:** Dissociação por perda de metila do íon **29d** através do efeito *para*.

Os espectros  $\text{MS}^3$  dos íons isoméricos **29b-d** ( $m/z$  121) são, também, bastante elucidativos quanto as suas estruturas, notando-se, com mais clareza

ainda, os fragmentos característicos de **29b** e **29d**, favorecidos pela ação dos efeitos *orto* e *para* já discutidos (Figura 20 e Tabela 10).

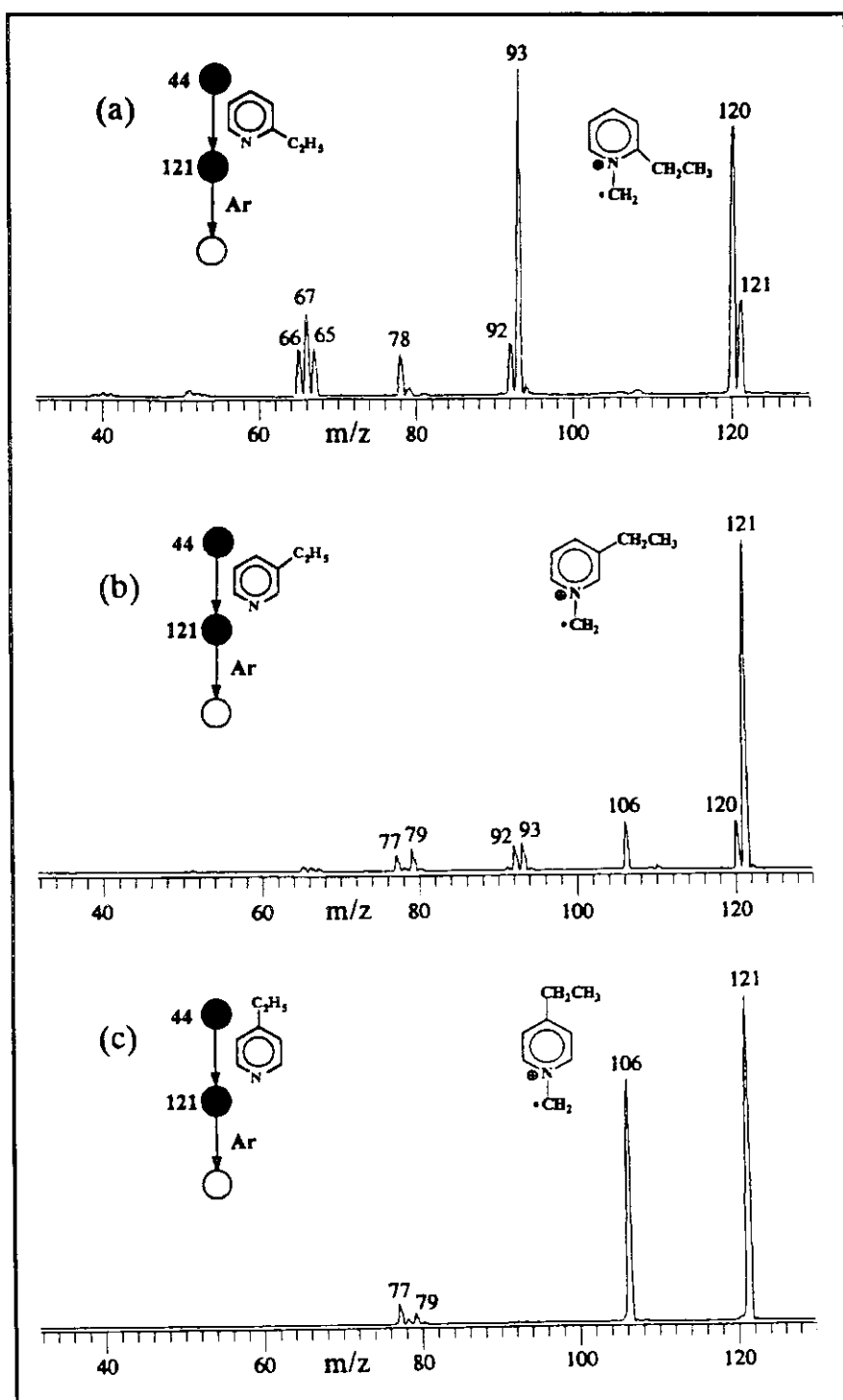


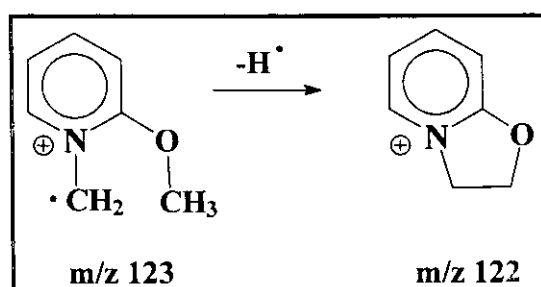
Figura 20: Espectros de CID MS<sup>3</sup> dos produtos de adição de  $\text{CH}_2^+\cdot$  das três etil piridinas.

**Tabela 10:** Espectros de CID MS<sup>3</sup> dos produtos de reações íon/molécula entre o íon **28** e vários reagentes neutros

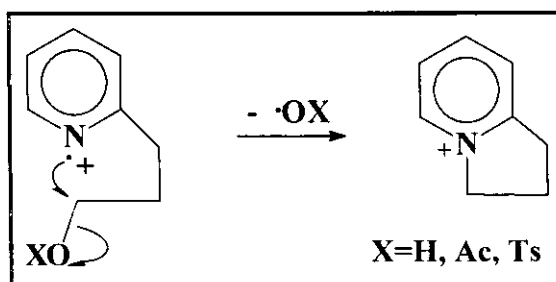
| Reagente Neutro     | Íon Seleccionado em Q3 (m/z) | Produtos de CID m/z (Intensidade relativa) <sup>b</sup>                             |
|---------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 2-Etil piridina     | 120                          | 120(100),93(9),92(85),80(3),79(6),78(57),77(10),65(43)                              |
| 2-Metóxi piridina   | 123                          | 123(92),122(11),108(100),106(4),95(3),94(15),93(13), 80(15), 78(19)                 |
|                     | 122                          | 122(100),94(23),93(12),92(8),78(7),67(3),65(2), 53(4)                               |
| 2-n-propil piridina | 120                          | 120(100),93(8),92(79),80(3),79(6),78(61),77(11),65(40)                              |
| Furano              | 81                           | 81(100), 53(41), 51(2), 29(1), 27(12)                                               |
| Tiofeno             | 97                           | 97(100),71(1),69(3),53(48),45(26)                                                   |
| N-Metil pirrol      | 94                           | 94(100),80(1),79(7),78(9),67(6),65(3),53(6),52(3),51(2), 50(1), 42(1), 41(1), 39(1) |
| Pirrolidina         | 84                           | 84(100),56(30),55(13),42(23),30(5),29(2),28(3)                                      |
| Piperidina          | 98                           | 98(100),70(3),69(2),55(14),44(2),42(12),41(13)                                      |

**2-Metóxi e 2-*n*-propil piridina.** Com o objetivo de se investigar o mecanismo (a, b ou c, Esquema 8) pelo qual se procede a perda de hidrogênio radicalar de **29b**, foram realizadas as reações do íon **28** com 2-metóxi e 2-*n*-propil piridina. Como se observa na Tabela 7, o íon **28** reage extensivamente com 2-metóxi piridina por transferência de  $\text{CH}_2^+$  formando o produto correspondente (**29e**), que é observado como um pico intenso de *m/z* 123. Uma parcela significativa destes íons, assim como observado para **29b** na Figura 18a, perde hidrogênio radicalar nas condições de reações íon/molécula para formar o produto iônico de *m/z* 122. Também são observados como produtos majoritários nesta reação os íons de *m/z* 108, 94 e 93 (Tabela 7). Esses mesmos fragmentos são observados no espectro de MS<sup>3</sup> de **29e** (Tabela 10), mostrando assim que esses íons são formados pela dissociação dos íons produto **29e** instáveis (formados com excesso de energia interna). A perda de hidrogênio de **29e** (*m/z* 122), que também é

favorecida por um efeito *orto*, envolve necessariamente seu  $\text{C}\beta\text{-H}$  (o substituinte 2-metóxi não possui  $\text{C}\alpha\text{-H}$ ) em um processo de ciclização intramolecular (Esquema 10) similar àquele proposto no caminho (a) do Esquema 8. Desta forma, através de um mecanismo de clivagem  $\delta$ , o cátion piridínio bicíclico **33b** deve ser formado. É interessante notar que a clivagem  $\delta$  proposta para **29b** e **29e** são análogas às clivagens que têm sido propostas para 3-(2-piridil)-propanol, -propil acetato, -propil tosilatos, 2-n-butil piridina N-óxido ionizada e piridinas 2- substituídas ionizadas<sup>[52]</sup> (Esquema 11). Nesses casos, as clivagens  $\delta$  seriam induzidas pelo sítio radicalar do nitrogênio do anel das piridinas orto-substituídas ionizadas e pelo sítio radicalar do oxigênio no N-óxido-piridina ionizada, e cátions piridínio bicíclicos análogos são formados.

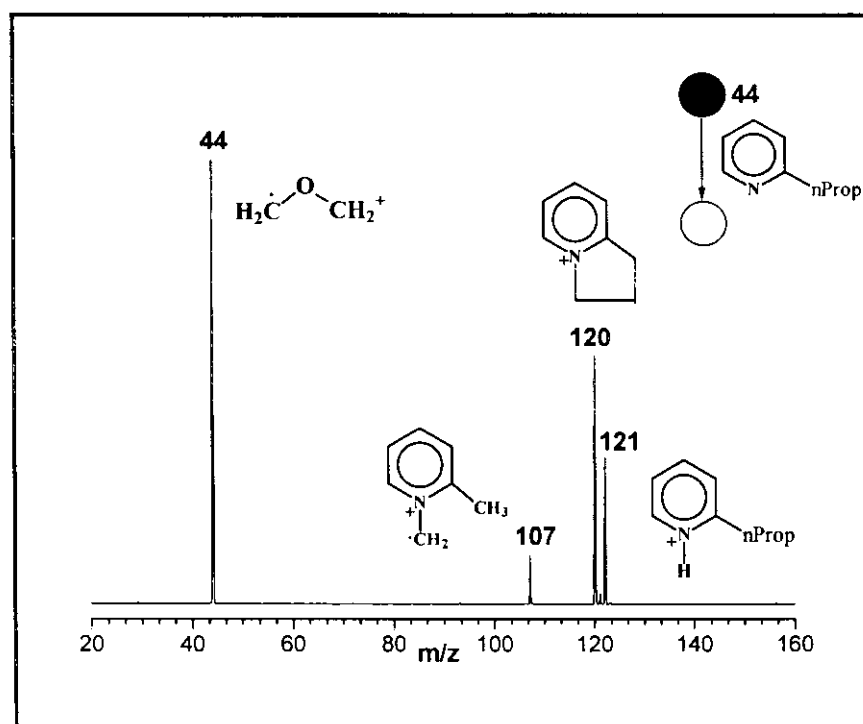


**Esquema 10:** Mecanismo de dissociação proposto para o produto de adição de  $\text{CH}_2^{+\cdot}$  da 2-metóxi piridina.

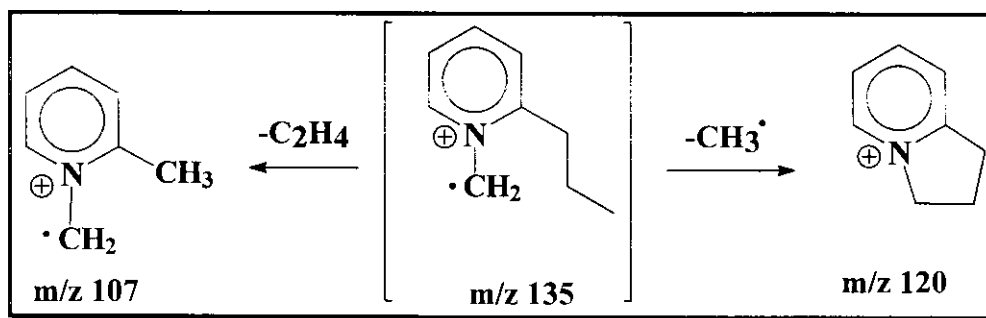


**Esquema 11:** Mecanismo de dissociação  $\delta$  proposta para piridinas 2- substituídas ionizadas.

O efeito *orto* também desempenha um papel importante na natureza dos produtos de reação entre o íon **28** e a 2-*n*-propil piridina (Figura 21). O produto mais abundante ( $m/z$  120) é provavelmente o fragmento produzido pela perda de um radical metila da cadeia lateral *n*-propil do produto de transferência de  $\text{CH}_2^+$  **29f** (Esquema 12). A cadeia *n*-propil de **29f** também dirige a dissociação por perda de  $\text{C}_2\text{H}_4$  produzindo o fragmento de  $m/z$  107. Note que a dissociação de **29a** por perda de radical metila pode ser explicada através da clivagem  $\delta$  mostrada no Esquema 12, a qual também é semelhante àquela proposta para **29b** [caminho (a) do Esquema 8]. Note que os dois processos devem gerar o mesmo íon piridínio bicíclico **33a**. Por outro lado, caminhos semelhantes à (b) ou (c) levariam à perda de um átomo de hidrogênio ou um radical etil, mas não à perda observada de um radical metila.



**Figura 21:** Espectro  $\text{MS}^2$  de reação íon/molécula entre o íon **28** e a 2-*n*-propil piridina



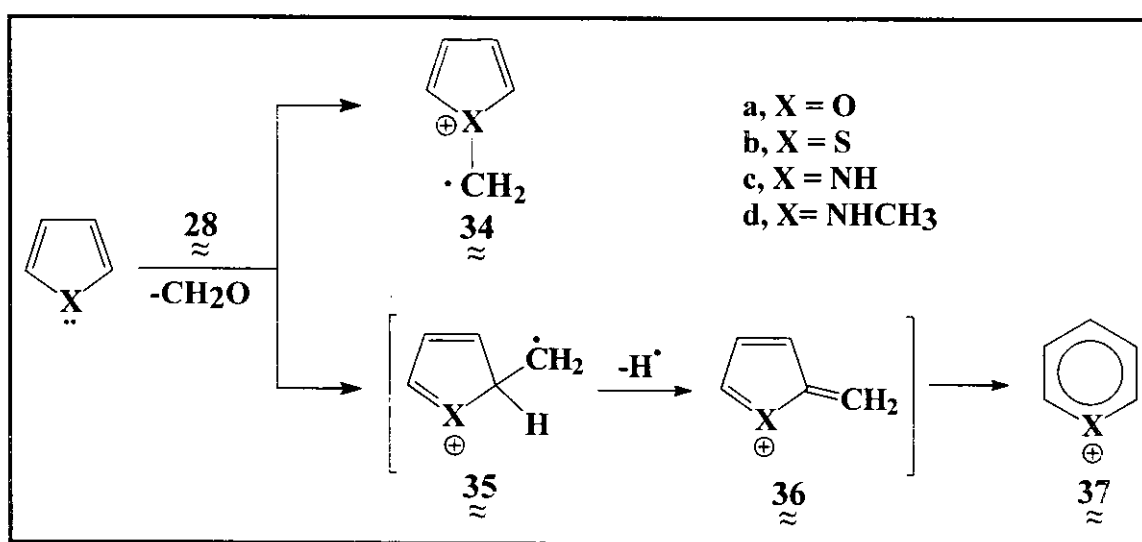
**Esquema 12:** Dissociações do produto de adição de  $\text{CH}_2^+$  da 2-etil piridina

Outra forte indicação para a ocorrência de uma clivagem  $\delta$  é fornecida pelos espectros de  $\text{MS}^3$  dos íons de  $m/z$  120 formados nas reações com 2-etil piridina e 2-n-propil piridina (Tabela 10). A grande similaridade desses dois espectros indica a formação do mesmo íon piridínio bicíclico **33a**, e, portanto, fortalece o processo de clivagem  $\delta$  proposto nos dois casos. Note também a dissociação característica por perda de  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $m/z$  92) e  $\text{C}_3\text{H}_6$  ( $m/z$  78) observado para **33a** (Tabela 10), a qual deve envolver o anel saturado. Dissociações similares ocorrendo por perda de  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $m/z$  94) e  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ( $m/z$  78) também são observadas para **6b**, o produto de  $m/z$  122 observado nas reações com 2-metóxi piridina.

## II.2.2 - Reações com Compostos Heterocíclicos Aromáticos de Cinco Membros

Considerando-se os resultados obtidos para as piridinas, a transferência de  $\text{CH}_2^+$  de **28** para furano, tiofeno, pirrol e N-metil pirrol

poderia levar à formação de uma série interessante de íons distônicos **34** (Esquema 13) caso a adição ocorresse no heteroátomo. Furano e tiofeno possuem, localizados em seus respectivos heteroátomos, um par de elétrons não compartilhados além daquele utilizado na formação do sexteto aromático, e seriam, a princípio, capazes de formar derivados O- e S-metileno. A formação do íon **34b** (a forma ionizada do ilídeo mais simples de tiofeno) deveria ser esperada também por analogia com a química de fase condensada, na qual tem sido observada a formação de ilídeos de enxofre estáveis e de cátions S-metil tiofênio.<sup>[53]</sup>



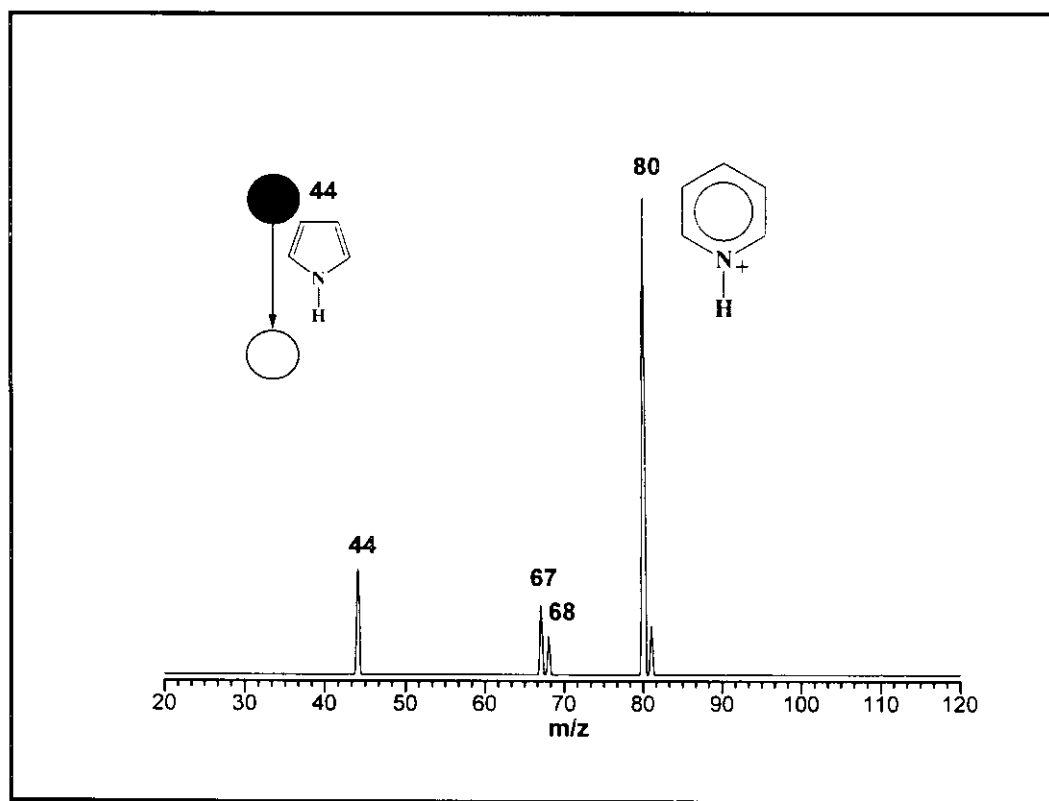
**Esquema 13:** Possíveis produtos de reação entre o íon **28** e compostos heterocíclicos aromáticos de cinco membros.

Os cálculos ab initio (Tabela 9) mostram no entanto que, ao contrário do caso das piridinas (para o qual a formação do cátion radicalar distônico **29a** mostrou ser altamente favorecido), o processo mais favorecido termodinamicamente para os compostos heterocíclicos de cinco membros é a transferência de  $\text{CH}_2^+$  para a posição 2 do anel aromático e não para o

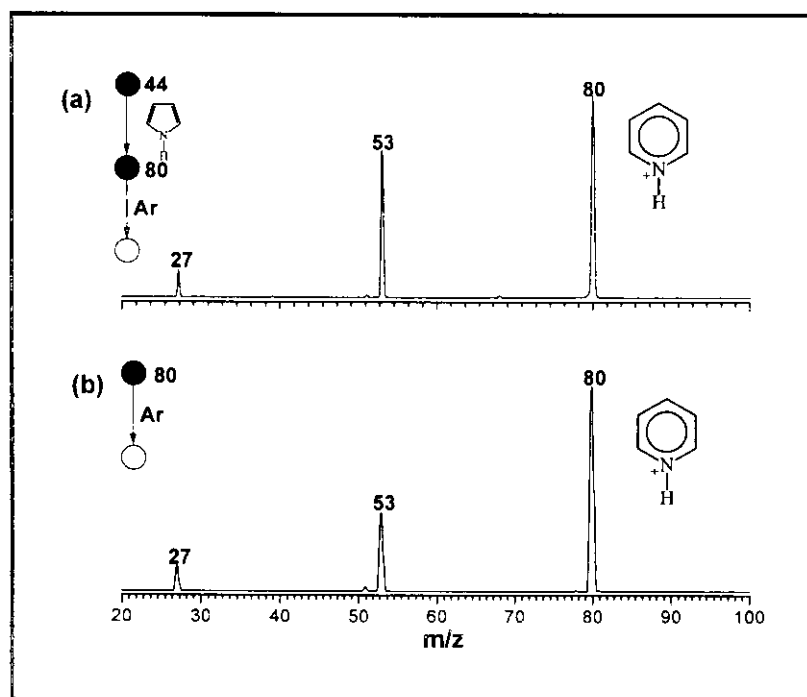
heteroátomo. Desta forma, os íons distônicos **34a,d** se mostraram muito menos estáveis que os correspondentes produtos de adição de  $\text{CH}_2^+$  no anel (**35a,d**), os quais devem, portanto, ser os produtos predominantes nas respectivas reações íon/molécula.

As reações do íon **28** com os compostos heteroaromáticos de cinco membros produziram principalmente produtos de transferência de  $\text{CH}^+$ , ao invés de  $\text{CH}_2^+$  (Tabela 7) como exemplifica o espectro de reação com o pirrol apresentado na Figura 22. A transferência de  $\text{CH}^+$  ( $m/z$  80 na Figura 22) se constitui em uma forte evidência para a reação no anel (Esquema 13), pois os íons isômeros **34** não deveriam, por analogia com o íon **29a** (Tabela 8), se dissociar extensivamente por perda de um átomo de hidrogênio. Por outro lado, tal dissociação se mostra bastante plausível para os íons **35**, levando à formação dos íons produtos **36** (Esquema 13). É amplamente conhecido que os íons **36** são instáveis,<sup>[54]</sup> sofrendo isomerização rápida através de um processo de expansão de anel que leva à formação dos cátions heterocíclicos aromáticos de seis membros **37** (Esquema 13), ou mais especificamente, o íon pirílio (**37a**), o íon tiopirílio (**37b**), piridina protonada (**37c**) e o íon N-metil piridínio (**37d**). Uma forte evidência para a formação dos íons **37** se obtém quando os espectros de  $\text{MS}^3$  destes íons (Tabela 10) são comparados com os espectros de  $\text{CID MS}^2$  dos respectivos íons autênticos, como exemplificado para a piridina protonada (**37c**) nas Figura 23a e 23b. Esses íons autênticos foram obtidos como se segue: os íons pirílios e tiopirílios foram formados por EI a 70 eV de 2-metil furano e 2-metil tiofeno, respectivamente, enquanto que a piridina protonada e o cátion

N-metil piridínio foram formados por ionização química com metano e  $\text{CH}_3\text{I}$ , respectivamente.



**Figura 22:** Espectro de produtos  $\text{MS}^2$  do íon 28 com pirrol.



**Figura 23:** Espectros de CID (a) do produto de reação íon/molécula entre o íon **28** e pirrol e (b) da piridina protonada

### II.2.3 - Reações com Compostos Heterocíclicos Saturados

O íon **28** não transfere  $CH_2^+$  para o tetrahydrofurano (Tabela 7), ao contrário do que se esperava, e o correspondente espectro de produto  $MS^2$  mostra principalmente tetrahydrofurano protonado ( $m/z$  73) e um fragmento de  $m/z$  71 correspondente à perda de um átomo de hidrogênio do tetrahydrofurano ionizado ( $m/z$  71). Por outro lado, observa-se para o tetrahydrotiofeno um produto de intensidade moderada de  $m/z$  102 correspondente ao produto de transferência de  $CH_2^+$  (Figura 24). Essa adição deve ocorrer no átomo de enxofre formando o íon distônico sulfônio S-metileno **38** (Esquema 14). Esta reatividade pode ser facilmente entendida se levarmos em consideração que o átomo de enxofre consegue acomodar melhor a carga positiva existente no íon produto, fazendo com que este seja

relativamente mais estável que o respectivo produto de adição de  $\text{CH}_2^{+\cdot}$  do furano.

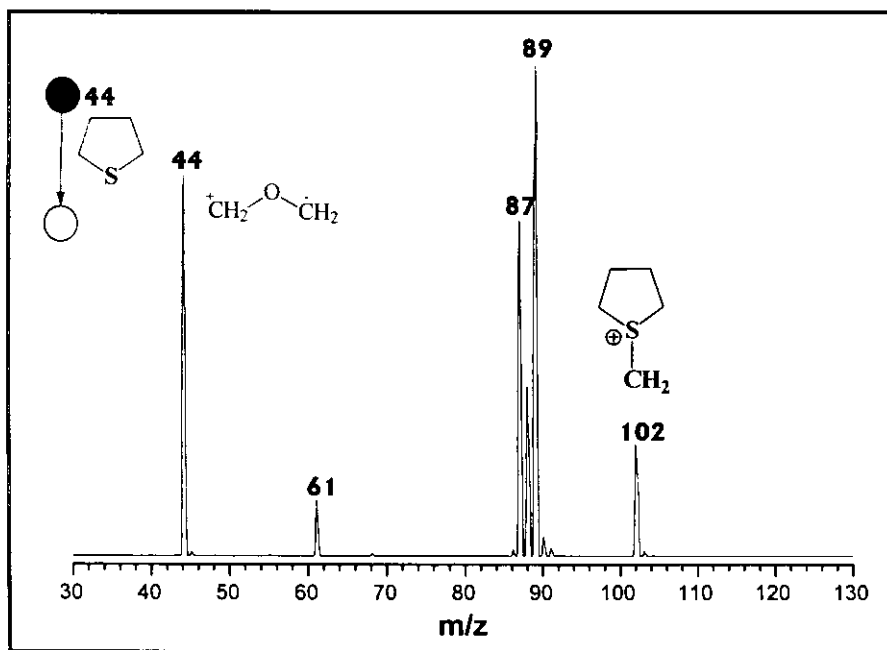
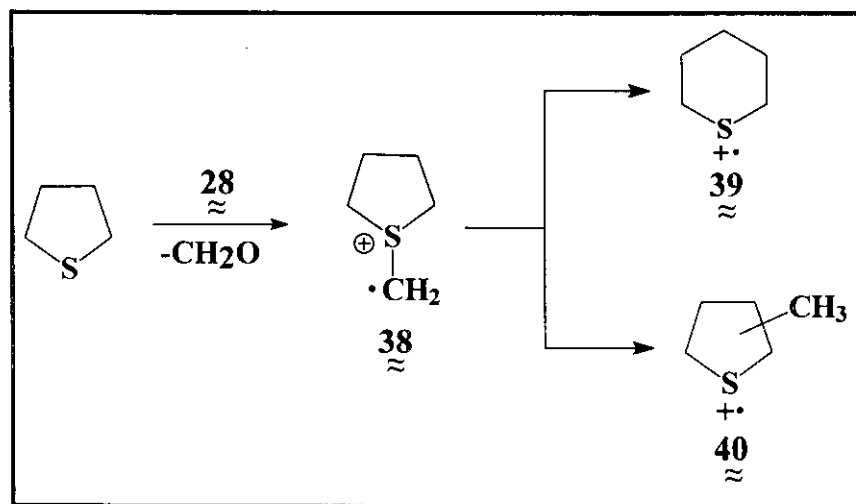


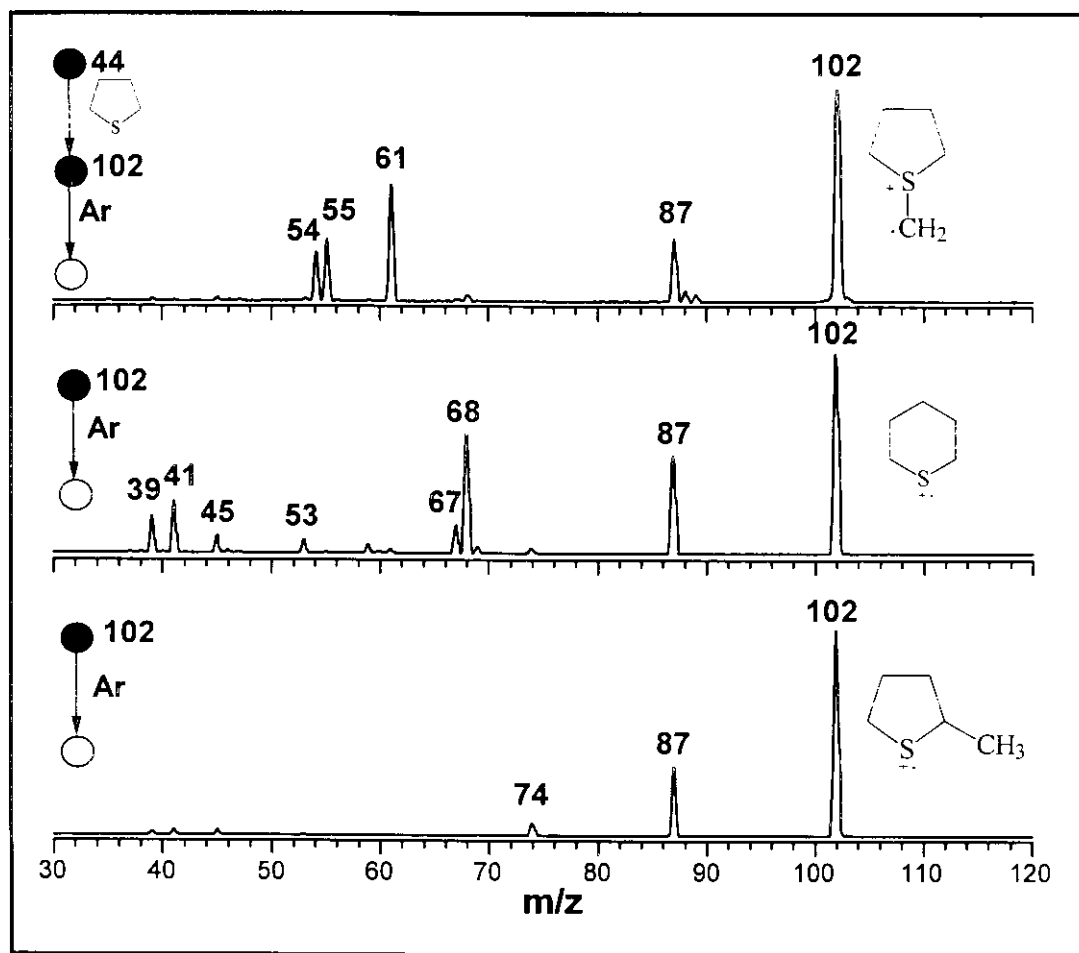
Figura 24: Espectro de produto  $\text{MS}^2$  da reação do íon **28** com tetrahidrotiofeno.



Esquema 14: - Possíveis produtos de adição de  $\text{CH}_2^{+\cdot}$  ao tetrahidrotiofeno

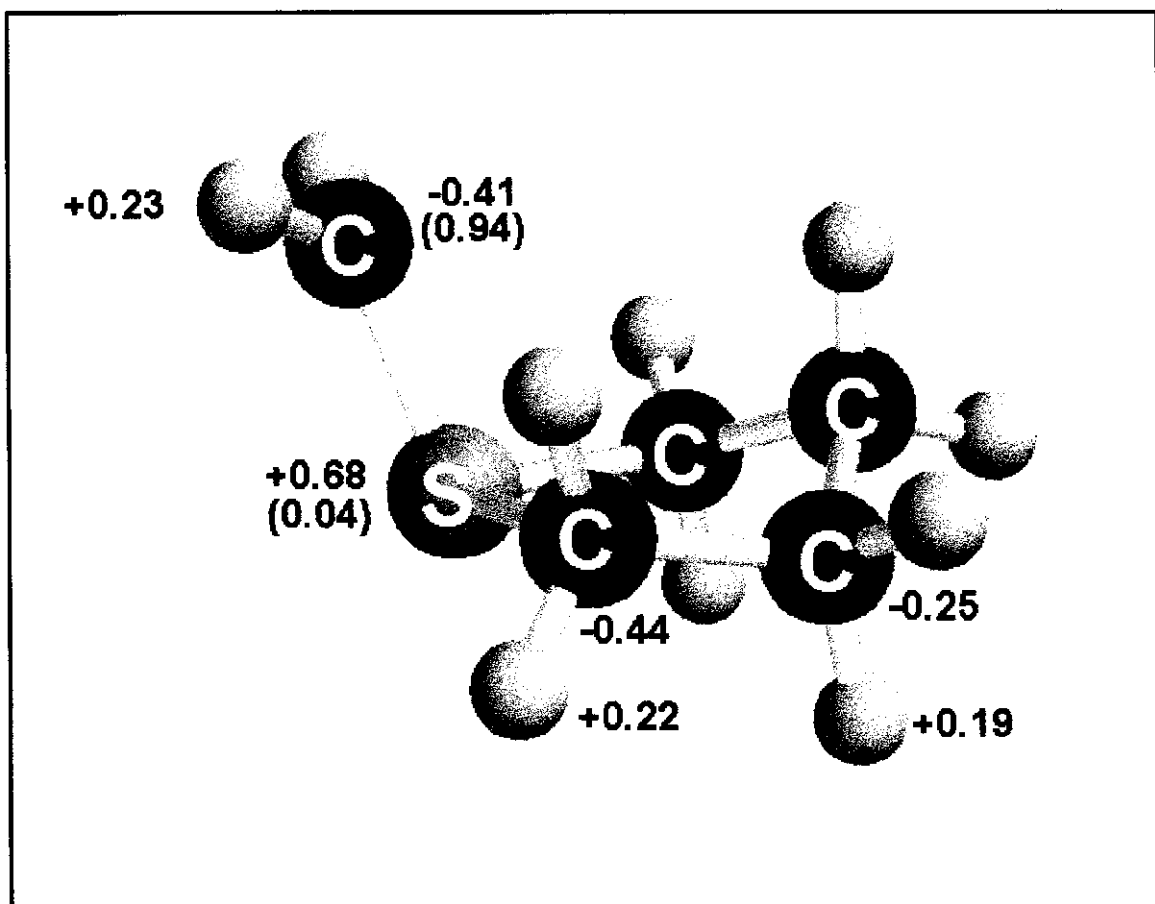
Uma possibilidade importante que deve ser levado em consideração neste caso é a isomerização posterior do produto de adição de  $\text{CH}_2^{+\cdot}$  (**38**)

tanto para o sulfeto de pentametileno ionizado (**39**) como para o metil tetrahidrotiofeno ionizado (**40**) (Esquema 14). Estes processos poderiam, a princípio, ocorrer uma vez que os cálculos *ab initio* mostram que os íons **39** e **40** são mais estáveis que o íon distônico **38** (Tabela 9). Os espectros de CID  $\text{MS}^3$  do produto de  $m/z$  102 (Figura 25a) é muito diferente dos espectros de CID dos íons autênticos **39** (Figura 25b) e **40** (Figura 25c), o que descarta a possibilidade de ocorrência de isomerização, constituindo uma forte evidência para a formação do íon distônico **38**. Uma comparação desses três espectros mostra claramente que praticamente nenhuma isomerização do íon **38** ocorreu, uma vez que se observa fragmentos característicos presentes somente nos respectivos espectros. O fato de que íons  $\alpha$ -distônicos de enxofre do tipo  $\text{RRS}^+\text{-CH}_2^-$  são termodinamicamente menos estáveis que seus isômeros convencionais, mas suficientemente estáveis cineticamente frente a isomerização na fase gasosa, parece ser então uma tendência geral. Kenttämäa e colaboradores<sup>[55]</sup> também mostraram por cálculos *ab initio* que o íon distônico de enxofre  $\text{CH}_3\text{-S}^+(\text{CH}_2^-)\text{CH}_3$  é menos estável que seu isômero de estrutura convencional  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3^+$ , sendo porém, suficientemente estável na fase gasosa de modo a possibilitar seu isolamento e identificação.



**Figura 25:** Espectros de CID (a) do íon 38 e dos íons autênticos (b) 39 e (c) 40

A estrutura otimizada com as densidades parciais de carga e spin do novo cátion radicalar distônico de enxofre 38 são apresentadas na Figura 26. Perceba sua estrutura distônica característica, com a alta densidade de spin no carbono do grupo metileno (0,94) e a alta densidade de carga positiva no átomo de enxofre. Outra característica marcante diz respeito à geometria tetraédrica do átomo de enxofre, decorrente das suas três ligações e seu par de elétrons não compartilhado.



**Figura 26:** Estrutura otimizada do íon 38 e suas densidades de carga e spin (entre parênteses)

Os espectros de produto para as reações do íon 28 com as aminas cíclicas piperidina e pirrolidina mostram a formação de produtos de adição líquida de  $\text{CH}^+$  (Tabela 7), como exemplificado para a pirrolidina na Figura 27a. Esta reação provavelmente ocorre através de uma transferência inicial de  $\text{CH}_2^+$  para o átomo de nitrogênio com a consequente formação dos íons distônicos 41, que por serem provavelmente formados com excesso de energia interna, se dissociam facilmente por perda de um átomo de hidrogênio  $\alpha\text{-NH}$ , formando, assim, os íons imônios de camada fechada 42 (Esquema 15). Os espectros de CID  $\text{MS}^3$  desses íons imônios são mostrados na Tabela 10 e na Figura 27b para a pirrolidina.

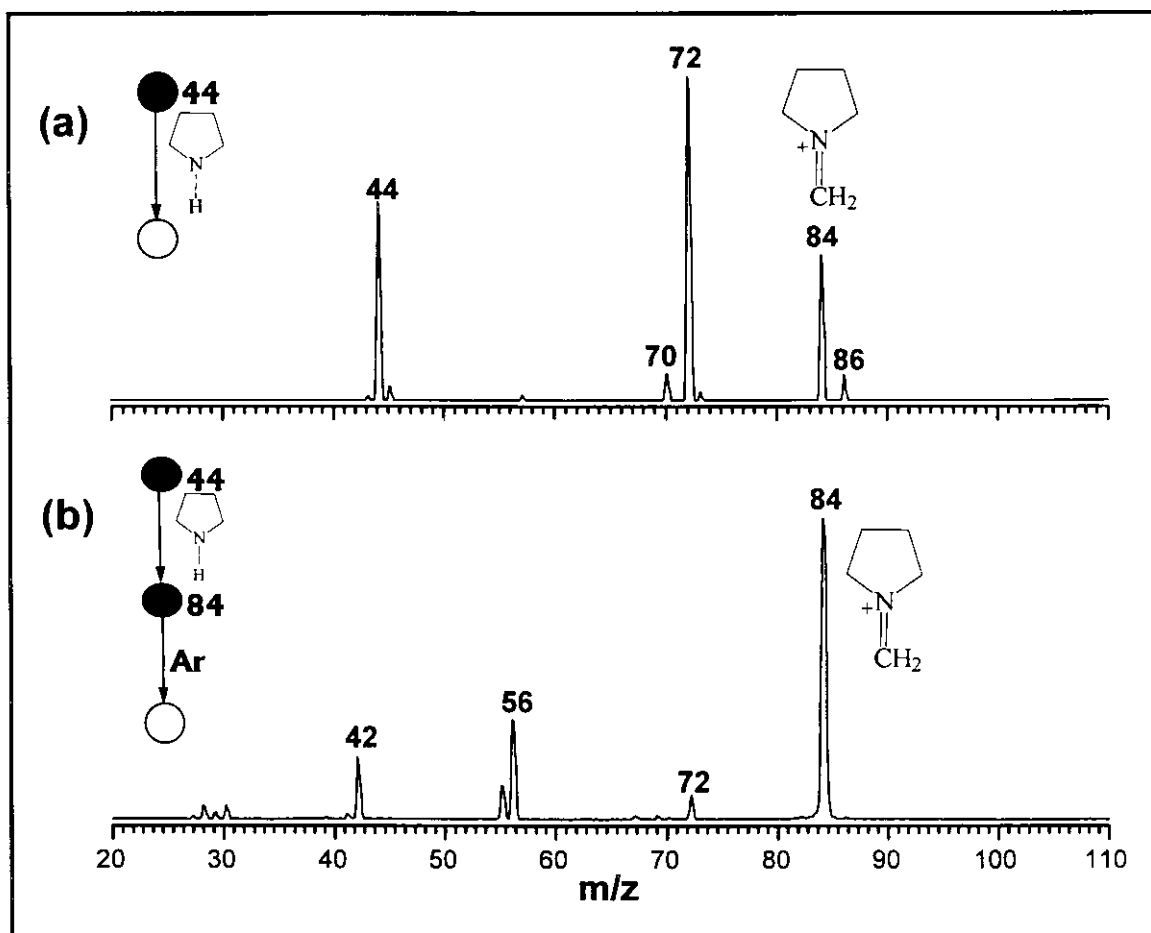
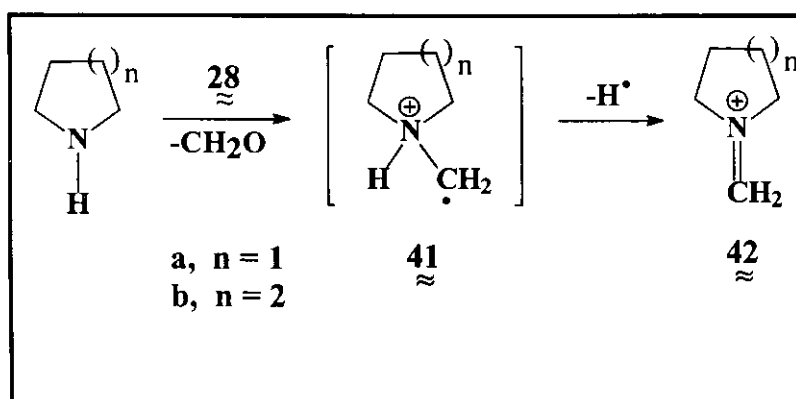


Figura 27: Espectros de produto MS<sup>2</sup> (a) e CID (b) para a reação do íon 28 com pirrolidina.



Esquema 15: Mecanismo de reação proposto para a transferência de  $\text{CH}^+$  de 28 para pirrolidina e piperidina.

## II.3 - CONCLUSÃO

Através da aplicação de experimentos de espectrometria de massas de estágios múltiplos realizados em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar, as reações íon/molécula entre o íon “puro” **28** e vários compostos heterocíclicos puderam ser investigados detalhadamente. O estudo envolveu uma série ampla de compostos com características estruturais distintas, enquanto que os produtos de reação foram caracterizados na maioria dos casos. Os resultados ilustram algumas aplicações dessas reações na síntese na fase gasosa de compostos iônicos e na distinção isomérica de reagentes neutros. O íon **28** reage com piridinas principalmente por transferência de metileno ionizado, e os cátions radicalares distônicos N-metileno piridínios (**29a-f**) são formados como produtos majoritários. Seu sítio radicalar N-metileno induz efeitos *orto* e *para* interessantes, os quais diversificam grandemente os padrões de dissociação de forma a permitir uma diferenciação nítida entre eles. Esta reação íon/molécula pode ser visualizada como uma ferramenta útil na distinção de séries isoméricas de piridinas substituídas e seus derivados, enquanto que o efeito *orto* operante no processo de perda de um átomo de hidrogênio permite a síntese de cátions piridínio bicíclicos (**33**) através da reação de piridinas 2-substituídas apropriadas com o íon distônico **28**. Um método novo de expansão de anel na fase gasosa para compostos heteroaromáticos de cinco membros se torna possível através da transferência líquida de  $\text{CH}^+$  a partir de **28**. A aplicação deste último método em nosso estudo, permitiu a formação dos cátions pirílio, tiopirílio, piridina

protonada e metilada (**37a-d**) a partir de furano, tiofeno, pirrol e N-metil pirrol, respectivamente. Resultados semelhantes são previstos para seus análogos e derivados.

Reações com tetrahidrotiofeno levaram à síntese de um novo íon distônico de enxofre, o íon S-metileno sulfônio **38**, o qual se constitui em um exemplo adicional de um íon distônico de enxofre que é termodinamicamente instável mas cineticamente estável frente aos processos de isomerização que levam à formação de isômeros mais estáveis de estrutura convencional. Os íons distônicos N-metileno formados pela transferência de  $\text{CH}_2^+$  para aminas cíclicas pirrolidina e piperidina se dissociam rapidamente, processo este que deve ser facilitado devido à presença de hidrogênios  $\alpha\text{-NH}$ . Sendo assim, cátions imônio cíclicos de camada fechada são observados como os produtos de reação.

## REFERÊNCIAS

- 1 - Carey, F.A.; Sundberg, R.J. *"Advanced Organic Chemistry"* Plenum Press, New York, **1983**.
- 2 - Howe, I.; Williams, D. H.; Bowen, R. D. *Mass Spectrometry, Principles and Applications*, Second Edition, New York, **1981**.
- 3 - Thomson, J. J. *"Rays of Positive Electricity and Their Applications to Chemical Analysis"*, Longman Greens and Co., New York, **1913**
- 4 - Dempster, A. J. *Phil. Mag.*, **1916**, 31, 438
- 5 - Eyring, H.; Hirschfelder, J. O.; Taylor, H. S. *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4, 479.
- 6 - (a) Eberlin, M.N.; Majumbar, T.K.; Cooks, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2884. (b) Eberlin, M.N.; Cooks, R.G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9226.
- 7 - Harrinson, A.G.; *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, **1983**.
- 8 - Bush, K. L.; Glish, G. L.; McLuckey, S. A. *Mass Spectrometry/Mass Pectrometry Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, Inc., New York, **1988**.
- 9 - (a) Schwartz, J. C; Wade, A. P.; Enke, C. G.; Cooks, R. G. *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 1809; (b) Juliano, F. J.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; Kascheres, C.; Lago, C. L. *Anal. Chem.* **1990**, 68, 1328.
- 10 - Shay, B. J.; Eberlin, M. N.; Cooks, R. G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1992**, 3, 518.
- 11 - Eberlin, M. N.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9226.
- 12 - Kotiaho, T.; Shay, B. J.; Cooks, R. G.; Eberlin, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1004.

- 13 - (a) Eberlin, M. N.; Kotiaho, T.; Shay, B. J.; Yang, S. S.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2457; (b) Yang, S. S.; Chen, G.; Ma, S.; Cooks, R. G.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N. *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 807; (c) Wong, P. S. H.; Ma, S.; Yang, S. S.; Cooks, R. G.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* no prelo.
- 14 - Moraes, L. A. B.; Pimpim, R. S.; Eberlin, M. N. *J. Org. Chem.* no prelo;
- 15 - Eberlin, M. N.; Cooks, R. G. *Org. Mass Spectrom.*, **1993**, *28*, 679.
- 16 - Eberlin, M. N.; Sorrilha, A. E. P.M; Gozzo, F. C.; Pimpim, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* Submetido para publicação
- 17 - Foresman, F.B.; Frish, Æ. *Exploring Chemistry with Eletronic Structure Methods*, Gaussian Inc. Pittsburgh, **1996**.
- 18 - Hehre, W. J.; Burke, L. D.; Shusterman, A. J.; Pietro, W. J. em "Experiments in Computational Organic Chemistry", Wavefunction Inc., **1993**.
- 19 - Dewar, M.J.S.; Zoesbisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- 20 - Stewart, J.J.P.; MOPAC: A General Molecular Orbital Package; Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE) 455, version 6.
- 21 - Wavefunction Inc., California.
- 22 - Gaussian92, revision C, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Head-Gordon, M.; Gill, P.M.W.; Wong, M.W.; Foresman, J.B.; Johnson, B.G.; Schlegel, H.B.; Robb, M.A.; Replogle, E.S.; Gomperts, R.; Andres, J.L.; Raghavachari, K.; Binkley, J.S.; Gonzales, C.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Defrees, D.J.; Baker, J.; Stewart, J.J.P.; Pople, J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1992**.
- 23 - Schmidt, M.W.; Baldridge, K.K.; Boatz, J.A.; Elbert, S.T.; Gordon, M.S.; Jensen, J.H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K.A., Su, S.J.;

- Windus, T.L.; Dupuis, M.; Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- 24 - (a) Roothan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69; (b) Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1959**, *22*, 571; (c) McWeeny, R.; Dierksen, G. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 4852.
- 25 - (a) Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257 (b) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chem. Acta* **1973**, *72*, 650 (c) Gordon, M.S. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163 (d) Frisch, M. J.; Pople, J.A.; Binkley, J.S.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- 26 - Møller, C.; Plesset, M.S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- 27 - Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; D. DeFrees, D.; Binkley, J. S.; Frish, M. J.; Whiteside, R. F.; Hout, R. F.; Hehre, W. J. *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, **1981**, *15*, 269.
- 28 - Curtiss, L.A.; Raghavachari, K.; Trucks G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 7221.
- 29 - Xmol, version 1.3.1, Minnessota Supercomputer Center, Inc.; Minneapolis, MN, **1993**.
- 30 - (a) Bowie, J.H.; Willians, D.H.; Lawesson, S.-O.; Madsen, J.Ø.; Nolde, C.; Schroll, G. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3515 (b) Budzikiewicz, H.; Djerassi, C.; Williams, D. H. *Mass Spectrometry of Organic Compounds* Holden-Day, San Francisco, 1967.
- 31 - Amos, D.; Gillis, R.G.; Occolowitz, J.L.; Pisani, J. F. *Org. Mass Spectrom.* **1969**, *2*, 209.
- 32 - (a) McGibbon, G.A.; Burgers, P.C.; Terlouw, J.K. *Chem. Phys. Let.* **1994**, *218*, 499. (b) Ruttink, P. J. A.; Burgers, P.C.; Terlouw, J.K. *Chem. Phys. Let.* **1994**, *229*, 495.
- 33 - Carlsen L.; Egsgaard, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6701.

- 34 - Turecek, F.; Drinkwater, D. E.; McLafferty, F. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7696.
- 35 - Turecek, F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3701
- 36 - Smakman, R.; De Boer, Th. J. *Org. Mass Spectrom.* **1970**, *3*, 1561.
- 37 - McLuckey, S. A.; Sallans, L.; Cody, R. B.; Burnier, R. C.; Verma, S.; Freiser, B. S.; Cooks, R. G. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1982**, *44*, 215.
- 38 - Downard, K. M.; Bowie, J. H.; O'Hair, R. A. J.; Krempp, M.; Depuy, C. H. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **1992**, *120*, 217.
- 39 - McLafferty, F. W.; Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*, HD Science, New York, **1993**.
- 40 - Khmel'nitskii, R.A.; Efremov, Yu. A. *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *46*, 46.
- 41 - Sablier, M.; Capron, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2457.
- 42 - Bowie, J.H.; Willians, D.H.; Lawesson, S.-O.; Madsen, J.Ø.; Nolde, C.; Schroll, G. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3515.
- 43 - (a)Eberlin, M. N.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2884 (b) Eberlin, M. N.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9226.
- 44 - Eberlin, M.N.; Morgon, N.H.; Yang, S.S.; Shay, B.J.; Cooks, R.G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, *6*, 1.
- 45 - Basher, M.M.; Almeida, A.J.; Pimpim, R.S.; Eberlin, M.N. submetido para publicação.
- 46 - Turecek, F.; Hanus, V. *Mass Spectrom. Rev.* **1984**, *3*, 85.

- 47 - (a) Yates, B.F.; Bouma, W.J.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5805. (b) Yates, B.F.; Bouma, W.J.; Radom, L. *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 6225.
- 48 - (a) Hammerum, S.; *Mass Spectrom. Rev.*, **1988**, *7*, 123 (b) Bouchoux, G. *Mass Spectrom. Rev.*, **1988**, *7*, 203 (c) Stirk, K.M.; Kiminkinen, M.; Kenttämää, H. I. *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1649; (d) Kenttämää, H. I., *Org. Mass Spectrom.*, in press;
- 49 - (a) Staley, R.H.; Cordeman, R.R.; Foster, M.S.; Beauchamp, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1260 (b) Cordeman, R.R.; Lebreton, P.R.; Buttrill, S.E.; Williamson, A.D.; Beauchamp, J.L. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 4929 (c) Bouma, W.J.; MacLeod, J.K.; Radom, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 724 (d) Bouma, W.J.; MacLeod, J.K.; Radom, L. *Adv. Mass. Spectrom.* **1979**, *8A*, 178 (e) de Koster, C.G.; van Houte, J.J.; Shadid, J.B.; van Thuijl, J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 97; (f) de Koster, C.G.; van Houte, J.J.; van Thuijl, J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1990**, *98*, 235 (g) Rusli, R.D.; Schwarz, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 535 (h) Stirk, K.M.; Orlowski, J.C.; Leeck, D.T.; Kenttämää, H.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8604 (i) Smith, R.L.; Franklin, R.L.; Stirk, K.M.; Kenttämää, H.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10348. (j) Yu, S.J.; Gross, M.L.; Fountain, K.R. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 117.
- 50 - (a) Baumann, B.C.; MacLeod, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6223 (b) Van Velzen, P.N.T.; Van der Hart, W. *J. Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 56 (c) Bally, T.; Nitsche, S.; Haselbach, E. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 86 (d) Qin, X.Z.; Snow, L.D.; Williams, F.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3366 (e) Bouma, W.J.; Poppinger, D.; Saebo, S.; MacLeod, J.K.; Radom, L. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 198 (f) Mabud, Md.A.; Ast.T.; Verma, S.; Jiang, Y.-X.; Cooks, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7597 (g) Wesdemiotis, C.; Leyh, B.; Fura, A.; McLafferty, F.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8655.
- 51 - Yu, S. J.; Holliman, C.L.; Rempel, D.L.; Gross, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9676.
- 52 - Cooks, R.G.; McDonald, R.N.; Cranor, P.T.; Petty, H.E.; Wolfe, N.L. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1114.

- 53 - (a) Porter, A.E. *Adv. Heteroc. Chem.* **1989**, 45, 151; (b) Brumlik, G.C.; Kosak, A.L.; Pitcher, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5360.
- 54 - Health, T.G.; Allison, J.; Watson, J.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 2, 270.
- 55 - Smith, R.L.; Chyall, L.J.; Stirk, K.M.; Kenttämää, H.I. *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 1623.