

22. 7. 1985

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida por a
Mércia Délia Atala e aprovada pela
comissão julgadora*

25/07/85

Concetta Kascheres

"Espectrometria de Massa e MIKES de
Fosforotionatos e Fosforotiolatos
Relacionados à Paration"

Tese de Mestrado

Mércia Délia Atala

*nt base
nta*

Orientadora: Profa.Dra. Concetta Kascheres

12/11

Julho

1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"Hã no céu e na terra bem
mais coisas do que sonhou
jamais nossa filosofia..."

Hamlet, Shakespeare

A meus pais, Arturo e Dêlia

Aos meus irmãos, Leila, Elaine

Arturo, Josué e Vanda.

AGRADECIMENTOS

A Autora deseja expressar seu reconhecimento:

A Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos no ano de 1982;

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelos auxílios concedidos;

A todos os funcionários do Instituto de Química que de uma forma ou de outra auxiliaram no desenrolar deste trabalho;

Ao pessoal do bloco pelo convívio agradável e apoio nos momentos certos;

A Profa. Anita, Prof. Fred e Carlos pelos espectros de RMN ^1H e ^{31}P no XL-100;

A Denise, Mirtes, Marcos e Cidão pela amizade e alegria;

A Ana Lúcia pela paciência na datilografia;

A Eliane pela paciência nos desenhos dos esquemas de fragmentação;

A Adriana, Beth, Eliane e Susi pelo incentivo e apoio nos bons e maus momentos;

A Rachel pelo estímulo e amizade sempre constantes ao longo destes anos;

" Em especial, à Connie, pela compreensão e força nos momentos de depressão e pela confiança e amizade com as quais fui agraciada ... "

ÍNDICE

Página

Capítulo 1

Introdução

1.1. Princípios de Espectrometria de Massa	01
1.2. Aplicações de MIKES a Química Orgânica	06

Capítulo 2

Compostos Organofosforados

2.1. Atividade Inseticida	11
2.2. Espectrometria de Massa	12
2.3. Objetivos	14

Capítulo 3

Sínteses Efetuadas	16
--------------------------	----

Capítulo 4

Estudo Comparativo dos Espectros de Massa dos Fosforotianatos de 0,0-dietil-0, fenila, fosforotiolatos de 0,0-dietil-S, fenila e fosforotiolatos de 0,S-dietil-0, fenila substituídos

22

4.1. Isômeros sem substituinte	22
4.2. Isômeros p-NO ₂	40
4.3. Isômeros p-Cl	55
4.4. Isômeros p-CH ₃	69
4.5. Isômeros p-OCH ₃	79
4.6. Isômero m-OCH ₃	88
4.7. Conclusão	91

Capítulo 5

Parte Experimental

5.1. Material e Métodos	101
A) Geral	101
B) Aparelhos Utilizados	102
C) Preparações	103
Resumo	122
Abstract	123
Bibliografia	124

ÍNDICE DAS FIGURAS

	Página
Fig. 1 - Esquema de um Espectrometro de Massa	01
Fig. 2 - Espectros dos Dietil Esters	13
Fig. 3 - Espectro de Massa do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, fenila (25)	22
Fig. 4 - Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, fenila (26)	23
Fig. 5 - Espectros de MIKE dos Íons Moleculares dos Isômeros (a) Tionato (25) e (b) Tio lato (26)	24
Fig. 6 - Espectros de MIKE dos Íons $ M-C_2H_4 ^+$, m/z 218 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tio lato	29
Fig. 7 - Espectros de MIKE dos Íons $ M-2C_2H_4 ^+$, m/z 190 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato	30
Fig. 8 - Espectros de MIKE dos Íons de m/z 173 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato	32
Fig. 9 - Espectros de MIKE dos Íons de m/z 137 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato	33
Fig. 10 - Espectro de MIKE do Íon de m/z 109 do Isômero Tiolato (26)	35
Fig. 11 - Espectro de MIKE do Íon de m/z 125 do Isômero Tionato (25)	37

Fig. 12	-	Espectro de Massa do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>p</u> -nitrofenila (<u>27</u>)	41
Fig. 13	-	Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, <u>p</u> -nitrofenila (<u>28</u>)	41
Fig. 14	-	Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,S-dietil-0, <u>p</u> -nitrofenila (<u>29</u>)	41
Fig. 15	-	Espectros de MIKE dos Íons Moleculares dos Isômeros (a) Tionato (<u>27</u>); (b) Tio lato S-fenil(<u>28</u>) e (c) Tiolato S-etil (<u>29</u>)	42
Fig. 16	-	Espectro de MIKE do íon $ M-H_2O ^+$, <u>m/z</u> 273, do Isômero Tiolato S-etil (<u>29</u>)	46
Fig. 17	-	Espectros de MIKE dos íons $ M-C_2H_4 ^+$, <u>m/z</u> 263, dos Isômeros (a) Tionato, (b) Tiolato S-fenil e (c) Tiolato S-etil	48
Fig. 18	-	Espectros de MIKE dos íons $ M-2C_2H_4 ^+$, <u>m/z</u> 235, dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	49
Fig. 19	-	Espectros de MIKE dos íons de <u>m/z</u> 218 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	50
Fig. 20	-	Espectro de MIKE do íon de <u>m/z</u> 109 do Isômero Tionato (<u>27</u>)	51

Fig. 21	-	Espectro de Massa do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>p</u> -clorofenila (<u>30</u>)	56
Fig. 22	-	Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, <u>p</u> -clorofenila (<u>31</u>)	56
Fig. 23	-	Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,S-dietil-0, <u>p</u> -clorofenila (<u>32</u>)	56
Fig. 24	-	Espectros de MIKE dos íons Moleculares dos Isômeros (a) Tionato (<u>30</u>) e (b) Tio lato S-fenil (<u>31</u>) e (c) Tiolato S-etil	58
Fig. 25	-	Espectros de MIKE dos íons $ M-C_2H_4 ^+$, <u>m/z</u> 252, dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	61
Fig. 26	-	Espectros de MIKE dos íons $ M-2C_2H_4 ^+$, <u>m/z</u> 224, dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	61
Fig. 27	-	Espectro de MIKE do íon de <u>m/z</u> 223 do Isômero Tiolato S-etil (<u>32</u>)	62
Fig. 28	-	Espectros de MIKE dos íons de <u>m/z</u> 207 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	63
Fig. 29	-	Espectro de MIKE do íon de <u>m/z</u> 153 do Isômero Tiolato S-etil (<u>32</u>)	64

Fig. 30	- Espectros de MIKE dos íons de m/z 144 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	65
Fig. 31	- Espectro de MIKE do íon de m/z 128 do Isômero Tionato (30)	69
Fig. 32	- Espectro de Massa do Fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-metilfenila (33)	70
Fig. 33	- Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-metilfenila (34)	70
Fig. 34	- Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-metilfenila (35)	70
Fig. 35	- Espectros de MIKE dos íons Moleculares dos Isômeros (a) Tionato (33); (b) Tiolato S-fenil (34) e (c) Tiolato S-etil (35)	72
Fig. 36	- Espectros de MIKE dos íons $ M-C_2H_4 ^+$; m/z 232, dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	73
Fig. 37	- Espectros de MIKE dos íons $ M-2C_2H_4 ^+$, m/z 204, dos isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-etil	74
Fig. 38	- Espectro de MIKE do íon de m/z 124 do Isômero Tionato (33)	75

Fig. 39	-	Espectro de Massa do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>p</u> -metoxifenila (36)	80
Fig. 40	-	Espectro de Massa do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, <u>p</u> -metoxifenila (37)	80
Fig. 41	-	Espectros de MIKE dos Íons Moleculares dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	81
Fig. 42	-	Espectros de MIKE dos íons $ M-C_2H_4 ^+$, <u>m/z</u> 248, dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	82
Fig. 43	-	Espectros de MIKE dos íons $ M-2C_2H_4 ^+$, <u>m/z</u> 220 dos Isômeros (a) Tionato e (b) Tiolato S-fenil	83
Fig. 44	-	Espectro de MIKE do íon de <u>m/z</u> 140 pa ra o Isômero Tiolato S-fenil (37)	84
Fig. 45	-	Espectro de MIKE do íon de <u>m/z</u> 124 pa ra o Isômero Tiolato S-fenil (37)	85
Fig. 46	-	Espectro de Massa do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>m</u> -metoxifenila (38)	88
Fig. 47	-	Espectro de MIKE do íon de <u>m/z</u> 220 do Isômero <u>m</u> -metoxi (38)	90
Fig. 48	-	Correlação de Hammett para o íon tiofe nol Ionizado dos Fosforotionatos	95

Fig. 49	-	Correlação de Hammett para o íon Fenol Ionizado dos Fosforotiolatos S-fenil	96
Fig. 50	-	Correlação de Hammett para o íon de m/z 137 dos Fosforotionatos	98
Fig. 51	-	Correlação de Hammett para o íon de m/z 137 dos Fosforotiolatos	99
Fig. 52	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, fenila (25)	117
Fig. 53	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, fenila (26)	117
Fig. 54	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>p</u> -nitrofenila (27)	118
Fig. 55	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, <u>p</u> -nitrofenila (28)	118
Fig. 56	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0, S-dietil-0, <u>p</u> -nitrofenila (29)	118
Fig. 57	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>p</u> -clorofenila (30)	119
Fig. 58	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, <u>p</u> -clorofenila (31)	119
Fig. 59	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0, S-dietil-0, <u>p</u> -clorofenila (32)	119

Fig. 60	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>p</u> -metilfenila (33)	120
Fig. 61	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, <u>p</u> -metilfenila (34)	120
Fig. 62	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0,S-dietil-0, <u>p</u> -metilfenila (35)	120
Fig. 63	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>p</u> -metoxifenila (36)	121
Fig. 64	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotiolato de 0,0-dietil-S, <u>p</u> -metoxifenila (37)	121
Fig. 65	-	Espectro de RMN^1H do Fosforotionato de 0,0-dietil-0, <u>m</u> -metoxifenila (38)	121

ÍNDICE DAS TABELAS

	Página
Tab. 1 - Alturas Relativas dos Ions Fenol e Tiofenol Iônizados para os Fosforotionatos e Fosforo tiolatos S-fenil	93
Tab. 2 - Razão das Alturas Relativas $C_6H_4XSH^+/C_6H_4XOH^+$ para os Fosforotionatos e das $C_6H_4XOH^+/C_6H_4XSH^+$ para os Fosforotiolatos S-fenil	94
Tab. 3 - Alturas Relativas dos Ions de <u>m/z</u> 137 e 153 dos Fosforotionatos e Fosforotiolatos S-fe nil	96
Tab. 4 - Alturas Relativas dos Ions de <u>m/z</u> 137, 153 125 e Tiofenol Ionizado Para os Isômeros Fos forotiolatos S-etil	100
Tab. 5 - Temperaturas da Sonda de Inserção Direta Nos Espectros de Massa	103
Tab. 6 - Dados Espectroscópicos dos Reagentes	112
Tab. 7 - Síntese Geral dos Fosforotionatos de 0,0-die til-0, fenila Substituídos	113
Tab. 8 - Síntese Geral dos Fosforotiolatos de 0,0-die til-S, fenila Substituídos	114
Tab. 9 - Síntese Geral dos Fosforotiolatos de 0,S-die til-0, fenila Substituídos	115
Tab. 10 - Dados Espectroscópicos dos Produtos	116

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES UTILIZADOS

RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
GC/MS	- Cromatografia Gasosa acoplada e Espectrometria de Massa
IV	- Infra-vermelho
δ	- Deslocamento Químico em ppm
σ	- Constante de Hammett
c.c.e.	- Cromatografia em camada espessa
c.c.d.	- Cromatografia em camada delgada
p.f.	- Ponto de Fusão sem correção
p.e.	- Ponto de Ebulição
v	- Estiramento no Infra-vermelho
rH	- Rearranjo de Hidrogênio
RF	- Distância percorrida pela Substância / Distância percorrida pelo Solvente
m/z	- Relação Massa/Carga
ppm	- Parte por milhões
s	- Singlete
d	- Dublete
m	- multiplete
t	- Triplete

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Princípios de Espectrometria de massa^{1,2,3,4}

Existem vários tipos de espectrômetros de massa e um deles é mostrado na Fig.1. Este é um aparelho chamado de "dupla focalização" por apresentar um setor elétrico e de geometria Nier-Johnson inversa, onde o setor magnético precede o setor elétrico.

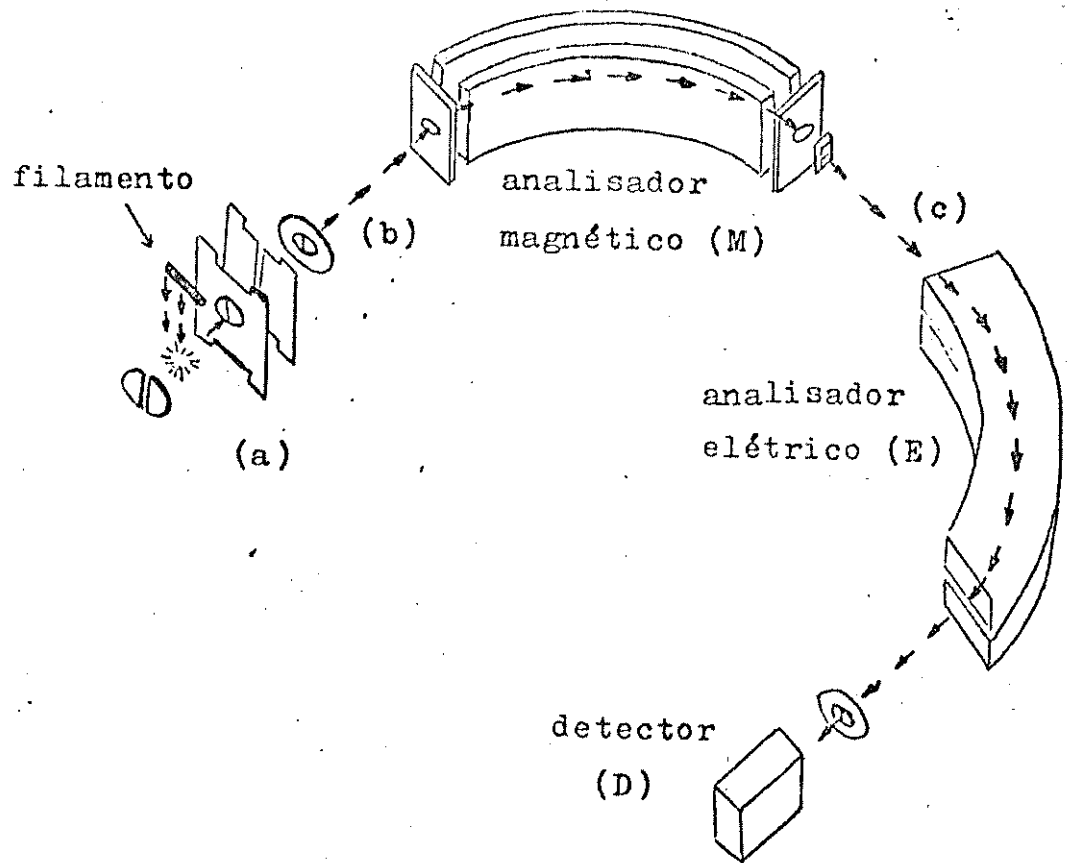
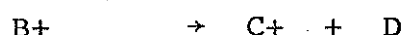
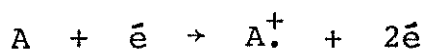


Fig.1 - Esquema de um Espectrômetro de Massa de Geometria Nier-Johnson inversa: (a) câmara de ionização; (b) primeira região livre de campo (1-LC); (M) analisador magnético; (C) segunda região livre de campo (2-LC); (E) analisador elétrico; (D) detector.

Além dos componentes mostrados na figura o aparelho possui um amplificador de sinal e um registrador. Normalmente no espectrômetro de massa, a amostra é volatilizada e ionizada por meio do impacto de um feixe de elétrons com aproximadamente 70 eV de energia, produzido por um filamento de rênio ou tungstênio aquecido. Há então a formação de íons positivos pelas reações gerais:



Os íons formados são acelerados para fora da câmara de ionização (a) através de uma voltagem de aceleração V , em direção ao analisador de massas (M) sendo posteriormente registrados.

Um íon com carga z e massa m que é acelerado através de uma voltagem de aceleração V adquire energia cinética que deve ser igual a energia eletrostática adquirida através da voltagem V :

$$\frac{m v^2}{2} = zV$$

$$v^2 = \frac{2 zV}{m} \quad (1.1)$$

Portanto, uma vez fixado o valor de V cada íon terá uma velocidade diferente dependendo de sua massa m .

Para analisar o feixe de íons saindo da região de aceleração, é necessário separar os componentes de massa diferentes para medir suas intensidades. Isto pode ser feito através de um campo magnético. Um íon de massa m , carga z e velocidade v sentirá uma força Bzv num campo magnético de intensidade B , produzindo uma aceleração de v^2/r num caminho circular de raio r . Pe-

1ª lei de Newton:

$$Bzv = m \frac{v^2}{r}$$

$$v = \frac{Bzr}{m} \quad (1.2)$$

Combinando-se as equações (1.1) e (1.2) obtemos a relação:

$$\begin{aligned} \frac{2 z V}{m} &= \frac{B^2 z^2 r^2}{m^2} \\ \underline{m/z} &= \frac{B^2 r^2}{2 V} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Observa-se que para um imã de geometria fixa (r constante), pode-se variar o campo magnético B ou a voltagem de aceleração V para selecionar íons de m/z diferentes. Na prática faz-se uma varredura de B.

Íons Metaestáveis

Um espectro de massa é o registro dos íons positivos formados na câmara de ionização(a, Fig.1). No entanto, pode ocorrer a fragmentação em qualquer parte do aparelho, formando produtos de íons metaestáveis. Se estes íons metaestáveis se decompõem no setor magnético ou elétrico, a maior parte dos produtos colidem com as paredes do aparelho não conseguindo chegar ao detetor. Se por acaso ocorrer a fragmentação nas regiões livres de campo, os produtos dos íons metaestáveis serão influenciados igualmente pelo campo próximo conseguindo ser focalizados pelo detetor dando origem aos "picos metaestáveis".

Se um íon se decompõe antes do setor elétrico em um aparelho de geometria Nier-Johnson, onde o setor elétrico precede o setor magnético, os produtos de decomposição dos íons metaestáveis não são observados no espectro de massa. Isto acontece porque a energia desses íons produtos é uma fração da energia total de aceleração e estando o setor elétrico acoplado a voltagem de aceleração total, somente os íons com esse valor de energia são transmitidos. Por outro lado, os íons metaestáveis que se decompõem na região sem campo antes do setor magnético são registrados no espectro de massa, pois sua focalização é possível devido à varredura de B.

A velocidade dos íons metaestáveis m_1^+ entrando na região livre de campo antes do setor magnético, pode ser expressa pela equação (1.1):

$$v = \left(\frac{2 z V}{m_1} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

Depois da transição metaestável, o momento dos íons produtos é dado por:

$$m_2 v = m_2 \left(\frac{2 z V}{m_1} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

O raio seguido por estes íons no setor magnético é dado pela equação (1.2):

$$r = \frac{m_2 v}{z B} = \frac{m_2}{z B} \left(\frac{2 z V}{m_1} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

$$\frac{B^2 r^2}{2V} = \frac{m_2^2}{m_1 \cdot z} = \frac{m^*}{z} \quad (1.5)$$

onde m^* é chamado de massa aparente com que os íons produtos são transmitidos através do setor magnético.

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad (1.6)$$

Espectros de energia cinética dos íons analisados por massa
(MIKES) - Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectra.

Em um espectrômetro de massa de geometria Nier-Johnson inversa, os íons que chegam a segunda região livre de campo são aqueles que passaram pelo campo magnético. Todos os outros foram desviados na parede do aparelho e eliminados. O setor magnético pode selecionar um íon por sua razão m/z e sua fragmentação pode ser estudada desacoplando-se e varrendo-se o campo elétrico.

Na posição normal o íon precursor m_1 tem uma energia cinética de $m_1 v^2/2$ e o campo elétrico um potencial E_1 . Ao se decompor, essa energia cinética divide-se entre o íon produto m_2^+ e a partícula neutra. Portanto o íon m_2^+ só passa pelo campo elétrico num campo mais fraco E_2 . Pela relação (1.7) temos:

$$m_2 = \frac{m_1 E_2}{E_1} \quad (1.7)$$

Portanto, a determinação de todos os íons produtos formados pela fragmentação de um determinado íon precursor é obtida varrendo-se a região inteira de energia. Com essa varredura obtém-se um espectro de energia cinética dos íons já analisados por massa, MIKES ("Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectra").

1.2. Aplicações de MIKES a Química Orgânica.

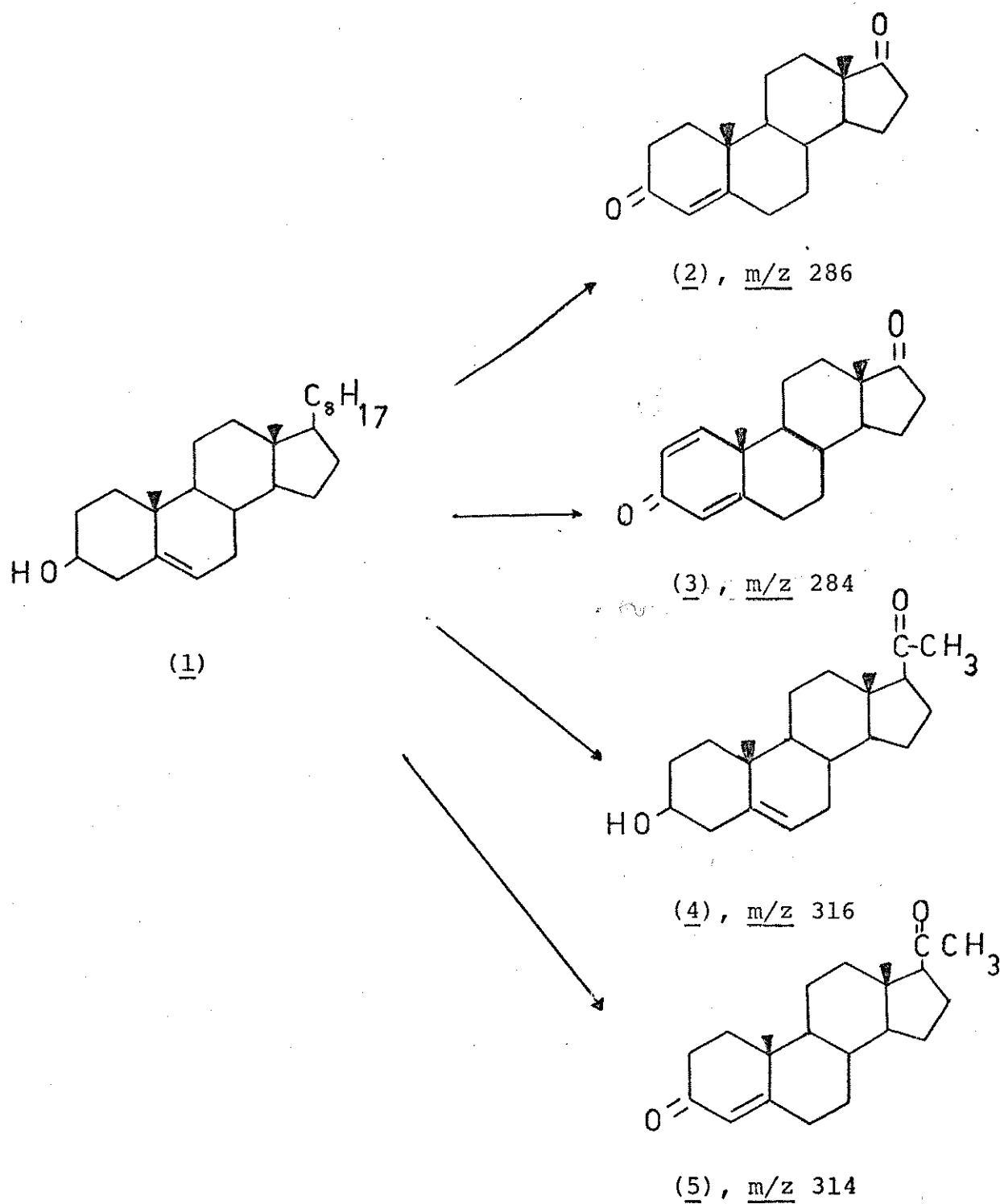
Temos notado na literatura um grande aumento de estudos que utilizam a técnica de MIKES como ferramenta^{5,6}.

A importância desta técnica reside no fato de mostrar uma relação direta entre o íon precursor e o íon produto, podendo assim elucidar o caminho de fragmentação de uma determinada substância.

Esta técnica pode ser muito útil na análise de misturas como foi mostrado no trabalho de Kruger⁷ et al, onde foram analisadas misturas de cetonas isoméricas. Colisão induzida por gás que dá informação sobre clivagens simples juntamente com MIKES foram suficientes para identificar os componentes das várias misturas analisadas. Outra técnica muito usada na análise de misturas é CG/MS, mas MIKES pode ser usada onde uma separação cromatográfica não é possível ou quando se quer uma análise mais rápida.

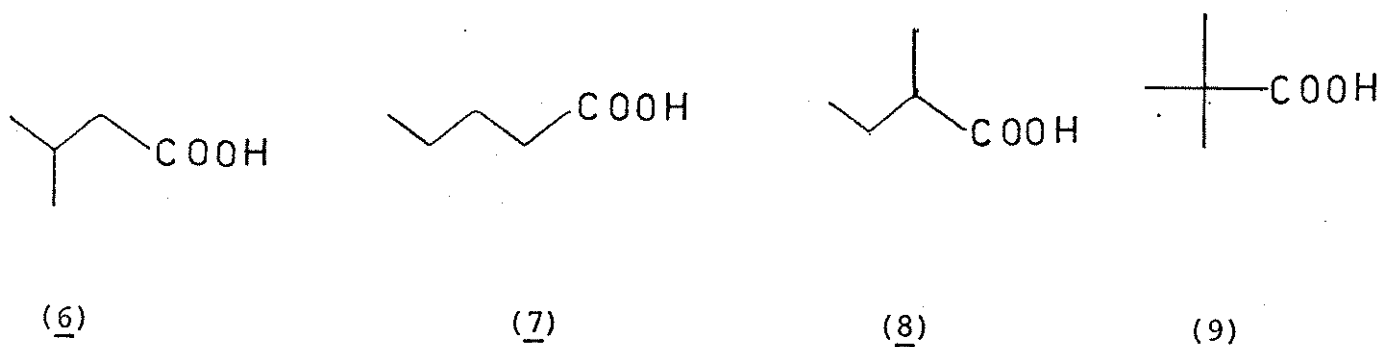
Outro exemplo na análise de misturas é dado por Promé⁸ et al.. Foram detectados e quantificados os esteróides produzidos pela fermentação biológica do colesterol(1), sem purificação prévia da mistura bruta. O limite de detecção foi abaixo de faixa de nanogramas e a identificação e quantificação dos constituintes principais da mistura, androst-4-eno-3,17-diona(2) e androsta-1,4-dieno-3,17-diona(3) foi fácil e rápida. Houve maior dificuldade na identificação da pregnolona(4) e prógestero-na(5) pois estas existiam em menor quantidade. A quantificação foi feita por seleccionar a transição metaestável adequada e medir a quantidade de corrente iônica durante a evaporação na fonte, construindo curvas de calibração lineares. Outros trabalhos

mostram a potencialidade desta técnica na identificação de esteróides em misturas complexas^{9,10}.



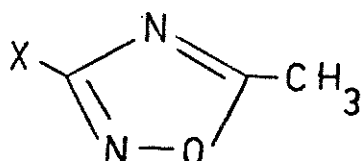
Uma utilidade particular desta técnica, é que muitas vezes mesmo sendo os espectros de baixa resolução de vários

isômeros similares, os espectros de MIKE dos íons moleculares podem ser diferentes. Por exemplo, o estudo de fragmentação dos ácidos butanóicos¹¹ isoméricos(6,7,8,9) mostrou que a perda de etileno formando o íon de m/z 74 para o ácido (6) se dá por um mecanismo diferente daqueles propostos para (7) e (8), não sendo observada no caso de (9). Foi possível propor este mecanismo fazendo do MIKES do íon de m/z 74 dos compostos marcados com deutério.



A perda do radical hidroxila dos etilnitrobenzenos isoméricos¹² (o,m,p), também se dá por mecanismos diferentes, informação obtida combinando MIKES com colisão induzida por gás.

Ativação colisional e MIKES forneceram informações valiosas à respeito de muitos fragmentos na elucidação dos caminhos de fragmentação do 5-metil-3-(o,m,p-toluyl)-1,2,4-oxadiazóis¹³ (10a-c). O isômero orto-toluyl (10a) perde CO e C₂H₂O diretamente do íon molecular enquanto os m e p-toluyl (10 b e c) perdem somente CH₃CN, indicando assim um forte "efeito orto" direcionando o caminho de fragmentação de (10a).

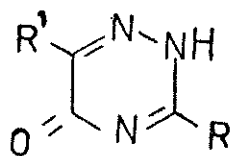


10a : X = o-toluyl

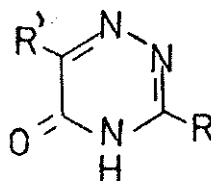
10b : X = m-toluyl

10c : X = p-toluyl

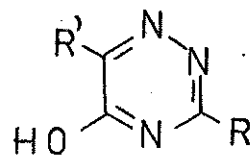
Outra aplicação desta técnica se deu no estudo do tautomerismo das 5-triazinonas¹⁴. Estes compostos podem existir em 3 formas tautoméricas (11a-c).



(11a)



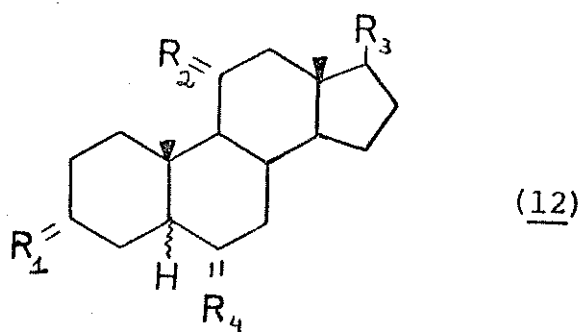
(11b)



(11c)

Daunis, Hifdi e Pigière concluíram que o equilíbrio tautomérico na fase gasosa é diferente daquele que existe em solução e no estado sólido.

A determinação da energia translacional liberada (translational energy release), T, durante uma decomposição iônica unimolecular está sendo agora amplamente empregada para obter informações a respeito das estruturas iônicas em fase gasosa.^{15,16} Este parâmetro, que é medido diretamente da largura dos picos metaestáveis, é reproduzível para instrumentos com diferentes setores magnéticos.¹⁵ Além disso, este parâmetro é diretamente afetado pela estereoquímica de uma determinada molécula orgânica. Recentemente, foi mostrado que para certos hidrocarbonetos epiméricos de esteróides e cetonas, a natureza das junções do anel A/B e C/D podem ser estabelecidas pelas medidas dos valores de T para a perda de CH₃. a partir do íon molecular. Estes valores foram medidos através dos espectros de MIKE dos íons moleculares para uma série de 3-ceto e 3-hidroxi esteróides epiméricos¹⁵ (12) mostrando que no geral o isômero termodinamicamente menos estável cis-A/B (5β) libera menor quantidade de energia translacional para a perda de CH₃.



Realmente, como temos observado esta é uma técnica que permite uma grande gama de aplicações. Dependendo do caso, MIKES pode ser muito útil na obtenção de um determinado tipo de informação, muitas vezes não disponível pelo uso de outra técnica. Usando a criatividade, os químicos orgânicos podem ainda encontrar um grande número de aplicações para MIKES.

CAPÍTULO 2

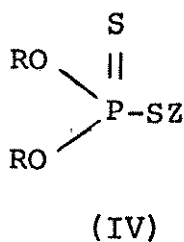
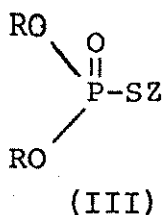
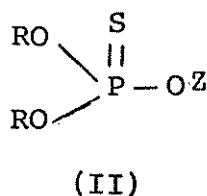
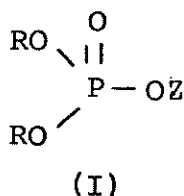
Compostos Organofosforados

2.1. Atividade Inseticida

Durante o começo da década de 1940¹⁷, notou-se o desenvolvimento de 4 grupos de inseticidas organoclorados, junto com os organofosforados e carbamatos. A estabilidade, grande espectro de ação e permanência dos inseticidas organoclorados parecia ser a resposta para o controle de muitos insetos indesejáveis, mas devido a seus efeitos no meio ambiente, os organofosforados começaram a tomar o lugar dos organoclorados devido à sua mais fácil degradação ambiental.

Embora a química dos organofosforados fosse conhecida desde o meio do século XIX, o desenvolvimento de compostos organofosforados com atividade inseticida não tinha começado até 1936. Em 1944, aparece o paration que ainda está em uso, apesar de sua alta toxidez para mamíferos.

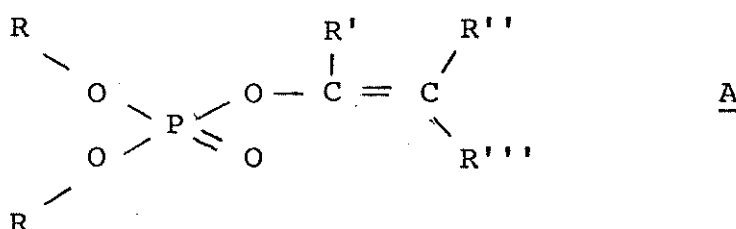
Podemos dividir esta classe de pesticidas em 4 grupos estruturais¹⁸: fosfatos(I), fosforotionatos(II), fosfortiolatos(III) e fosforoditioatos(IV), sendo que R é normalmente



o grupo metil ou etil, enquanto que Z varia muito podendo ser alifático, aromático, heterocíclico, etc.

2.2. Espectrometria de Massa

Uma revisão bibliográfica mostrou que somente sistemas do tipo A foram estudados sistematicamente^{19,20}, observando o efeito dos substituintes R', R'' e R''' na fragmentação.



Foram estudados os mecanismos de fragmentação de alguns ésteres dimetílicos e dietílicos dos ácidos fosfônicos, fosforoclorídrico e fosforocloridotiônico. No caso dos dietílicos, seus espectros de massa são dados na Fig.2. Pritchard²¹, concluiu que os caminhos de fragmentação são similares para os 3 compostos (exemplo no esquema 1) e que o fragmento referente à perda de 27 unidades de massa do íon molecular poderia ser visualizado através de um duplo rearranjo de hidrogênio associado à perda de 1 radical $C_2H_3^{\cdot}$.

Encontram-se publicados na literatura somente os caminhos de fragmentação dos fosfatos e fosforotionatos que tem atividade inseticida como o paraoxon e o paration^{22,23}.

Abraham et al²³ reportaram o esquema geral (esquema 2) de fragmentação para os fosforotionatos onde é mostrada a isomerização que Cooks e Gerard²⁴ afirmaram ser por impacto

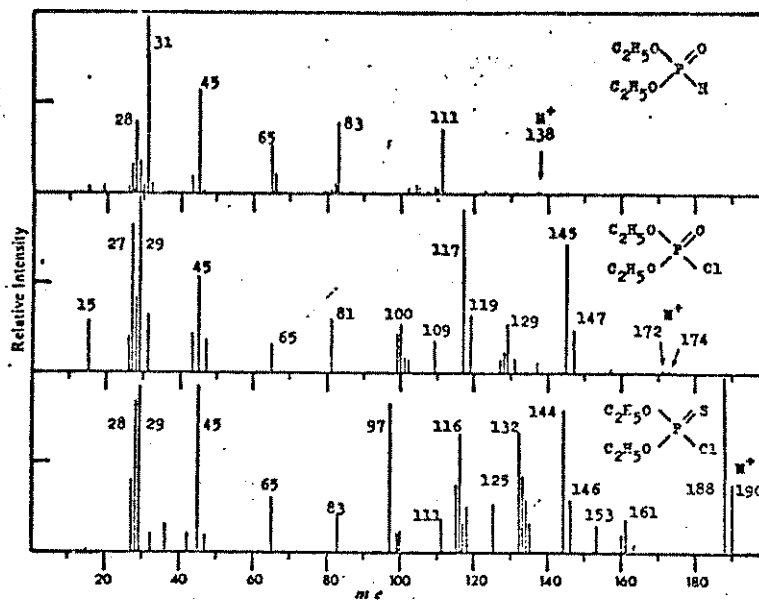
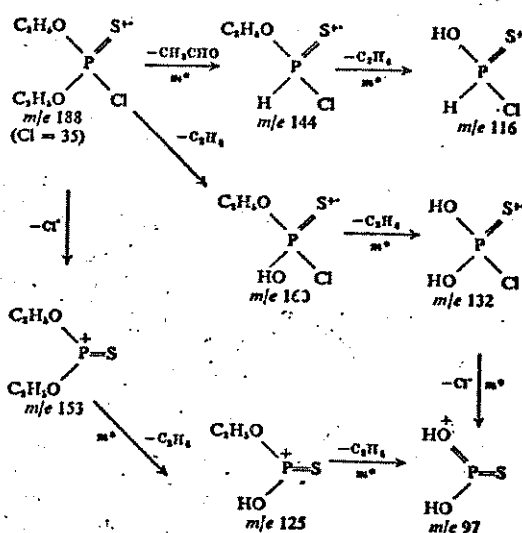
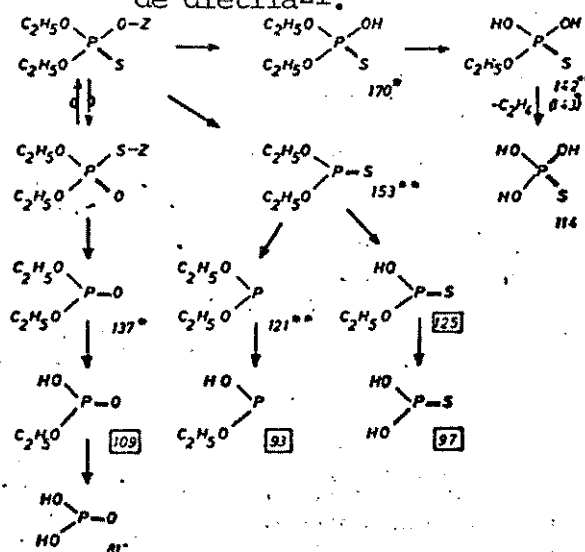


Figura 2 - Espectros dos dietil esters a 70 eV²¹.



Esquema 1 - Esquema de Fragmentação para o clorotiofosfato de dietila²¹.



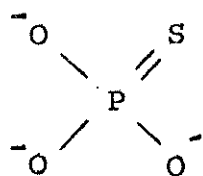
Esquema 2 - Esquema Geral de Fragmentação²³ para os fosforotioatos onde Z é aromático.

de elétrons e não térmica.

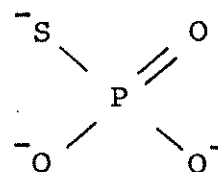
2.3. Objetivos

Como existem muito poucos estudos detalhados desta classe de compostos na literatura, resolvemos fazer um estudo sistemático sendo que nos limitamos aos compostos relacionados à paration (II; R = Et, Z = p-nitrofenil).

Tentamos verificar o problema de isomerização destes compostos na fonte do aparelho. Em solução, estando o composto na forma²⁶ "tiona" que é uma configuração instável pode rearranjar para a forma "tiol".

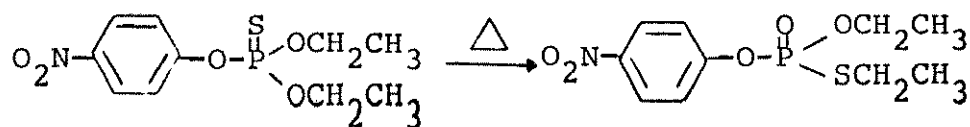


"tiona"



"tiol"

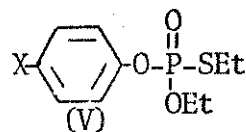
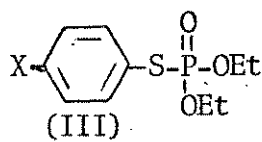
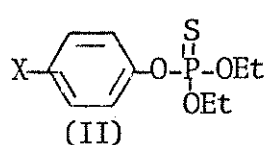
Como exemplo disso, sabe-se que paration²⁷ transforma-se no composto (V), a 170°C por 10 horas.



Paration

(V)

Em outro trabalho de nosso grupo³ foram estudados os efeitos de substituintes na fragmentação dos fosfatos (I) com os mesmos nas posições orto, meta e para. Sendo que não foi verificada nenhuma correlação linear entre o substituinte e fragmentação nos compostos com substituintes m e p, decidimos sintetizar compostos dos tipos (II), (III) e (V) com os substituintes apenas na posição para do anel, tendo como objetivo principal a verificação do efeito da mudança da posição do enxofre na fragmentação destes compostos.



X=p-NO₂, p-OCH₃, p-CH₃, p-Cl, H para (II) e (III)

X=p-NO₂, p-Cl, p-CH₃ para (V)

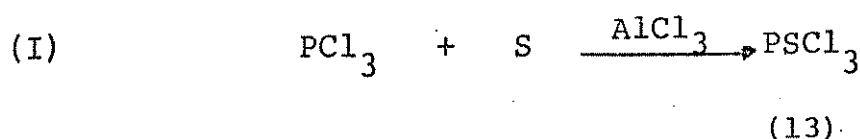
Para este estudo, utilizamos a técnica de MIKES que além de ser muito útil na diferenciação de isômeros, permite averiguar a fragmentação específica de íons metaestáveis separados por suas massas sem interferência de outros íons. Vale salientar que os íons metaestáveis possuem uma faixa pequena de energia interna que os diferencia dos íons produzidos na fonte. Por isso, as abundâncias e formas dos picos metaestáveis tornam-se tão importantes.

Além disso, sintetizamos o isômero (II) com o substituinte m-OCH₃ com o objetivo de comparar a altura relativa do pico de m/z 135 deste em relação ao isômero (II) com substituinte p-OCH₃, pois foi verificado um efeito bastante interessante no estudo dos fosfatos³ com esses substituintes.

CAPÍTULO 3

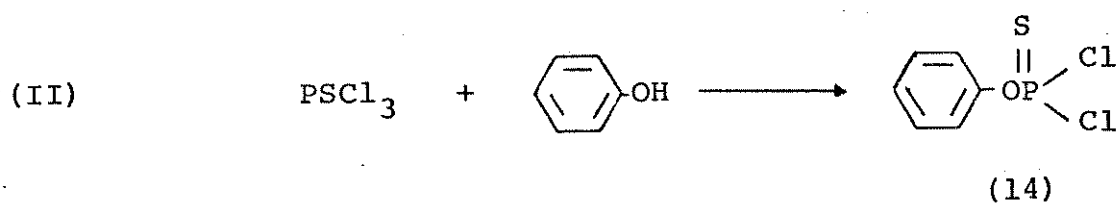
Sínteses Efetuadas

O cloreto de tiosfosforila (13) foi preparado por reação de tricloreto de fósforo com enxofre usando tricloreto de alumínio como catalizador²⁹:



O líquido incolor obtido tinha p.e. 122-123°C (lit.²⁹ 122-123°C) e seu espectro de massa (Tab.6) mostrava três íons moleculares de m/z 168, 170 e 172 na relação aproximada de 3 : 3 : 1 coerente com o padrão de íons moleculares⁴¹ para 3 átomos do cloro.

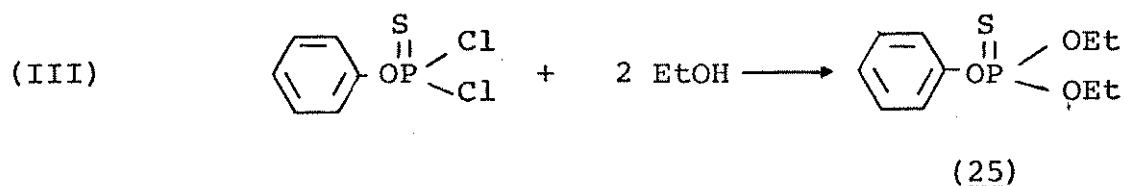
O dicloreto de feniltiofosforila (14) foi sintetizado a partir de³⁰:



O produto foi obtido conforme mostrou seu espectro de RMN (Tab.6) que tinha um singlete em 7,30 ppm, além do espectro de massa (Tab.6) trazer três íons moleculares de m/z 226, 228 e 230 cujas abundâncias relativas estavam na relação de 9:6:1 coerente com a presença de 2 Cl na molécula.

A reação para obtenção do fosforotionato de 0,0-dietil-0, fenila (25) foi bem sucedida³¹ como pudemos observar pelo seu espectro de massa (Fig.3) que tinha um íon molecular de m/z 246, além do espectro de RMN (Fig.52) mostrar um triplete (6H) em

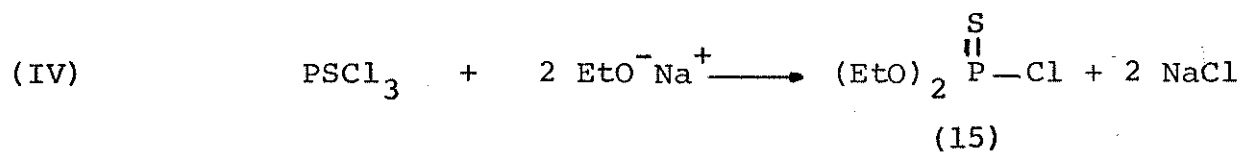
1,35 ppm, um multiplete (4H) em 4,20 ppm mostrando acoplamento com fósforo e um multiplete (5H) em 7,30 ppm atribuído aos prótons do anel aromático.



Uma restrição à aplicação deste método para a obtenção dos outros tionatos, foi o baixo rendimento na reação do composto. (14).

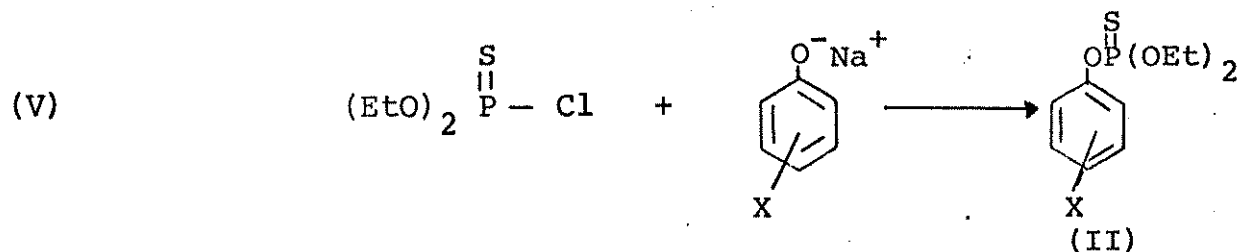
Em vista disso resolveu-se tentar outro método, a partir da reação de clorotiofosfato de etila com os vários fenóxidos.

A reação³² para obtenção do clorotiofosfato de etila (15) foi a seguinte:



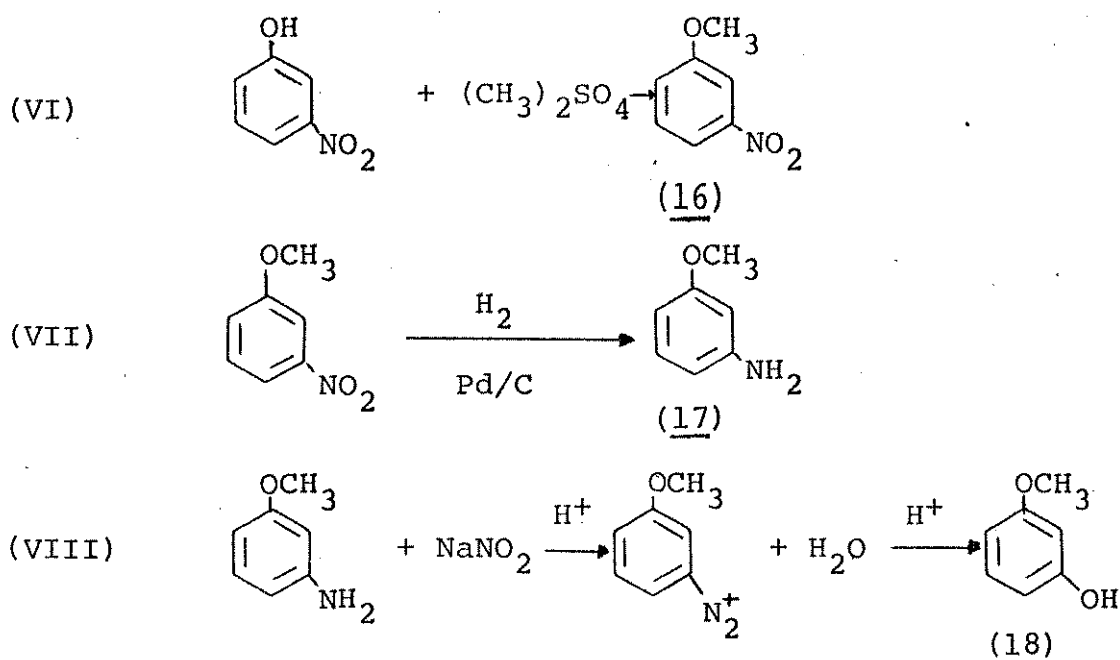
O composto foi obtido com êxito, conforme mostrou seu espectro de RMN (Tab.6) que tinha um triplete (6H) em 1,45 ppm e um multiplete (4H) em 4,30 ppm mostrando acoplamento dos prótons com fósforo. O espectro de massa (Tab.6) apresentou dois íons moleculares de m/z 188 (100%) e m/z 190 (35%) na relação aproximada de 3:1.

Os vários fosforotionatos(II) foram preparados por reação do clorotiofosfato de etila com os vários fenóxidos³² (Tab. 7):



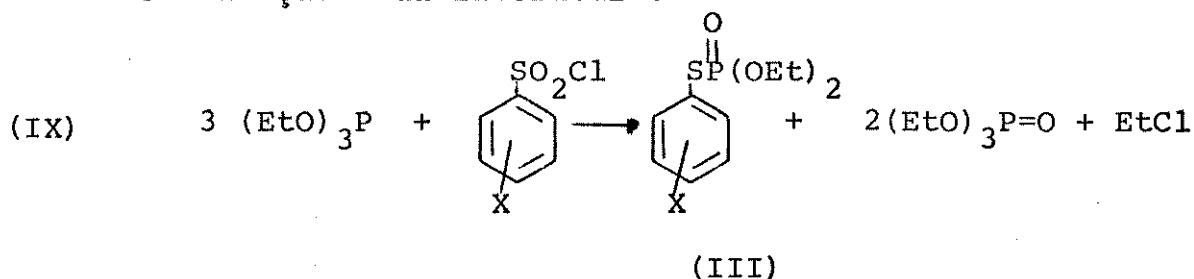
Todos os compostos obtidos foram confirmados com dados espectrais (Tab.10).

Em vista da não disponibilidade do m-metoxifenol para obtenção do tionato correspondente, este foi sintetizado através da seguinte sequência^{33,34}:

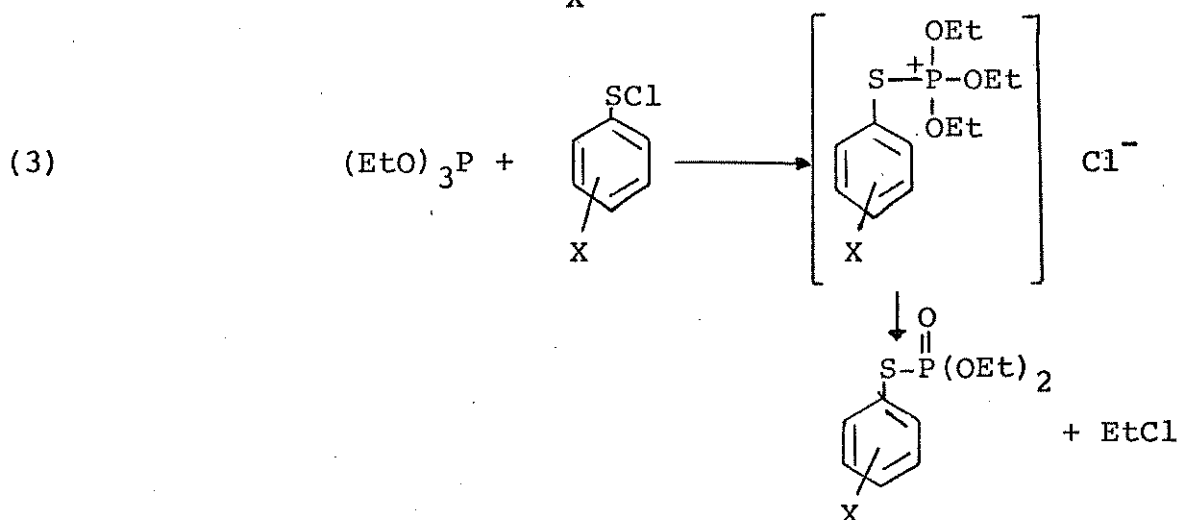
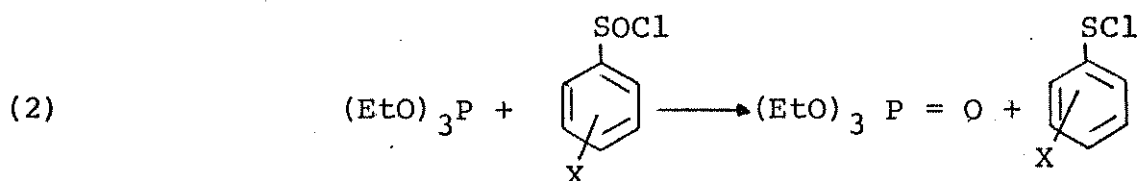
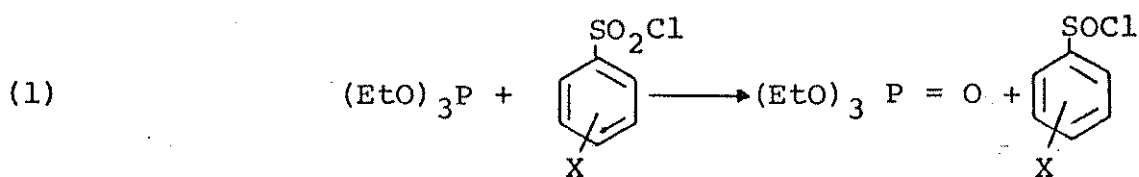


Todos os compostos preparados foram confirmados com dados espectrais (Tab.6).

A obtenção dos fosforotiolatos S-fenil(III) foi baseada numa comunicação³⁵ da literatura:

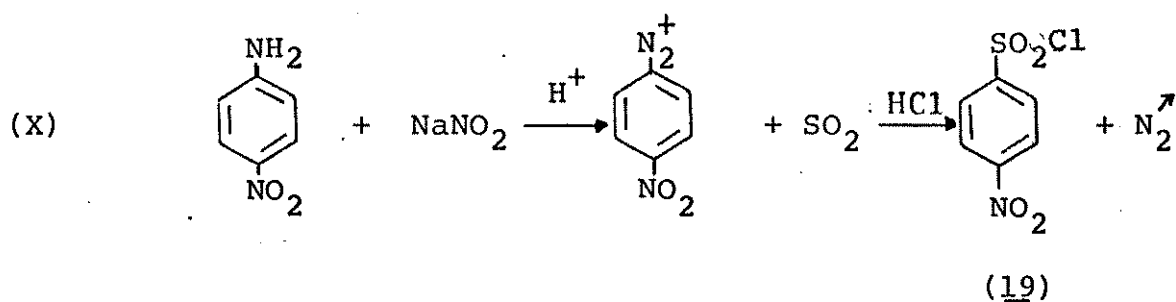


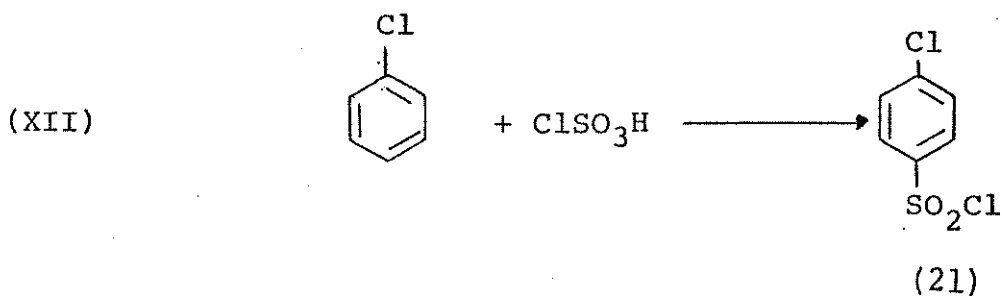
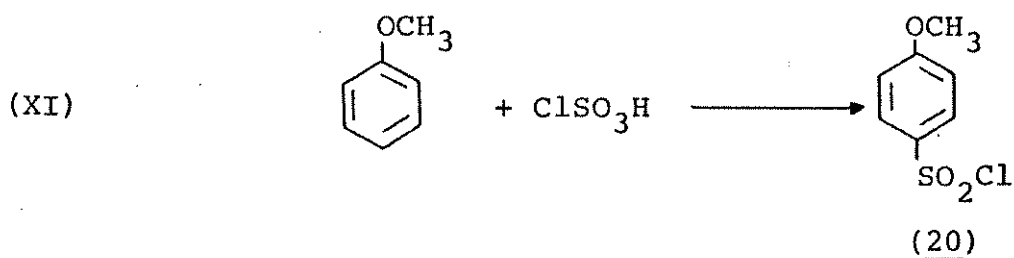
Os autores sugerem que a reação procede em 3 estágios consecutivos, sendo que os dois primeiros envolvem transferência de oxigênio e o último é análogo à reação de Michaelis-Arbuzov³⁶:



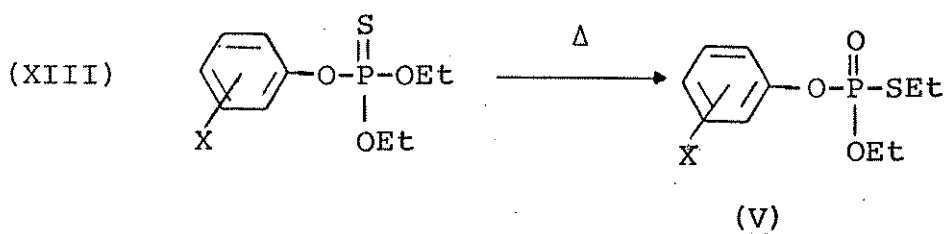
A maior dificuldade encontrada nesta reação foi quanto à purificação dos produtos obtidos, uma vez que existe decomposição³⁷ à altas temperaturas; com formação de aril-alquil-sulfetos e alquil-fosfatos condensados; mesmo com destilação à vácuo existe decomposição. Foram utilizados então a cromatografia em coluna e em camada espessa para purificação destes compostos.

Os cloretos de sulfonila não disponíveis foram preparados de maneira usual, através das seguintes reações³⁸:



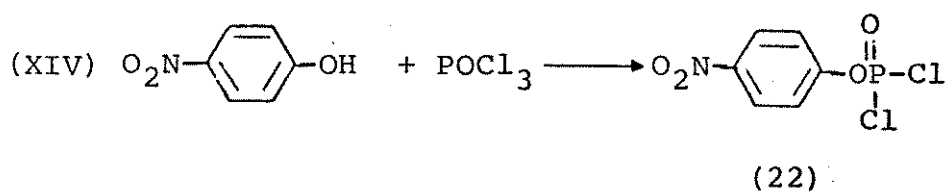


Os isômeros fosforotiolatos S-Etil(V) foram preparados por aquecimento dos tionatos correspondentes²⁷:

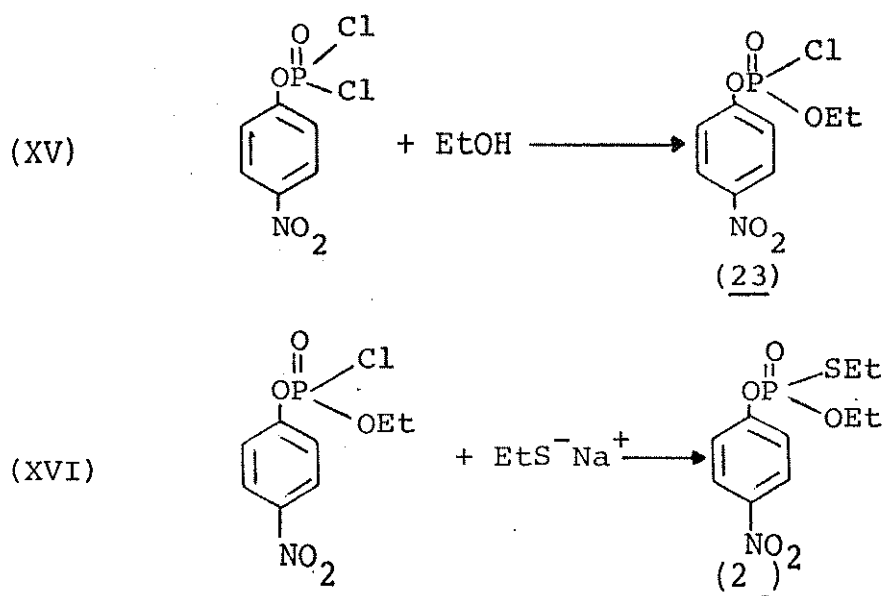


Os dados espectrais encontram-se na Tab.10.

Foi tentado um caminho alternativo para a síntese destes isômeros, com a substituinte p-NO₂. Este consistia primeiramente na obtenção do dicloreto de p-nitrofenilfosforila⁴⁰(22):



O produto (22) foi submetido à reação com etanol na proporção de 1:1 obtendo(23), que foi tratado com etanotióxido de sódio na expectativa de obter (24) por substituição nucleofílica:



29

A mistura de reação foi submetida à c.c.e., sendo que o produto desejado não foi detectado. A fração 24 A era um sólido amarelo cujo espectro de RMN (Tab.6) mostrava um triplete em 1,40 ppm, um quarteto em 3,10 ppm, um dublete em 7,30 ppm e um dublete em 8,10 ppm, além do espectro de massa trazer um íon molecular de m/z 183. O espectro de IV tinha bandas em 1520 e 1340 cm^{-1} atribuídas ao grupo NO_2 , além das bandas características de CH aromáticos. Estes dados estavam coerentes com a estrutura do etilsulfeto de p-nitrofenila mostrando que aparentemente houve uma substituição aromática nucleofílica. A fração 24 B era um líquido cujo espectro de RMN (Tab.6) tinha um triplete em 1,40 ppm e um multiplete em 2,90 ppm mostrando acoplamento com fósforo, sendo que o espectro de massa trazia um íon molecular de m/z 230. Estes dados sugeriam que a estrutura fosse $(\text{EtS})_3\text{P}=\text{O}$. A outra fração isolada (Fração 24 C) também era um líquido cujo espectro de RMN apresentava um triplete em 1,40 ppm, um multiplete em 2,80 ppm e outro em 4,10 ppm ambos mostrando acoplamento com fósforo, além do espectro de massa trazer um íon molecular de m/z 214. Estes dados estavam coerentes com a estrutura $(\text{EtO})(\text{EtS})_2\text{P}=\text{O}$.

CAPÍTULO 4

Estudo comparativo dos espectros de massa dos fosforotionatos de 0,0-dietil-0, fenila, fosforotiolatos de 0,0-dietil-S, Fenila e 0,S -dietil-0, Fenila substituídos.

4.1. Isômeros sem substituinte.

Os espectros de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,Fenila(25, Fig.3) e do fosforotiolato de 0,0-dietil-S, Fenila(26, Fig.4) serão discutidos simultaneamente para podermos compará-los. Os principais picos nos espectros de massa dos compostos(25 e 26, respectivamente) são: M^+ m/z 246 (85%, 97%); m/z 218 (16%, 18%); m/z 190 (18%, 13%); m/z 173 (11%, 6%); m/z 141 (22% , 2%); m/z 137 (6%, 9%); m/z 125 (12%, 2%); m/z 110(55%, 86%); m/z 109 (40%, 100%); m/z 105 (17%, 21%); m/z 97 (32%, 2%), m/z 94 (100%, 28%); m/z 81 (7%, 33%); m/z 77(32%, 7%); m/z 65(23%, 19%).

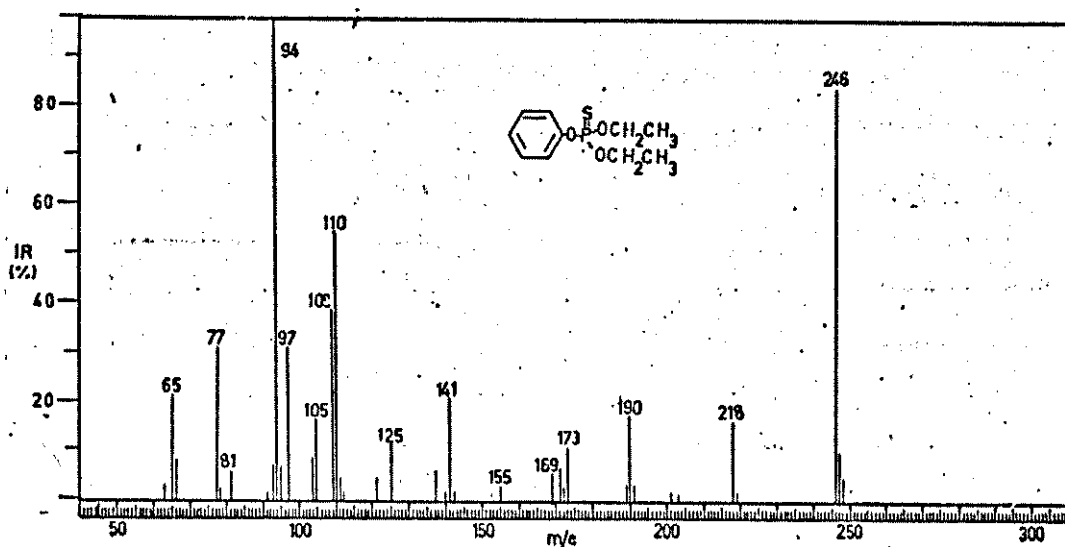


Figura 3 - Espectro de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,Fenila (25)

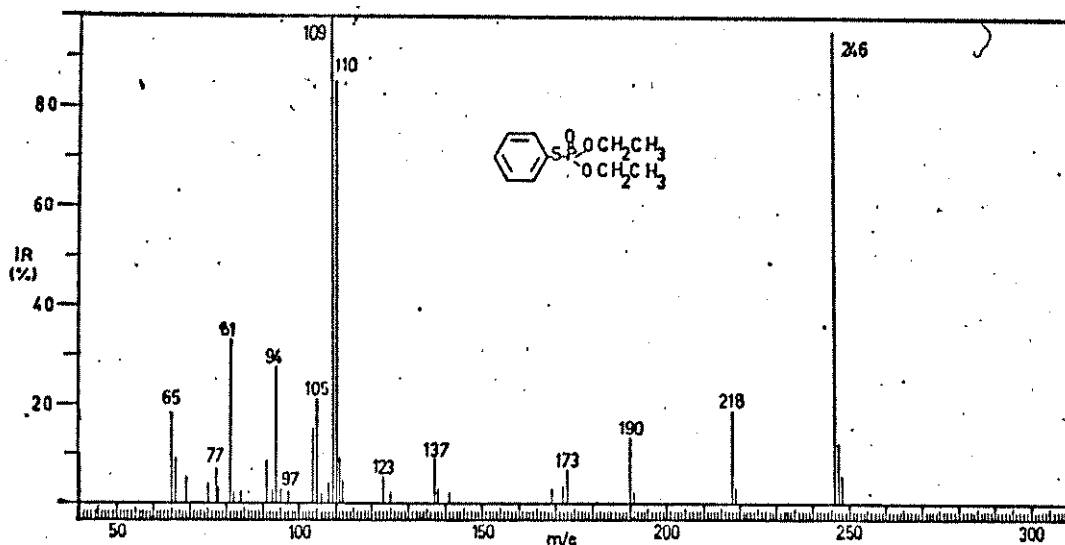
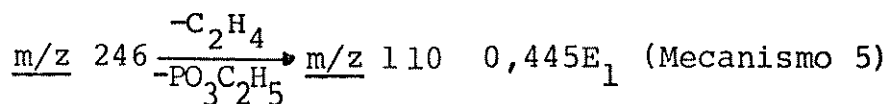
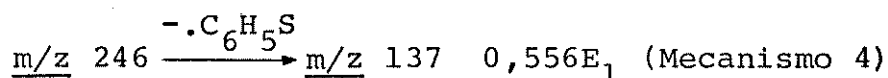
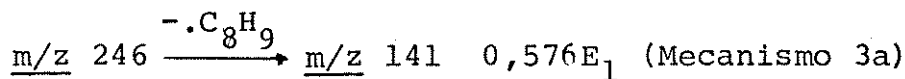
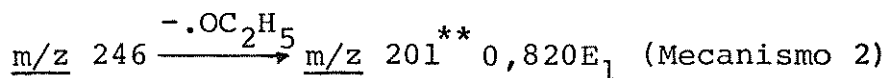
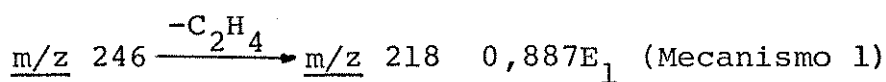


Figura 4 - Espectro de massa do fosforotiolato
0,0-dietil-S, fenila (26)

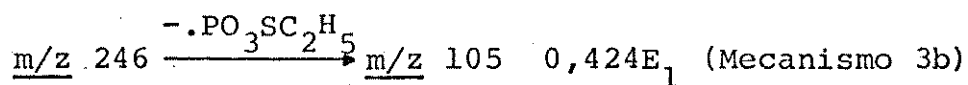
Estudamos os mecanismos de fragmentação por MIKES dos íons principais.* Os espectros de MIKE dos íons moleculares dos isômeros tionato e tiolato são dados na Fig.5.

Existem alguns picos comuns aos 2 espectros que correspondem às transições:



* Sabe-se que a interpretação dos espectros de MIKES deve ser feita com cuidado, pois existem possibilidades de picos artefatos. Por isso serão ignorados picos que não correspondam a perdas lógicas.

** Correspondente a abundância relativa < 2% no espectro de baixa resolução



Além destes o espectro do isômero tionato (Fig. 5a) apresenta 2 picos adicionais:

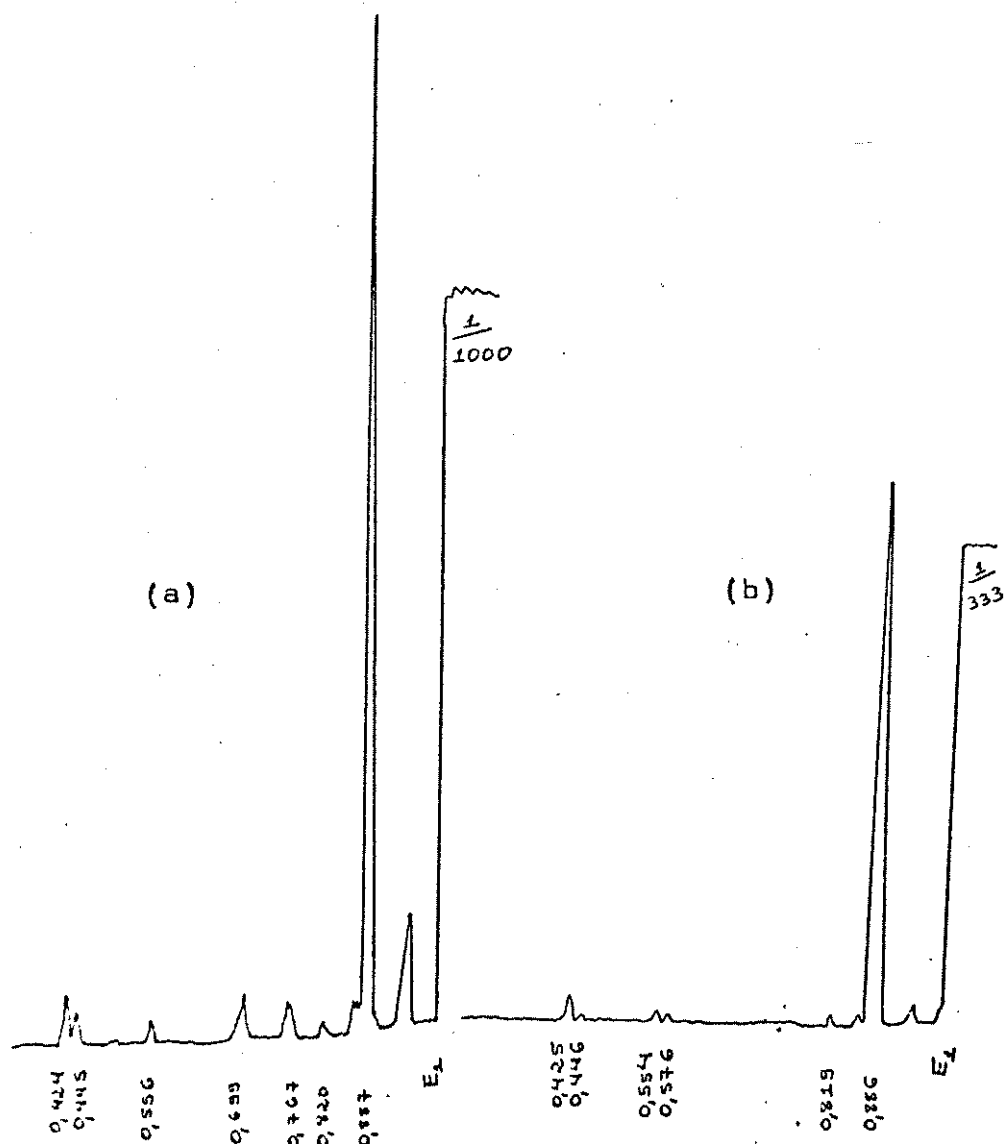
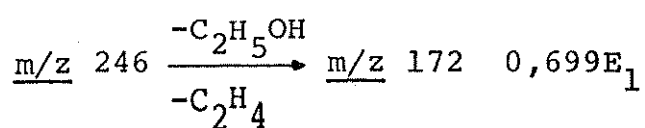
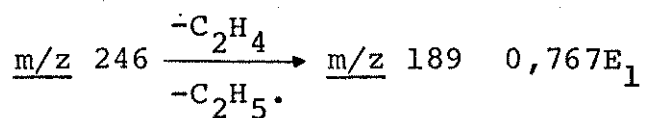


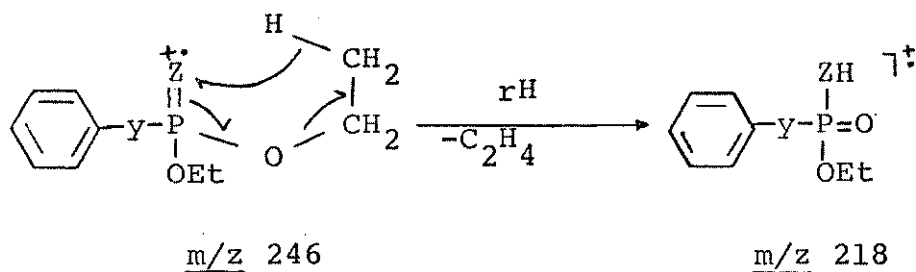
Figura 5 - Espectros de MIKE dos íons moleculares dos isômeros (a) tionato (25); (b) tiolato (26).

Para explicarmos as transições ocorridas, propusemos mecanismos de fragmentação.

São comuns mecanismos onde ocorram rearranjo de hidrogênio envolvendo estados de transição de quatro, cinco, seis (rearranjo de McLafferty) e até sete membros⁴².

Na formação do íon $|M-28|^+$ (m/z 218) podemos propor um mecanismo envolvendo um rearranjo McLafferty com perda de uma molécula de etileno:

Mecanismo 1

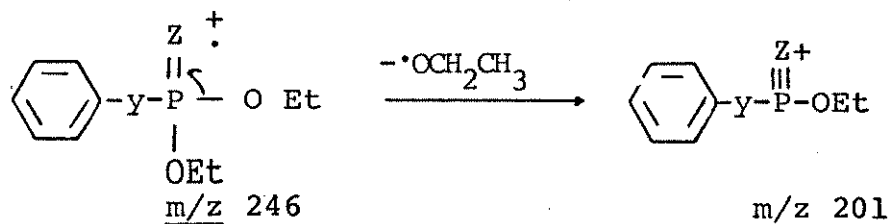


25 ($Y=O$, $Z=S$)

26 ($Y=S$, $Z=O$)

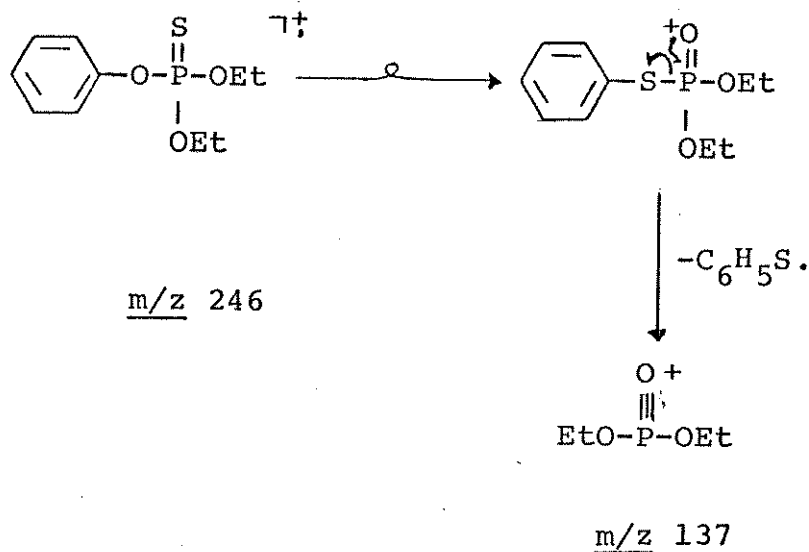
O íon de m/z 201, $|M^+ - 45|$ pode ser formado através de uma clivagem α :

Mecanismo 2



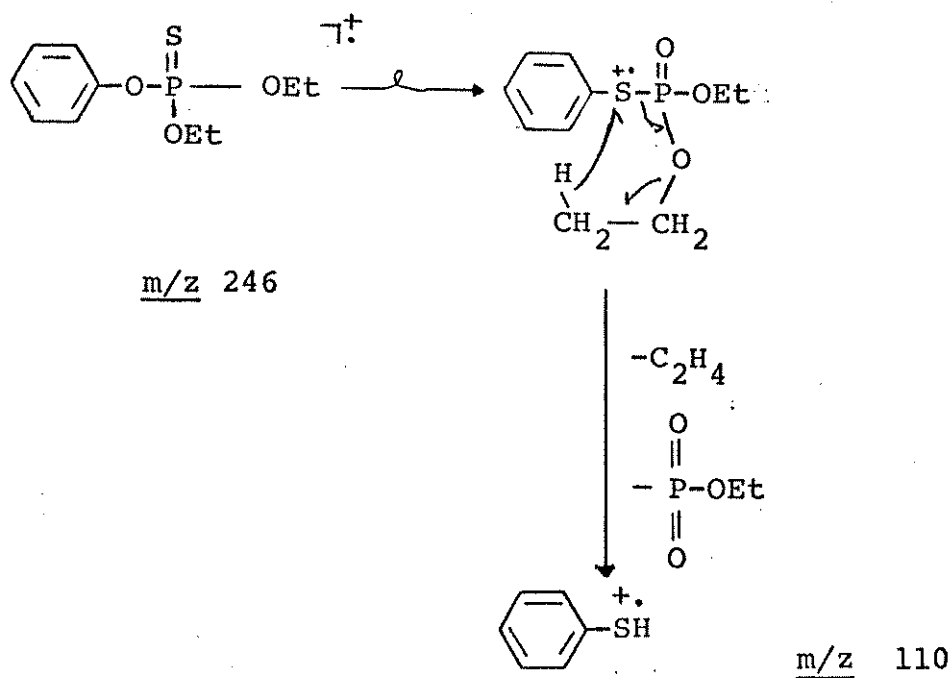
Novamente propomos uma clivagem α para a formação do íon $[M^+ - 109]$ (m/z 137). Antes porém que ocorra a clivagem, o isômero tionato (25) sofre uma isomerização pela energia adquirida por impacto de eletrons²².

Mecanismo 4



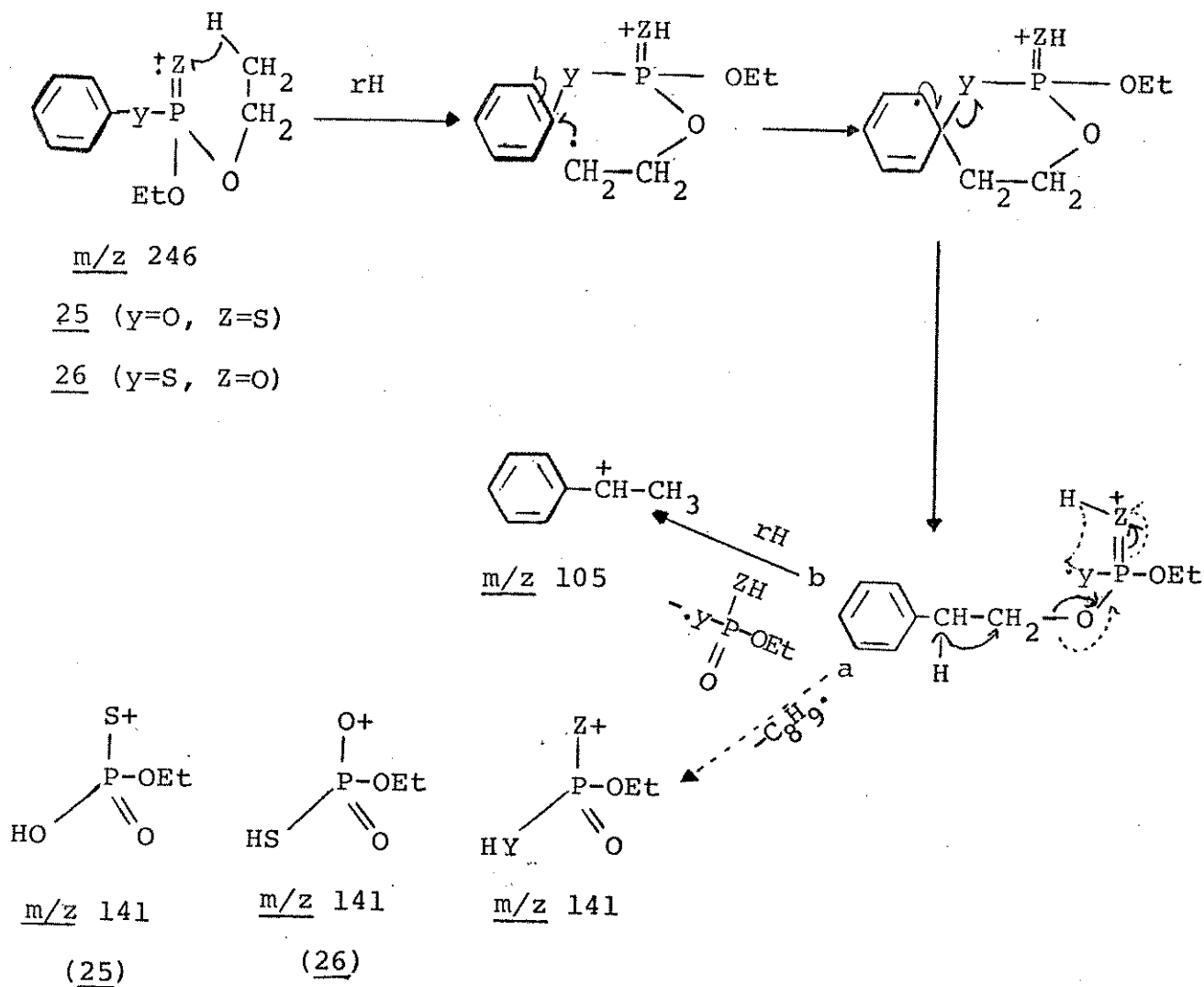
A formação do íon m/z 110, correspondente ao tiofenol ionizado, envolve primeiramente isomerização no caso do tionato e posterior perda simultânea de 2 moléculas neutras:

Mecanismo 5



A formação dos íons de m/z 141 e m/z 105 pode ser explicada através de um mecanismo que envolve um intermediário comum que se forma através de um rearranjo onde há quebra de ligação fenil-oxigênio ou fenil-enxofre (25 ou 26) e a formação de uma ligação fenil-carbono. (Mecanismo 3a e 3b).

Mecanismo 3

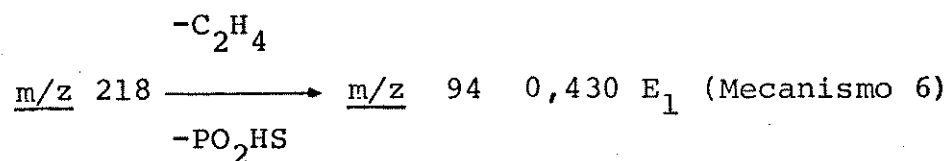
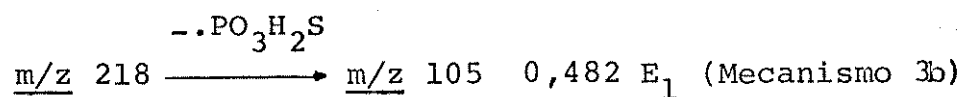
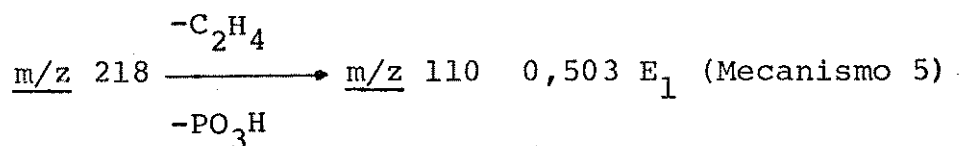
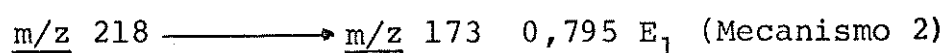
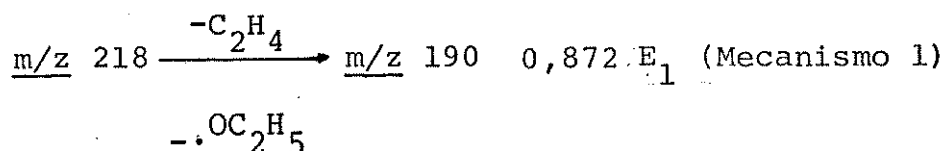


Observamos que as abundâncias relativas do íon de m/z 141 são de 22% e 2% para os isômeros tionato e tiolato (Fig. 3 e 4) respectivamente. O fato desta ser maior no tionato (25) pode refletir maior estabilidade desta estrutura, visto que o enxofre pode acomodar melhor uma carga positiva que o oxigênio.

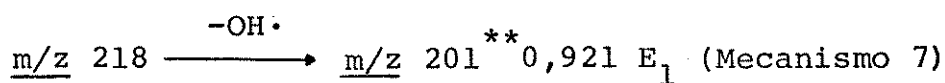
A perda de 57 unidades de massa na formação do

íon de m/z 189 envolve saída de etileno e do radical etil, e a formação do íon de m/z 172 a saída de etileno e um molécula de etanol.

Os espectros de MIKE dos íons $|M^+ - 28|$, m/z 218 dos isômeros tionato e tiolato são dados nas Fig.6. Os picos comuns à ambos são:



O espectro do isômero tiolato apresenta também um pico correspondente à perda de 17 unidades de massa:



A formação dos picos de m/z 190, 173, 110 e 105 podem ser explicados por mecanismos análogos aos 1,2,5 e 3b respectivamente. No caso do pico de m/z 94, podemos propor primeiramente uma isomerização do tiolato e perda posterior de 2 moléculas neutras:

Mecanismo 6

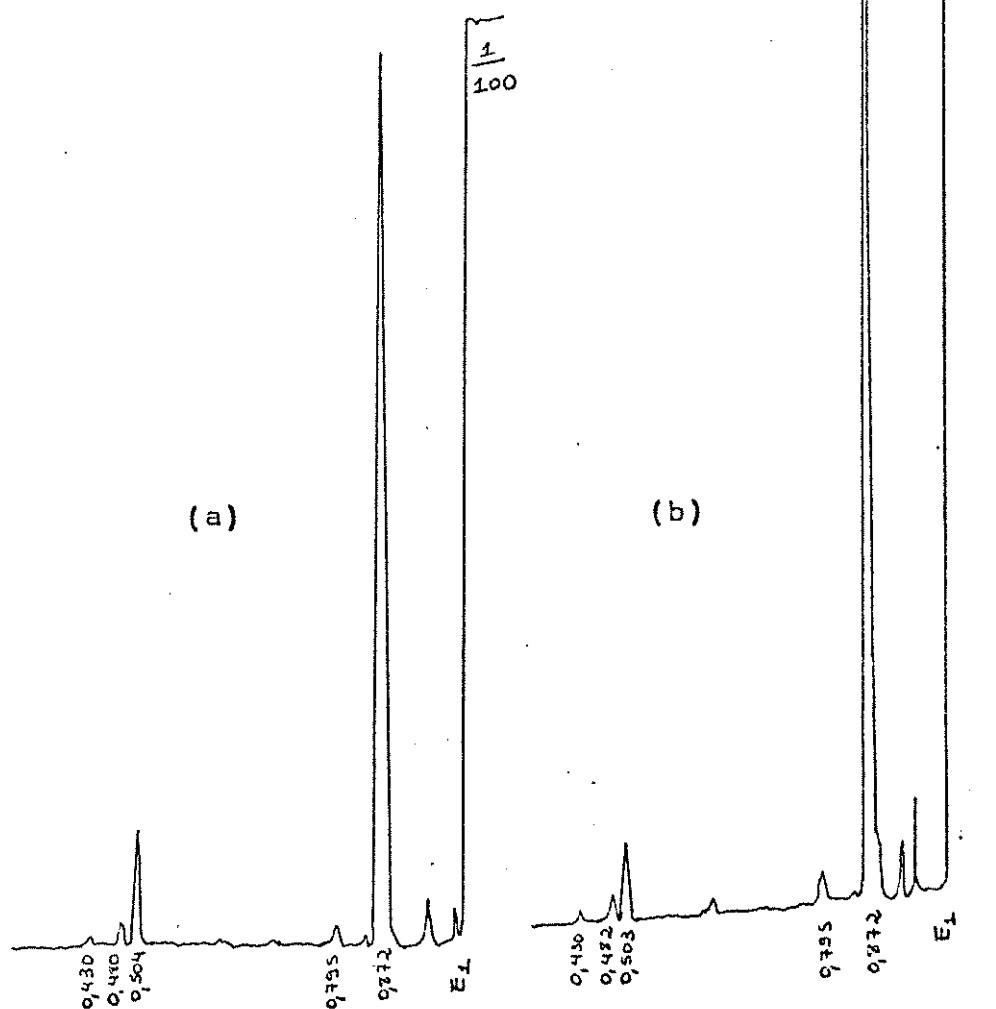
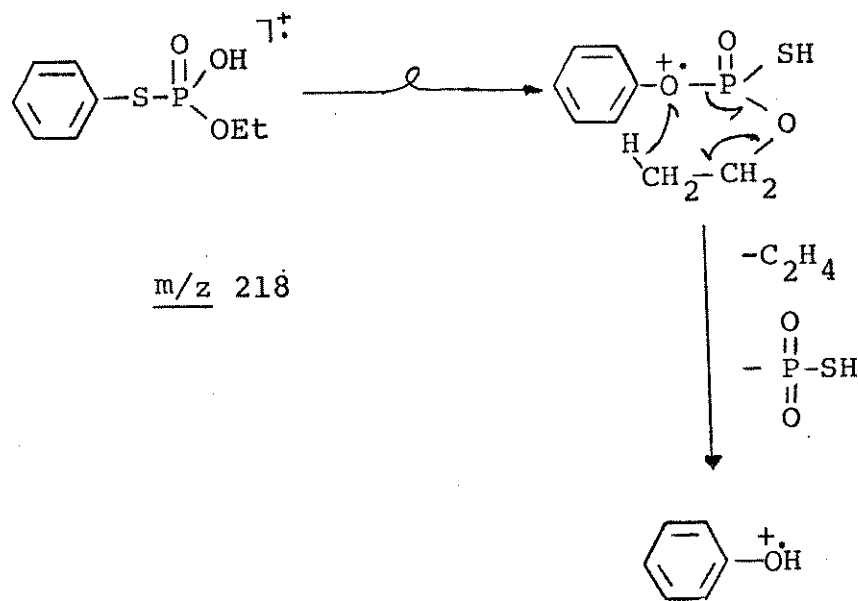
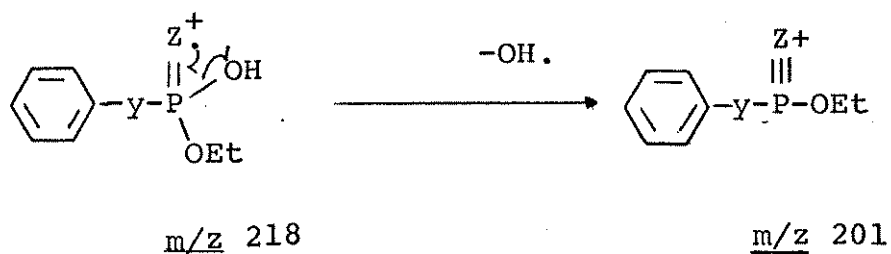


Figura 6 -

Espectros de MIKE
dos íons $[M-C_2H_4]^+$,
 m/z 218, dos isó-
meros (a) tionato
e (b) tiolato

Para a formação do íon de m/z 201 propomos o seguinte:

Mecanismo 7



Os espectros de MIKE do fragmento $|\text{M}-2\text{C}_2\text{H}_4|^+$, m/z 190, para os 2 isômeros são dados nas Fig.7. Os picos observados são:

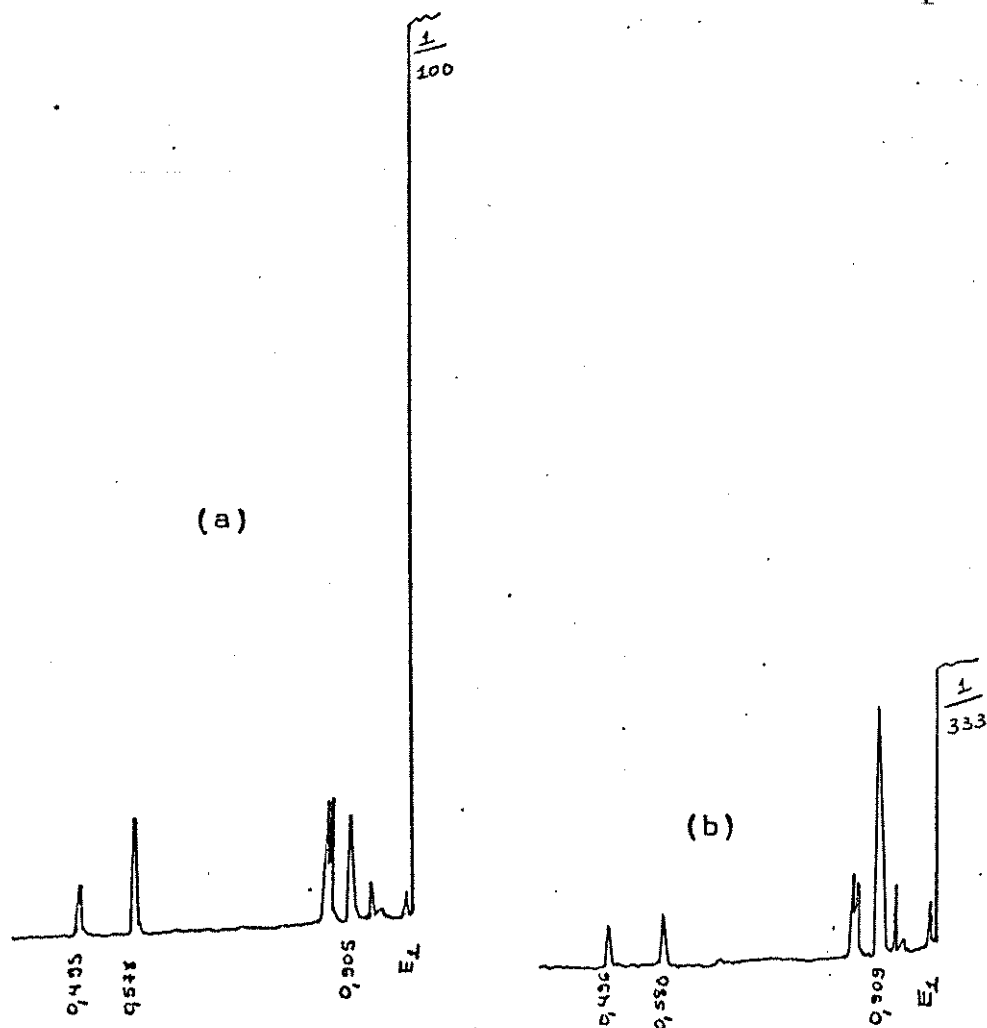
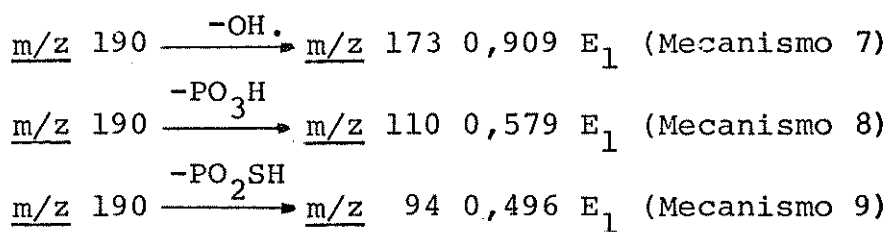
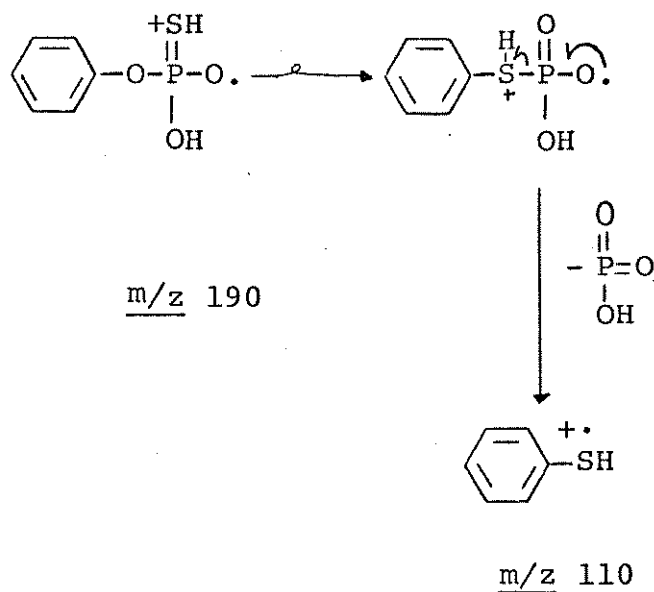


Figura 7 -

Espectros de MIKE dos íons $|\text{M}-2\text{C}_2\text{H}_4|^+$, m/z 190, dos 2 isômeros (a) tionato e (b) tiolato.

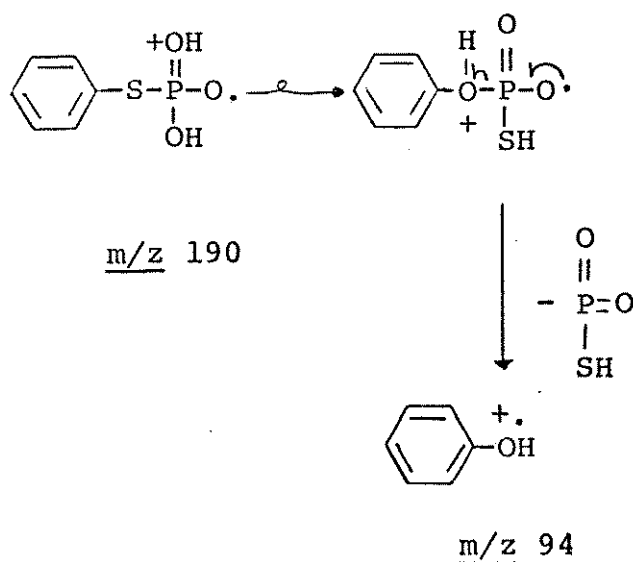
Para a formação dos fragmentos de m/z 110 e m/z 94 propomos os mecanismos 8 e 9. No mecanismo 8, o isômero tionato sofre isomerização, com perda posterior de uma molécula neutra:

Mecanismo 8

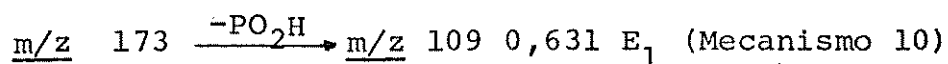


Já no mecanismo 9, o isômero tiolato é que sofre isomerização:

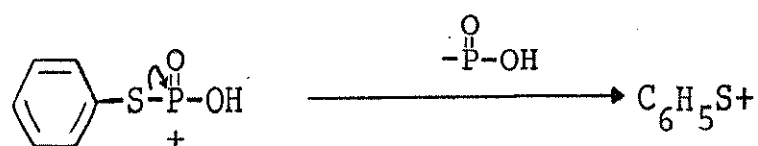
Mecanismo 9



Os espectros de MIKE do íon de m/z 173 encontram-se na Fig.8. O único pico que corresponde a uma perda lógica é o de voltagem 0,631 sendo que os outros provavelmente são picos artefatos.



Mecanismo 10



$\underline{m/z} \ 173$

$\underline{m/z} \ 109$

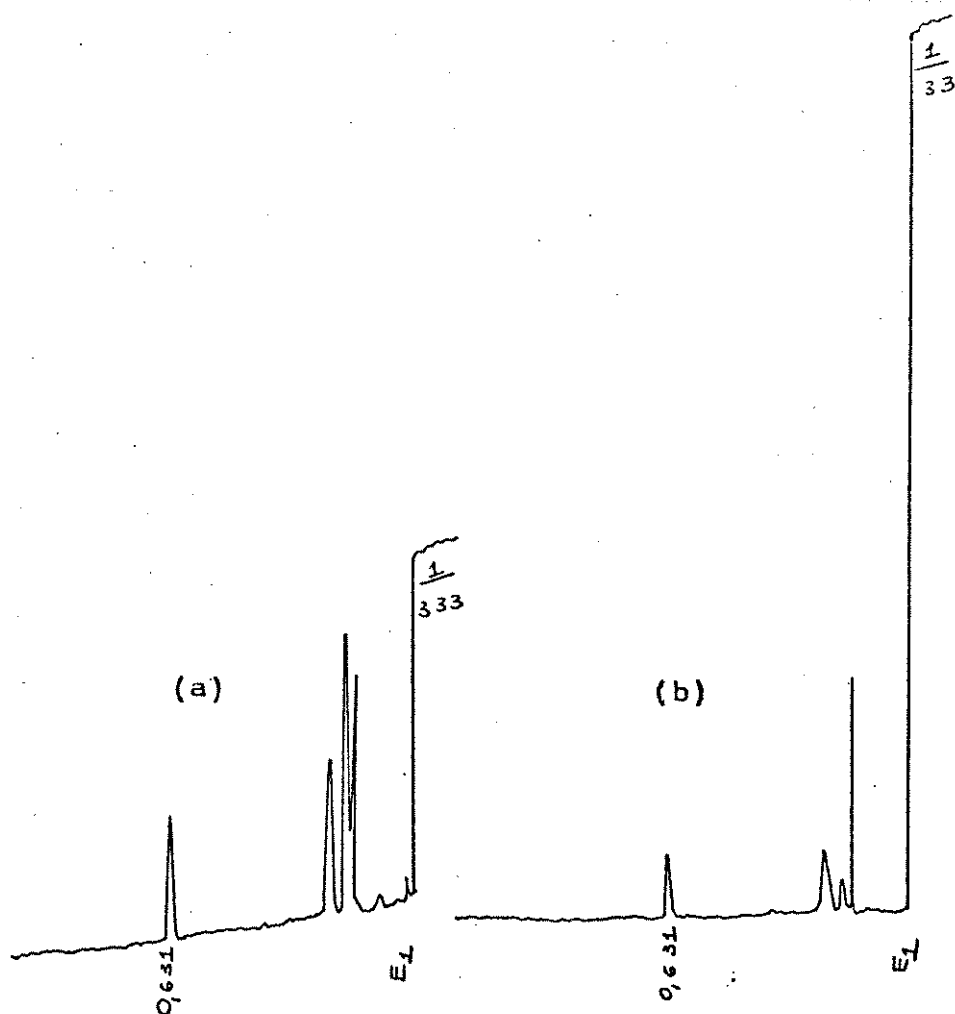


Figura 8 - Espectros de MIKE dos íons de m/z 173 dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato.

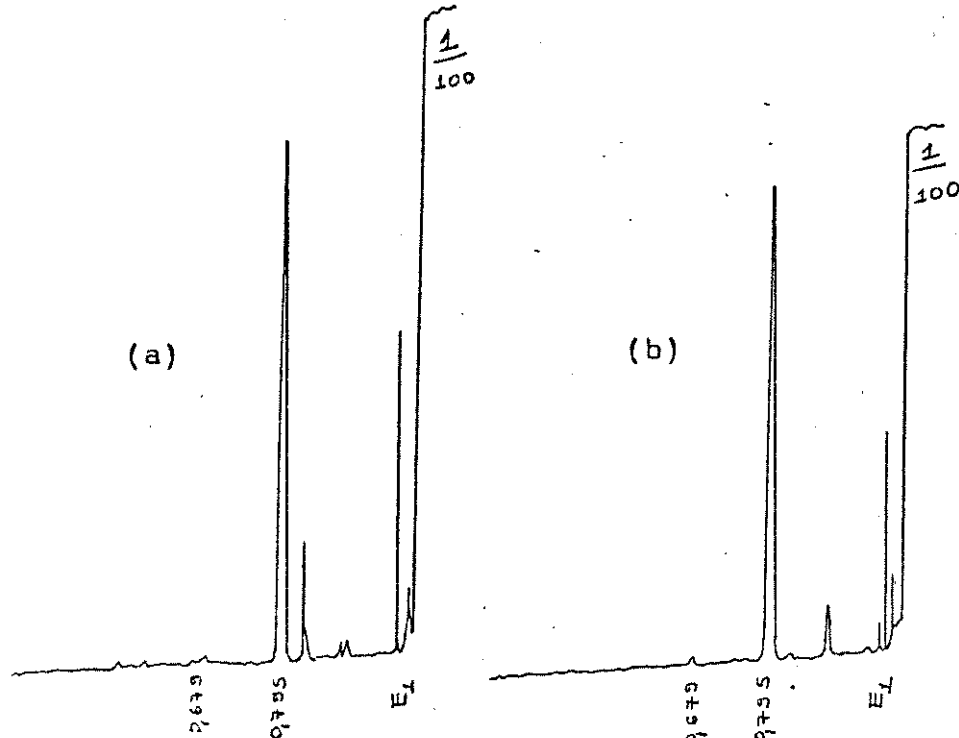
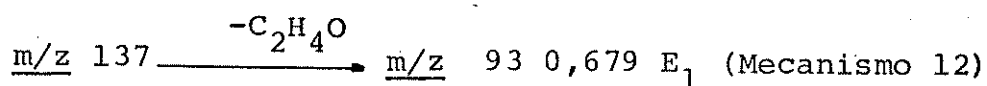
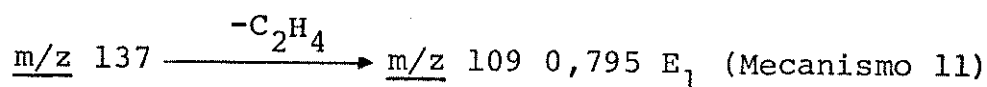


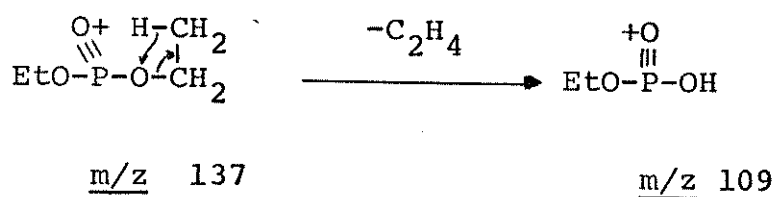
Figura 9 - Espectro de MIKE dos íons de m/z 137 dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato.

Nos espectros de MIKE do íon de m/z 137 (Fig.9) observamos os seguintes picos:

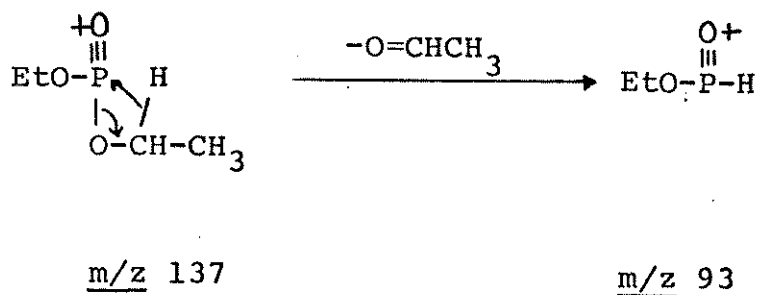


Estes picos podem ser visualizados através dos seguintes mecanismos propostos:

Mecanismo 11

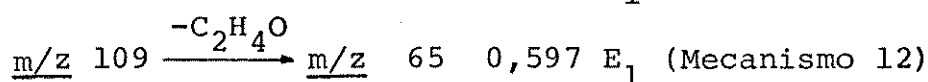
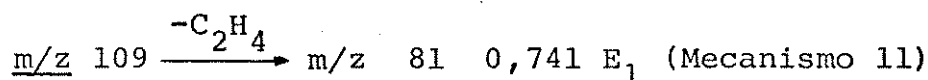
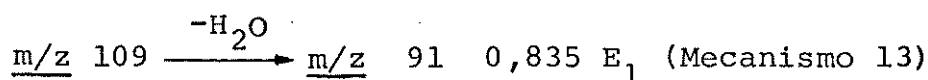


Mecanismo 12



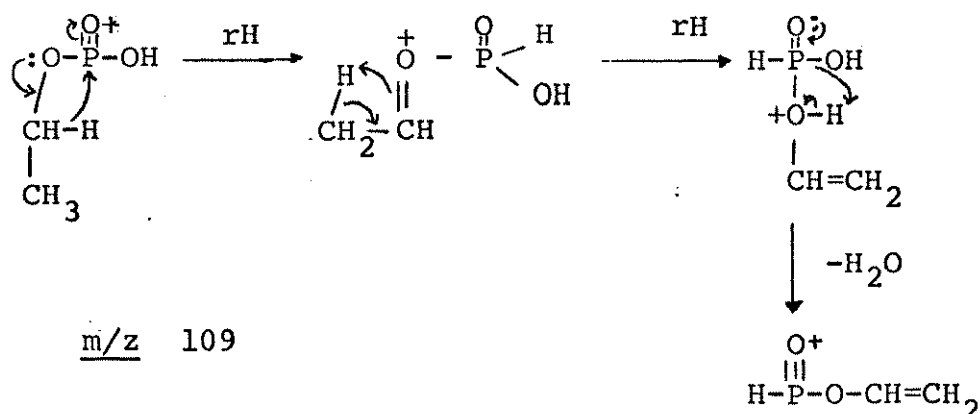
O estudo da fragmentação por MIKES dos íons de massa mais baixa torna-se difícil, pois observamos muitas interferências. Um tipo de interferência observado, são picos agudos com valores próximos a E_1 , que não correspondem a perdas lógicas. O que acontece é que quando focalizamos um determinado pico, visualizamos uma distribuição de Gauss de energias e não um valor discreto; e portanto a proximidade de outros picos grandes causa interferência nesta focalização. Outro tipo de interferência são picos agudos provenientes de transições metaestáveis que ocorrem em outras regiões livres de campo (1-LC). Estes picos provenientes de interferências denominam-se picos artefatos.

Tal é o caso do espectro de MIKE do íon m/z 109 para o tiolato (Fig.10) no qual somente 3 dos picos existentes correspondem à perdas lógicas:



Os dois últimos fragmentos podem ser explicados com mecanismos análogos aos 11 e 12, sendo que a perda de H_2O pode ser visualizada assim:

Mecanismo 13



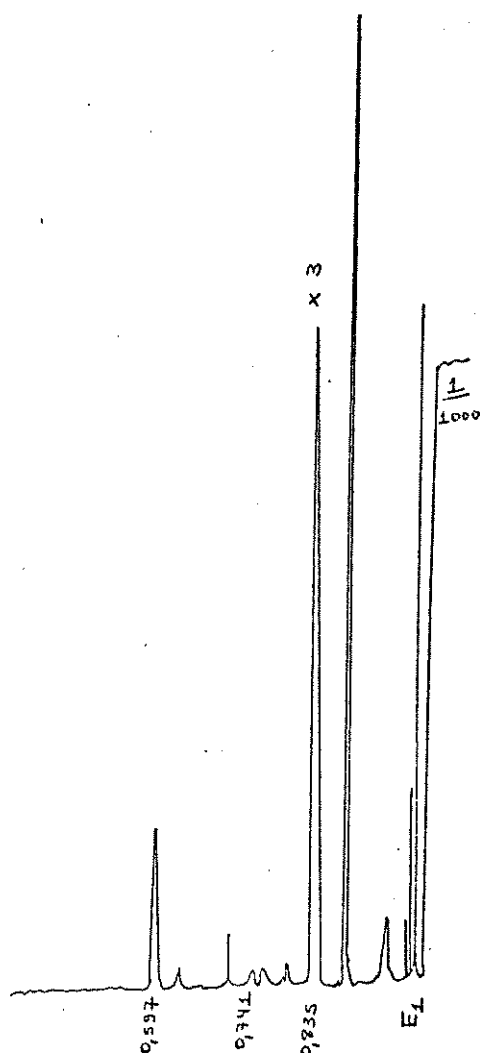


Figura 10 - Espectro de MIKE do íon de m/z 109 do isômero tiolato (26)

Observamos que no geral existem muito poucas diferenças nos caminhos de fragmentação para os 2 isômeros, a menos da isomerização por impacto de elétrons. A principal diferença foi quanto às abundâncias relativas de alguns fragmentos.

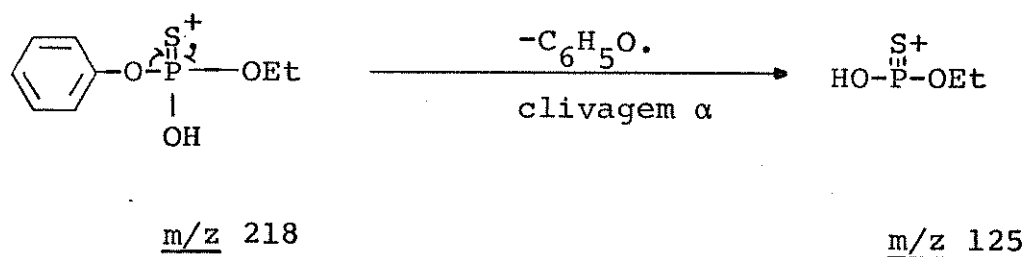
Os picos base dos 2 espectros são diferentes, sendo o de m/z 94 para o tionato (Fig.3) e o de m/z 109 para o tiolato (Fig. 4).

Comparando-se as alturas relativas do pico correspondente ao fenol ionizado (m/z 94) X pico correspondente ao tiofenol ionizado (m/z 110) para o tionato, com a relação inversa para o tiolato, observamos que a primeira é maior. Sendo que o tiofenol e fenol ionizados são picos provenientes de isomerização do

tionato e do tiolato, respectivamente, este dado reflete a maior tendência de isomerização do tionato.

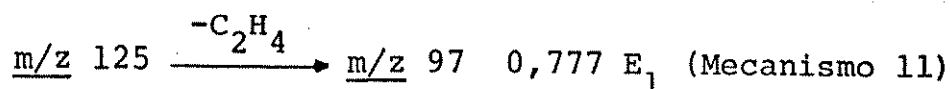
O pico de m/z 125 (12%, 2%) observado nos espectros (Fig.3 e 4) provavelmente é proveniente do fragmento de m/z 218, através de uma clivagem α . A formação deste pico não foi observada nos espectros de MIKE do íon de m/z 218 (Fig.6), pois é conhecido que de maneira geral nos espectros de MIKE, a formação de fragmentos que envolvem clivagens simples (clivagens α) tem intensidades bem menores do que aqueles que envolvem rearranjos. A formação deste fragmento poderia ser visualizada através do seguintes mecanismo:

Mecanismo 14



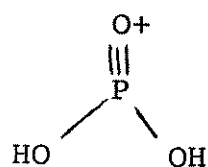
A diferença nas abundâncias relativas de 12% e 2% para o tionato e tiolato, respectivamente, mostra a pouca tendência do tiolato sofrer isomerização.

Estudamos a fragmentação deste íon de m/z 125 para o tionato (Fig.11), sendo que somente um dos picos corresponde a uma perda razoável:

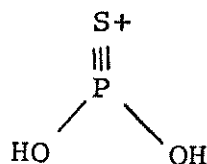


Observamos ainda que as abundâncias relativas dos picos de m/z 81 e m/z 97 são maiores para o tiolato e tionato,

respectivamente, o que reflete a posição do enxofre nos 2 isômeros.



m/z 81

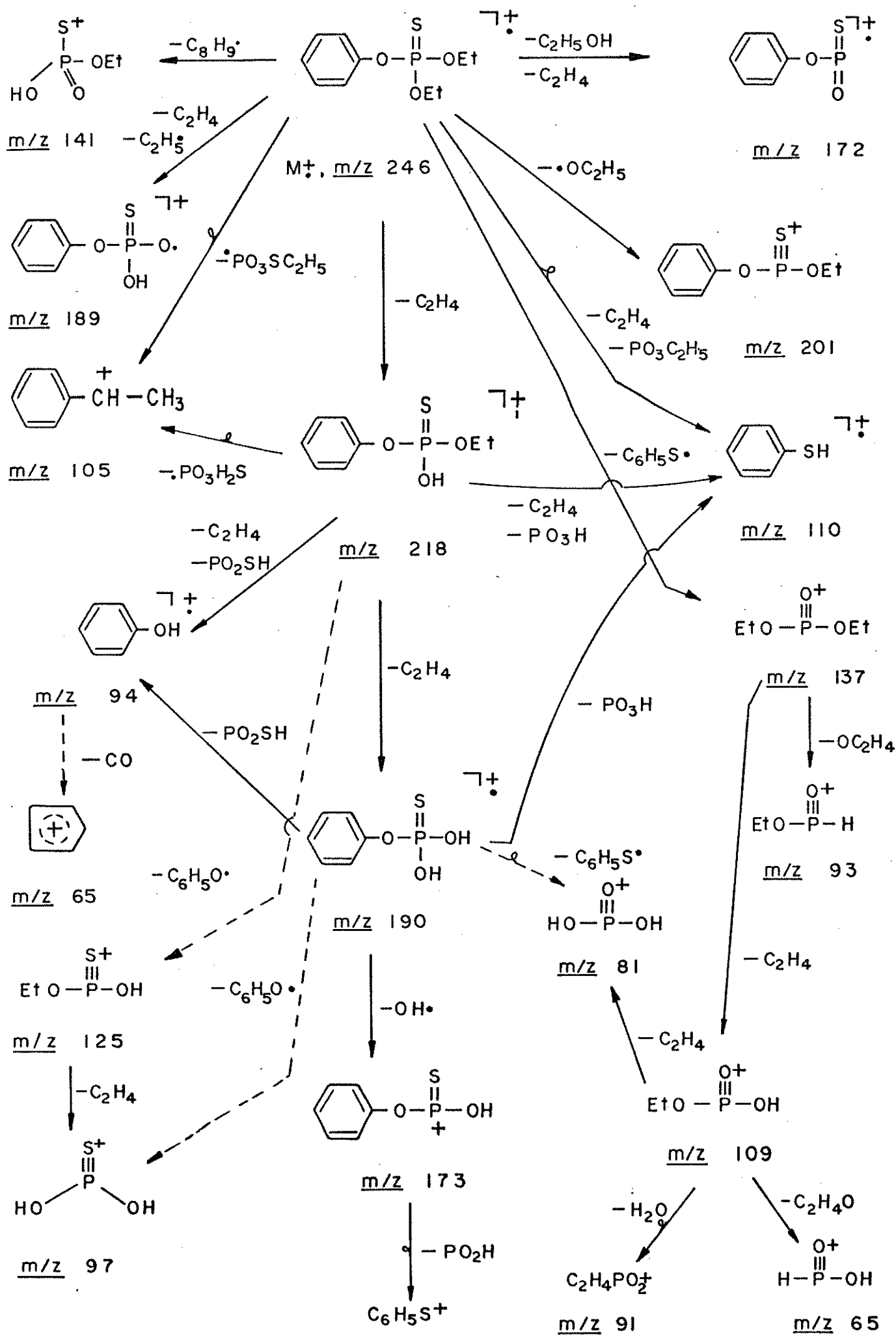


m/z 97

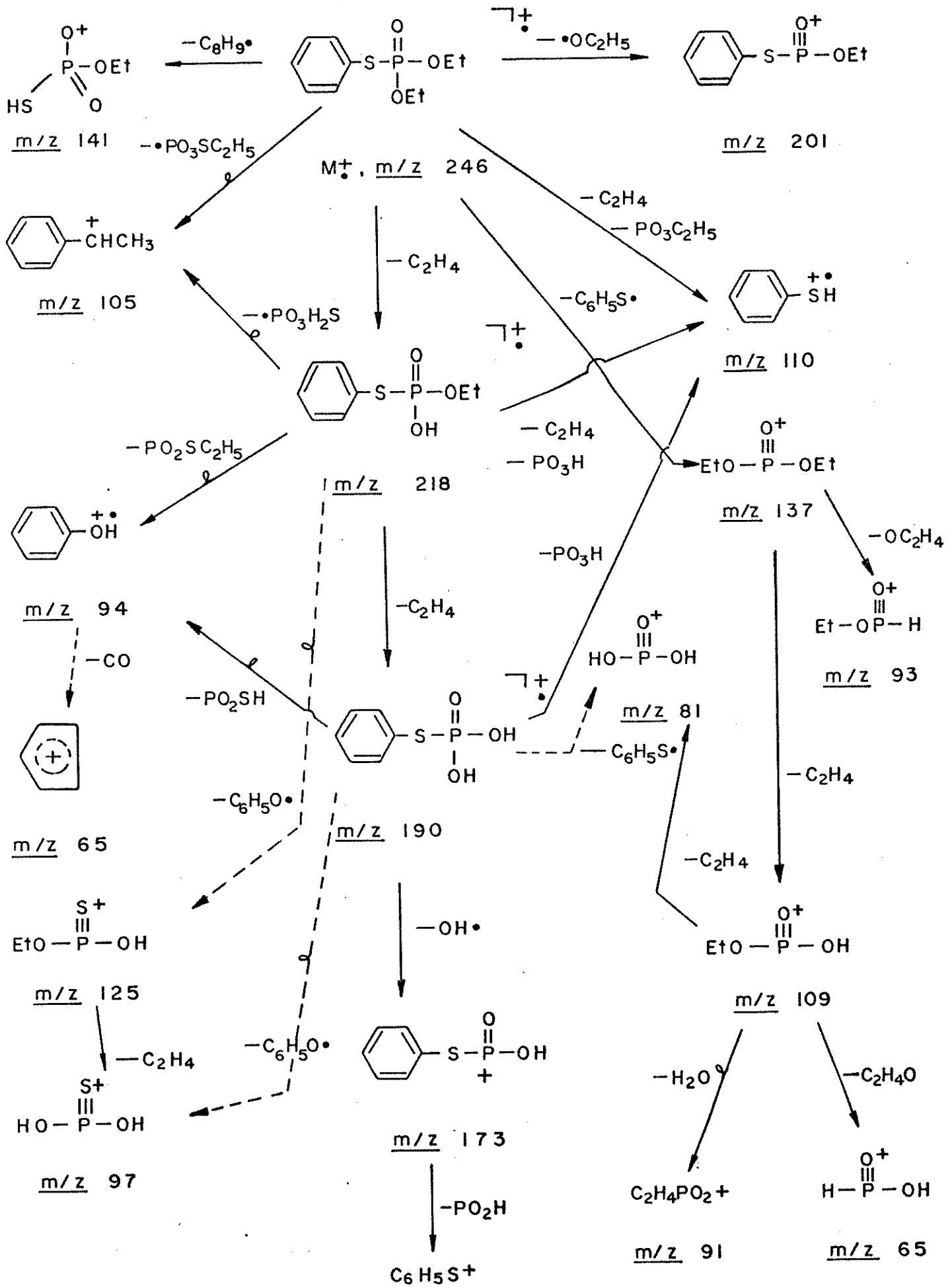


Figura 11 - Espectro de MIKE do íon de m/z 125 do isômero tionato(25)

Baseadas nos dados obtidos por MIKES elaboramos os caminhos de fragmentação para os isômeros. (Esquema 3 e 4)



ESQUEMA 4

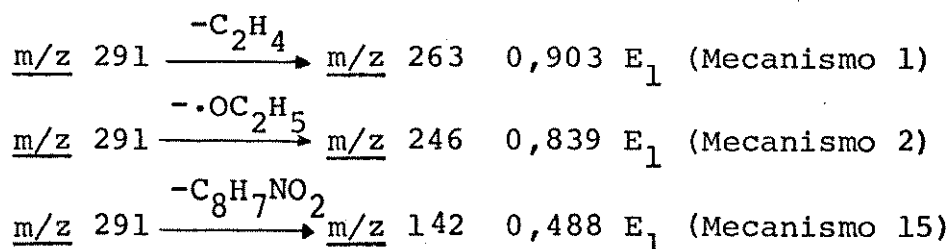


4.2. Isômeros p-NO₂.

Os espectros de massa do fosforotionato de 0,0- dietil-0,p-nitrofenila (27), fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-nitrofenila (28) e fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-nitrofenila (29) são dados nas Fig.12,13 e 14 respectivamente. Os principais picos nos espectros de massa dos compostos (27, 28 e 29) são: M^+ m/z 291 (100%, 52%, 24%); m/z 263 (10%, 8%, 2%); m/z 235 (11%, 4%, 2%); m/z 218 (7%, 6%, 3%); m/z 155 (20%, 51%, 6%); m/z 153 (4%, 3%, 13%); m/z 150 (6%, 3%, 11%); m/z 142 (6%, 7%, 44%); m/z 139 (32%, 6%, 49%); m/z 137 (32%, 47%, 1%); m/z 125 (20%, 18%, 100%); m/z 109 (51%, 100%, 9%); m/z 97 (49%, 7%, 52%); m/z 93 (9%, 7%, 13%); m/z 81 (6%, 61%, 5%); m/z 65 (10%, 18%, 16%). Além disso o composto (29) apresenta um pico de m/z 273 (6%).

A principal diferença observada entre os espectros se dá nas abundâncias relativas de alguns fragmentos, que refletem a posição do enxofre nos vários isômeros. Esta e outras diferenças serão explicadas no decorrer da discussão, com o auxílio da técnica de MIKES.

Os espectros de MIKE dos íons moleculares dos 3 isômeros (27, 28 e 29) são dados na Fig.15. Os picos comuns entre eles são relativos às transições:



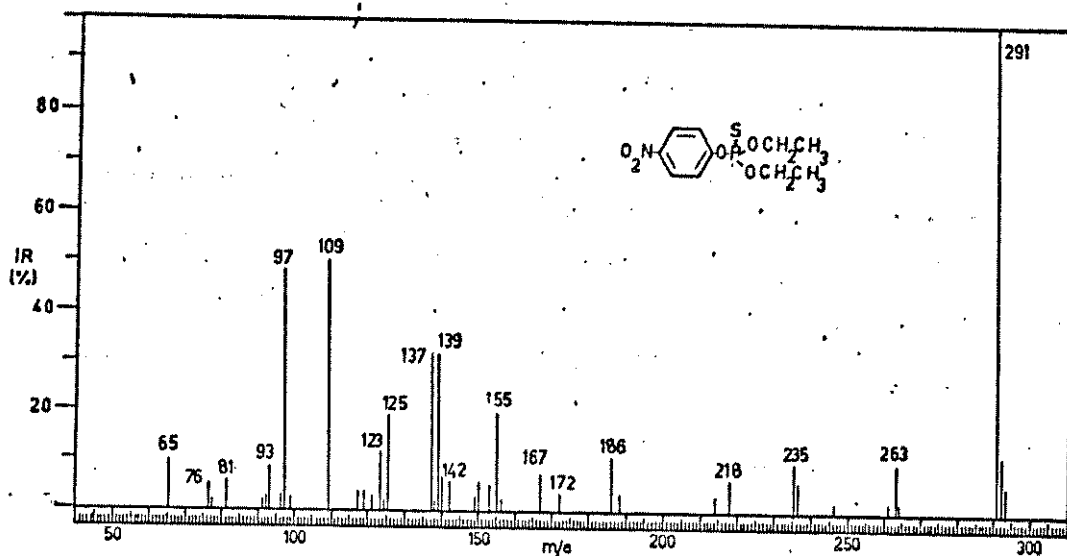


Figura 12 - Espectro de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-nitrofenila (27)

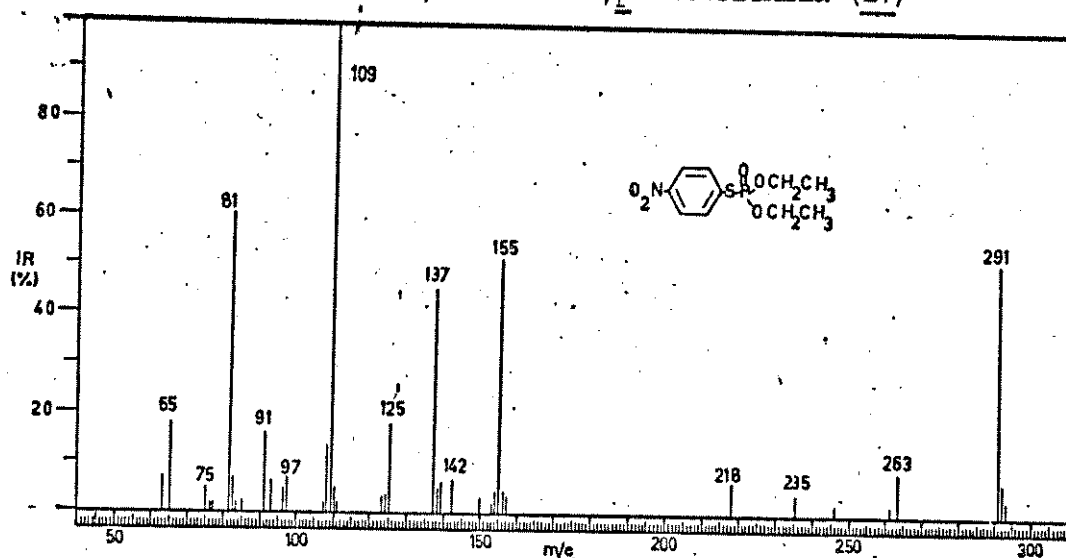


Figura 13 - Espectro de massa do fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-nitrofenila (28)

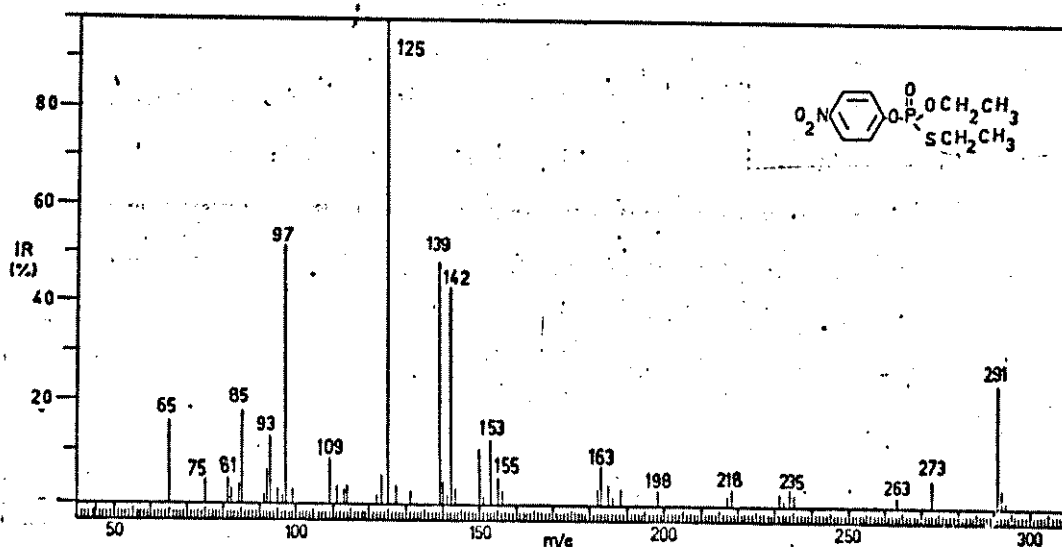


Figura 14 - Espectro de massa do fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-nitrofenila (29)

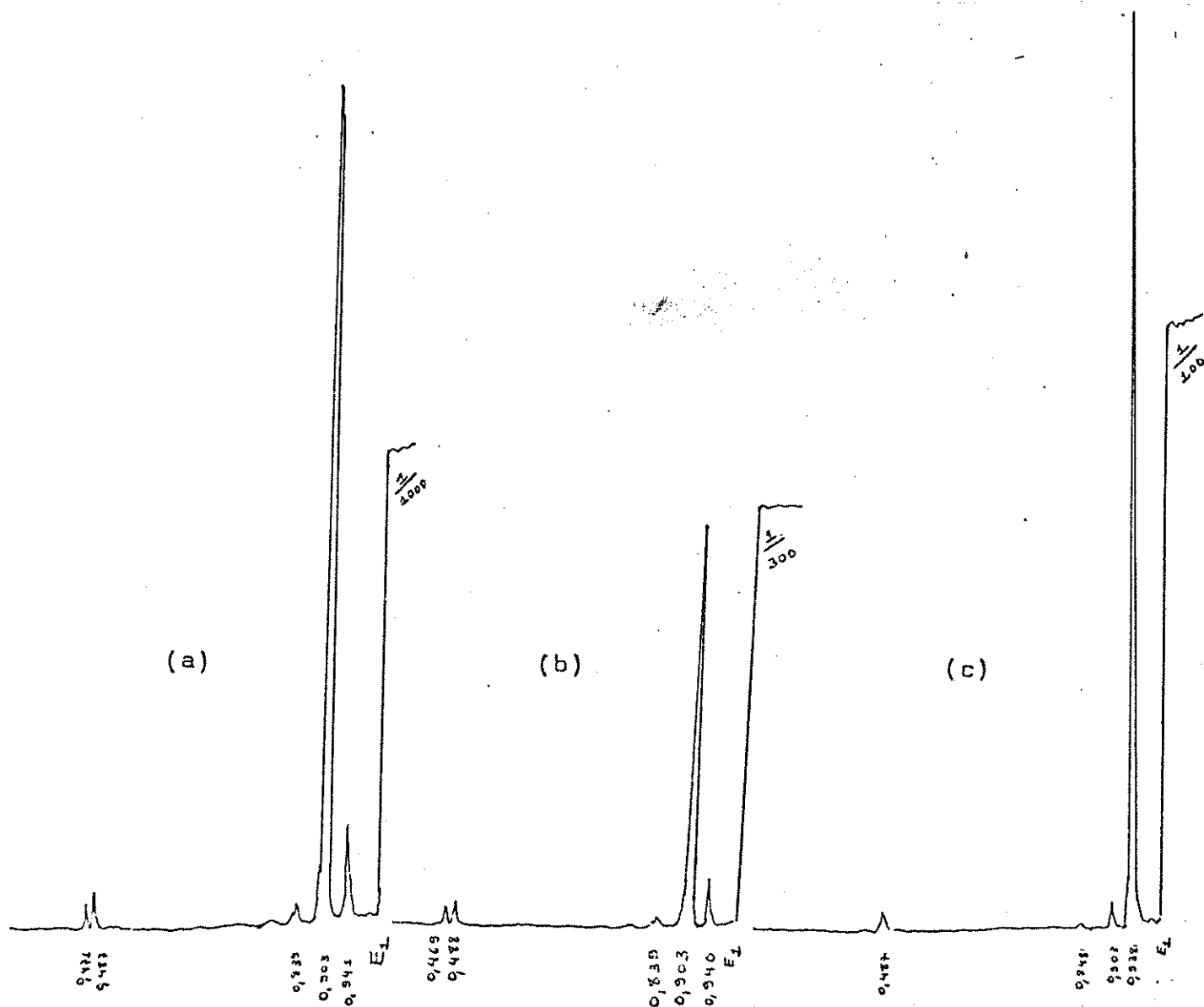
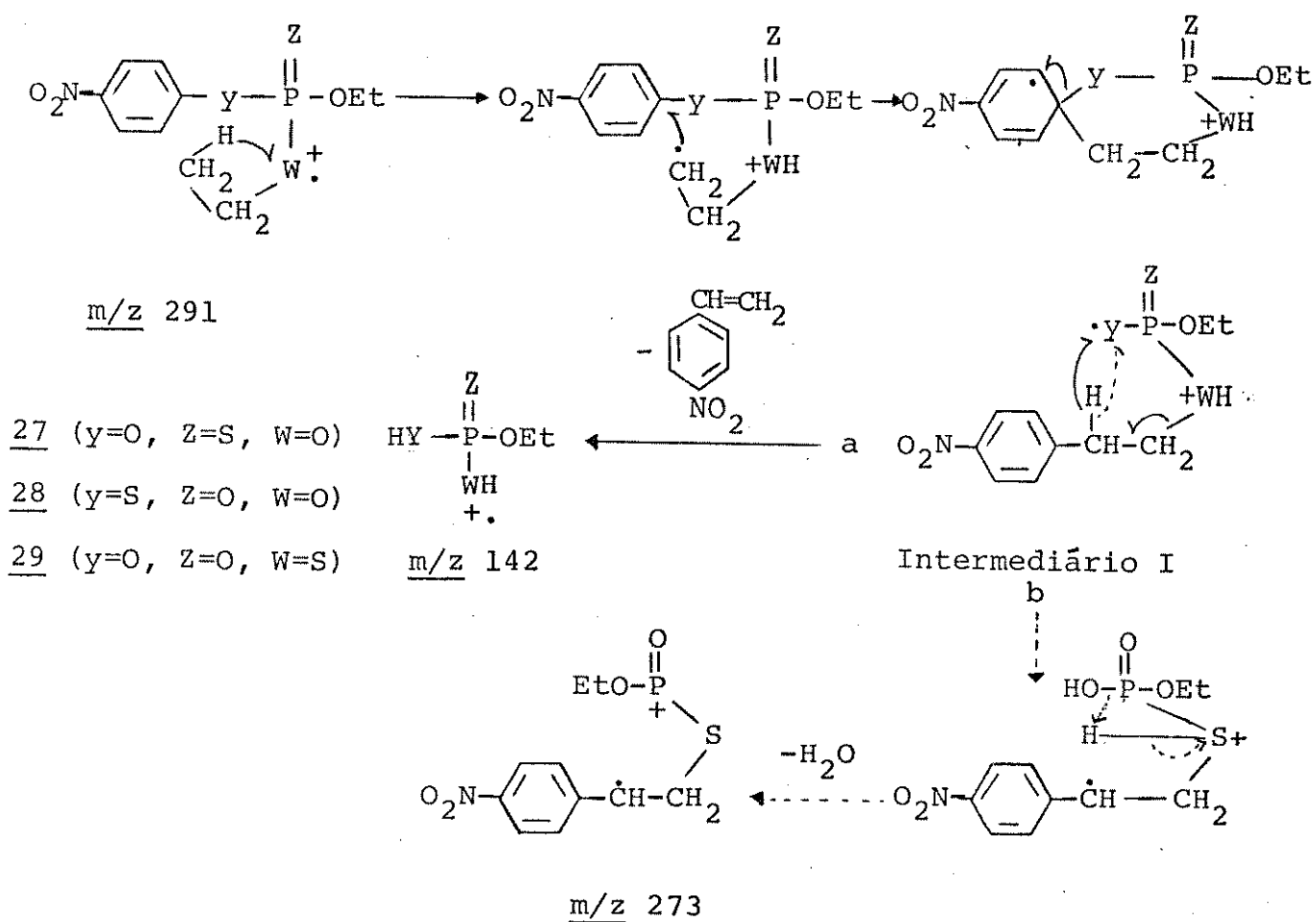


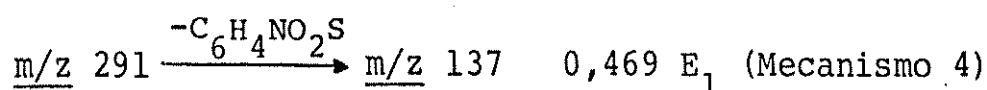
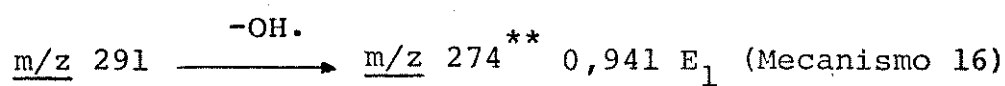
Figura 15 - Espectros de MIKE dos íons moleculares dos isômeros (a) tionato(27); (b) tiolato S-fenil (28) e (c) tiolato S-etil (29).

A formação dos picos de m/z 263 e m/z 246 podem ser explicadas com mecanismos análogos aos 1 e 2. Já a formação do íon de m/z 142 pode ser visualizada assim:

Mecanismo 15



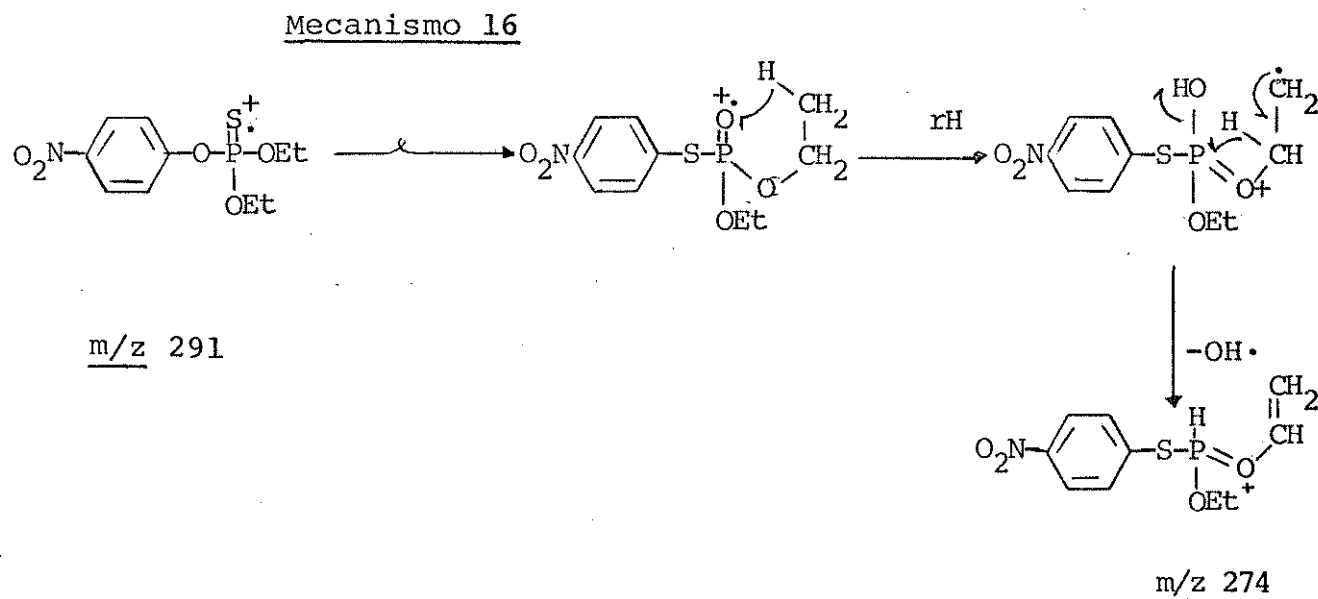
Além destes, os espectros de MIKE dos isômeros (27) e (28) mostram os seguintes picos:



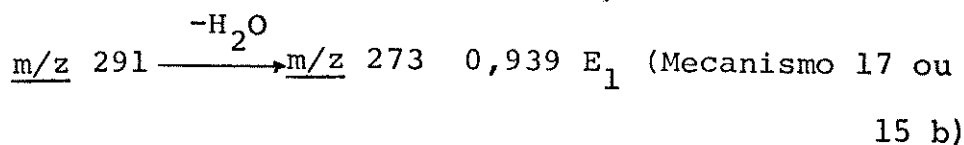
A formação do íon de m/z 137 é explicada através do mecanismo 4. A abundância deste fragmento nos espectros de m/z

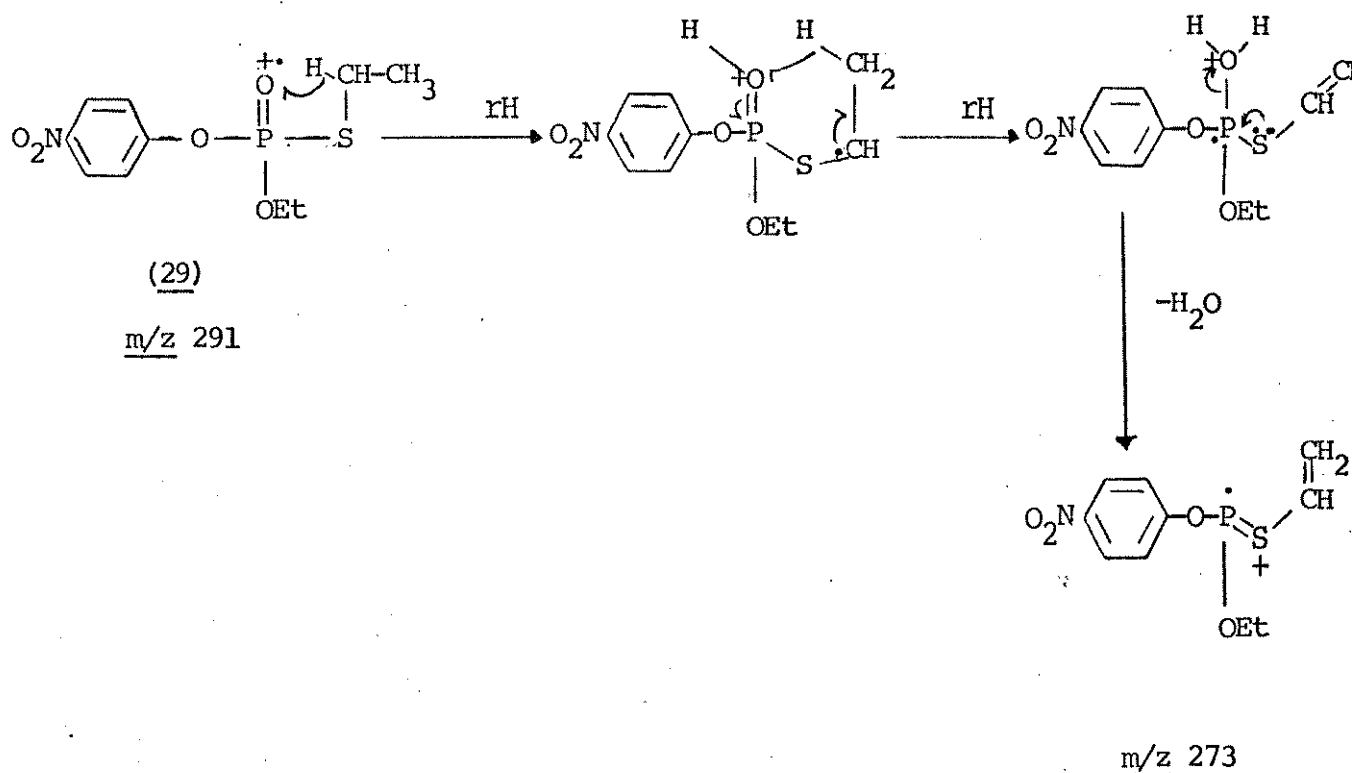
sa é de 32% para o isômero tionato (27), 47% para o tiolato com enxofre ligado ao anel aromático (28) e 1% para o isômero tiolato S-etil (29). Sendo este fragmento proveniente de isomerização no caso do tionato (27) e do tiolato S-etil (29), observamos com estes dados a tendência deste último não sofrer isomerização ao contrário do tionato.

Podemos visualizar a formação do íon de m/z 274 através do mecanismo 16, onde o isômero tionato sofre isomerização.

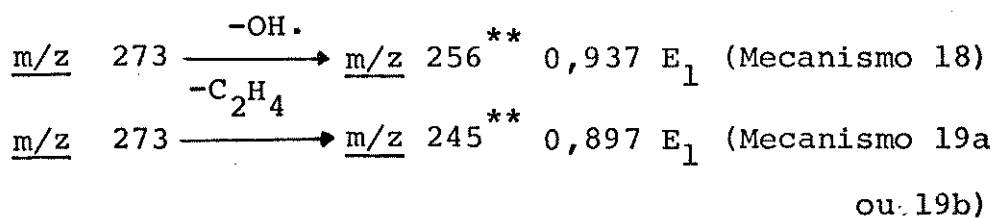


Ao invés da perda de $\text{OH}\cdot$ observada nos isômeros (27) e (28), o isômero (29) mostra perda de 18 unidades de massa, que pode ser visualizada através do mecanismo 17, onde temos 2 rearranjos de hidrogênio com posterior saída de água.



Mecanismo 17

O espectro de MIKE do íon de m/z 273 do isômero (29) (Fig.16) mostra 2 picos correspondentes à perda de OH. e de C₂H₄:



Pela estrutura proposta através do mecanismo 17 para o íon de m/z 273, achamos difícil imaginar a perda de OH.. Por isso consideramos outra possibilidade que é a intermediário I (Mecanismo 15) sofrer outro rearranjo de hidrogênio com subsequente saída de H₂O formando o íon de m/z 273. (Mecanismo 15b) A partir dessa estrut

ra sugerimos um mecanismo razoável para a perda de OH. (Mecanismo 18).

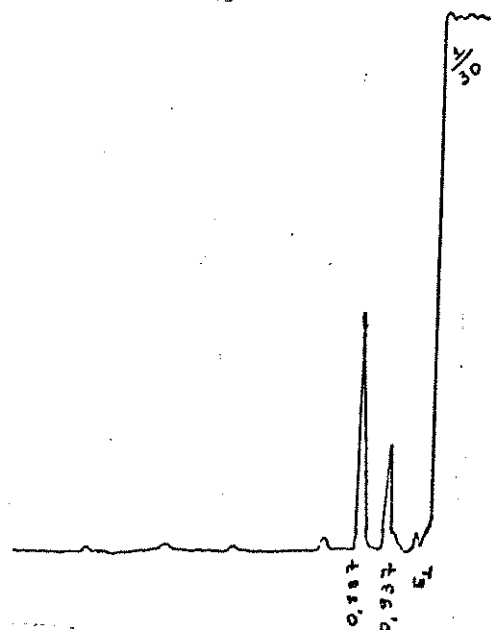
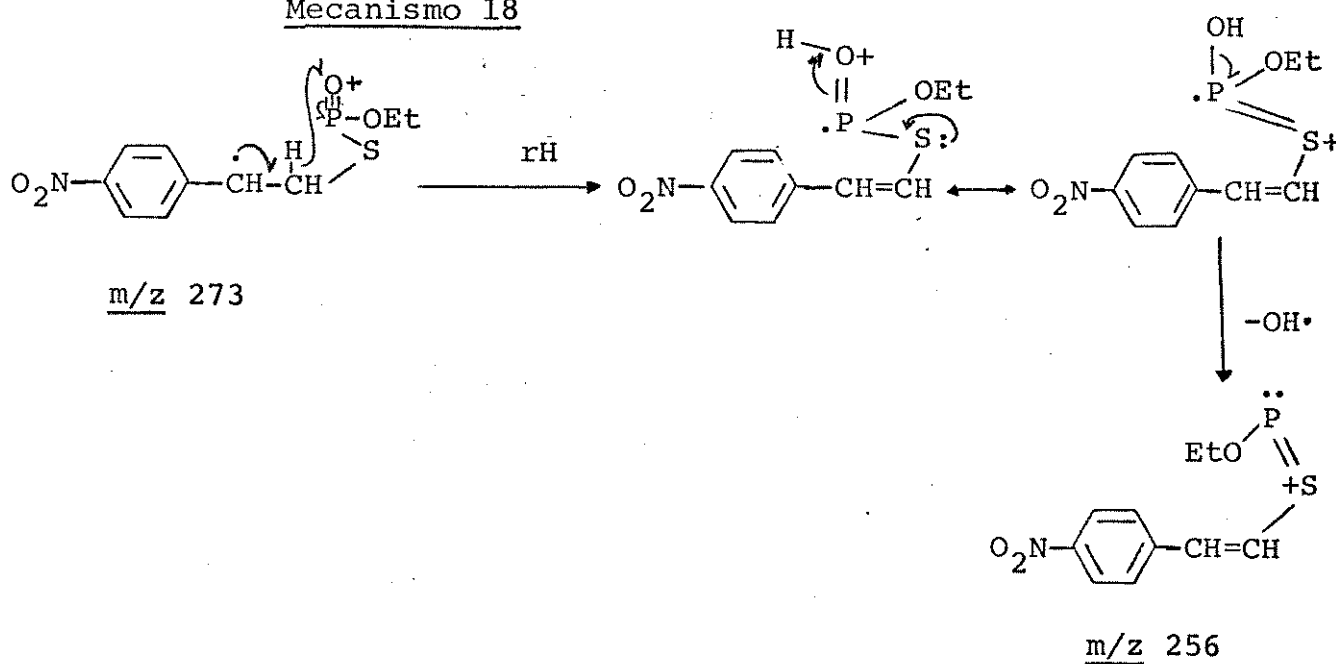


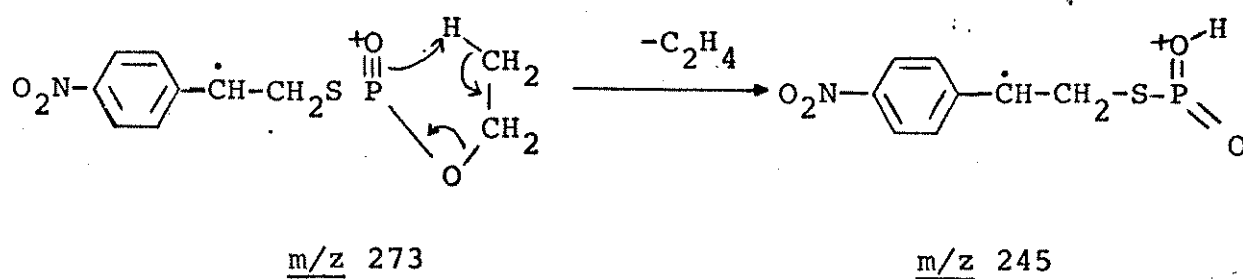
Figura 16 - Espectro de MIKE do íon $[M-H_2O]^+$, m/z 273, do isômero tio-lato S-etil (29)

Mecanismo 18

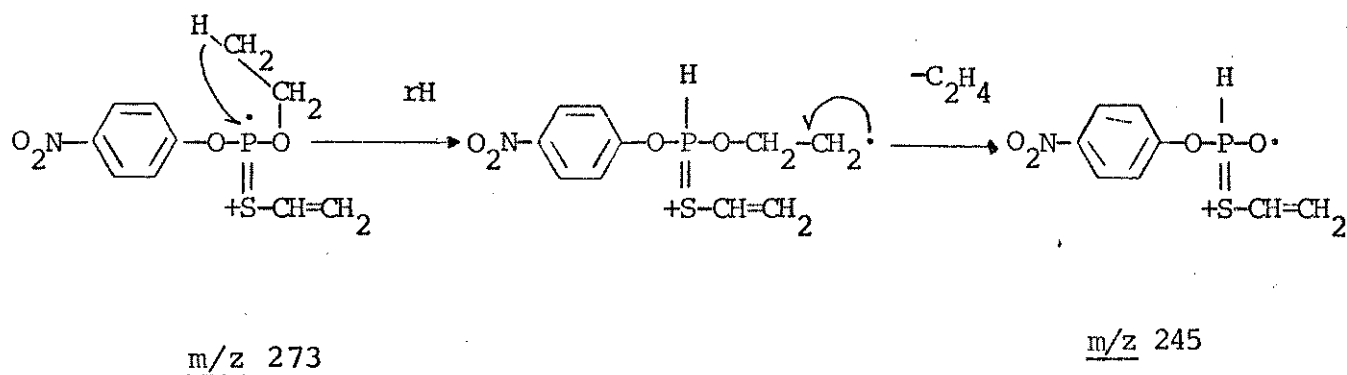


Podemos propor a perda de etileno através das 2 estruturas (Mecanismo 19a ou 19b).

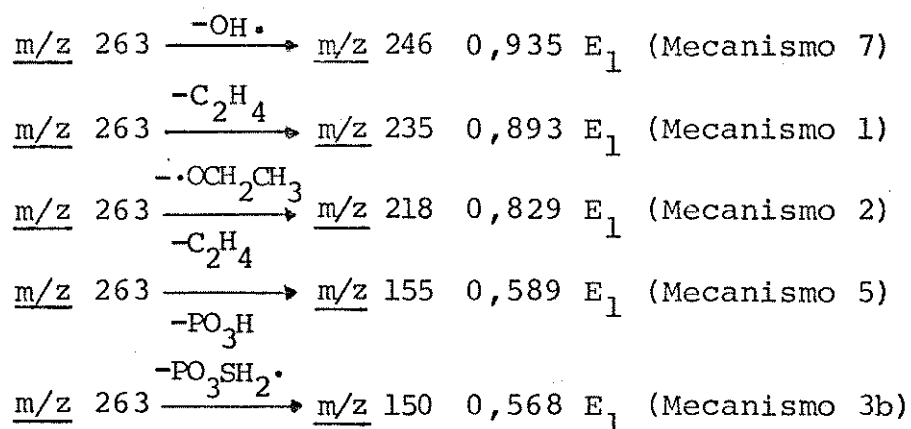
Mecanismo 19a



Mecanismo 19b



Os espectros de MIKE do íon de $\underline{m/z} \ 263$, $|\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4|^+$ (Fig.17) para os três isômeros mostram os seguintes picos:



A formação de todos esses fragmentos podem ser explicadas com mecanismos propostos anteriormente.

As abundâncias relativas do fragmento de $\underline{m/z} \ 155$ nos espectros de massa (Fig. 12,13 e 14) são de 20%, 52% e 6% para os três isômeros respectivamente. Este íon corresponde ao tiofenol ionizado e a sua formação envolve isomerização no caso do tionato e do isômero S-etil (Mecanismo 5). A abundância relativa de 6% no espectro do isômero (29), mostra novamente a pouca tendência deste isômero sofrer isomerização.

Os espectros de MIKE do íon $\underline{m/z} \ 235$, $|\text{M}-2\text{C}_2\text{H}_4|^+$

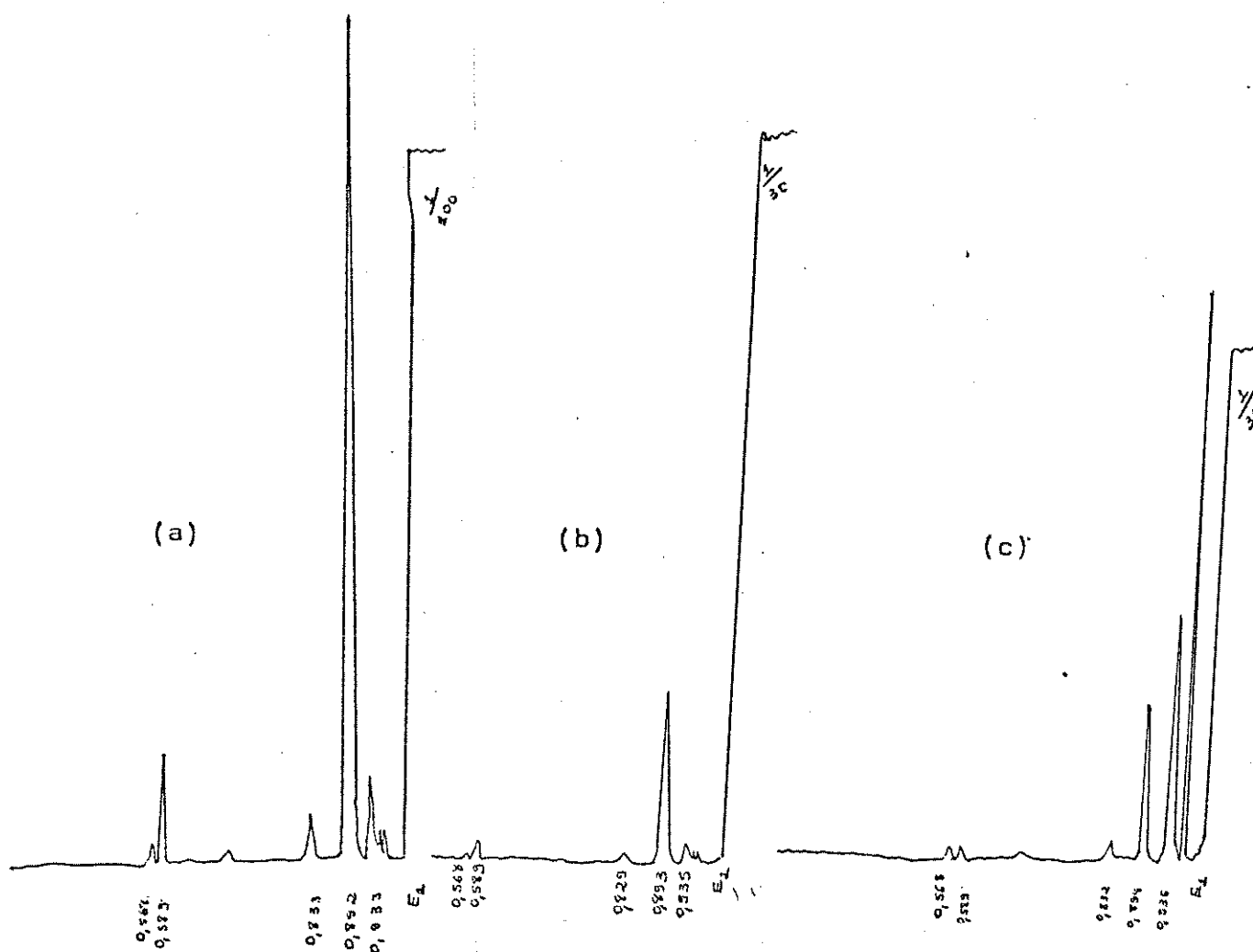
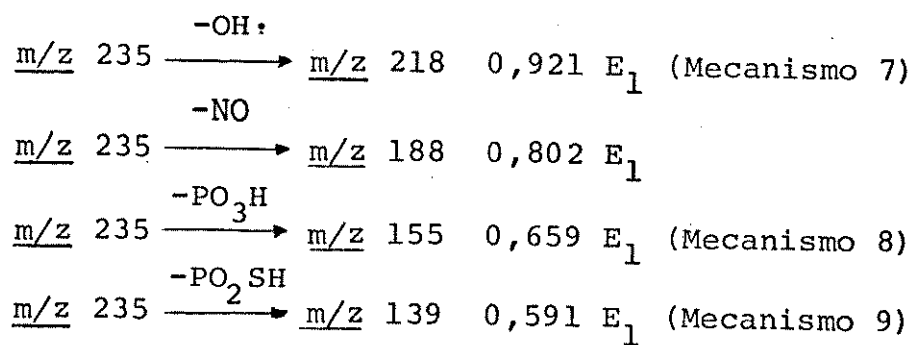


Figura 17 - Espectros de MIKE dos íons $|M-C_2H_4|^+$, m/z 263, dos isômeros (a) tionato, (b) tiolato S-Fenil e (c) tiolato S-etil

encontram-se na Fig.18 para os isômeros (27) e (28). Observamos os seguintes picos relativos às transições:



Notamos que analogamente ao isômero tiolato S-etil (29), o isômero tiolato (28) mostra pouca tendência a sofrer isomerização como foi observado pelas abundâncias relativas do fragmento de m/z 139 correspondente ao fenol ionizado. Estas são de 32% no caso do tionato (27), 6% para o tiolato (28) e 49% para o isômero S-etil(29).

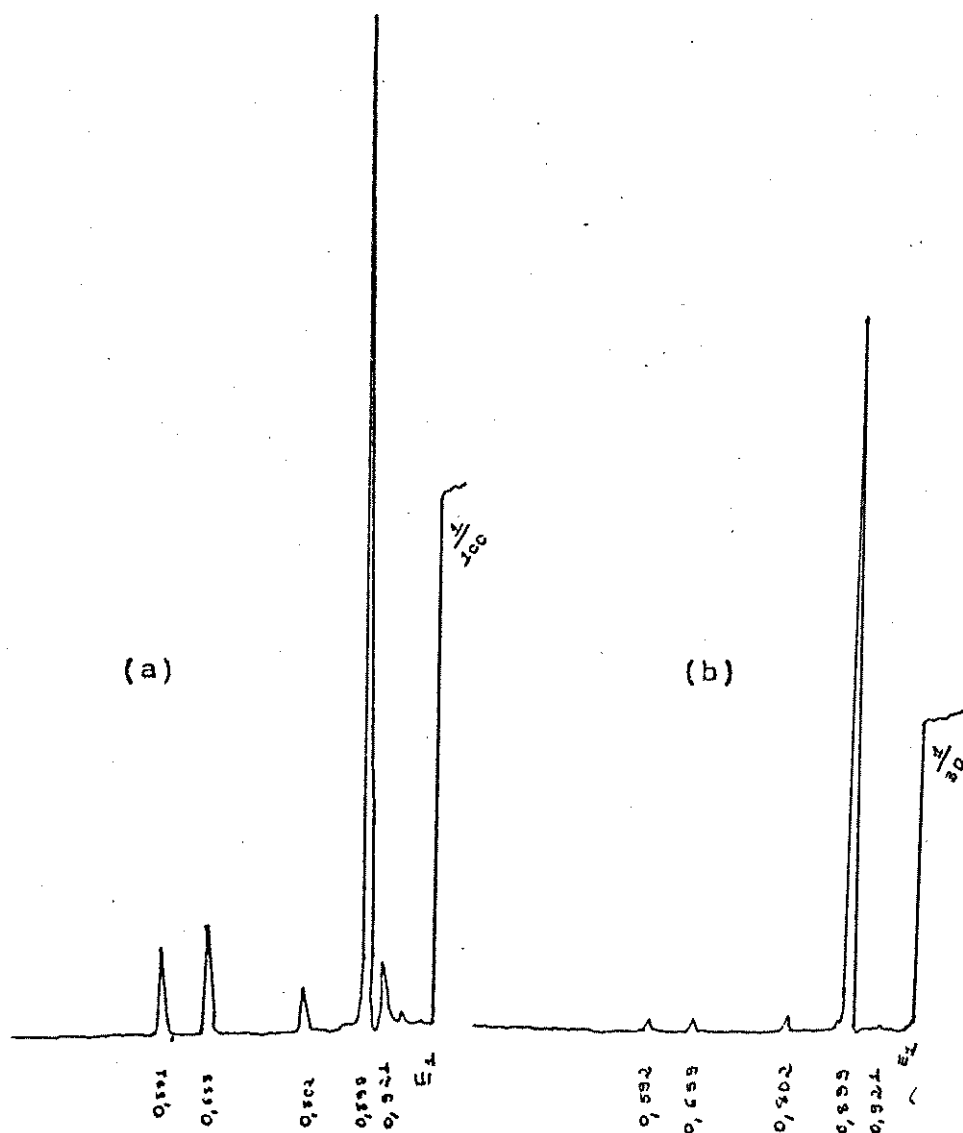


Figura 18 - Espectros de MIKE dos íons $[M-2C_2H_4]^+$, m/z 235, dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-fenil.

Os espectros de MIKE do íon de m/z 218 encontram-

-se na Fig.19. Os picos observados são devido às transições:

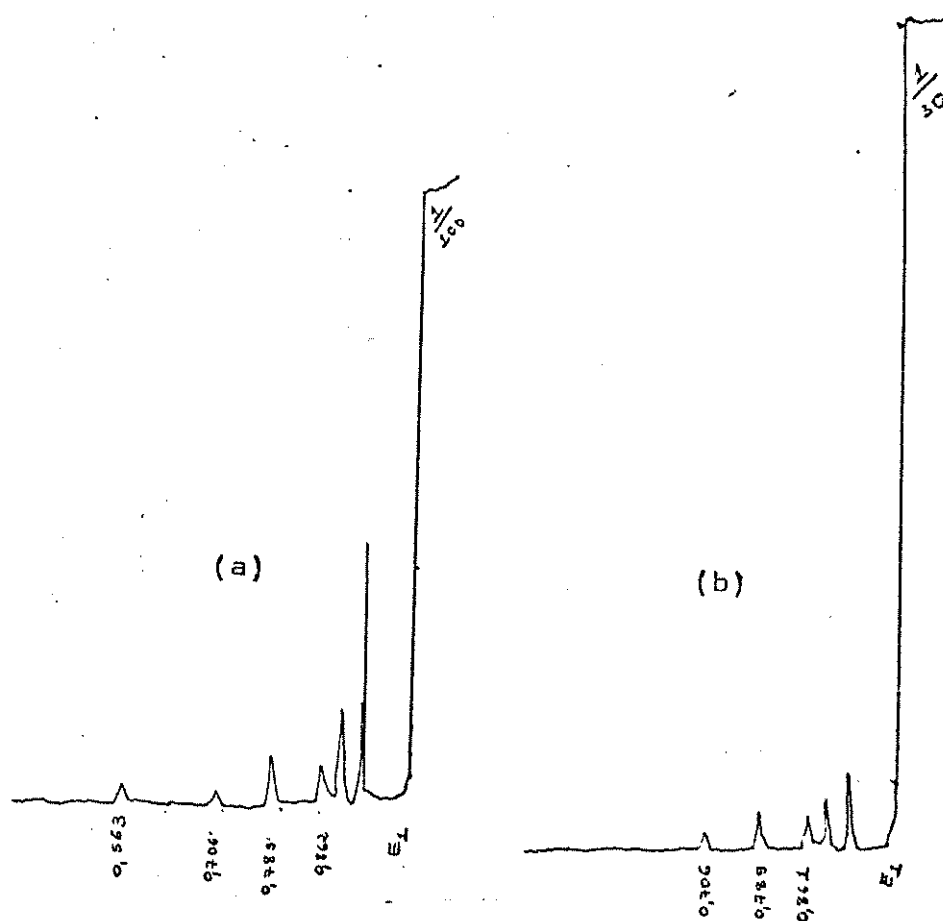
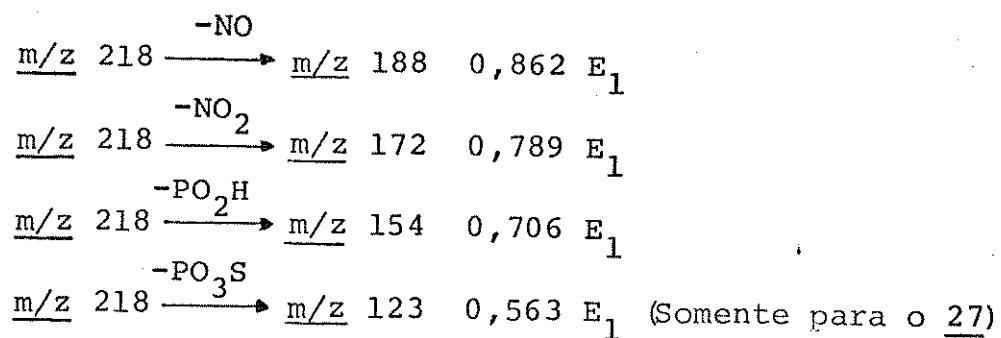
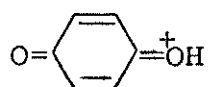
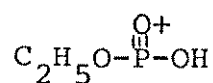
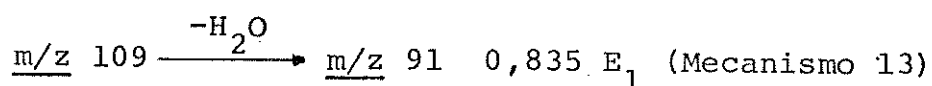
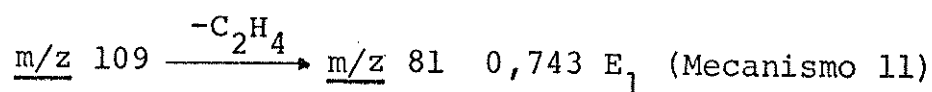


Figura 19 - Espectros de MIKE dos íons de $\underline{m/z} \ 218$ dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-fenil

Notamos que o íon de $\underline{m/z} \ 109$ é formado a partir de 2 precursores ($\underline{m/z} \ 139$ e $\underline{m/z} \ 137$), tendo portanto 2 contribuições (A e B):

Estrutura AEstrutura B

Seu espectro de MIKE (Fig.20) mostra perda de 18 e 28 unidades de massa:



O fragmento de m/z 109 é na realidade um quadruplete no caso do paration sendo que existem 2 picos maiores na razão de 1:5 consistentes com as composições elementares de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ (estrutura A) e $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}$ (estrutura B), respectivamente. Outra razão que confirma a maior contribuição da estrutura B é que este conjunto de picos é observado também nos espectros de compostos onde não é possível a formação de uma estrutura do tipo A, ou seja, compostos que não tem oxigênio posição para do anel aromático.

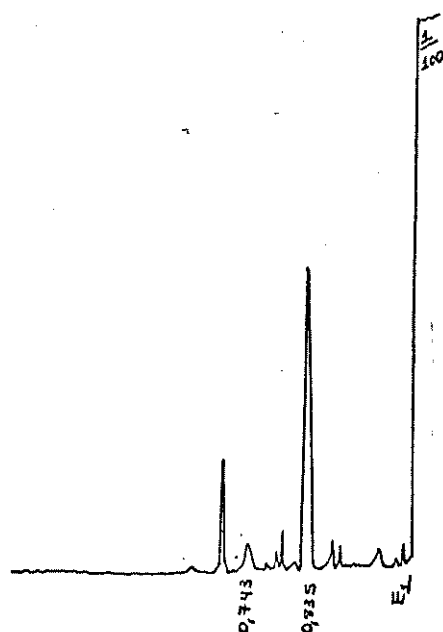
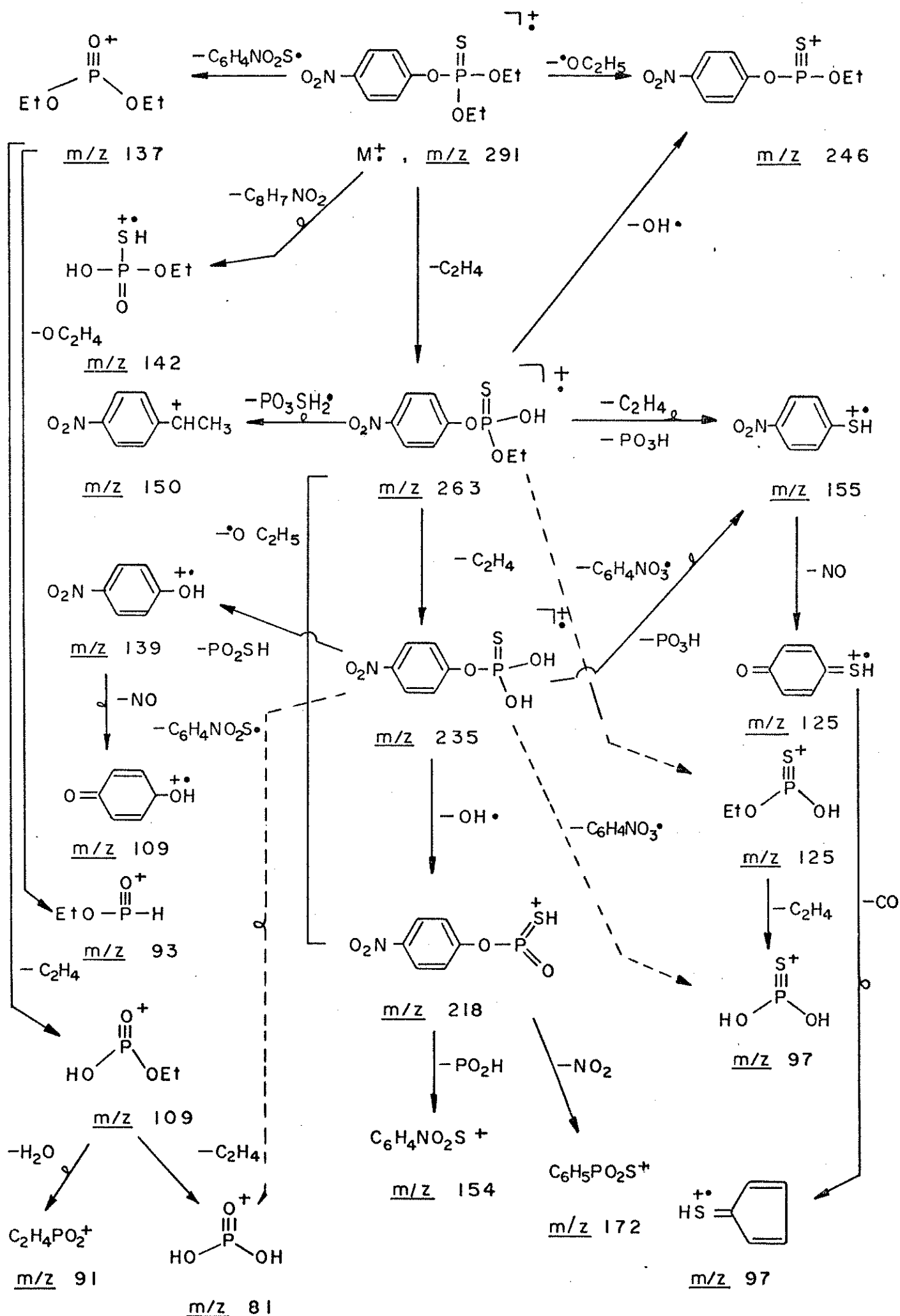
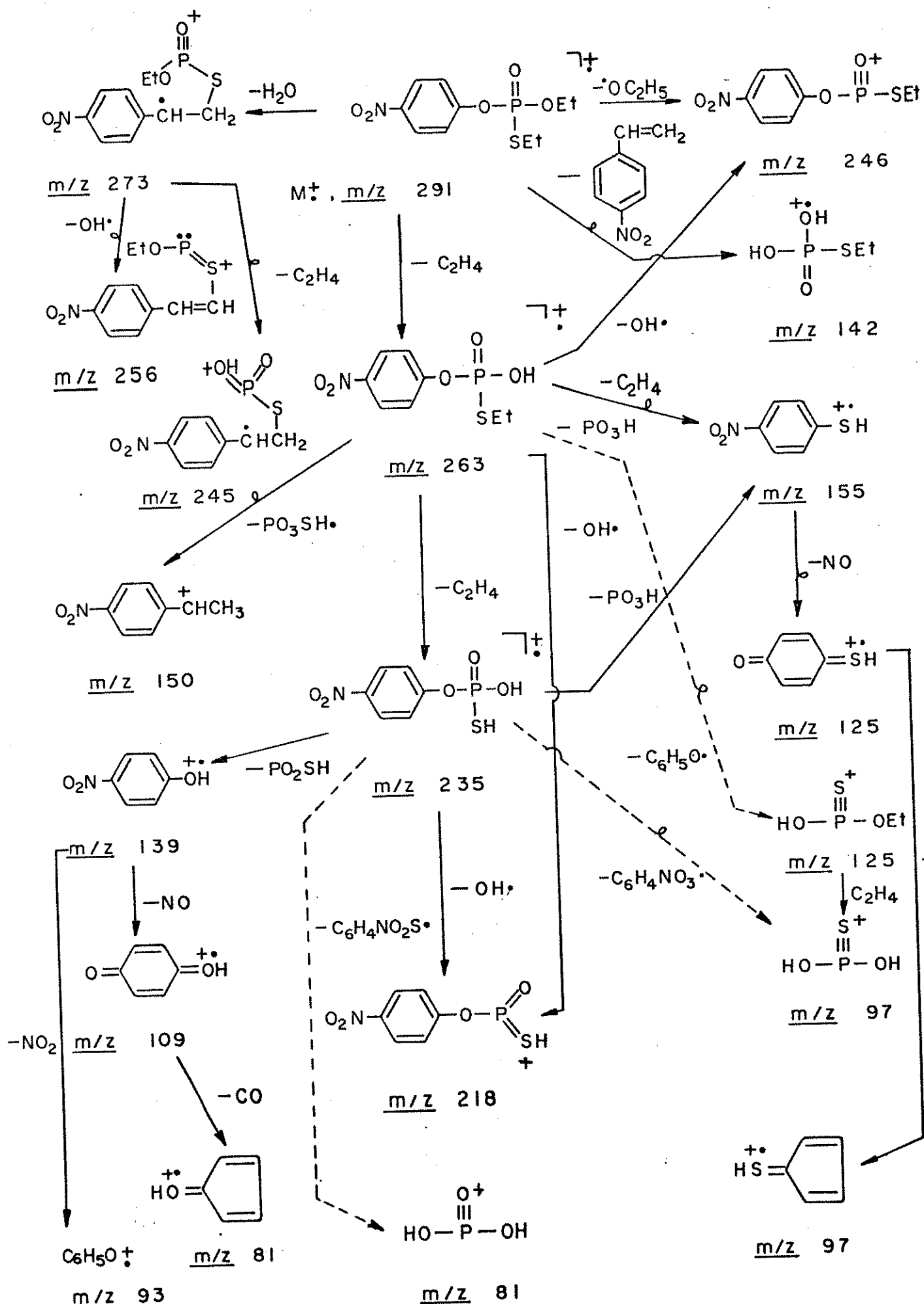


Figura 20 - Espectro de MIKE do íon de m/z 109 do isômero tionato (27)

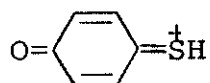
ESQUEMA 5



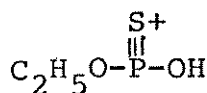
ESQUEMA 7



O íon de m/z 125 é formado a partir de 2 precursores (m/z 155 e m/z 263), tendo também 2 contribuições (C e D), sendo que a contribuição da estrutura D é maior, pelas mesmas razões.



Estrutura C



Estrutura D

Com base nos dados obtidos elaboramos os esquemas de fragmentação para estes isômeros (Esquemas 5, 6 e 7).

4.3. Isômeros p-Cl.

Os espectros de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-clorofenila (30), fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-clorofenila (31) e fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-clorofenila (32) encontram-se nas Fig.21, 22 e 23, respectivamente. Os principais picos nos espectros dos compostos (30, 31, 32) são: M^+ m/z 280 (78%, 49%, 41%); m/z 252 (20%, 12%, 2%); m/z 207 (12%, 3%, 3%); m/z 153 (3%, 1%, 10%); m/z 144 (41%, 46%, 3%); m/z 139 (11%, 8%, 11%); m/z 128 (100%, 20%, 100%); m/z 125 (22%, 3%, 65%); m/z 109 (82%, 100%, 2%); m/z 99 (29%, 8%, 16%); m/z 97 (77%, 3%, 43%); m/z 93 (12%, 3%, 2%); m/z 91 (5%, 12%, 1%); m/z 81 (14%, 49%, 1%); m/z 65 (26%, 7%, 8%). Os compostos (30) e (31) apresentam ainda m/z 224 (12%, 6%), m/z 137 (19%, 19%) e os (30), (32) mostram o de m/z 223 (5%, 5%).

Novamente observamos que as principais diferenças entre os espectros residem nas abundâncias relativas dos vários fragmentos. Os caminhos de fragmentação dos 3 isômeros serão dis

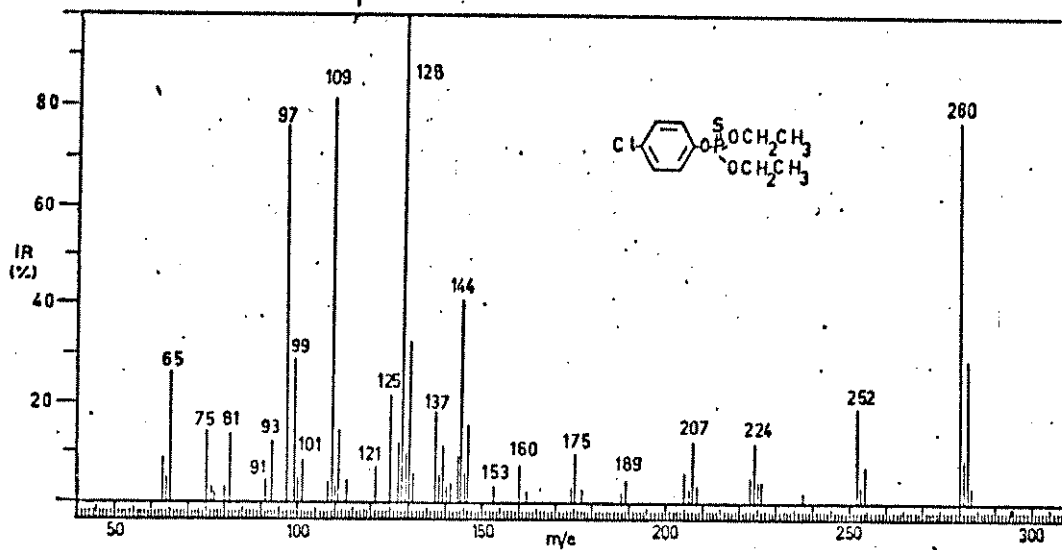


Figura 21 - Espectro de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-clorofenila (30)

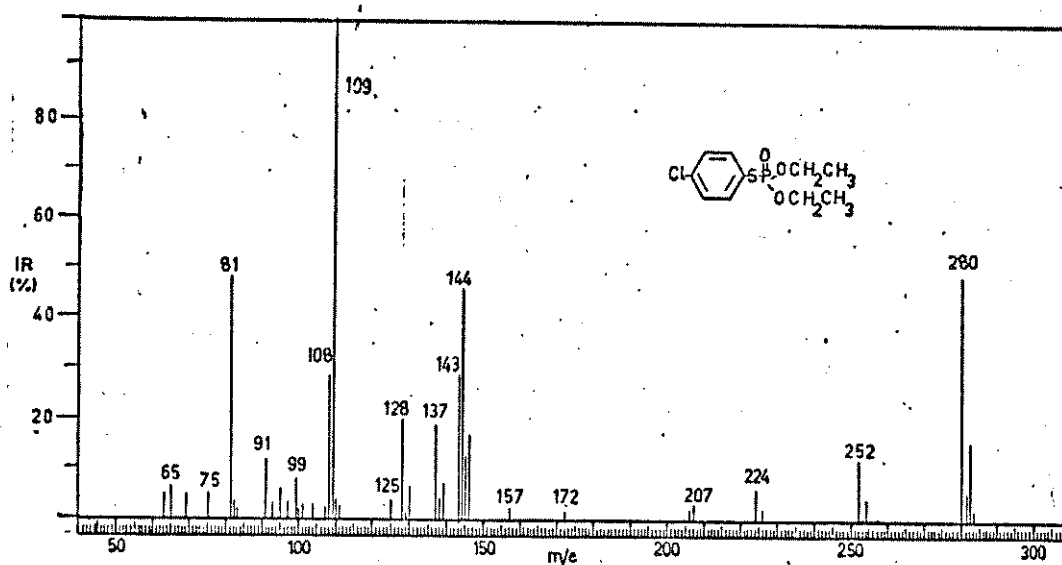


Figura 22 - Espectro de massa do fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-clorofenila (31)

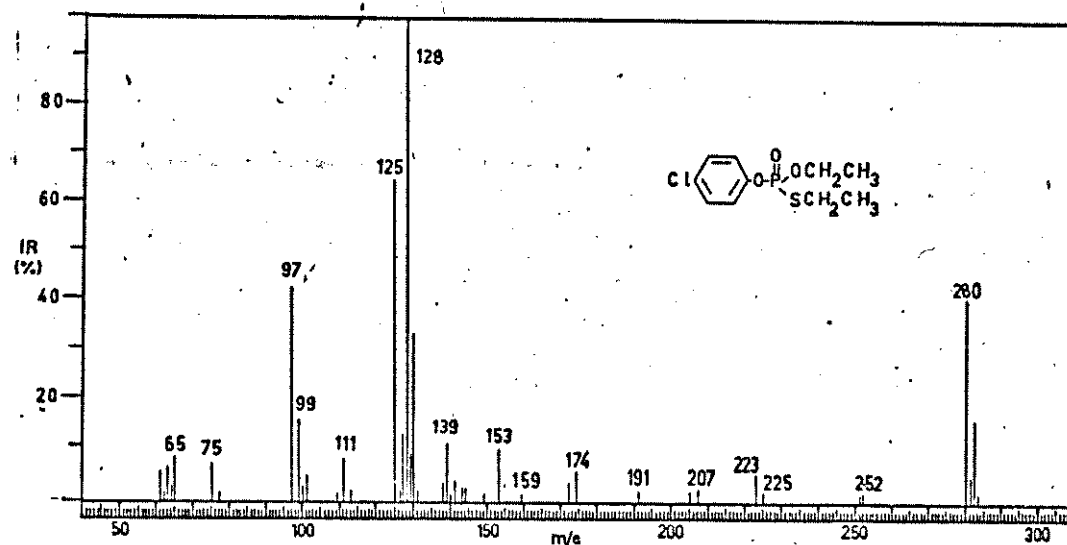
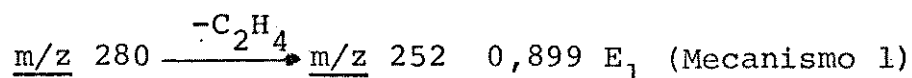


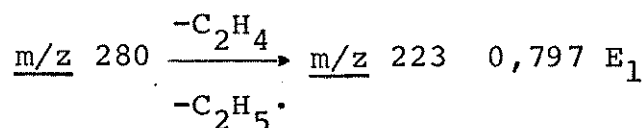
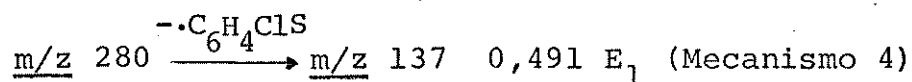
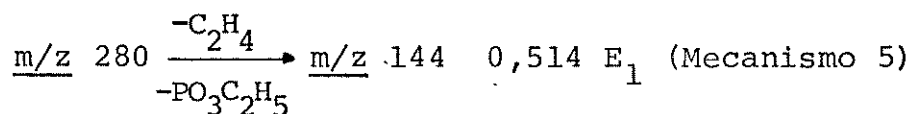
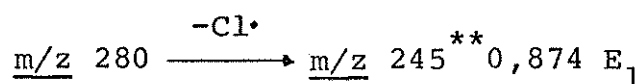
Figura 23 - Espectro de massa do fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-clorofenila (32)

cutidos simultaneamente com o intuito de compará-los.

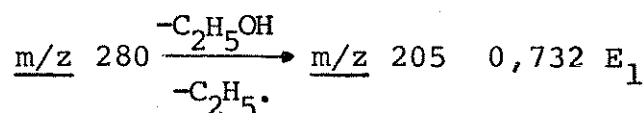
Os espectros de MIKE dos íons moleculares dos isômeros (30, 31 e 32) são apresentados na Fig.24. A única transição comum aos 3 isômeros é aquela correspondente à perda de etileno:



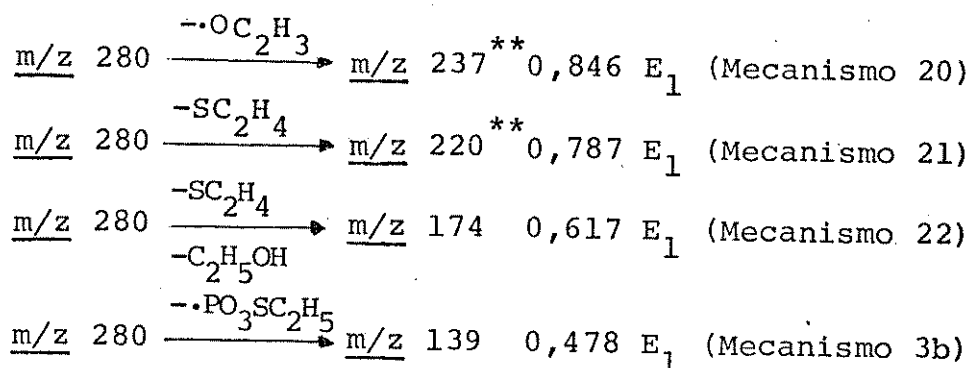
Os espectros dos compostos (30) e (31) mostram a formação dos seguintes picos:



Além destes o espectro do isômero tionato(30) apresenta a seguinte transição:



O espectro do isômero tiolato S-etil (32) mostra a formação dos seguintes fragmentos:



A perda de 43 unidades de massa, com formação do íon de m/z 237, envolve 2 rearranjos de hidrogênio e a perda de $\cdot\text{OC}_2\text{H}_3$ (Mecanismo 20).

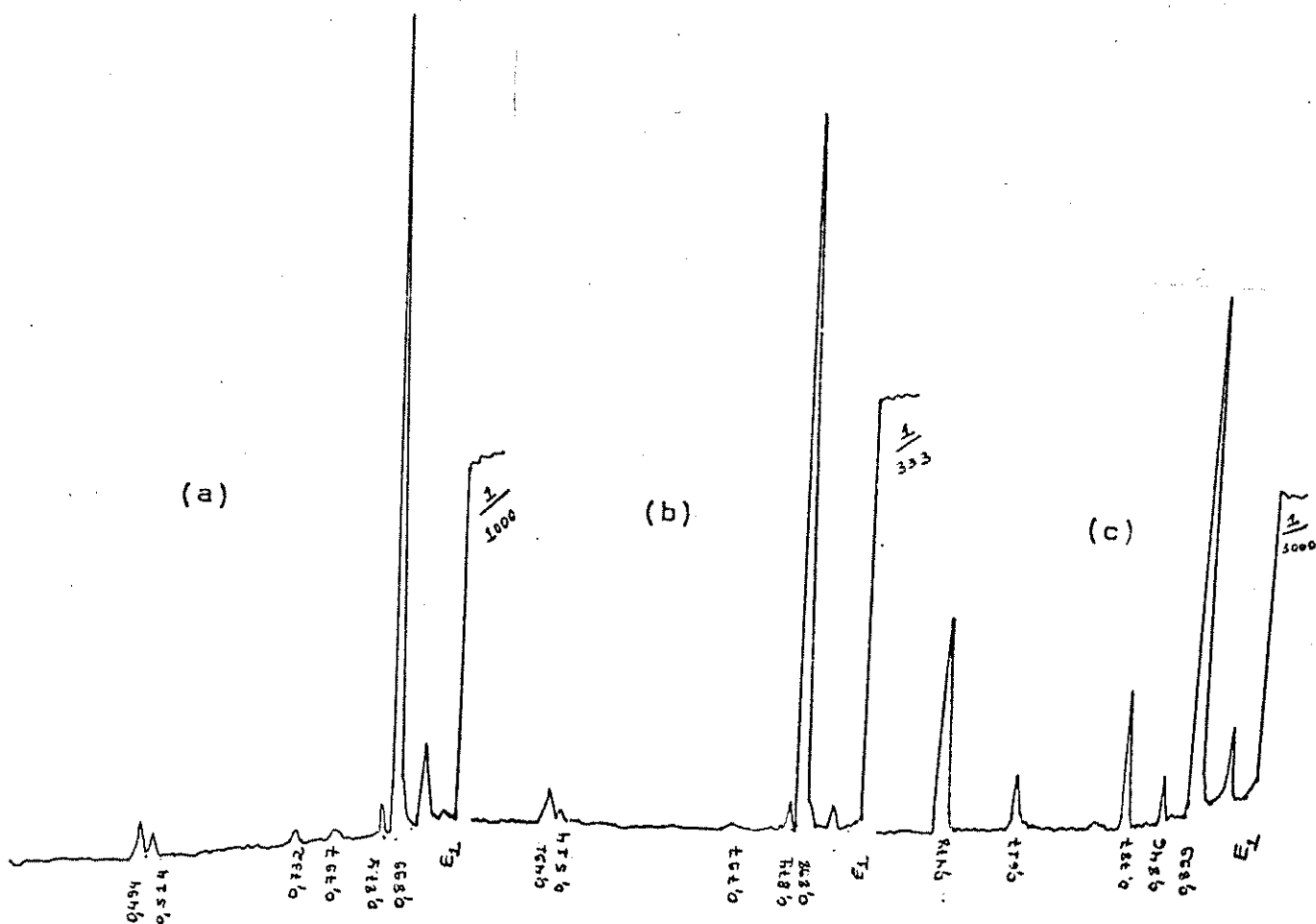
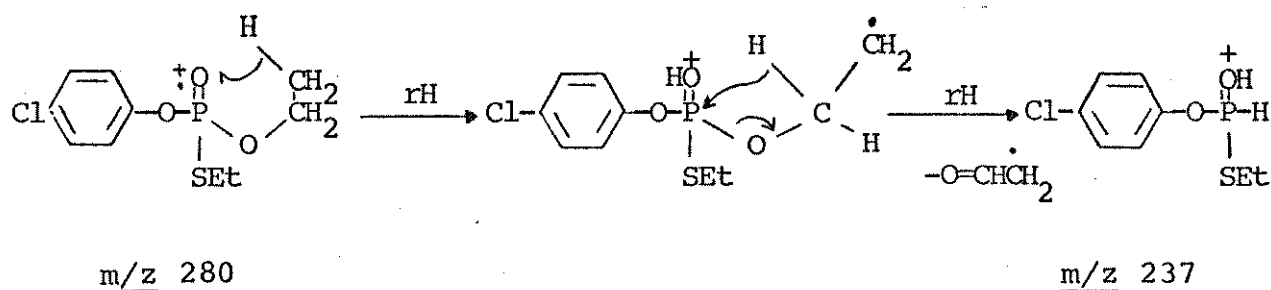
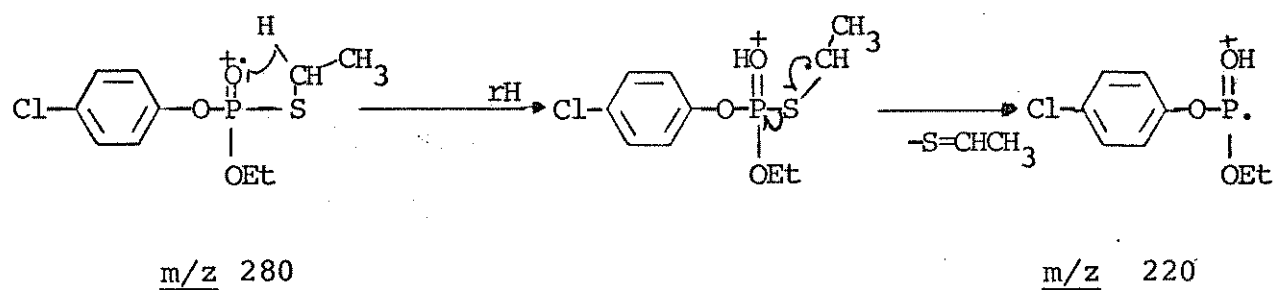


Figura 24 - Espectros de MIKE dos íons moleculares dos isômeros (a) tionato (30); (b) tiolato S-fenil (31) e (c) tiolato S-etil (32)

Mecanismo 20

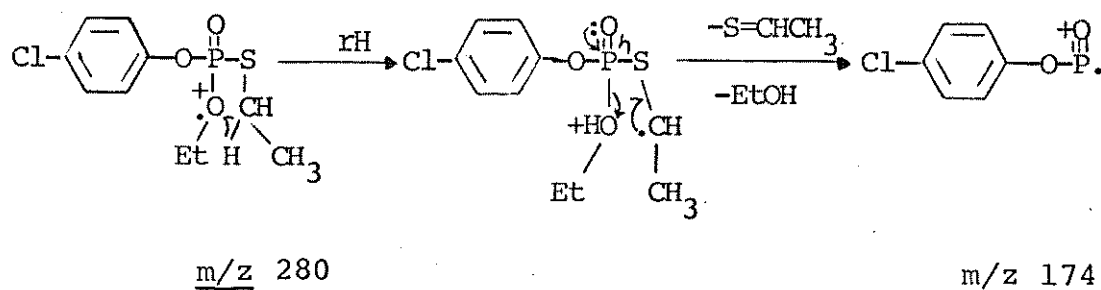
Como já havíamos mencionado anteriormente, um pico de pouca abundância relativa no espectro de baixa resolução e de intensidade considerável no espectro de MIKE sugere que o mesmo seja formado através de rearranjo; tal é o caso do fragmento de m/z 220 (mecanismo 21).

Mecanismo 21

O único espectro que mostra o fragmento de m/z 220 é o do isômero (32) (< 2%), o que vem confirmar a posição do enxofre na molécula.

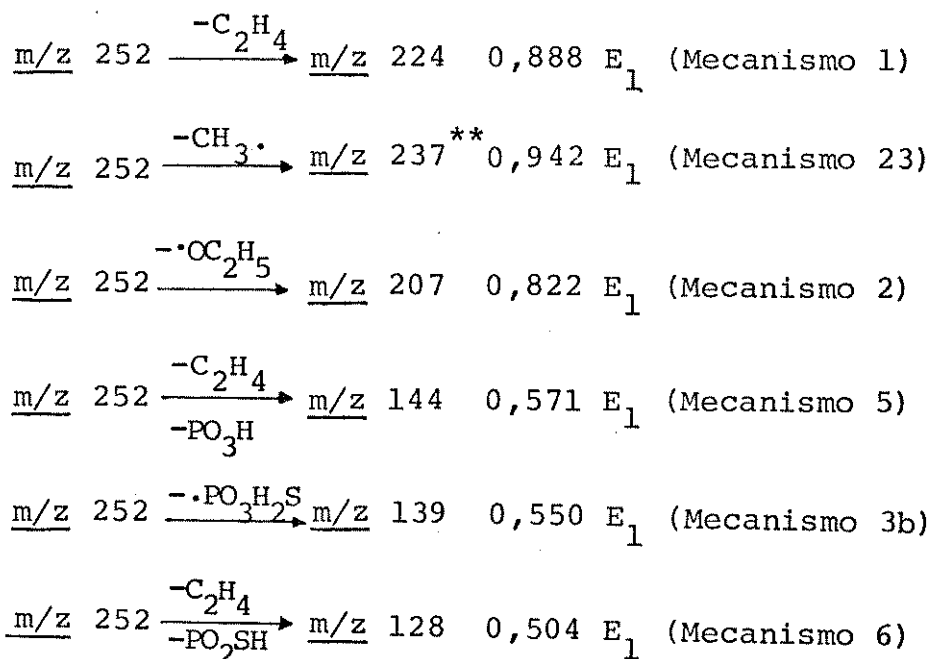
A formação do íon de m/z 174 envolve a perda de 2 moléculas neutras (Mecanismo 22).

Mecanismo 22

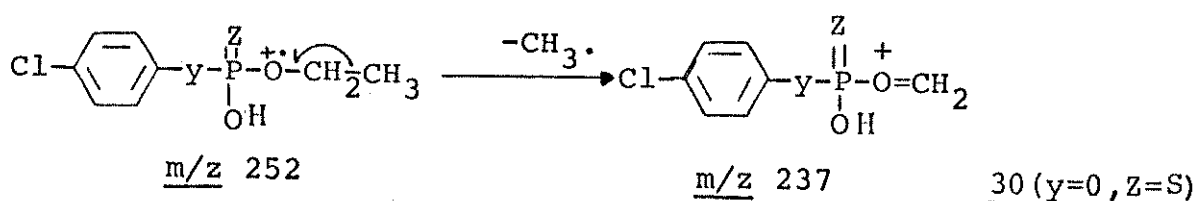


Da mesma forma que o composto (29), o espectro do isômero p-Cl tiolato S-etil (32) mostra abundância relativa de 2% para o pico de m/z 252 correspondente à perda de etileno, em relação à 20% e 12% para os outros 2 isômeros.

Os espectros de MIKE do íon de m/z 252 para os isômeros (30) e (31) encontram-se na Fig.25. Eles apresentam as seguintes transições comuns:



Mecanismo 23



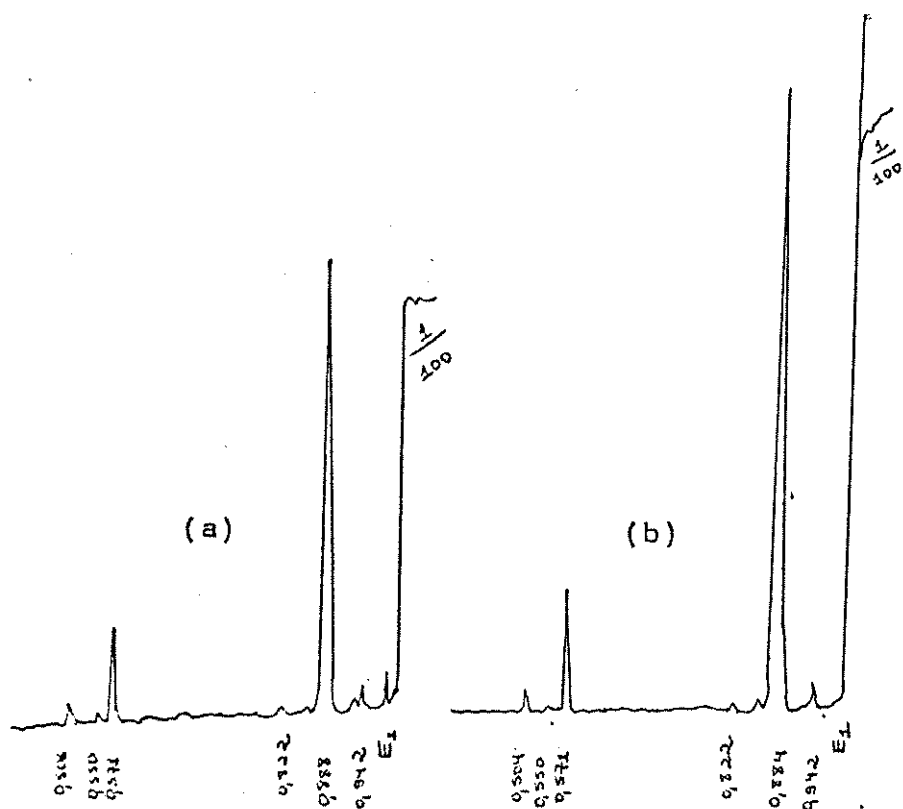


Figura 25 - Espectro de MIKE dos íons $[M-C_2H_4]^+$, m/z 252, dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-Fenil.

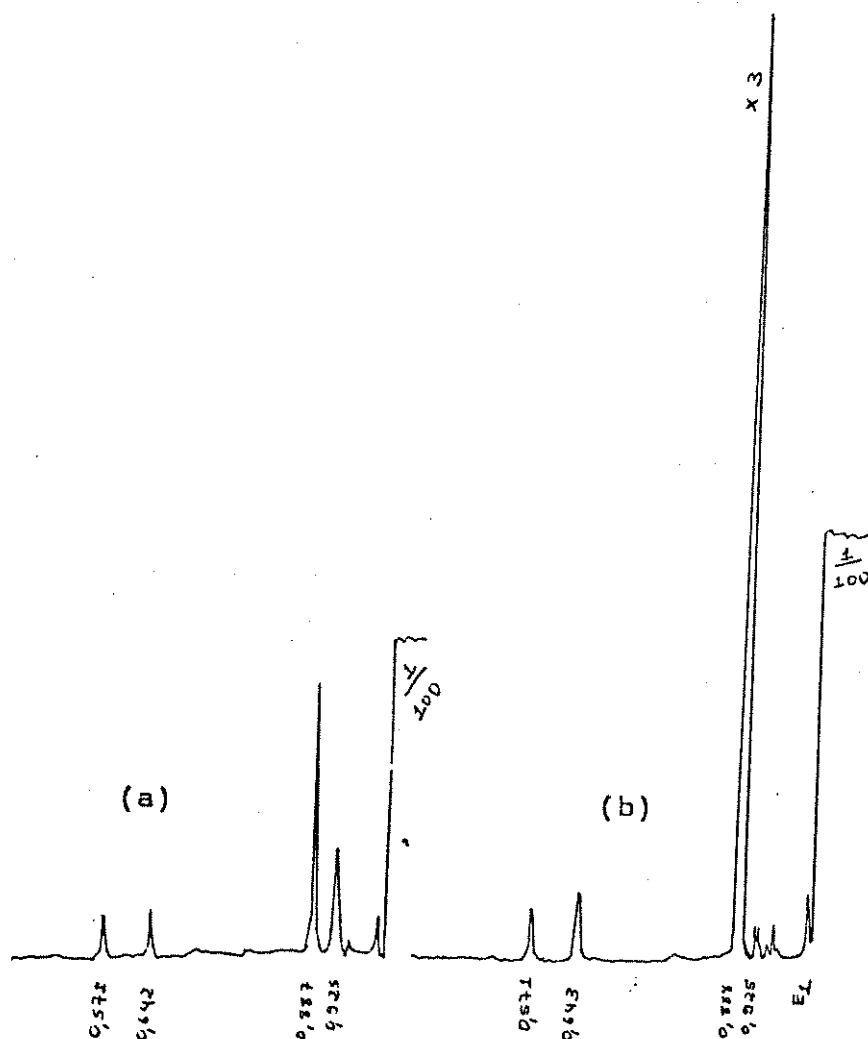
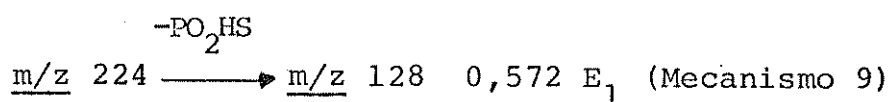
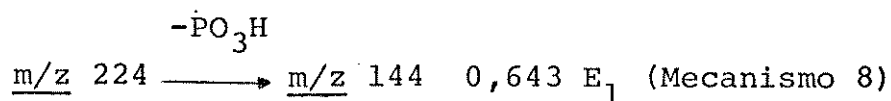
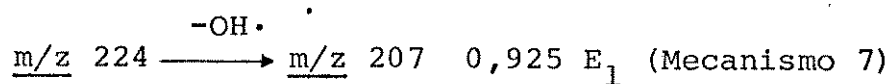


Figura 26 - Espectro de MIKE dos íons $[M-2C_2H_4]^+$, m/z 224, dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-fenil.

Os espectros de MIKE do íon de m/z 224 para os isômeros (30) e (31) são dados na Fig.26. Os picos observados correspondem às transições:



Estudamos o íon de m/z 223 por MIKES para o isômero (32) (Fig.27) e observamos que o único pico correspondente a uma perda razoável é o de voltagem $0,922 \ E_1$:

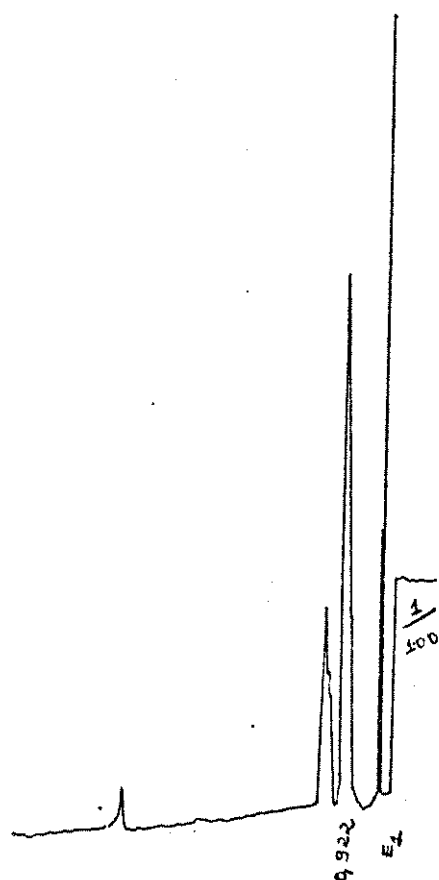
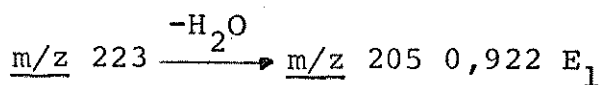


Figura 27 - Espectro de MIKE do íon de m/z 223 do isômero tiolato S-etil(32)

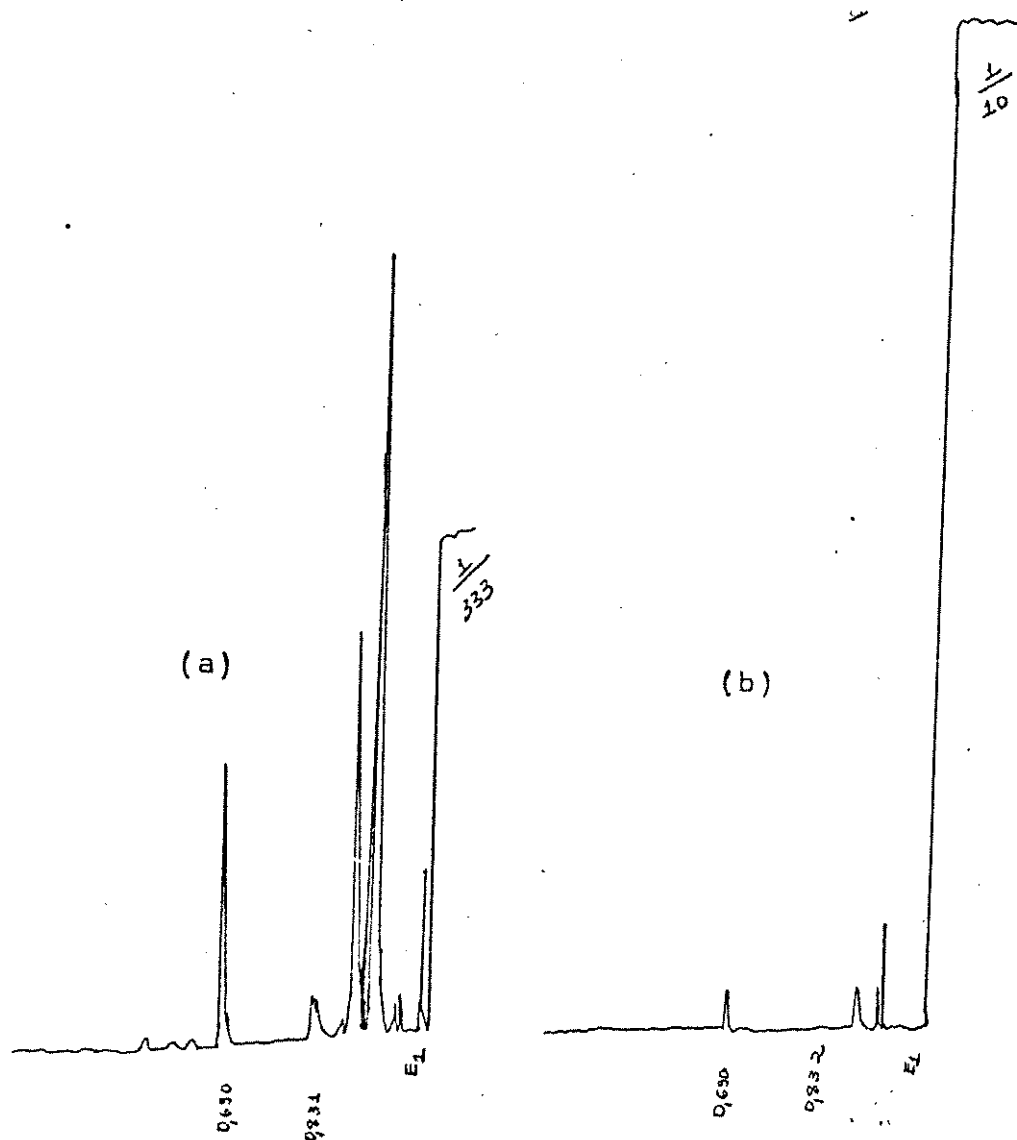
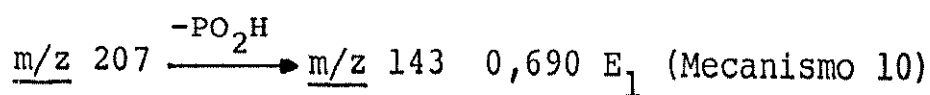
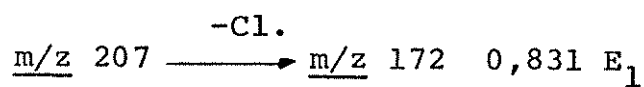
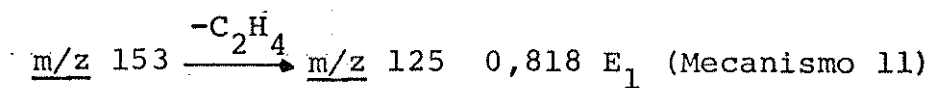


Figura 28 - Espectros de MIKE dos íons de m/z 207 dos isômeros (a) tionato (b) tiolato S-Fenil

Os espectros de MIKE do íon de m/z 207 são mostrados na Fig.28. Observamos as seguintes transições:



No espectro de MIKE para o íon m/z 153 (Fig.29) do isômero (32), observamos somente um pico relativo à transição:



Os espectros de MIKE do íon de $\underline{m/z} \ 144$ para os isômeros (30) e (31) encontram-se na Fig.30. Os únicos que correspondem a perdas razoáveis são devido a perda de 35 e 44 unidades de massa:

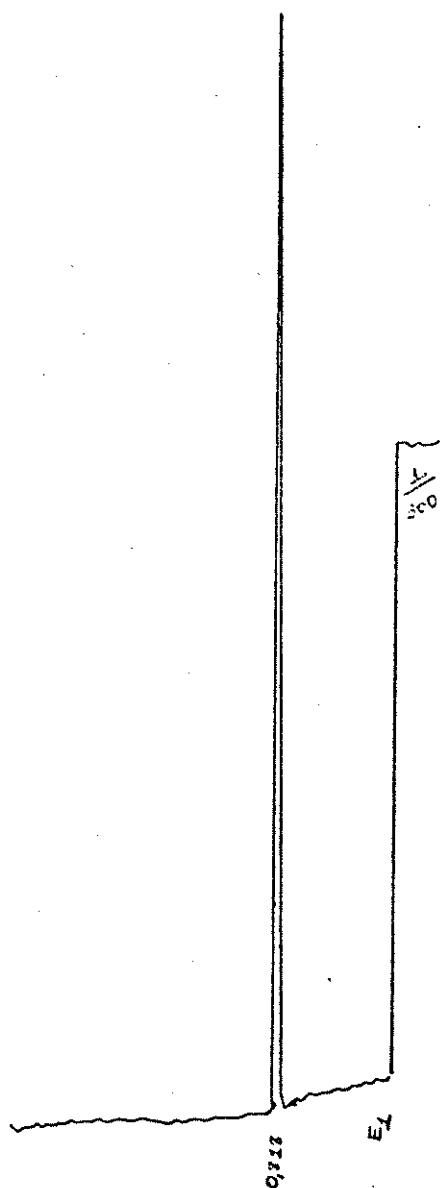
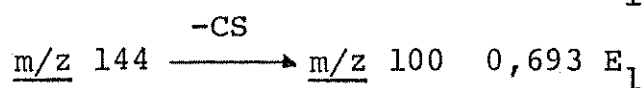
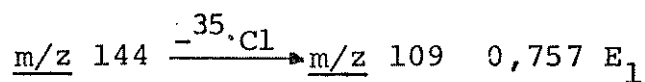


Figura 29 - Espectro de MIKE do íon de $\underline{m/z} \ 153$ do isômero tiolato S-etil (32)

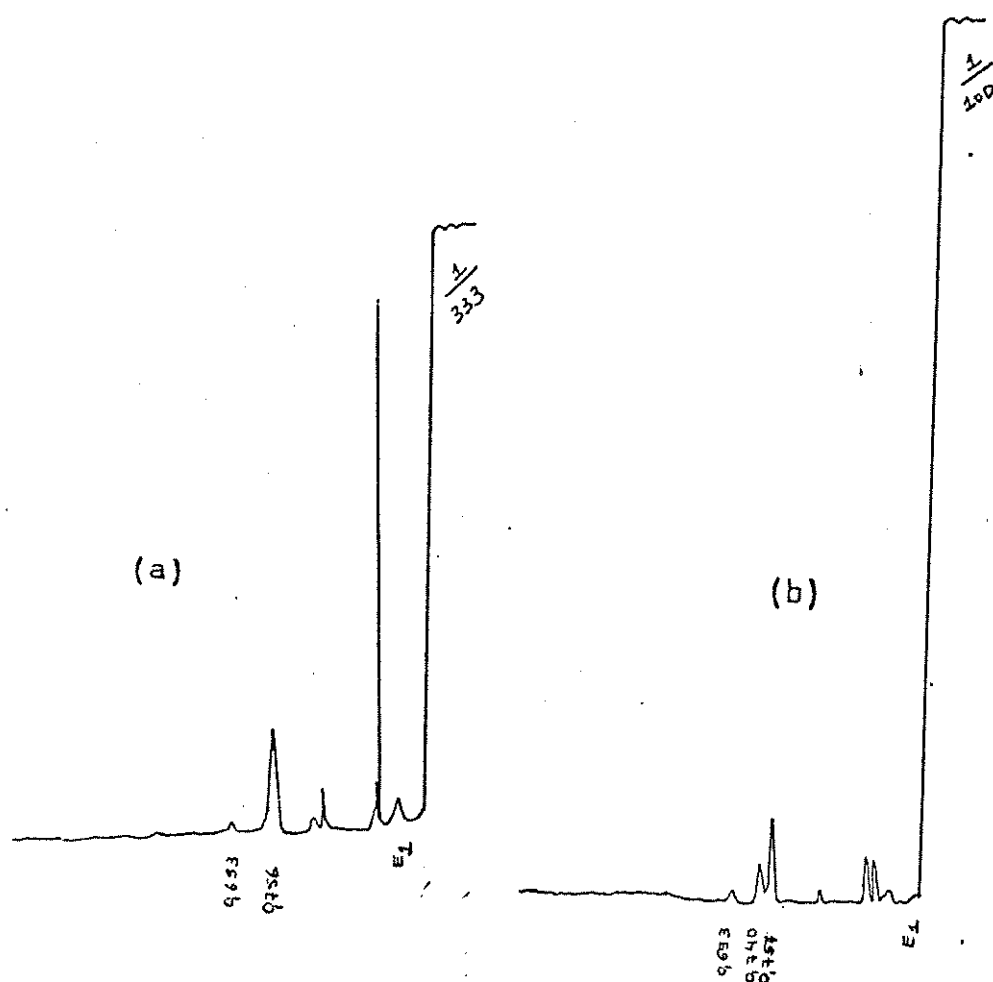
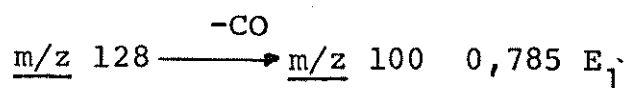
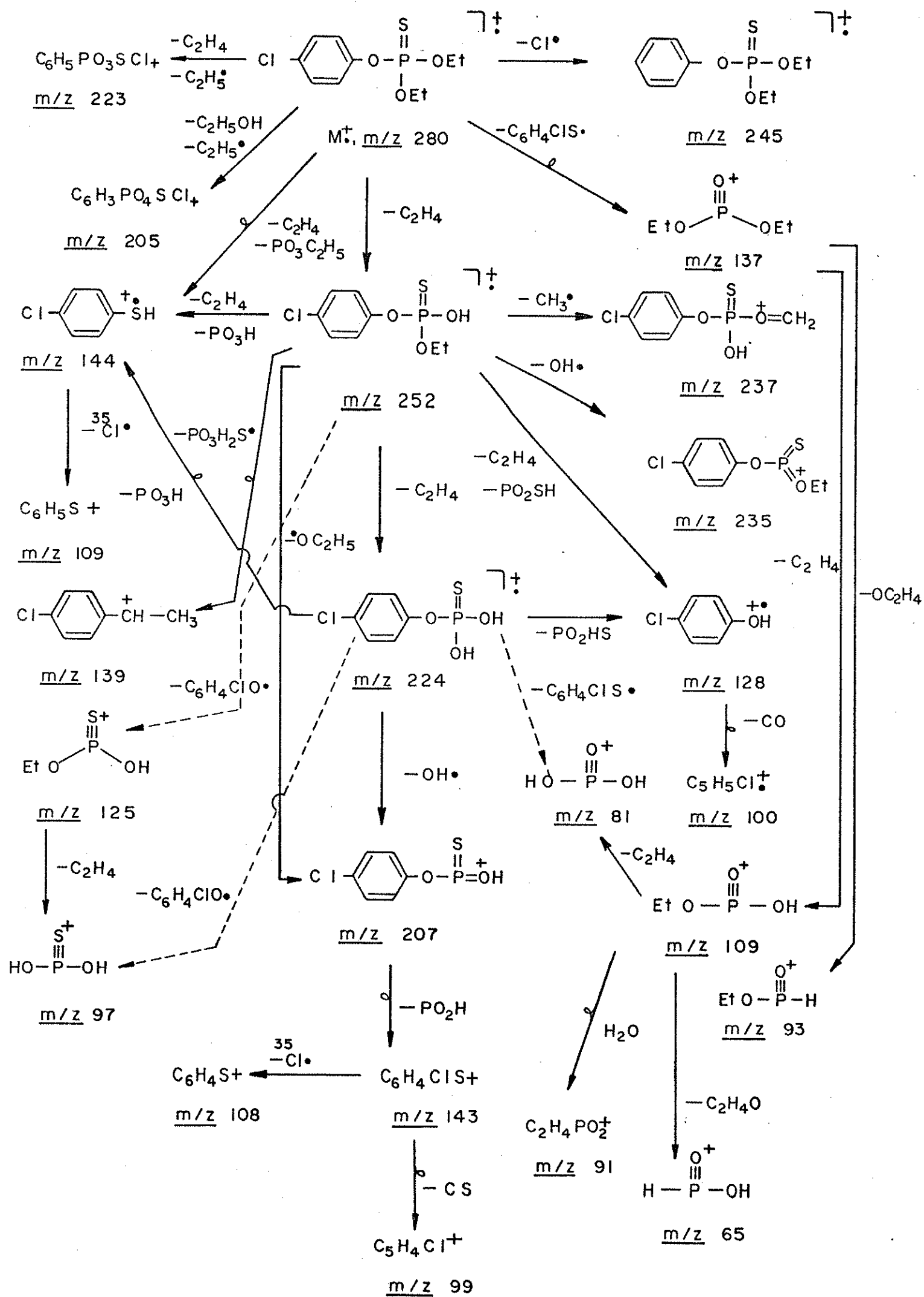


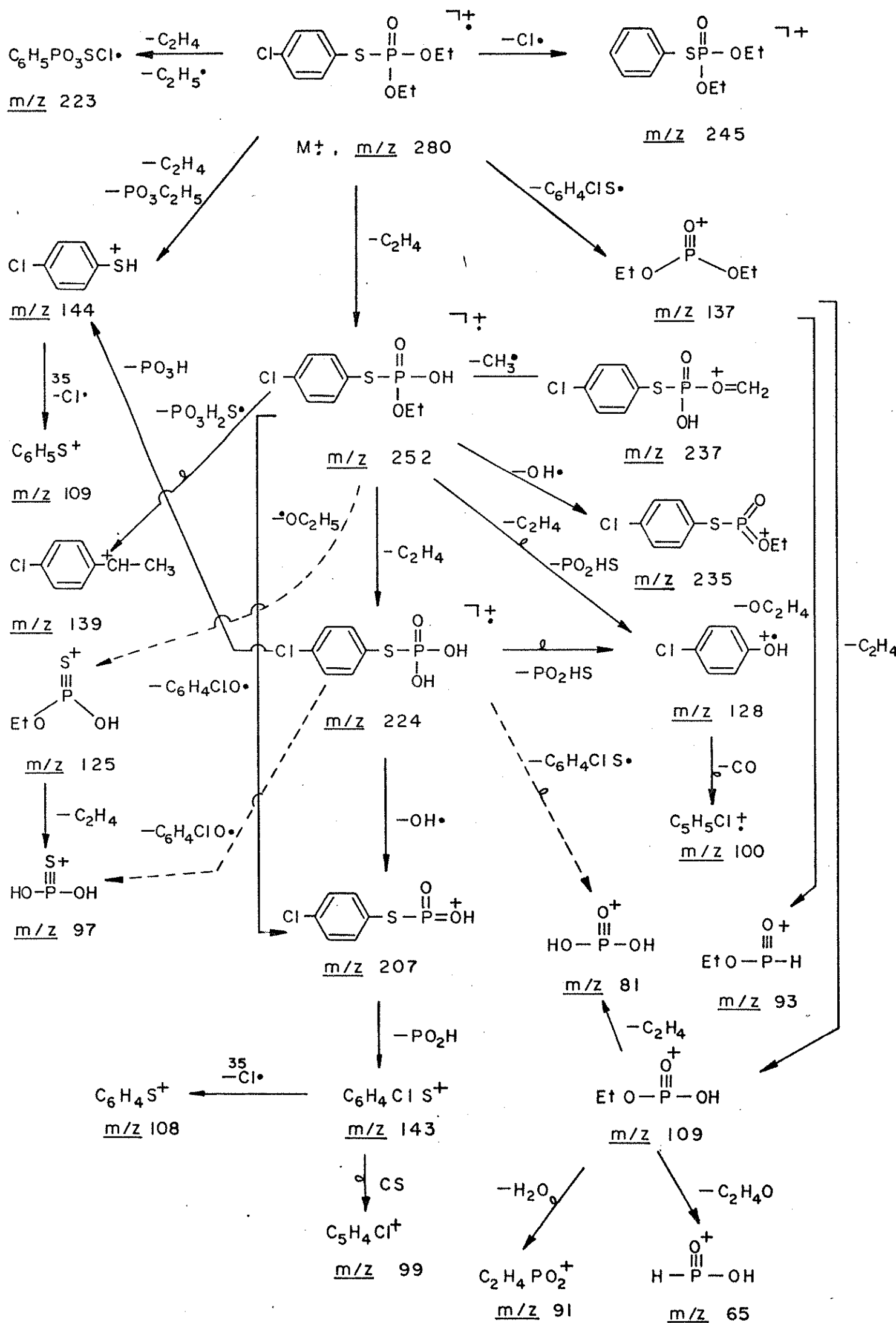
Figura 30 - Espectros de MIKE dos íons de m/z 144 dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-Fenil

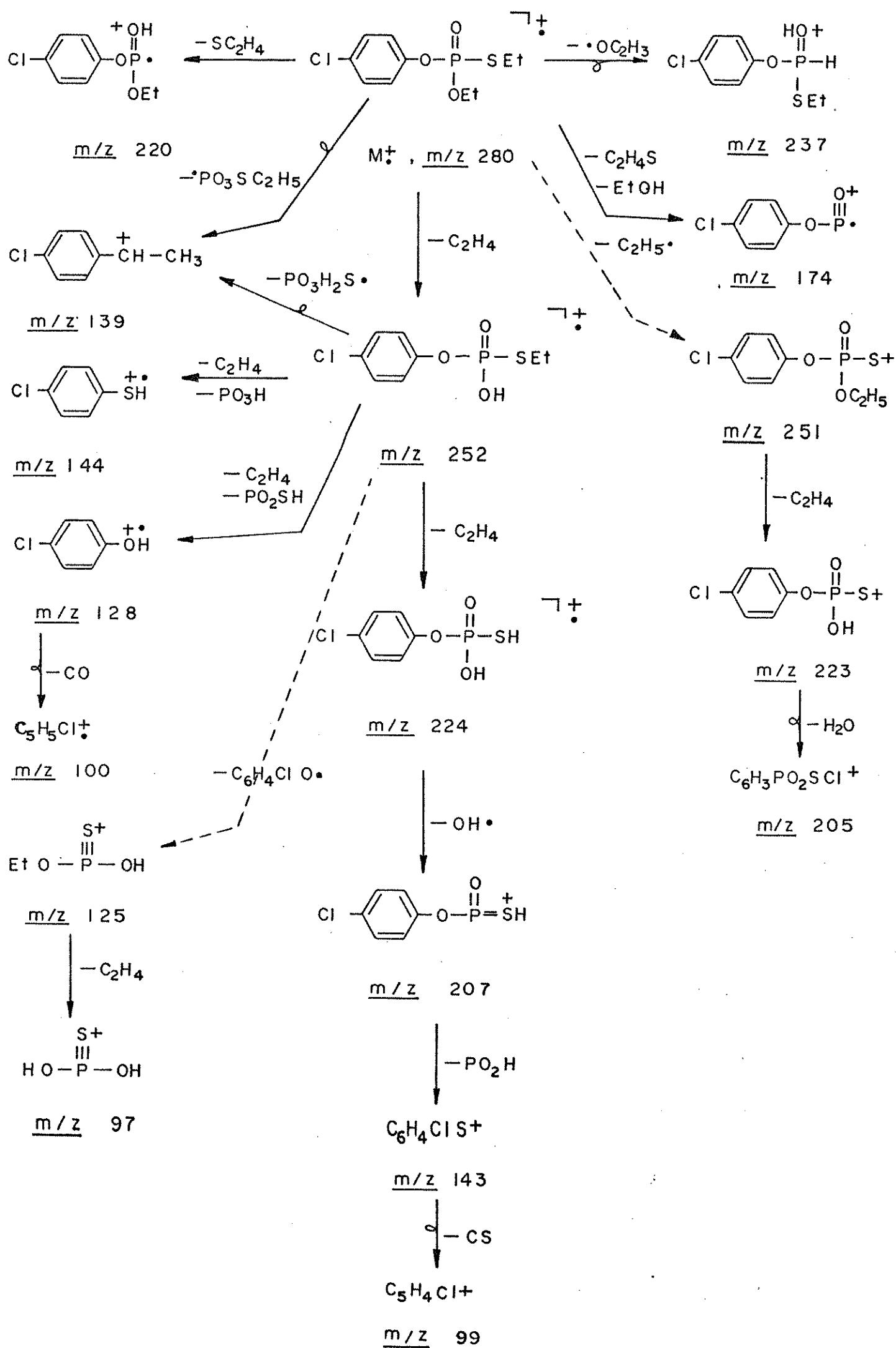
Observamos nos espectros de MIKE do íon de m/z 137, o mesmo comportamento explicado anteriormente, isto é, perda de 28 e 44 unidades de massa com formação dos íons de m/z 109 e m/z 93.

Nos espectros do íon de m/z 128 (Fig.31) o único pico que corresponde a uma perda razoável é:









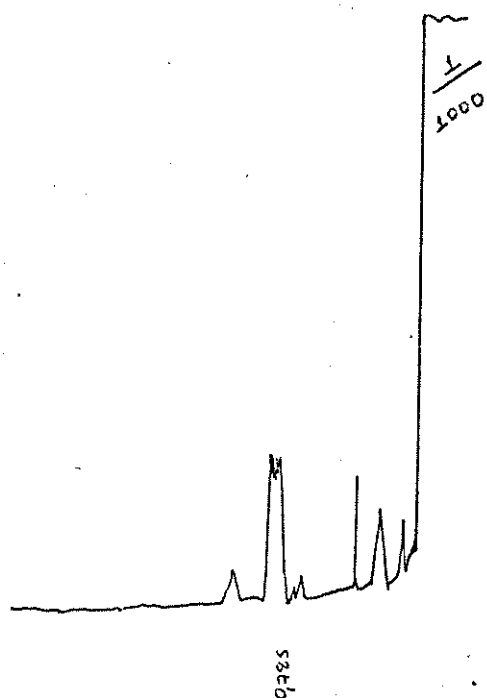


Figura 31 - Espectro de MIKE do íon de m/z 128 do isômero tionato(30)

No caso dos espectros de MIKE do íon de m/z 109 observamos também comportamento semelhante, isto é, a formação dos íons de m/z 91, 81 e 65, pela perda de 18, 28 e 44 unidades de massa.

Baseadas nos dados obtidos elaboramos os esquemas de fragmentação para estes compostos (Esquemas 8, 9, 10).

4.4. Isômeros $p\text{-CH}_3$

Os espectros de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-O, p -metilfenila (33), fosforotiolato de 0,0-dietil-S, p -metilfenila (34) e fosforotiolato de 0,S-dietil-O, p -metilfenila(35) são apresentados nas Fig.32, 33 e 34, respectivamente. Os principais picos nos espectros dos compostos (33, 34 e 35) são: M^+ m/z 260 (100%, 100%, 40%); m/z 232 (20%, 19%, 1%); m/z 204 (16%, 19%, 2%); m/z 187 (7%, 4%, 1%); m/z 125 (9%, 10%, 21%); m/z 124 (51%, 86%, 3%); m/z 119 (13%, 13%, 7%); m/z 109 (28%, 57%, 8%); m/z 108 (71%, 39%, 100%); m/z 107 (22%, 5%, 15%); m/z 97 (28%, 4%, 19%); m/z 91 (23%, 46%, 13%); m/z 65 (12%, 9%, 5%). Os compostos (33) e (35) mostram ainda o m/z

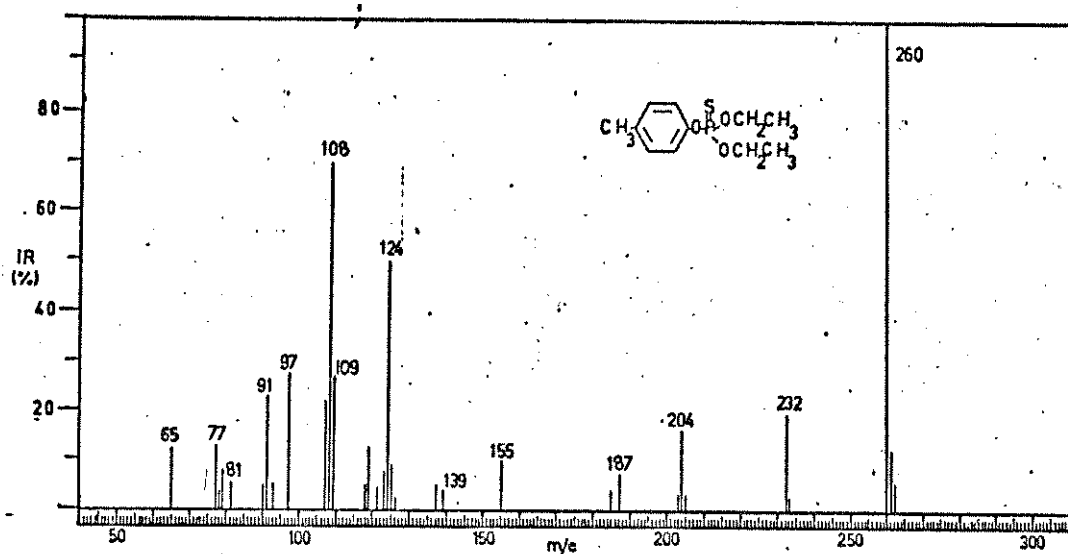


Figura 32 - Espectro de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-O,p-metilfenila (33)

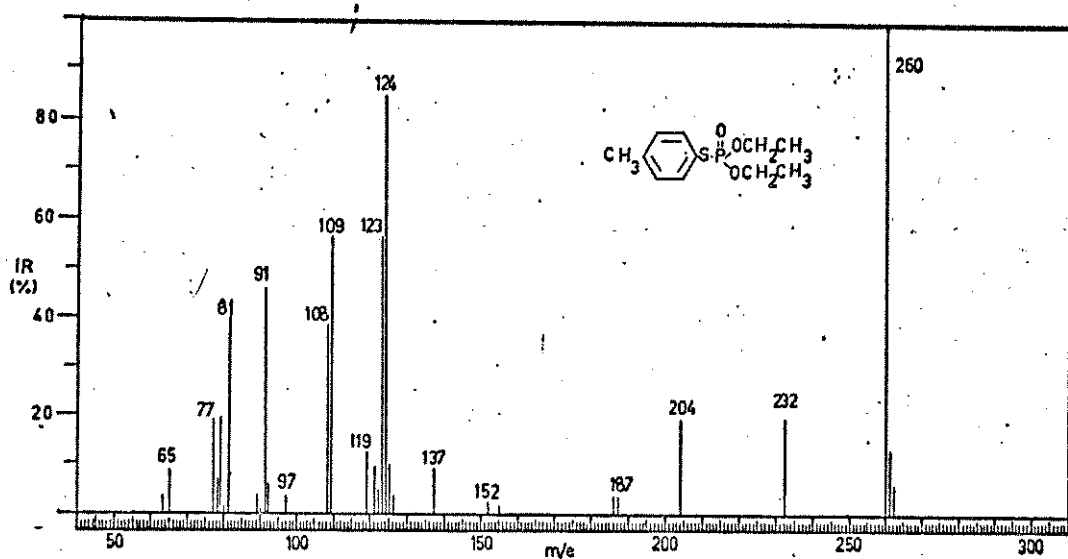


Figura 33 - Espectro de massa do fosforotiolato de 0,0-dietil-S, p-metilfenila (34)

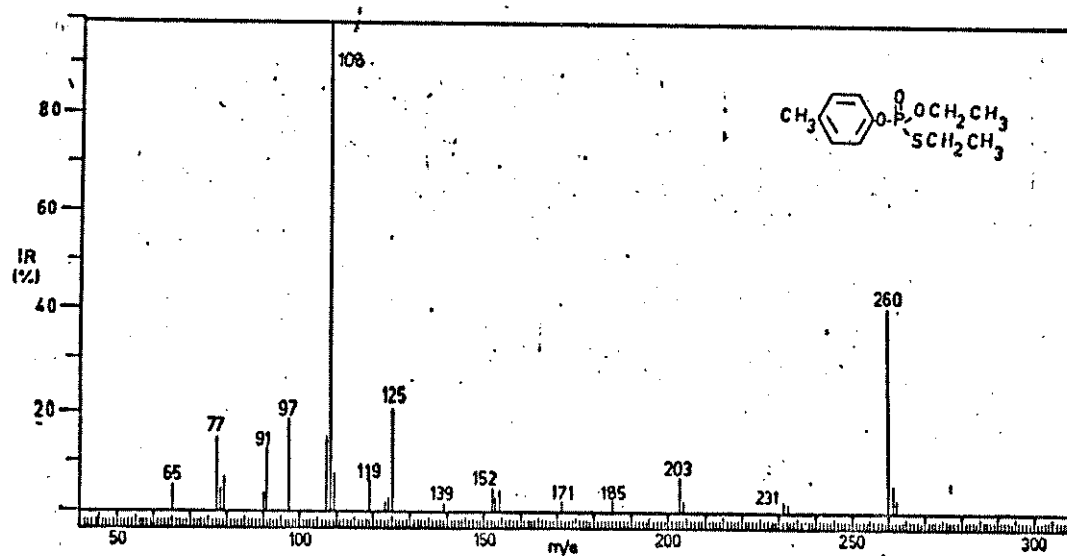
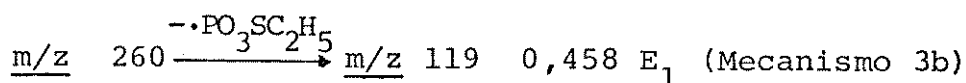
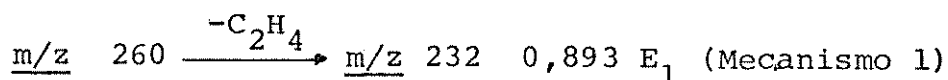


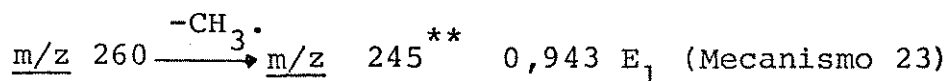
Figura 34 - Espectro de massa do fosforotiolato de 0,S-dietil-O, p-metilfenila (35)

203(3%, 7%) e os (33) e (34) o de m/z 137(5%, 10%) e m/z 81 (5%, 40%).

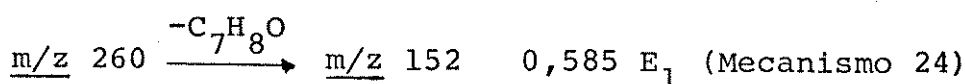
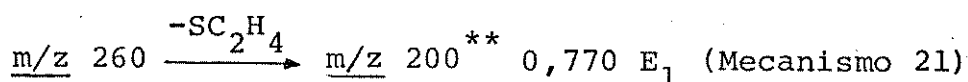
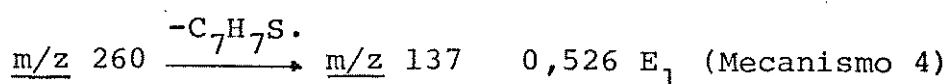
Os espectros de MIKE dos íons moleculares são dados na Fig. 35. Eles apresentam as seguintes transições comuns:



Alem destes, os espectros dos compostos (33) e (34) mostram picos relativos à perda de 15 unidades de massa:



O espectro do isômero tionato (33) apresenta um pico relativo à formação do íon de m/z 137 e o do isômero tiolato S-etil (35), mostra 2 picos adicionais que correspondem à perda de 60 e 108 unidades de massa.



Observamos que analogamente ao isômero p-Cl S-etil (32), o espectro de MIKE do íon molecular do isômero p-CH₃ S-etil (35) mostra um íon relativo à perda de 60 unidades de massa que reflete a posição do enxofre na molécula.

A formação do íon de m/z 152 é visualizada na perda de uma molécula de p-toluenofenol:

Mecanismo 24

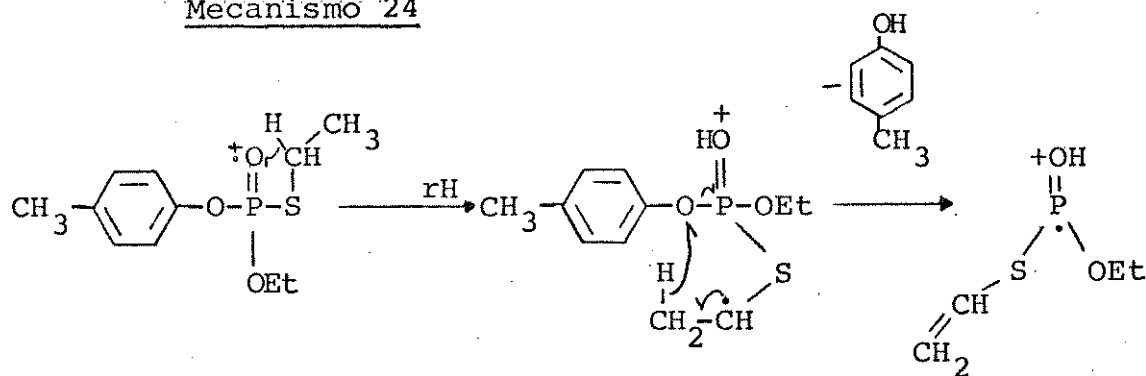
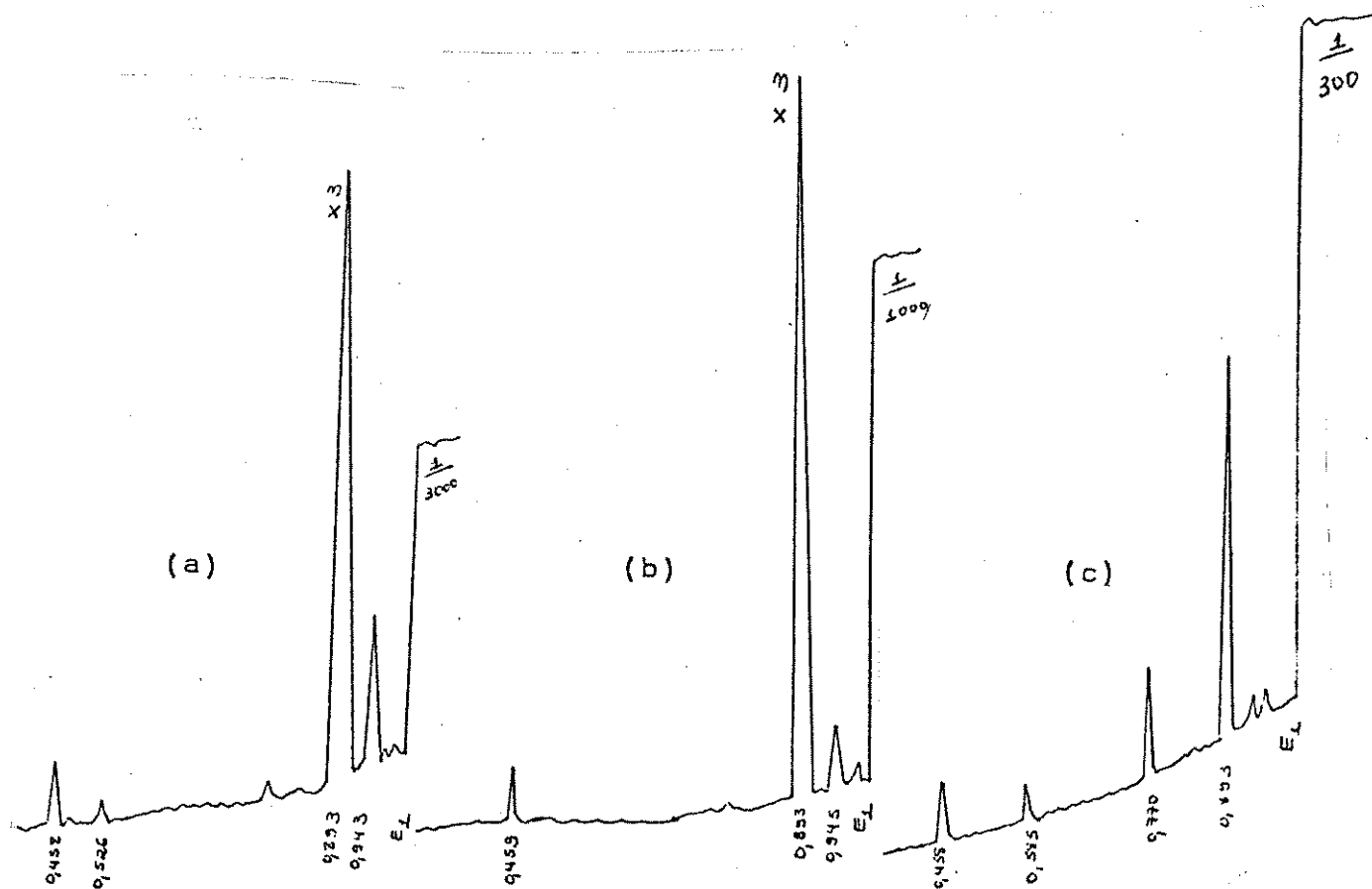
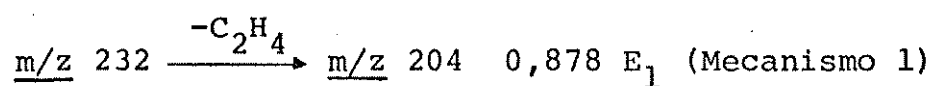
 m/z 260 m/z 152

Figura 35 - Espectros de MIKE dos íons moleculares dos isômeros (a) tionato (33); (b) tiolato S-fenil (34) e (c) tiolato S-etil (35)

Os espectros de MIKE do íons $|\text{M}^+ - 28|$, m/z 232 são mostrados na Fig.36. Temos as seguintes transições:



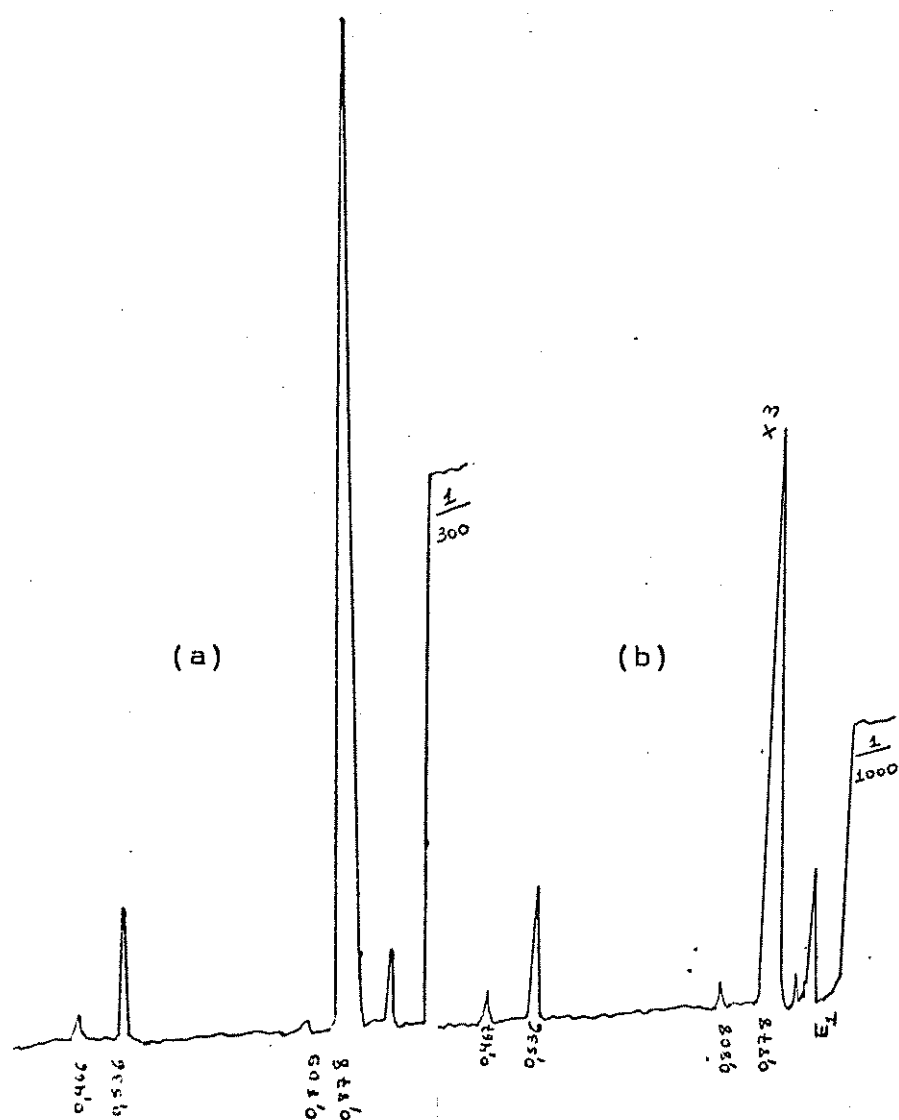
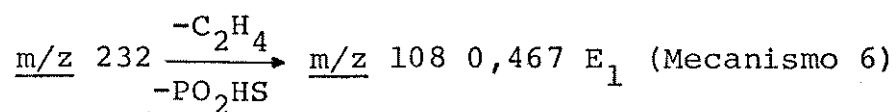
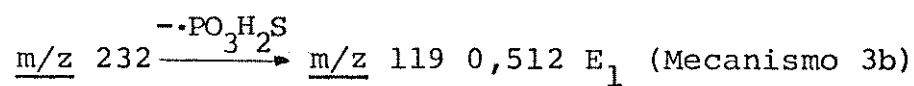
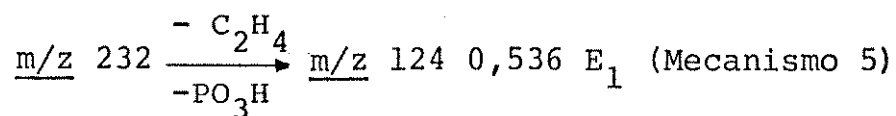
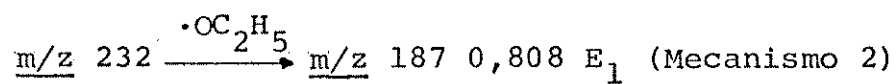


Figura 36 - Espectros de MIKE dos íons $|\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4|^+$, $m/z \ 232$, dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-Fenil.

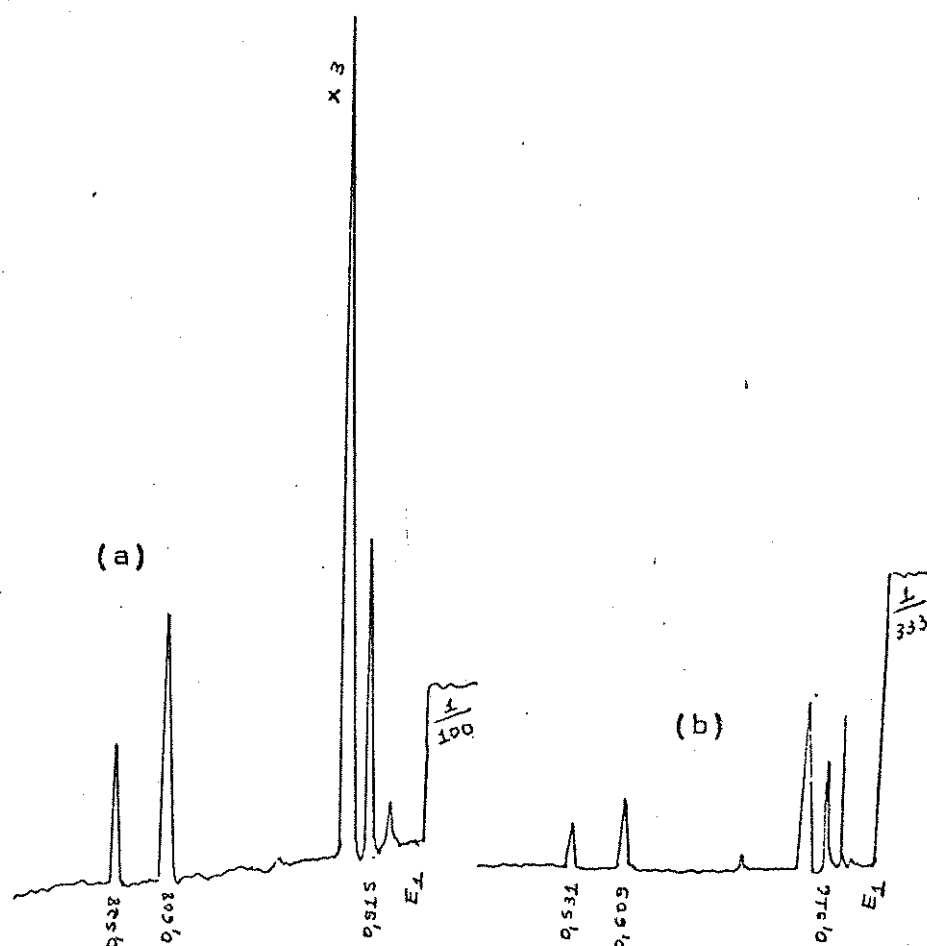
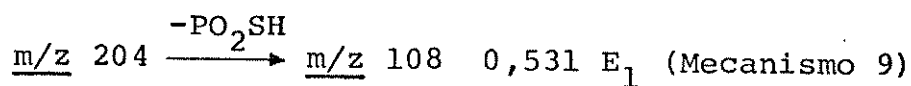
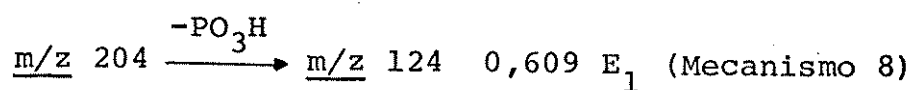
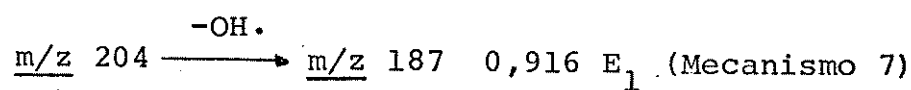
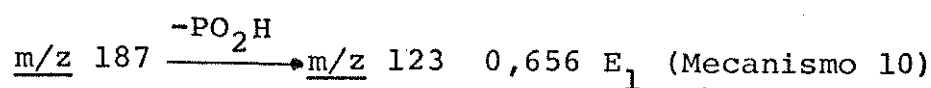


Figura 37 - Espectros de MIKE dos íons $[M-2C_2H_4]^+$, m/z 204, dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-Fenil

Os espectros de MIKE do íon de m/z 204 (Fig.37) mostram os seguintes picos:

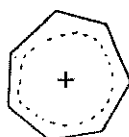
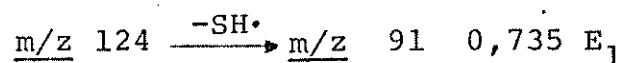


O espectro de MIKE do íon de m/z 187 só mostrou um pico correspondente a uma perda lógica:



Os espectros de MIKE do íon de m/z 137 e m/z 109 mostram comportamentos semelhantes aos estudados anteriormente.

O espectro de MIKE do íon de m/z 124 (Fig.38) correspondente ao tiofenol ionizado apresenta uma peculiaridade que é a perda de 33 unidades de massa, e isto se deve provavelmente a formação do "íon tropílio" de estrutura E.



Estrutura E

m/z 91

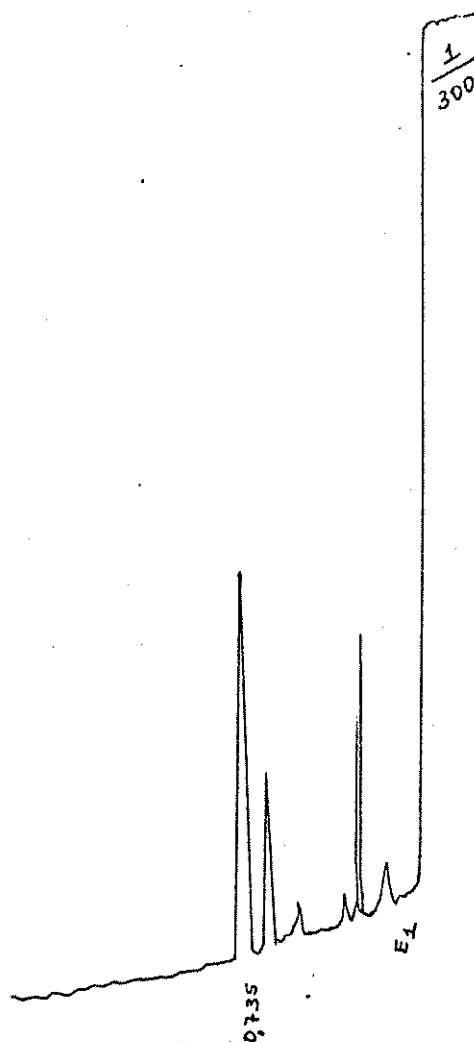
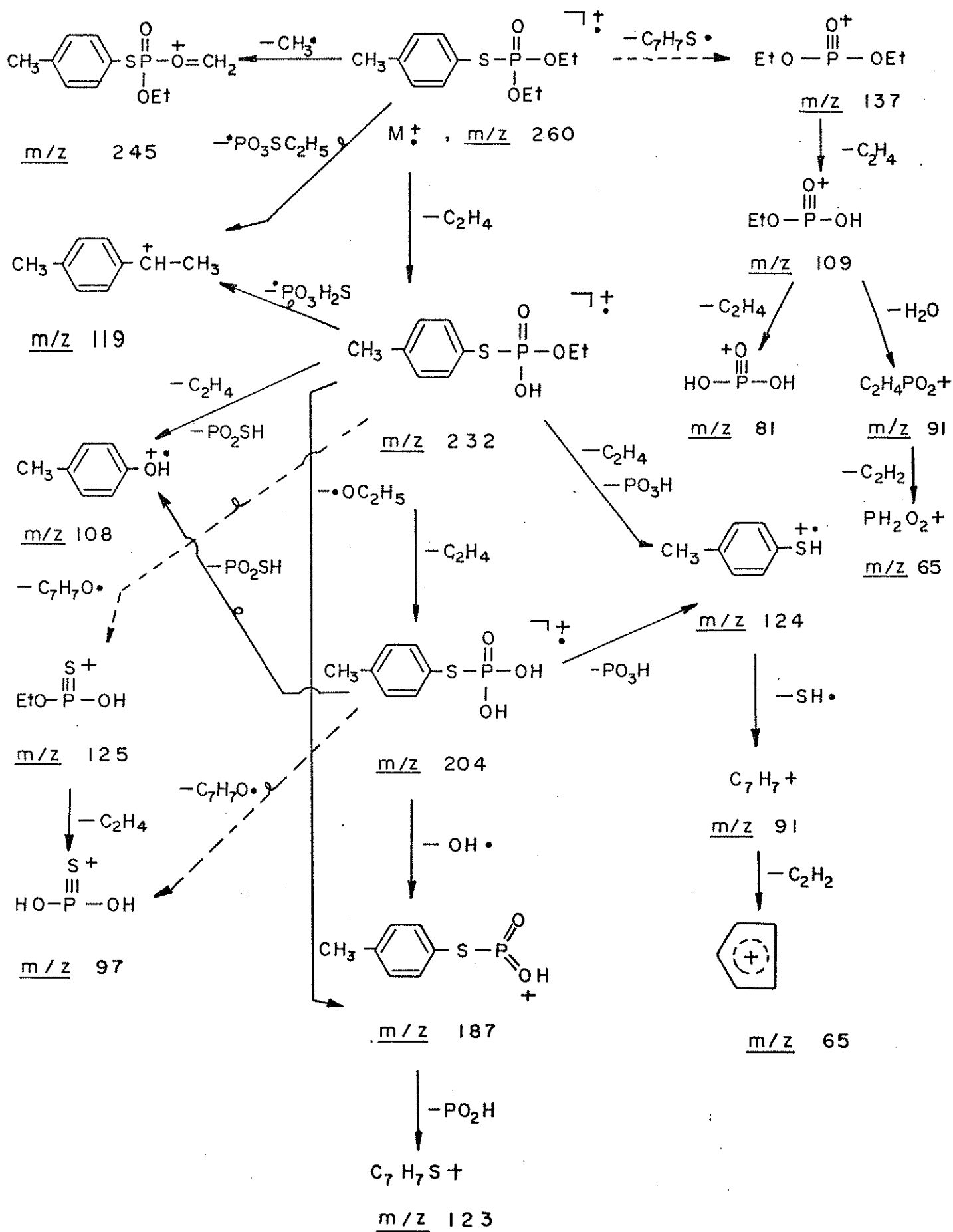
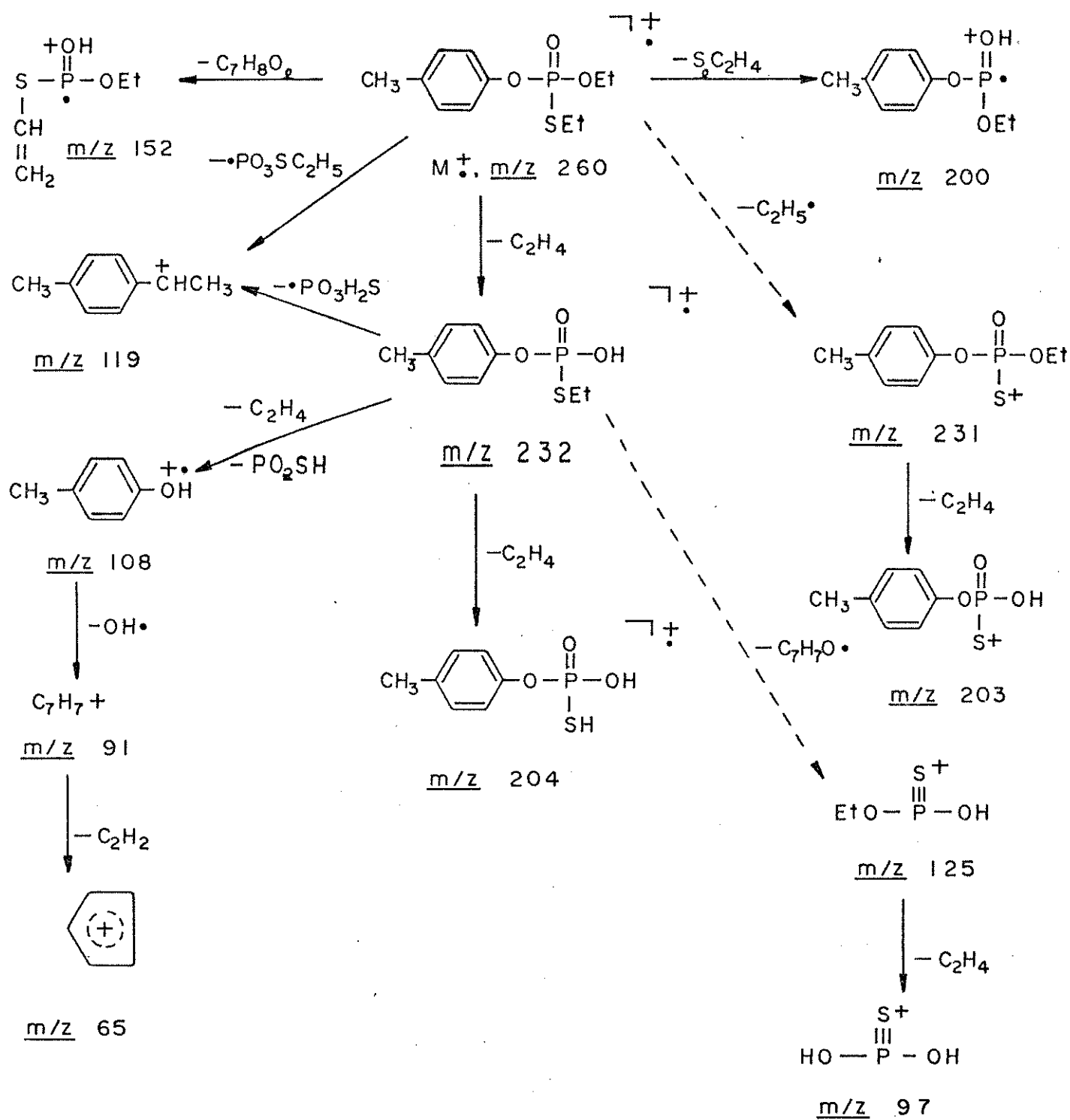


Figura 38 - Espectro de MIKE do íon de m/z 124 do isômero tionato(33)

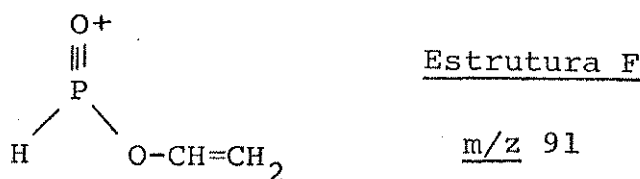
ESQUEMA 12



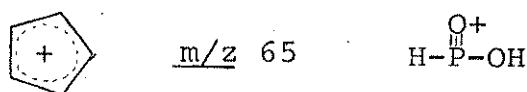
ESQUEMA 13



Observamos que o pico de m/z 91 tem 2 contribuições, pois além de termos notado sua formação a partir do íon de m/z 124, ele é formado também a partir do íon de m/z 109, tendo a estrutura F (Mecanismo 13)



O espectro de MIKE do íon de m/z 91 mostra a perda de 26 unidades de massa que corresponde a uma molécula de acetileno, sendo que o íon produto de m/z 65 terá também 2 contribuições (G,H).



Estrutura G

Estrutura H

Resumindo os dados obtidos por MIKES, elaboramos os caminhos de fragmentação para estes compostos (Esquemas 11, 12 e 13).

4.5. Isômeros $p\text{-OCH}_3$

Os espectros de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0, p -metoxifenila (36) e fosforotiolato de 0,0-dietil-S, p -metoxifenila (37) encontram-se nas Fig.39 e 40. Os principais picos nos espectros dos compostos (36 e 37) são: M^+ m/z 276 (100%,100%); m/z 248 (17%,16%); m/z 220 (21%,16%); m/z 202 (3%,3%); m/z 153 (4%,3%); m/z 140 (63%,73%); m/z 135 (4%,4%); m/z 125 (16%,15%); m/z 81 (8%,21%); m/z 65 (12%,3%).

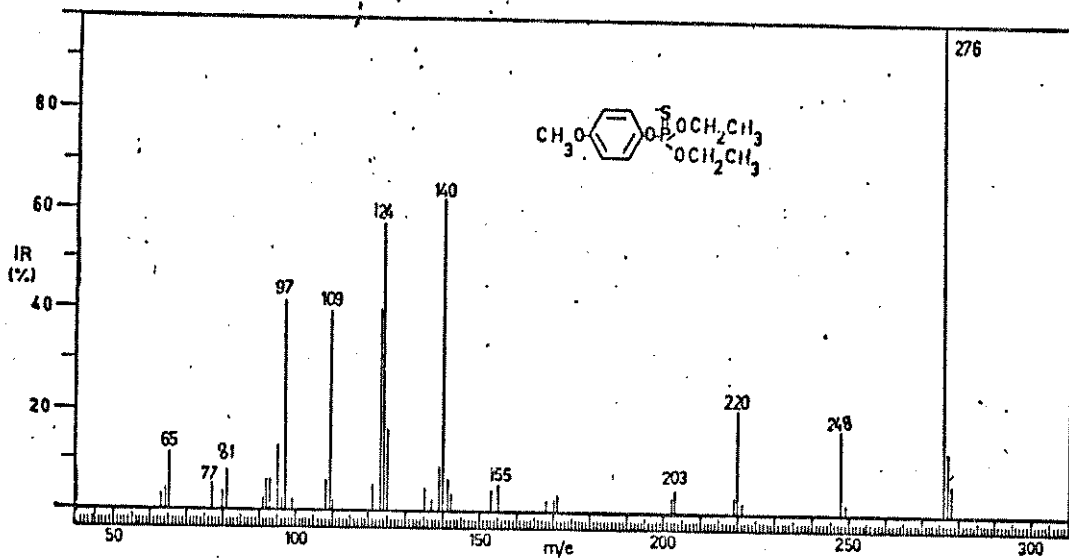


Figura 39 - Espectro de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-metoxifenila (36)

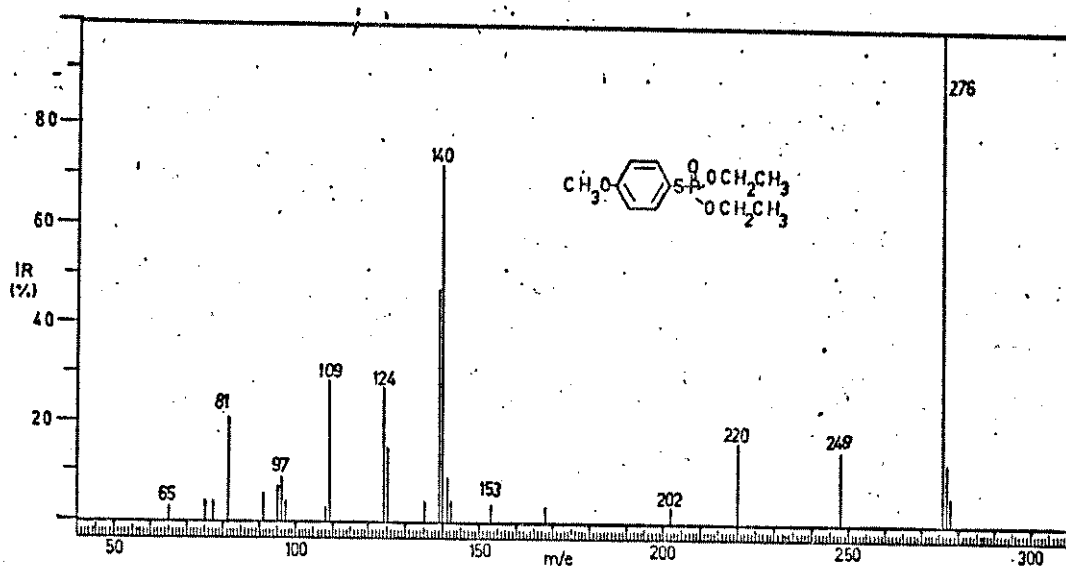
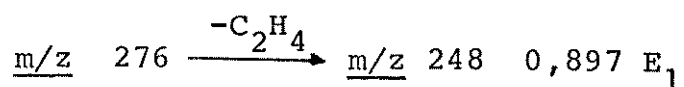
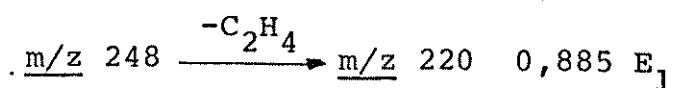


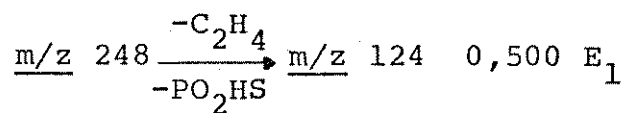
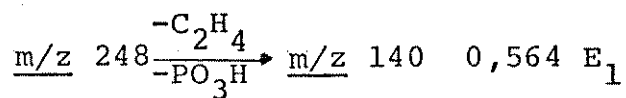
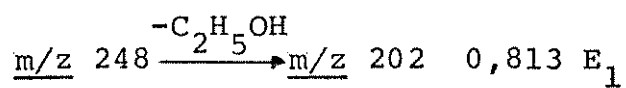
Figura 40 - Espectro de massa do fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-metoxifenila (37)

Os espectros de MIKE dos íons moleculares são dados na Fig.41. Ambos mostram somente um pico correspondente à perda de 28 unidades de massa:



Nos espectros de MIKE do íon de $\underline{m/z} \ 248$ (Fig.42) observamos as seguintes transições:





Todas essas perdas foram visualizadas com mecanismos propostos anteriormente.

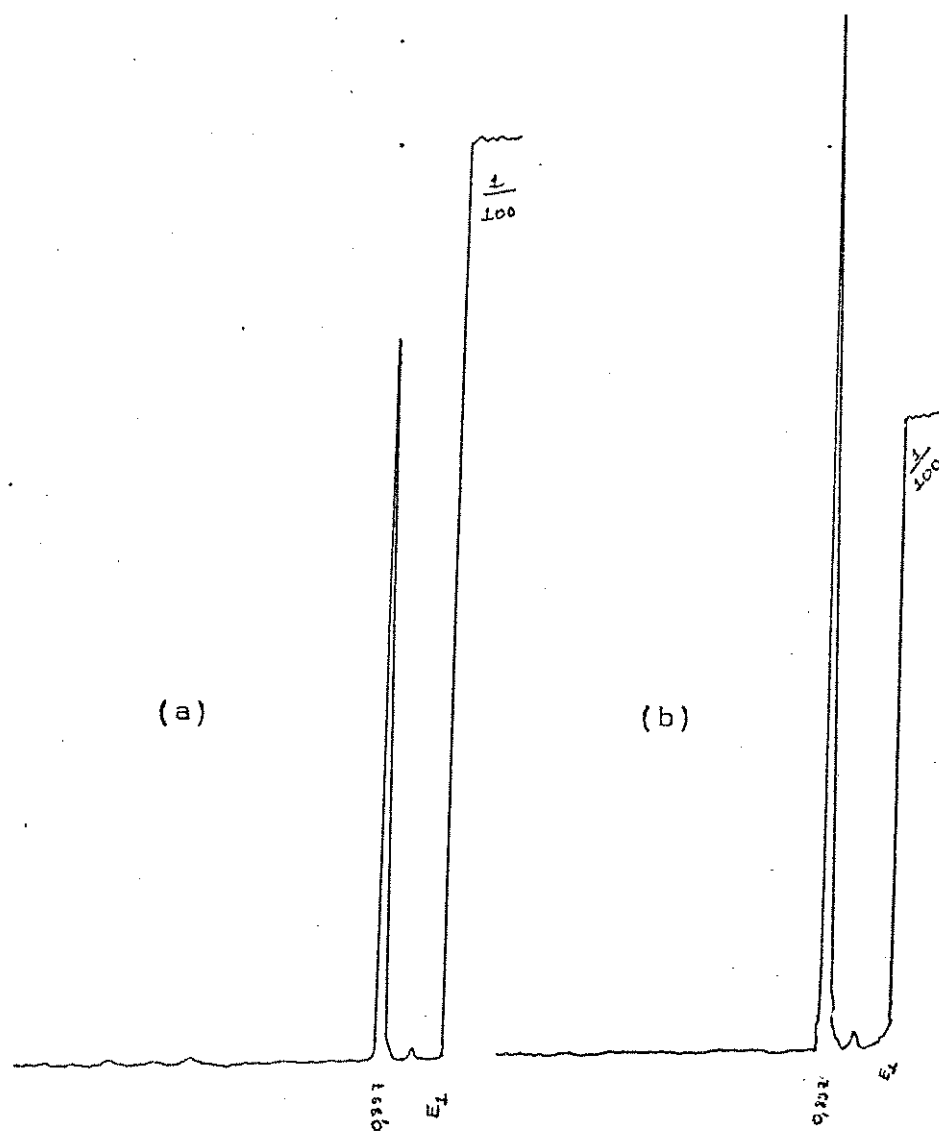


Figura 41 - Espectros de MIKE dos íons moleculares dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-Fenil

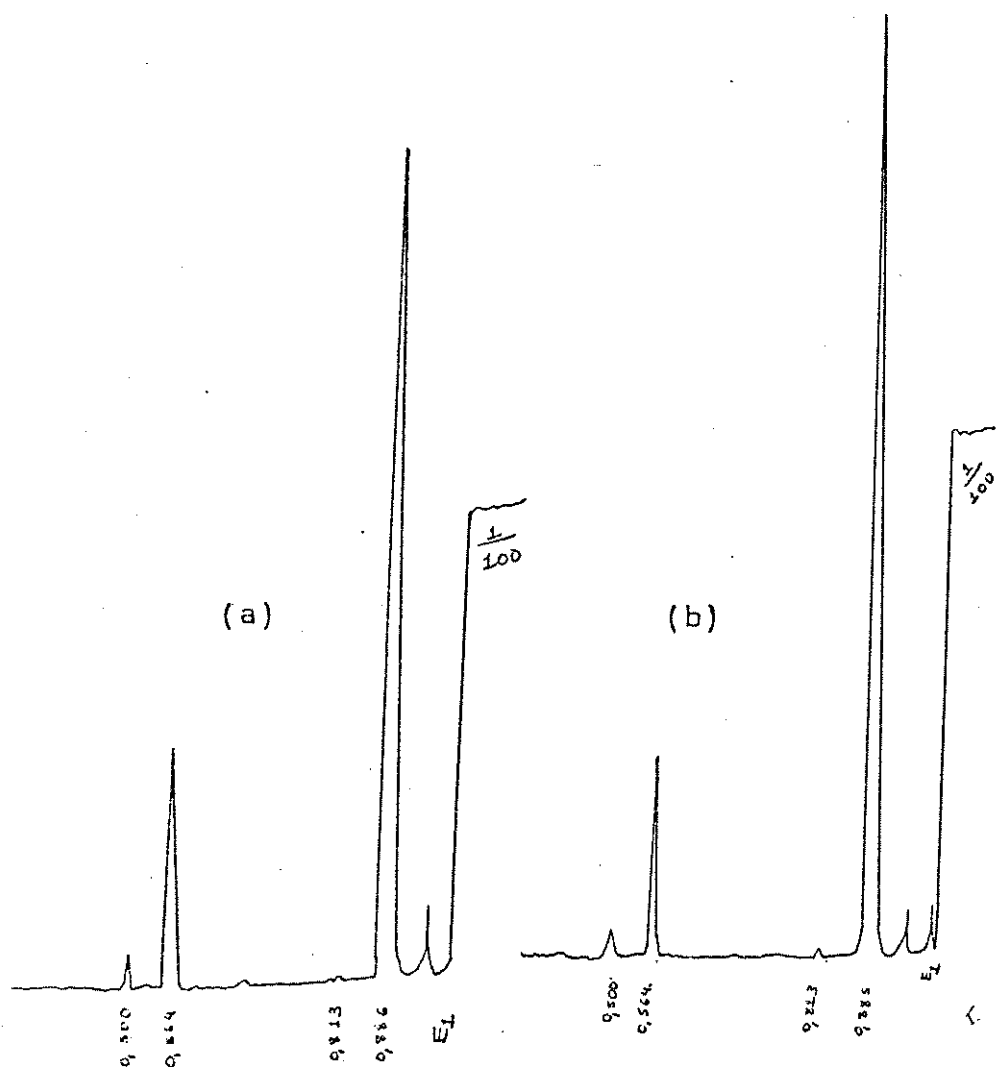
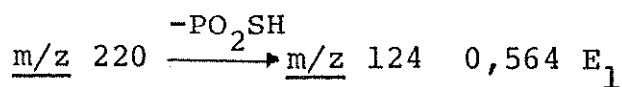
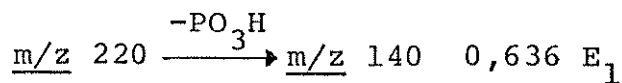
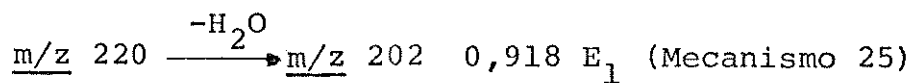


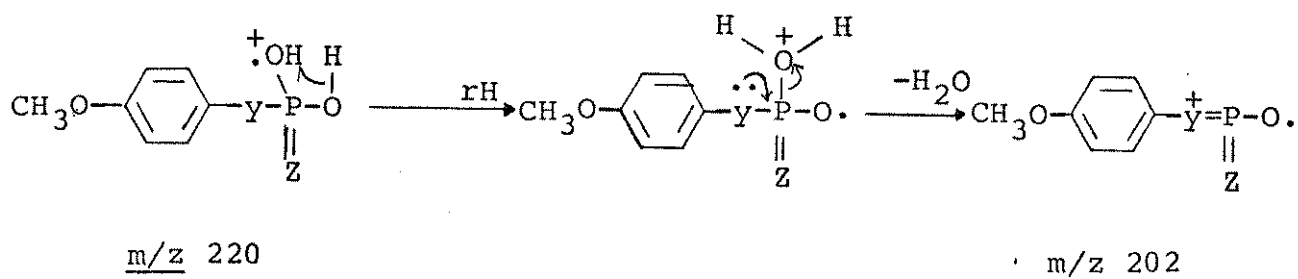
Figura 42 - Espectros de MIKE dos íons $[M-C_2H_4]^+$, m/z 248, dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-Fenil

Notamos as seguintes transições nos espectros de MIKE do íon de m/z 220 (Fig.43):



A perda de H_2O a partir deste íon com formação do fragmento de m/z 202 pode ser visualizada através do mecanismo 25:

Mecanismo 25



36 (y=0, z=S)

37 (y=S, z=0)

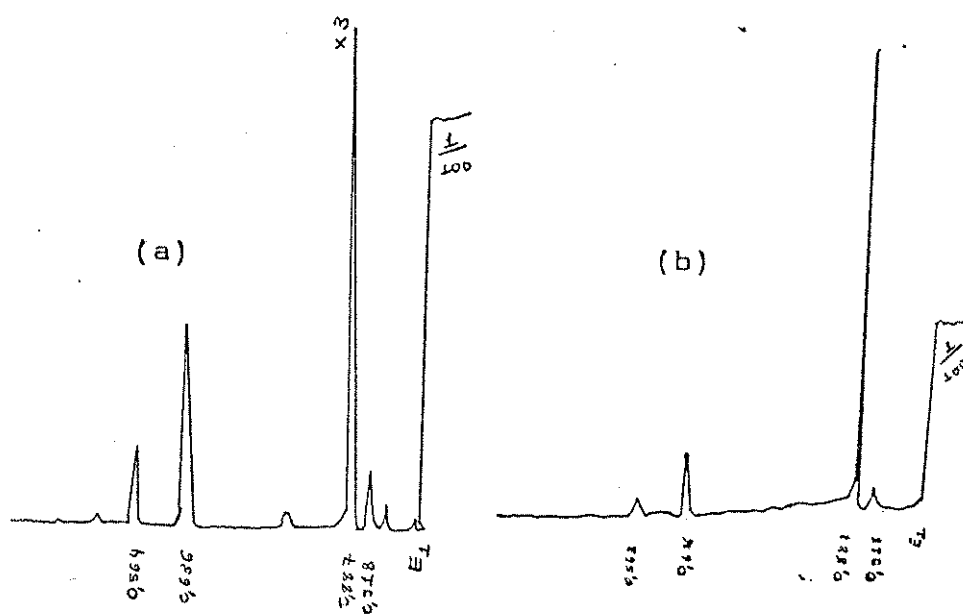
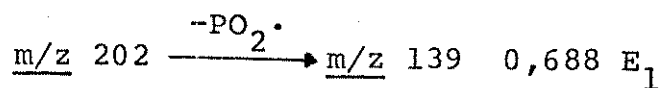


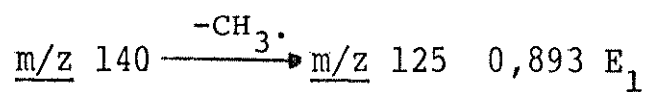
Figura 43 - Espectros de MIKE dos íons $|\text{M}-2\text{C}_2\text{H}_4|^+$, $\text{m/z } 220$ dos isômeros (a) tionato e (b) tiolato S-fenil

No espectro de MIKE do íon de $\text{m/z } 202$ somente um 2 picos existentes corresponde à uma perda razoável:



Os espectros de MIKE do íon de $\text{m/z } 140$ encontram-se na Fig.44, onde somente um dos picos corresponde a uma perda lógi

ca:



Já os espectros de MIKE do íon de $\underline{m/z} \ 124$ (Fig.45) correspondente ao fenol ionizado mostram:

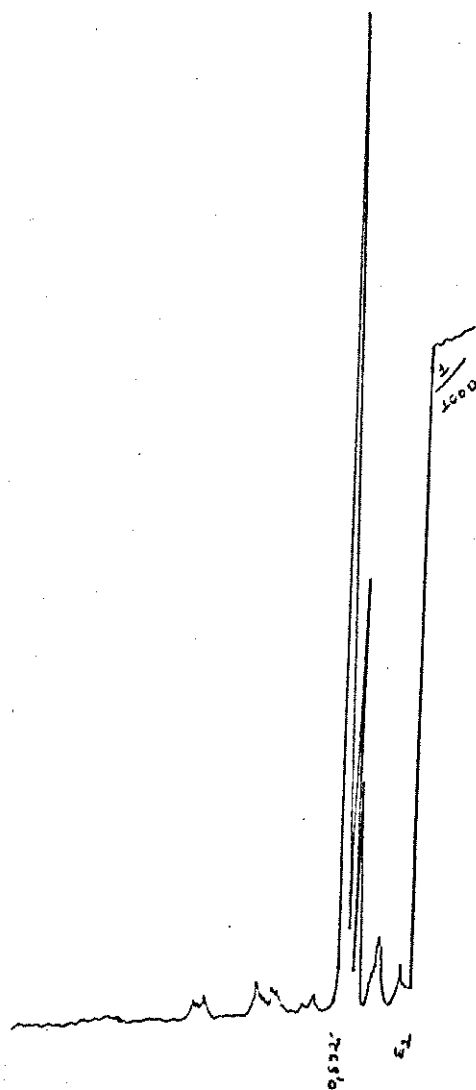
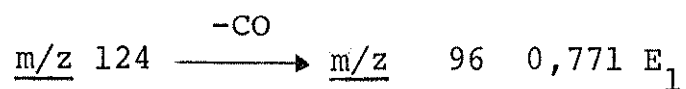
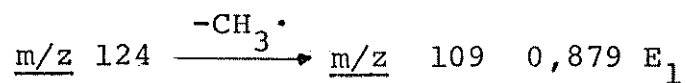


Figura 44 - Espectro de MIKE do íon de $\underline{m/z} \ 140$ para o isômero tiolato S-fenil (37).

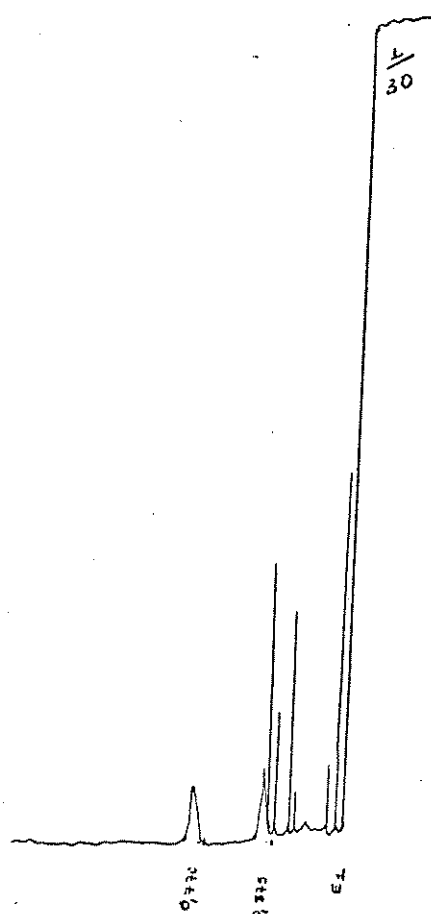
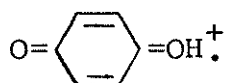


Figura 45 - Espectro de MIKE do íon de m/z 124 para o isômero tiolato S-fenil (37)

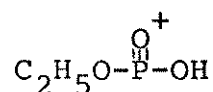
Os espectros de MIKE do íon de m/z 109 mostraram comportamento semelhante aos dos compostos estudados anteriormente, ou seja, perdas de 18 e 28 unidades de massa com formação dos íons de m/z 91 e de m/z 81, respectivamente.

Da mesma forma que nos compostos com substituinte $p\text{-NO}_2$, o íon de m/z 109 tem 2 contribuições (estruturas A e B), pois notamos a sua formação a partir do íon de m/z 124 pela perda de 15 unidades de massa e também a partir do íon de m/z 137 pela perda de 28 unidades de massa, mas neste caso a contribuição da estrutura A é provavelmente maior uma vez que o íon de m/z 137 tem abundância relativa de 2% para ambos os espectros de baixa resolução.



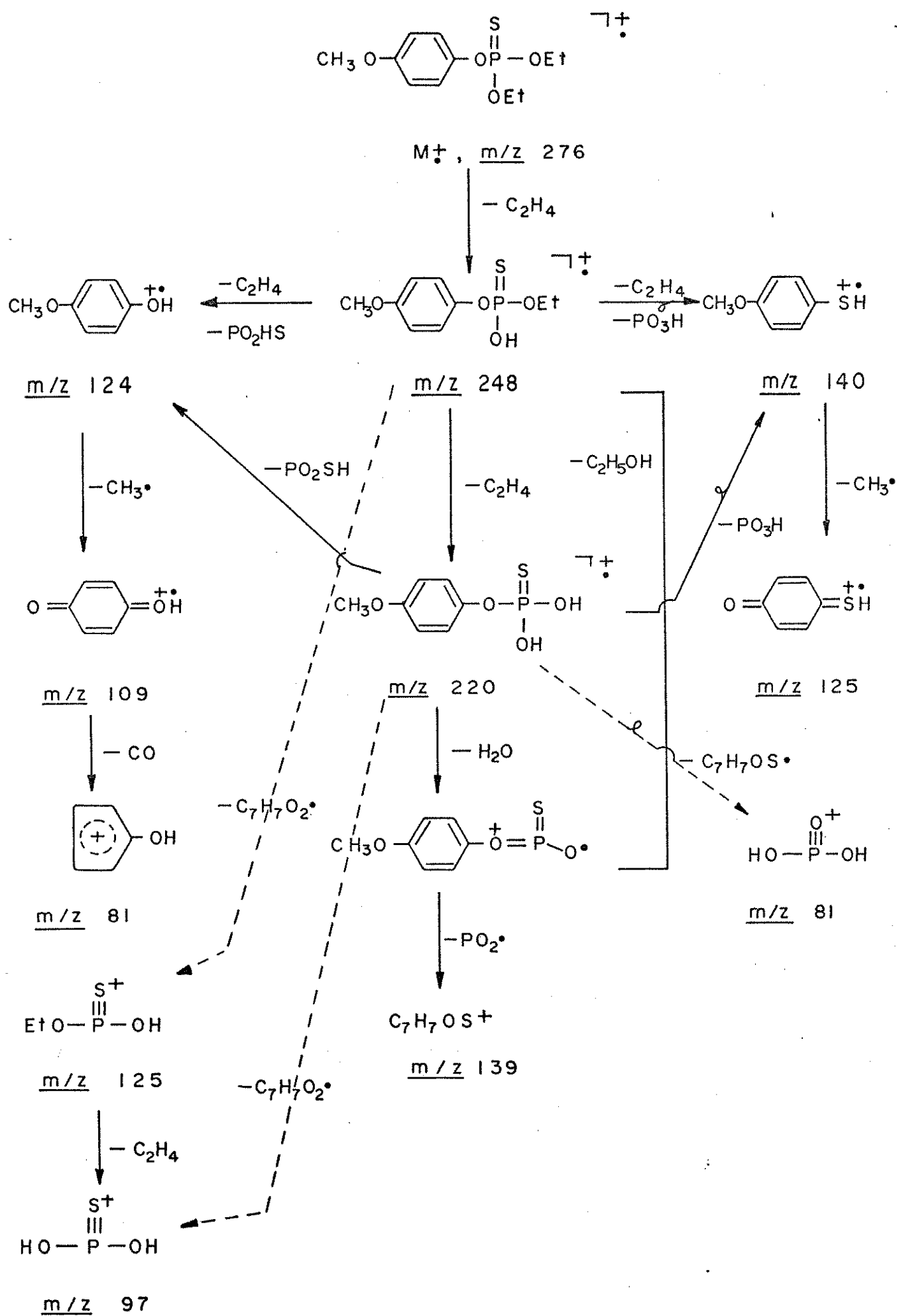
Estrutura A

m/z 109

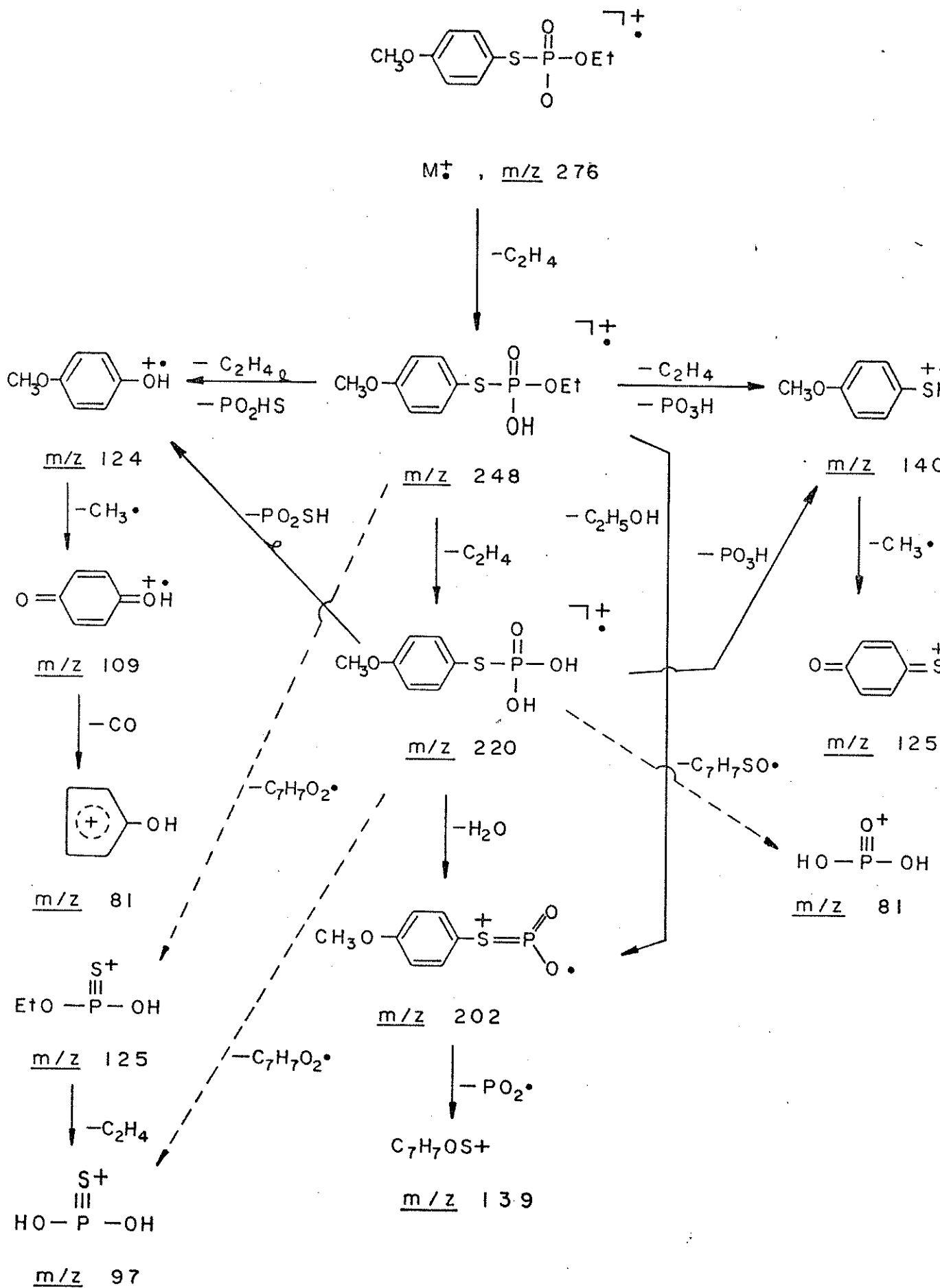


Estrutura B

ESQUEMA 14



ESQUEMA 15



Observamos que o isômero tionato (36) mostra uma grande tendência a sofrer isomerização como foi notado pela abundância relativa do íon da m/z 124 que corresponde ao fenol ionizado em relação ao de m/z 140 que corresponde ao tiofenol ionizado (58% e 63%).

Baseadas nestes dados elaboramos os caminhos de fragmentação para estes isômeros (Esquemas 14 e 15).

4.6. Isômero m-metoxi

Os principais picos no espectro de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,m-metoxifenila (38, Fig.46) são: M^+ m/z 276 (100%); m/z 248 (21%); m/z 220 (21%); m/z 202 (5%); m/z 140 (58%); m/z 135 (20%); m/z 125 (11%); m/z 124 (63%); m/z 109 (23%); m/z 97 (33%); m/z 81 (7%); m/z 65 (15%).

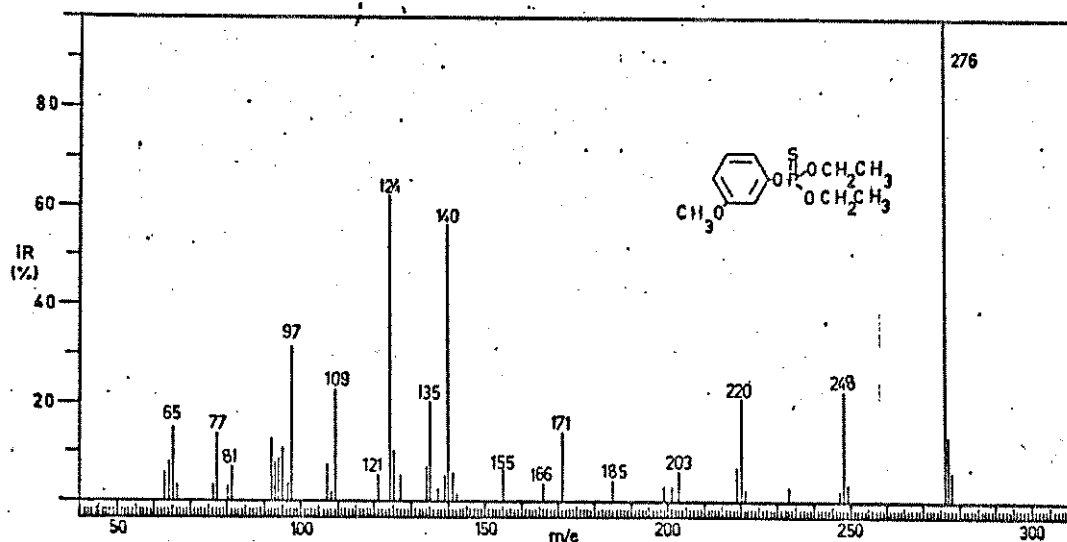
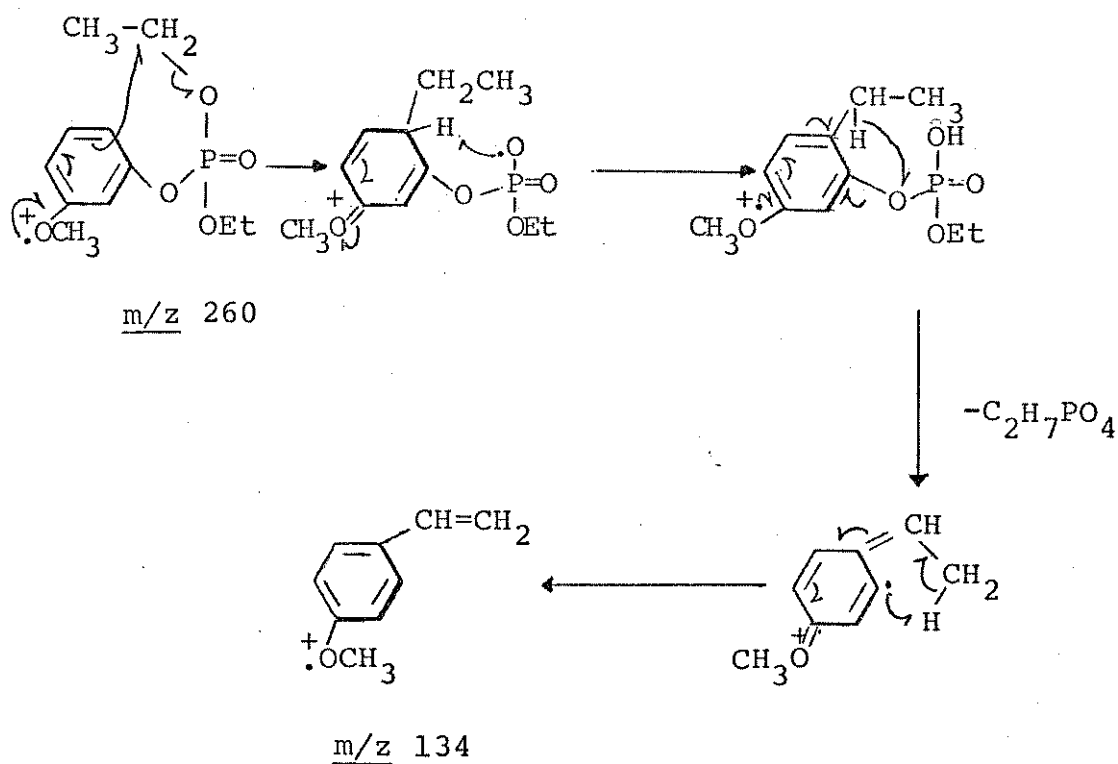


Figura 46 - Espectro de massa do fosforotionato de 0,0-dietil-0,m-metoxifenila (38)

Foi observado no estudo de fragmentação dos fosfatos substituídos análogos à paraoxon³, um efeito bastante interes

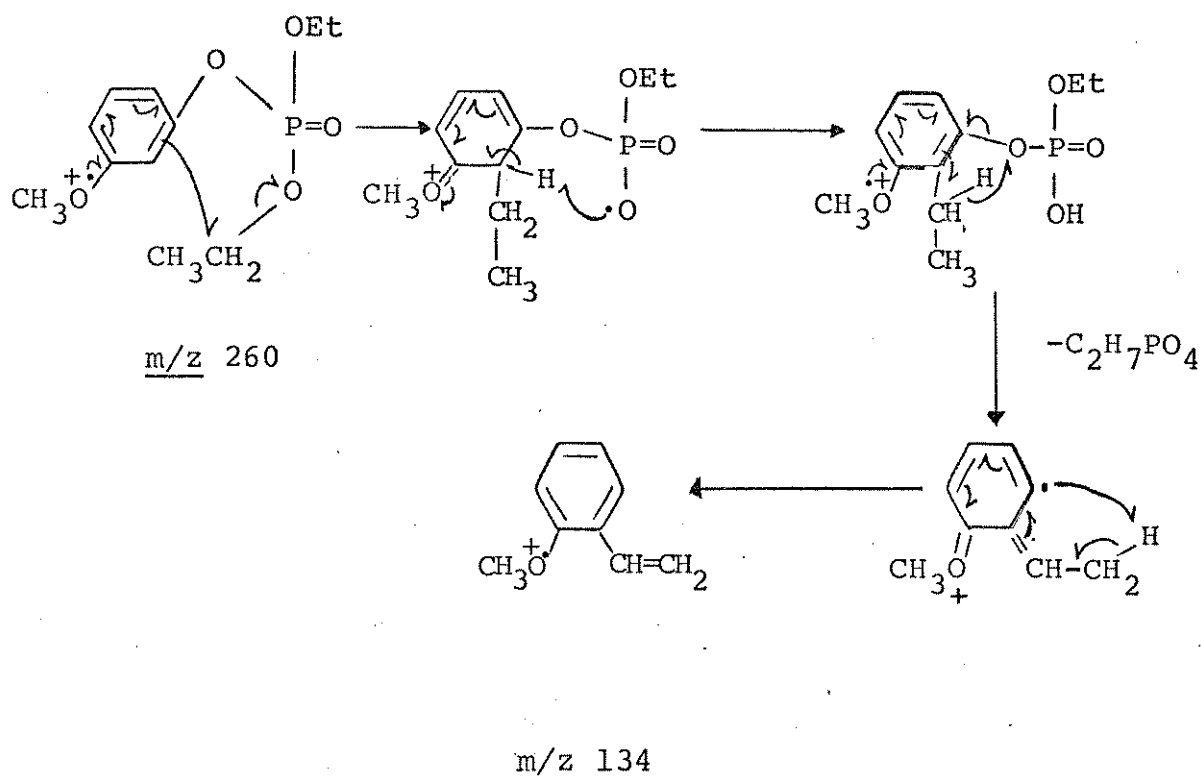
sante quando se comparava as intensidades relativas do pico correspondente à formação do estireno (m/z 134) para os isômeros fosfato de 0,0-dietil-0,para e meta-metoxifenila, que foi o aumento brusco da abundância relativa deste íon para o m-metoxi (100%) em relação ao isômero p-metoxi (13%). Foi sugerido um mecanismo envolvendo as posições orto ao fosfato (2 e 6 ao metoxi) as quais possuem maior densidade eletrônica⁴³, consequência de um efeito de ressonância. (Mecanismo A ou B).

Mecanismo A



Apesar de, nestes compostos não ser observada a formação do íon correspondente ao estireno de m/z 134, e sim um de m/z 135 (Mecanismo 3b), o isômero m-metoxi foi sintetizado com o intuito de comparar a abundância relativa deste íon em relação ao isômero para-metoxi. Pudemos observar que neste caso

Mecanismo B



(Fig. 39 e 46) o efeito não é tão acentuado (4% e 20%) como nos fosfatos (13% e 100%).

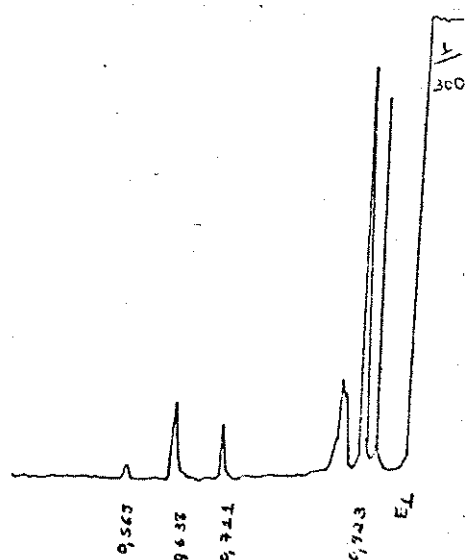
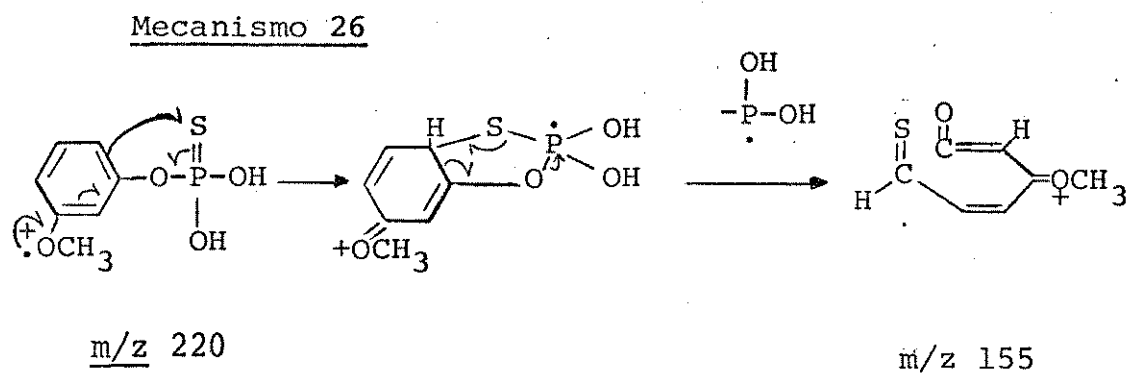


Figura 47 - Espectro de MIKE do íon de m/z 220 do isômero *m*-metoxi (38)

Somente o espectro de MIKE do íon de m/z 220 (Fig. 47) mostra um comportamento diferente do espectro do isômero

p-OCH₃ tionato (36), pela formação do fragmento de m/z 155 na voltagem de 0,711, para a qual propomos um mecanismo envolvendo o grupo substituinte m-OCH₃ (Mecanismo 26).



Os outros espectros de MIKE mostram comportamento semelhante aos do isômero para-metoxi tionato (36).

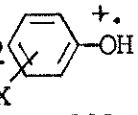
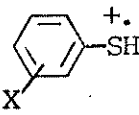
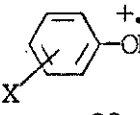
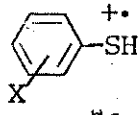
Outra diferença observada foi quanto às alturas relativas do íon de m/z 124 (Fenol ionizado) em relação ao de m/z 140 (tiofenol ionizado) que é de 63% para o fenol e 58% para o tiofenol. Estes dados mostram que no caso do isômero meta-metoxi, a tendência a sofrer isomerização não é tão grande quanto no isômero para-metoxi (58% e 63%).

O esquema de fragmentação para este isômero é análogo ao do p-metoxi (36) (Esquema 14).

4.7. Conclusão

Não observamos muita diferença nos caminhos de fragmentação dos fosforotionatos e fosforotiolatos S-Fenil, isto é, os picos são os mesmos variando apenas as alturas relativas dos mesmos. Elaboramos o seguinte esquema geral de fragmentação (Esquema 16) para estes compostos:

Tabela 1 - Alturas Relativas dos Íons correspondentes ao fenol e tiofenol ionizados para os fosforotionatos e fosforotiolatos S-fenil.

FOSFOROTIONATOS				FOSFOROTIOLATOS S-FENIL			
<u>X</u>	<u>Composto</u>	 OH(%)	 SH(%)	<u>X</u>	<u>Composto</u>	 OH(%)	 SH(%)
H	<u>25</u>	100	55	H	<u>26</u>	28	86
<u>p</u> -NO ₂	<u>27</u>	32	20	<u>p</u> -NO ₂	<u>28</u>	6	52
<u>p</u> -Cl	<u>30</u>	100	41	<u>p</u> -Cl	<u>31</u>	20	46
<u>p</u> -CH ₃	<u>33</u>	71	51	<u>p</u> -CH ₃	<u>34</u>	39	86
<u>p</u> -OCH ₃	<u>36</u>	58	63	<u>p</u> -OCH ₃	<u>37</u>	27	73

O tiofenol e fenol ionizados são picos provenientes de isomerização para os fosforotionatos e fosforotiolatos, respectivamente. Os dados da Tab. 2 mostram maior tendência de isomerização para os fosforotionatos, sendo que o grupo fortemente doador de elétrons, p-OCH₃, o que mostra maior tendência. O valor de 0,12 do composto (28), parece mostrar que o grupo fortemente retirador de elétrons, p-NO₂, pode estar inibindo o processo de isomerização.

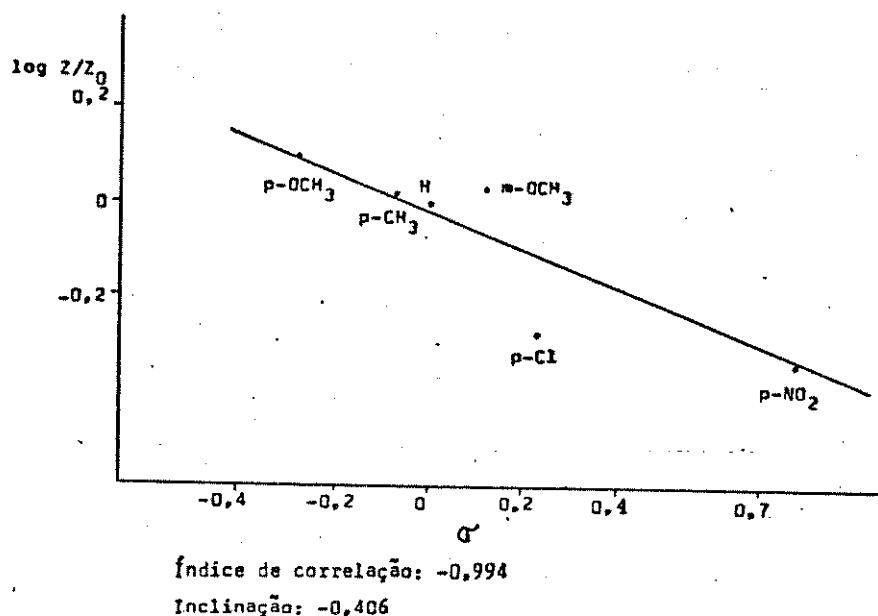
Estudos extensivos^{44,45,46} tem mostrado claramente que as abundâncias relativas dos derivados de benzeno nas posições meta e para nos espectros de massa podem em muitos casos ser relacionadas com a constantes de Hammett para os substituintes. A equação de Hammett pode ser escrita:

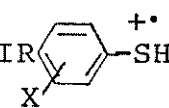
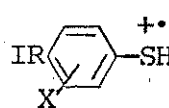
$$\log \frac{Z}{Z_0} = \rho \sigma$$

Tabela 2 - Razão das Alturas Relativas $\frac{C_6H_4XSH^+}{C_6H_4XOH^+}$ para os fosforotionatos e das $\frac{C_6H_4XOH^+}{C_6H_4XSH^+}$ para fosforotiolatos S-fenil.

<u>FOSFOROTIONATOS</u> $\frac{C_6H_4XSH^+}{C_6H_4XOH^+}$			<u>FOSFOROTIOLATOS</u> $\frac{C_6H_4XOH^+}{C_6H_4XSH^+}$ <u>S-FENIL</u>		
<u>X</u>	<u>Composto</u>	<u>Razão</u>	<u>X</u>	<u>Composto</u>	<u>Razão</u>
H	<u>25</u>	0,55	H	<u>26</u>	0,32
<u>p</u> -NO ₂	<u>27</u>	0,62	<u>p</u> -NO ₂	<u>28</u>	0,12
<u>p</u> -Cl	<u>30</u>	0,42	<u>p</u> -Cl	<u>31</u>	0,44
<u>p</u> -CH ₃	<u>33</u>	0,71	<u>p</u> -CH ₃	<u>34</u>	0,45
<u>p</u> -OCH ₃	<u>36</u>	1,1	<u>p</u> -OCH ₃	<u>37</u>	0,37

As figuras 48 e 49 mostram uma boa correlação das alturas relativas do íon correspondente ao tiofenol ionizado para os fosforotionatos e daquele relativo ao fenol ionizado para os fosforotiolatos, com a equação de Hammett. Os valores negativos das inclinações das retas mostram que a formação destes íons é favorecida por grupos doadores de elétrons. No caso do isômero tiolato p-NO₂ (28), o valor de σ^- encaixou-se melhor na reta mostrando que a formação do íon fenol ionizado, proveniente de isomerização é desfavorecida por um efeito direto de ressonância. Vale salientar que uma boa correlação não foi obtida para os íons fenol e tiofenol dos fosforotionatos e fosforotiolatos, respectivamente.

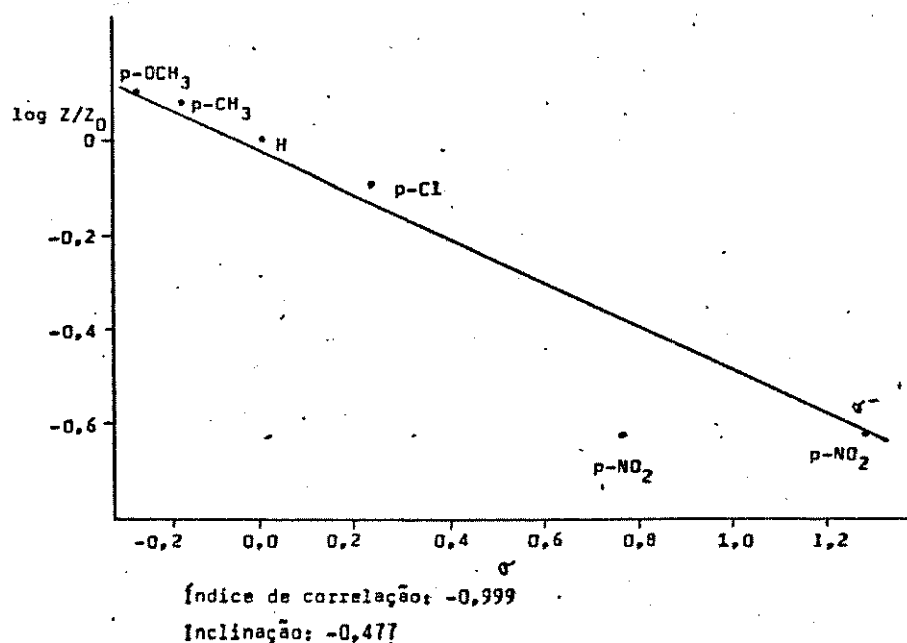


X	Composto	Σa^*	IR 	IR  / Σa	$\log Z/Z_0$	σ^{47}
H	<u>25</u>	548	55	$0,1004 = Z_0$	0	0
p-NO ₂	<u>27</u>	435	20	0,0459	-0,34	0,78
p-Cl	<u>30</u>	789	41	0,0520	-0,29	0,23
p-CH ₃	<u>33</u>	481	51	0,1060	+0,02	-0,17
p-OCH ₃	<u>36</u>	494	63	0,1275	0,10	-0,27
m-OCH ₃	<u>38</u>	543	58	0,1068	+0,03	0,12

*- somatório das alturas relativas de todos os íons acima de 5%

Figura 48 - Correlação de Hammett para o íon tiofenol ionizado dos fosforotionatos.

Os íons de m/z 137 e 153 são formados a partir do íon molecular através de uma clivagem α (Mecanismo 4). Comparando-se as alturas relativas destes íons para os vários compostos (Tab.3), observamos que com exceção dos compostos com substituinte p-OCH₃ (36), (37) e m-OCH₃ (38) a formação do íon de m/z 137 é mais favorecida do que o de m/z 153, mesmo para os fosforotionatos onde é necessária a isomerização antes da clivagem. O fato das alturas relativas dos compostos com substituinte p-OCH₃ (36), (37) e



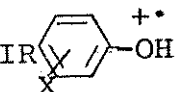
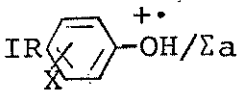
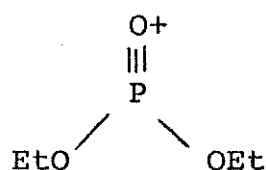
X	Composto	Σa^*	IR 	IR 	$\log Z/Z_0$	σ^{47}	σ^{-48}
H	<u>26</u>	512	28	$0,0547=Z_0$	0	0	
p-NO ₂	<u>28</u>	456	6	0,0132	-0,62	0,78	1,27
p-Cl	<u>31</u>	463	20	0,0432	-0,10	0,23	
p-CH ₃	<u>34</u>	586	39	0,0666	0,08	-0,17	
p-OCH ₃	<u>37</u>	395	27	0,0683	0,10	-0,27	

Figura 49 - Correlação de Hammett para o íon fenol ionizado dos fosforotiolatos S-fenil.

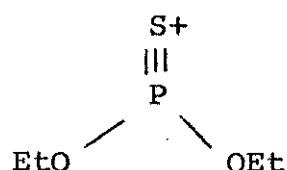
Tabela 3 - Alturas relativas dos íons de m/z 137 e 153 dos fosforotionatos e fosforotiolatos S-fenil.

X	H		p-NO ₂		p-Cl		p-CH ₃		p-OCH ₃		m-OCH ₃
Composto	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>
m/z 137	6	9	32	47	19	19	5	10	2	2	3
m/z 153	<2	-	4	2	3	-	2	1	4	3	-

m-OCH₃ (38) serem mais baixas pode ser indicativo de maior preferência de ionização no anel aromático.



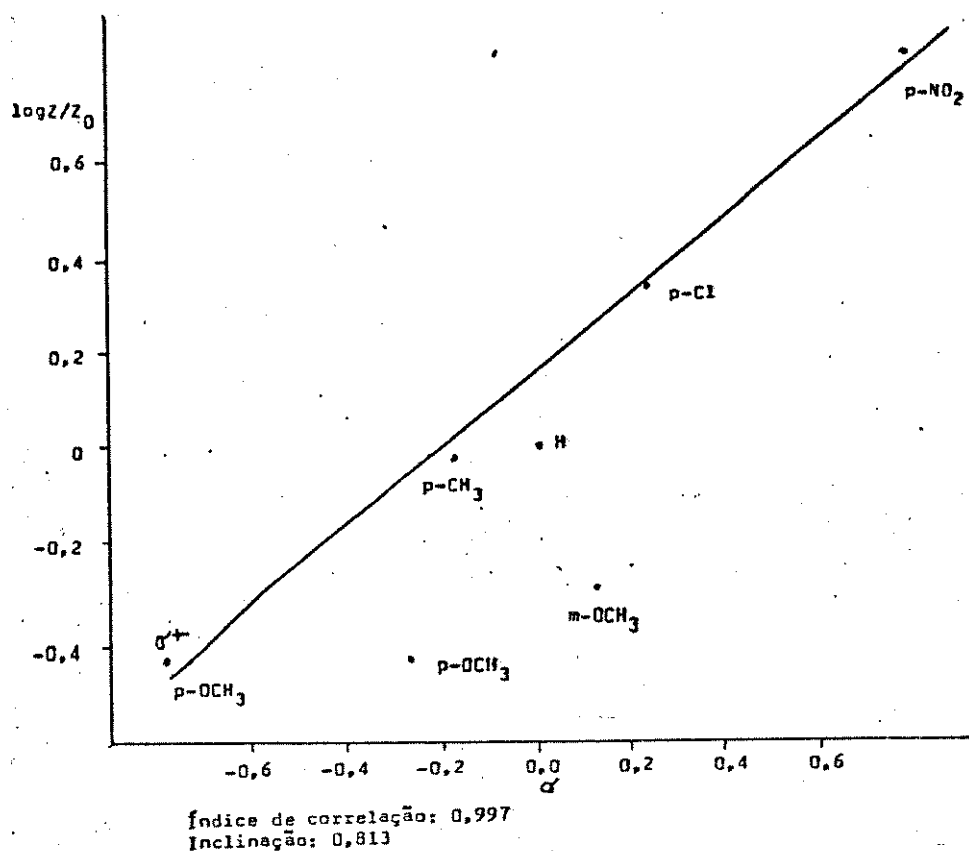
m/z 137



m/z 153

Notamos que a altura relativa do íon de m/z 137 aumenta quando o anel aromático tem substituintes que retiram elétrons (Tab.3). As Fig. 50 e 51 mostram a correlação de Hammett para este íon no caso dos fosforotionatos e fosforotiolatos. A inclinação positiva da reta nos 2 casos indica que a formação deste íon é favorecida por grupos que retiram elétrons. Os compostos com substituintes p-OCH₃ (36 e 37) correlacionam linearmente se substituirmos σ por σ^+ . Isto mostra que a formação deste íon nos 2 casos é desfavorecida por um efeito direto de doação de elétrons. O fosforotionato com substituinte m-OCH₃ (38) age de tal maneira que o efeito de doação de elétrons por ressonância predomina sobre o efeito indutivo de retirar elétrons.

Observando agora os isômeros fosforotiolatos S-etil notamos diferenças qualitativas mais significativas onde as perdas sucessivas de etileno não são tão favorecidas sendo observadas perdas de $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. O composto com substituinte p-NO₂ (29) mostra uma perda de água para a qual foram propostos 2 mecanismos (15b ou 17). Acontece que o único composto que mostrou um íon de m/z 142 (mecanismo 15a) tão intenso (44%) foi o (29). Parece que o enxofre nessa posição juntamente com o efeito do substituinte p-NO₂ faz com que esse caminho de fragmentação (Mecanismo 15a e 15b) seja favorecido. Isto reforça a idéia da formação do íon de m/z 273 através do intermediário I e subsequente perda de H₂O (mecanismo 15a).

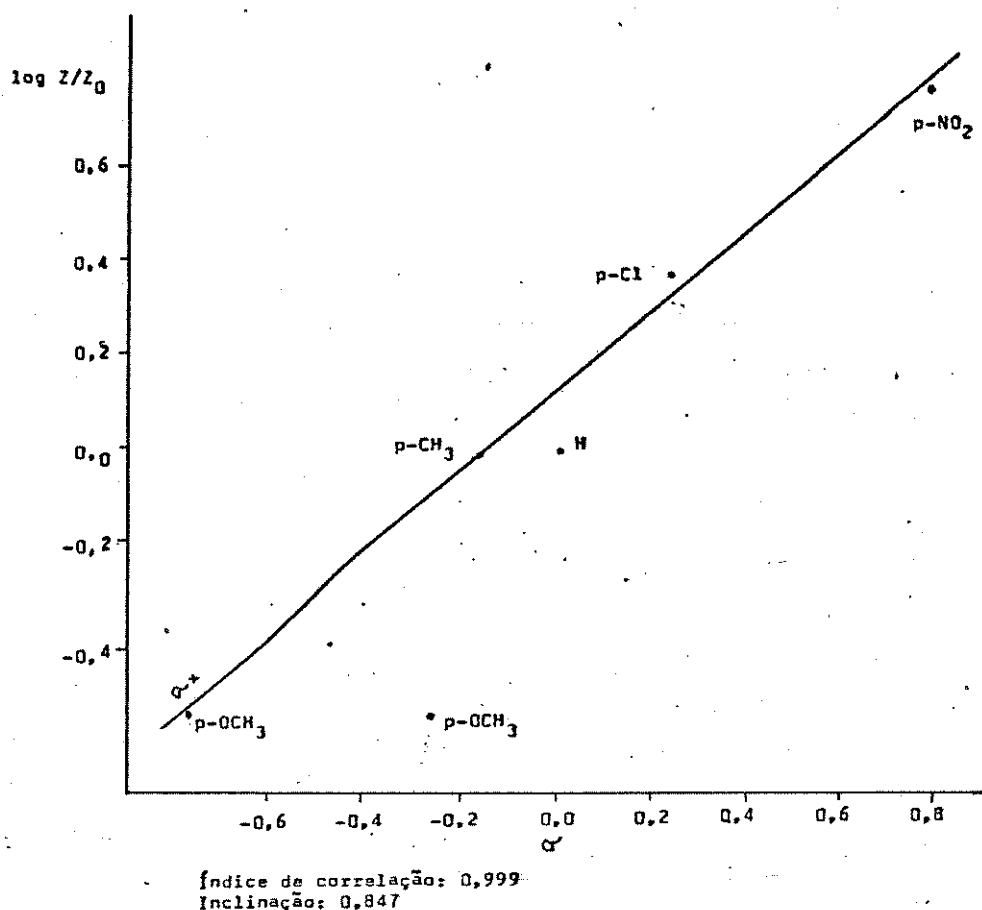


X	Composto	Σa^*	IR	m/z 137	IR/ Σa	$\log Z/Z_0$	σ^{47}	σ^{+48}
H	<u>25</u>	548		6	$0,0109 = Z_0$	0	0	
<u>p-NO₂</u>	<u>27</u>	435		32	0,0736	0,83	0,78	
<u>p-Cl</u>	<u>30</u>	789		19	0,0241	0,34	0,23	
<u>p-CH₃</u>	<u>33</u>	481		5	0,0104	-0,03	-0,17	
<u>p-OCH₃</u>	<u>36</u>	494		2	$4,049 \times 10^{-3}$	-0,43	-0,27	-0,78
<u>m-OCH₃</u>	<u>38</u>	543		3	$3,525 \times 10^{-3}$	-0,30	0,12	

Figura 50 - Correlação de Hammett para o íon de m/z 137 dos fosforotiolatos.

Os espectros de MIKE dos isômeros fosforotiolatos S-etil com substituintes p-Cl (32) e p-CH₃ (35) mostraram um pico referente à perda de 60 unidades de massa (SC_2H_4 - Mecanismo 21) o que confirma a posição do enxofre na molécula.

Observamos que dos 3 isômeros estudados, os compostos que mostraram menor tendência a sofrer isomerização foram



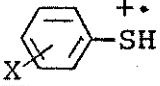
<u>X</u>	Composto	Σa^*	IR m/z 137	IR/ Σa	log Z/Z ₀	σ^{47}	σ^{+48}
H	<u>26</u>	512	9	0,0176=Z ₀	0	0	
p-NO ₂	<u>28</u>	456	47	0,1031	0,77	0,78	
p-Cl	<u>31</u>	463	19	0,0411	0,37	0,23	
p-CH ₃	<u>34</u>	586	10	0,0171	-0,01	-0,17	-0,78
p-OCH ₃	<u>37</u>	395	2	5,063 x 10 ⁻³	-0,54	-0,27	

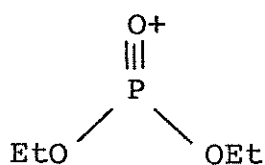
Figura 51 - Correlação de Hammett para o íon de m/z 137 dos fosforotiolatos S-fenil.

os fosforotiolatos S-etil. Isto foi visto através das alturas de picos provenientes de isomerização tais como o tiofenol ionizado e o de m/z 137 em relação aos outros isômeros (Tab.3 e 4).

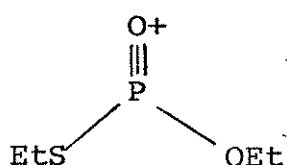
Notamos além disso um aumento considerável na altura dos picos de m/z 153 e 125 em relação aos outros isômeros.

Tabela 4 - Alturas relativas dos íons de m/z 137, 153, 125 e tiofenol ionizado para os isômeros fosforotiolatos S-etil.

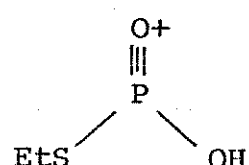
X	Composto	<u>m/z</u> 137(%)	<u>m/z</u> 153(%)	<u>m/z</u> 125(%)	
<u>p</u> -NO ₂	(<u>29</u>)	1	13	100	6
<u>p</u> -Cl	(<u>32</u>)	-	10	65	3
<u>p</u> -CH ₃	(<u>35</u>)	-	3	21	3



m/z 137



m/z 153



m/z 125

Um estudo mais profundo destes isômeros, tal como correlação de Hammett para alguns fragmentos exige maior número de compostos e isto pode ser feito num estudo posterior.

CAPÍTULO 5

Parte Experimental

5.1. Material e Métodos

A. Geral

- o etanol²⁸ foi seco sobre óxido de cálcio, destilado, tratado com tiras de magnésio e destilado novamente sendo mantido sobre peneira molecular 4 Å.
- o benzeno²⁸ foi seco sobre cloreto de cálcio, destilado e mantido sobre fitas de sódio.
- os fenóis utilizados na síntese dos tionatos foram os da Carlo Erba, ou no caso do m-metoxi, sintetizado a partir da anilina correspondente.
- os cloretos de benzeno e p-tolueno sulfonila utilizados foram os da Eastman e Carlo Erba.
- o trietilfosfito e o tricloreto de fósforo da Eastman e Malinckrodt foram previamente destilados e mantidos em dessecador.
- os outros reagentes e solventes utilizados não foram previamente purificados.
- a sílica usada para c.c.e. foi da Merck 60, HF₂₅₄ e para coluna da Merck 60, 70 - 230 mesh.

B. Aparelhos Utilizados

- os pontos de fusão foram obtidos em placa de aquecimento da marca Reichert, instalada em microscópio da mesma marca. Os valores obtidos não foram corrigidos.
- os espectros de infravermelho foram obtidos com os Aparelhos Perkin Elmer, modelo 337 ou 399B usando como referência a banda em 1601 cm^{-1} do poliestireno. Foram feitos filmes das amostras líquidas e pastilhas de KBr das sólidas (1,5% de composto).
- os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H foram obtidos num Aparelho Varian Associates, modelo T-60 ou XL-100 à temperatura ambiente. Como padrão interno, utilizou-se o tetrametilsilano (TMS), sendo que os deslocamentos químicos foram registrados em ppm. Os espectros de RMN de ^{31}P foram obtidos no modelo XL-100, utilizando o ácido fosfórico como padrão externo.
- os espectros de massa e MIKE foram obtidos num aparelho MAT-311A, operado a 70 eV com temperatura da fonte ao redor de 120°C .

Os compostos foram introduzidos através de uma sonda de inserção direta à várias temperaturas, dependendo do composto (Tab.5). Para obter os espectros de MIKE, foi necessário usar um voltímetro digital para medir as voltagens E_1 dos íons precursores e as voltagens E_2 dos íons produtos. Varremos automaticamente a voltagem E de 2V/s para obter a forma do espectro. Depois varremos manualmente a voltagem E para medir E_2 para cada pico com precisão. Usando a relação (1.7):

$$m_2 = m_1 E_2/E_1 \quad (1.7)$$

calculamos a massa do íon produto.

Tabela 5 - Temperaturas da Sonda de Inserção Direta dos Espectros de Massa.

II		III		V	
Composto	T(°C)	Composto	T(°C)	Composto	T(°C)
<u>25</u>	25	<u>26</u>	25	<u>29</u>	90
<u>27</u>	40	<u>28</u>	50	<u>32</u>	70
<u>30</u>	35	<u>31</u>	45	<u>35</u>	55
<u>33</u>	25	<u>34</u>	50		
<u>36</u>	50	<u>37</u>	50		
<u>38</u>	45				

C. Preparações

C.1. Cloreto de tiofosforila(13)²⁹

(21,8 ml; 0,25 mol) de tricloreto de fósforo, (8g; 0,25 mol) de enxofre em pó e (0,66g; 0,005 mol) de tricloreto de alumínio anidro foram colocados num balão e em seguida conectou-se um condensador eficiente para evitar perdas por volatilização. O balão foi então aquecido a 45°C, onde todo o AlCl_3 dissolveu-se e uma reação fortemente exotérmica teve início subindo a temperatura da reação a 120°C. A solução amarela clara resultante foi resfriada à temperatura ambiente e posteriormente destilada. O destilado era incolor e ferveu a 122-123°C. O rendimento foi de 94% (39,8 g).

C.2. Dicloreto de Feniltiofosforila (14)³⁰

Num balão munido de condensador de refluxo, agitador magnético, funil de adição e termômetro foi colocada uma solução de (10,2 g; 0,06 mol) de cloreto de tiosfosforila em 15 ml de benzeno seco. A esta foi adicionada gradualmente uma solução de (2,8 g; 0,03 mol) de fenol e (1,4 ml; 0,03 mol) de trietilamina em 4 ml de benzeno seco, numa taxa tal que a temperatura da reação permaneceu entre 10-20°C, através de um banho de gelo. A mistura de reação foi filtrada à vácuo, o filtrado lavado com água, o benzeno e o cloreto de tiosfosforila em excesso removidos através de uma destilação à pressão ambiente. Fez-se então, uma destilação à vácuo obtendo-se 0,9 g (13,4%).

p.e.: 46°C/1 mmHg (Lit.³⁰ 129°C/13 mmHg)

C.3. Fosforotionato de 0,0-dietil-O,fenila(25)³¹

A uma solução de (0,45 g; 0,01 mol) de etanol seco e (1 ml; 0,01 mol) de piridina num banho de gelo, foram adicionadas gradualmente (1,1 g; 0,005 mol) de dicloreto de feniltiofosforila. Depois de uma hora e meia no banho de gelo, verteu-se no balão 2 ml de uma mistura de água e éter etílico em proporções iguais. As duas fases foram separadas, lavando-se a fase etérea com água, até que não se observasse mais reação de cloretos, com AgNO₃. Lavou-se então, com ácido sulfúrico diluído até reação ácida, com bicarbonato de sódio e água novamente. Secou-se com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o éter e fez-se uma microdestilação à vácuo, obtendo-se 0,46 g (38%).

p.e.: 95-110°C/2,5 mmHg

C.4. Clorotiofosfato de etila(15)³²

(6,2 g; 0,26 mol) de sódio metálico foram adicionados à (80 ml; 1,36 mol) de etanol seco num funil de adição pressurizado, adaptando-se à boca do funil um tubo de cloreto de cálcio anidro. Depois de terminada a reação, o funil contendo o etóxido foi conectado a um balão munido de condensador, termômetro e agitador magnético. O etóxido foi adicionado a uma solução de (22,3 g; 0,13 mol) de cloreto de tiofosforila em 40 ml de benzeno seco sob agitação, sendo que a temperatura da reação foi mantida entre 0 - 10°C. A formação de um sólido branco foi observada e destilou o solvente até formar uma pasta. Foram adicionados 30 ml de benzeno e 65 ml de água a esta pasta onde todo o sólido se dissolveu. As duas fases foram separadas e a fase orgânica seca com cloreto de cálcio anidro. O benzeno foi destilado à pressão ambiente e fez-se então uma destilação fracionada utilizando um aparelho de destilação "spinning band", obtendo-se 9g do produto.

p.e. : 50-52°C/4 mmHg (Lit.³² 45°C/3 mmHg)

C.5. m-Nitroanisol (16)³³

Num balão de três bocas munido de funil de adição, condensador de refluxo e termômetro, foi colocado (15 g; 0,108 mol) de m-nitrofenol, sendo adicionada uma solução de (4,53 g; 0,12 mol) de hidróxido de sódio em 43,2 ml de água, agitando-se a mistura por meia hora. O fenóxido assim formado foi resfriado num banho de gelo, sendo adicionado (13,6 g, 0,108 mol) de dimetilsulfato, através do funil de adição, por um período de uma hora, agitando-se vigorosamente. A solução resultante foi aquecida ao refluxo por 2

horas para completar a metilação. Foram adicionados 43 ml de água sendo as 2 fases separadas; a fase aquosa foi extraída com várias porções (15 ml) de éter etílico. A fase orgânica foi lavada uma vez com água, duas vezes com ácido sulfúrico diluído e então com água até que as águas de lavagem estivessem neutras. O solvente foi evaporado, donde houve a formação de um sólido amarelo. Este foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando como solvente CH_2Cl_2 :hexano (1:4) obtendo-se 13,2 g (80%).

C.6. m-Anisidina (17).

13,2 g de m-nitroanisol foram dissolvidos em 50 ml de etanol tratado, sendo adicionado paládio sobre carbono em quantidade catalítica. A mistura foi hidrogenada a pressão de 4,08 atm por um período de 5 horas. Ao final deste tempo, a mistura foi filtrada à vácuo, num funil de placa porosa contendo uma "pasta de celite", passando-se éter etílico várias vezes. O solvente foi evaporado, obtendo-se 10,5 g (99%) de um líquido amarelo.

C.7. m-Metoxifenol (18)³⁴

Foram adicionados cautelosamente (1,65 g; 0,017 mol) de ácido sulfúrico concentrado a 1,2 ml de H_2O . É introduzida a esta mistura (0,5 g; $4,06 \times 10^{-3}$ mol) de m-anisidina. Adicionou-se 1,7 g de gelo picado e agitou-se até que a anilina fosse convertida no sulfato, donde uma pasta resultou. Resfriou-se a $0-5^\circ\text{C}$, por meio de um banho de gelo e sal grosso, e adicionou-se uma solução fria de (0,29 g; $4,2 \times 10^{-3}$ mol) de nitrito de sódio em 0,7 ml de H_2O por um período de 10 min. até que uma cor imediata fosse dada ao papel indica

dor de amido. Continuou-se a agitação ainda por 15 minutos.

Enquanto a diazotação estava acontecendo foram adicionadas cautelosamente 2,7 ml de ácido sulfúrico concentrado a 2,5 ml de água, aquecendo-se a mistura à ebulição. O sal de diazônio foi então adicionado numa taxa tal que a mistura fervia bastante; refluxou-se em seguida por meia hora. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e extraída com várias porções de cloreto de metileno. O solvente foi evaporado e depois de purificação por c.c.e. eluída em CHCl_3 , obteve-se 0,05 g (10%) de um líquido alaranjado.

C.8. Cloreto de p-nitrobenzenosulfonila (19)³⁸

A solução de ácido acético glacial saturado com dióxido de enxofre foi preparada da seguinte forma: produziu-se SO_2 por gotear ácido sulfúrico concentrado numa solução concentrada de metabisulfito de sódio em água e este foi secado passando através de uma coluna de CaCl_2 antes de ser borbulhado no ácido acético glacial frio. A solução foi considerada saturada quando não aumentava mais o peso.

Uma solução de nitrito de sódio (4,75 g; 0,069 mol em 7,5 ml de água) foi adicionada, gota a gota, a uma mistura de p-nitroanilina (8,62 g; 0,062 mol) em 21 ml de ácido clorídrico 37% mantendo a temperatura da reação entre 5-10°C. A mistura de reação fria foi jogada aos poucos, numa mistura de 70 ml de ácido acético glacial saturado com dióxido de enxofre e (2,52 g; 0,015 mol) de cloreto cúprico hidratado dissolvido num mínimo de água. Foi necessário resfriar a mistura para manter a temperatura abaixo de 30°C. Água gelada (300 ml) foi adicionada e o produto sólido obtido, filtrado, lavado duas vezes com água e secado produzindo 10,76 g (78,2%).

Uma parte foi dissolvida em clorofórmio e cristalizada com éter de petróleo produzindo um sólido amarelo de p.f. 78-80°C (lit.³⁸ 80°C).

C.9. Cloreto de p-metoxibenzenosulfonila (20)³⁸

Ácido clorosulfônico (12,3 ml; 0,186 mol) foi adicionado, gota a gota, à uma mistura de anisol (10,1 ml; 0,093 mol) em clorofórmio (37,5 ml). Depois de completada a adição, a mistura foi jogada em gelo picado e em seguida, foi adicionado mais clorofórmio (50 ml). A fase orgânica foi lavada com água fria e depois se cada com sulfato de sódio anidro, filtrada e ressecada uma segunda vez com cloreto de cálcio anidro. O solvente foi evaporado havendo a formação de um sólido branco por deixar em geladeira. Foram obtidas 7,9 g (42%) de um sólido de p.f. 37-40°C (lit.³⁸ 42°C), sendo que este foi usado sem maior purificação.

C.10. Cloreto de p-clorobenzenosulfonila (21)³⁸

Clorobenzeno (5 ml; 0,05 mol) foi adicionado em 15 minutos ao ácido clorosulfônico (10 ml; 0,15 mol) resfriado por um banho de gelo. Quando a solução parou de borbulhar, sua temperatura foi aumentada até 20°C e a mistura de reação, jogada em gelo formando assim um sólido branco, que foi filtrado, lavado com água e secado ao ar dando 8 g (77%).

p.f.: 46 - 48°C (lit.³⁸ 53°C)

C.11. Dicloreto de p-nitrofenilfosforila (22)⁴⁰

(0,035 g; $6,0 \times 10^{-4}$ mol) de cloreto de sódio foram adicionados a uma solução de (2,22 g; $8,0 \times 10^{-3}$ mol) de p-nitrofenol em (4,4 ml; $4,8 \times 10^{-3}$ mol) de oxicloreto de fósforo. A mistura obtida foi mantida sob refluxo até que cessasse a evolução de HCl, sendo que o tempo necessário foi de 48 horas. O excesso de oxicloreto de fósforo foi então destilado à pressão ambiente e o resíduo destilado à vácuo, obtendo-se 1,53 g (40%).

p.e.: $137^{\circ}\text{C}/1 \text{ mmHg}$ (Lit.⁴⁰ $144^{\circ}\text{C}/1 \text{ mmHg}$)

C.12. Cloreto de p-nitrofeniletilfosforila (23)⁴⁰

(0,26 g; $5,8 \times 10^{-3}$ mol) de etanol seco foram adicionados, gota a gota, à (1,5 g; $5,8 \times 10^{-3}$ mol) de dicloreto de p-nitrofenilfosforila, à temperatura ambiente. A mistura permaneceu sob agitação por 15 horas até que cessasse a evolução de HCl, sendo posteriormente destilada à vácuo, obtendo-se 0,5 g (31%). Foi necessária ainda uma c.c.e. eluída em CHCl_3 para purificação.

p.e.: $2 \text{ mmHg}/160\text{-}170^{\circ}\text{C}$ (temperatura do banho)

C.13. Tentativa de obtenção do Fosforotiolato de O,S-dietil-O, p-nitrofenila (24).

(0,15 g; $3,3 \times 10^{-3}$ mol) de sódio metálico foram adicionados a (2 ml; $3,0 \times 10^{-2}$ mol) de etanotiol, num banho de gelo.

A esta mistura, foi adicionado à temperatura ambiente (0,99 g; $3,7 \times 10^{-3}$ mol) de cloreto de p-nitrofeniletilfosforila. A solução foi tomando uma coloração alaranjada, sendo deixada sob agitação.

por 9 horas. Ao final deste tempo, havia um sólido amarelo de muito mau-cheiro que foi filtrado e lavado com cloreto de metileno. O cloreto de metileno foi destilado, sendo feita uma c.c.e. eluída em CHCl_3 . Três frações foram isoladas, não sendo nenhum delas o produto desejado. (Frações A, B, C)

(Fração 24A, $\text{RF}=0,75$, rendimento=35%)

(Fração 24B, $\text{RF}=0,35$, rendimento=30%)

(Fração 24C, $\text{RF}=0,25$, rendimento=20%)

C.14. Síntese geral dos fosforotionatos³² de 0,0-dietil-O, fenila substituídos (Tab.7).

Uma solução de hidróxido de sódio em água foi adicionada , gota a gota, ao fenol substituído, deixando-se sob agitação por 2 horas. A solução assim formada foi aquecida a $95-100^\circ\text{C}$ e o clorotiofosfato de etila adicionado por um período de 15 minutos, deixando-se agitar por mais 2 horas nesta temperatura. Ao final, a mistura reacional foi extraída com várias porções de cloreto de metileno, a fase orgânica lavada com uma solução de hidróxido de sódio e seca sobre sulfato de sódio anidro. Os compostos foram purificados por c.c.e. eluída em CHCl_3 .

C.15. Síntese geral dos fosforotiolatos³⁵ de 0,0-dietil-S, fenila substituídos (Tab.8)

Em um balão de 3 bocas, acoplado a um condensador de refluxo e funil de adição, foi colocada uma solução de trietilfosfito em 5 ml de benzeno seco, sob atmosfera de nitrogênio. A solução foi aquecida a 90°C e uma solução de cloreto de sulfonila substi-

tuído em 5 ml de benzeno, foi adicionada, gota a gota. Terminada a adição, a mistura foi mantida sob refluxo por 3 horas, evaporando-se o benzeno em seguida.

C.16. Síntese geral dos fosforotiolatos²⁷ 0,S-dietil-O, fenila substituídos (Tab. 9).

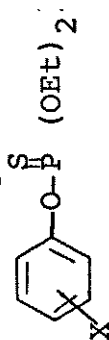
100 mg do fosforotionato de 0,0-dietil-O, fenila substituídos foram fechadas em ampola e aquecidas num banho de silicone a 140°C por 16 horas. Os compostos foram isolados por c.c.e.

Tabela 6. Dados espectroscópicos dos Reagentes

Composto	Estrutura	Espectro de Massa m/z (%)	Espectro de RMN de 1H δ ppm (sinal, nº de H)	Espectro de IV ν_{max} cm^{-1} (Atribuição) ⁴⁹
13	<chem>PSCl3</chem>	172(23); 170(60); 168(60); 137(15); 135(70); 133(100); 101(22); 98(10); 66(14); 63 (26).		
14		230(13); 228(66); 226(90); 191(35); 190(26); 155(14); 109(100); 77(52); 65(52); 64(20); 63(18).	7,30 (m, 4Ha)	
15		190(35); 189(5); 188(100); 161(18); 153(14); 146(28); 144(73); 134(27); 133(42); 132(74); 125(22); 118(24); 116(63); 115(36); 97(78); 83(25).	1,45 (t, 6Ha) 4,30 (m, 4Hb)	
16			3,90 (s, 3Ha) 7,50 (m, 4H)	1530 (NO ₂) 1360 (NO ₂) 2840 (OCH ₃) 1490 (aromático)
17			3,55 (s, 3Ha) 3,65 (s, 3Hb) 6-6,30 (m, 3Hc) 6,90 (t, 1Hd)	3380 (NH ₂) 3450 (NH ₂) 2840 (OCH ₃) 1500 (aromático)
18			3,70 (t, 3Ha) 6,20 (s, 1Hc) 6,35 (m, 3Hb) 6,85 (t, 1Hd)	3300-3500 (OH) 2840 (OCH ₃) 1600 (aromático)
19			8,40 (m, 4H)	1530 (NO ₂) 1380 (NO ₂) 1350 (SO ₂) 1170 (SO ₂) 1600 (aromático)
20			3,90 (s, 3Ha) 6,95 (d, 2Hb) 7,90 (d, 2Hc)	1365 (SO ₂) 1150 (SO ₂) 1580 (aromático)
21			7,95 (m, 4H)	1370 (SO ₂) 1180 (SO ₂) 1580 (aromático)
22		259(6); 257(37); 255(55); 229(5); 227(33); 225(47); 220(7); 209(17); 127(25); 118(13); 117(23); 39(20); 52(18); 75(100).		
23		267(22); 266(8); 265(69); 239(16); 237(37); 220(20); 207(23); 191(17); 166(11); 149(30); 139(75); 109(100); 99(13); 92(13); 75(43).	1,40 (t, 3Ha) 4,45 (m, 2Hb) 7,40 (d, 2Hc) 8,30 (d, 2Hd)	
24		184(10); 183(100); 168(18); 155(13); 153(8); 125(19); 122(12); 109(20); 97(9); 69(15); 65(15).	1,40 (t, 3Ha) 3,10 (q, 2Hb) 7,30 (d, 2Hc) 8,10 (d, 2Hd)	1520 (NO ₂) 1340 (NO ₂) 1580 (aromático)
			1,40 (t, 9Ha) 2,90 (m, 6Hb)	
			1,40 (t, 9H) 2,80 (m, 4H) 4,10 (m, 2H)	

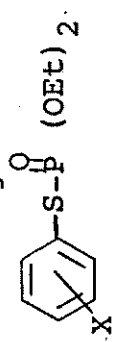
1- Confirmados no Sadter Standard Spectra

Tabela 7. Síntese geral dos fosforotatonatos de O,O-dietil-O, fenila substituídos



Composto	Grupo X	Fenol mg (mmol)	NaOH mg (mmol)	(EtO) ₂ PSCl mg (mmol)	Produto na reação mg (mmol)	Rendimento (%)
<u>27</u>	<u>p</u> -NO ₂	290 (2,1)	120 (3,0)	400 (2,1)	291 (1,0)	48
<u>30</u>	<u>p</u> -Cl	410 (3,2)	180 (4,5)	600 (3,2)	490 (1,7)	55
<u>33</u>	<u>p</u> -CH ₃	340 (3,2)	160 (4,0)	600 (3,2)	365 (1,4)	44
<u>36</u>	<u>p</u> -OCH ₃	270 (2,1)	120 (3,0)	400 (2,1)	260 (0,9)	45
<u>38</u>	<u>m</u> -OCH ₃	390 (3,2)	160 (4,0)	600 (3,2)	410 (1,5)	47

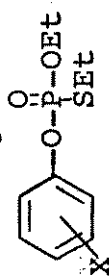
Tabela 8. Síntese geral dos fosforotiolatos de O,O-dietil-S, fenila substituídos.



Composto	Grupo X	Trietilfosfita mg (mmol)	Cloreto de Sulfonila mg (mmol)	Purificação	Rendimento (%)
<u>26</u>	H	8000 (48)	2800 ^a (16)	-p.e. ^b 6mm/162-66°C -c.c.e. CHCl ₃ :hex (10%)	50
<u>28</u>	p-NO ₂	1100 (6,6)	500 (2,2)	-crom. em coluna -c.c.e. em CHCl ₃	20
<u>31</u>	p-Cl	1210 (7,3)	500 (2,4)	-c.c.e. em CHCl ₃	25
<u>34</u>	p-CH ₃	1740 (7,8)	500 ^a (2,6)	-c.c.e. em CHCl ₃	22
<u>37</u>	p-OCH ₃	1210 (7,3)	500 (2,4)	-crom. em coluna -c.c.e. em CHCl ₃ :hex. (20%)	30

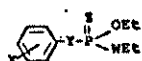
a comerciais
b lit.³⁹ 30/182-186°C

Tabela 9. Síntese geral dos fosforotiolatos de O,S-dietil-O, fenila substituídos



Composto	Grupo X	Fosforotionato (mg)	Purificação c.c.e. solvente	Rendimento (%)
<u>29</u>	p-NO ₂	100	CHCl ₃ :MeOH (2%)	10
<u>32</u>	p-Cl	100	CHCl ₃	20
<u>35</u>	p-CH ₃	100	CHCl ₃	15

Tabela 10. Dados espectroscópicos dos Produtos



Composto	X	Y	Z	W	RMN ¹ H (δ sinal-nº H)	Fig.	Filme $\nu_{\max}$ cm ⁻¹ (Atribuição)	49,50 RMN ³¹ P (δ sinal(ppm))
25	H	O	S	O	1,35(t, 6H) 4,20(m, 4H) 7,30(m, 5H)	52	2980(CH ₃) 1580(aromático) 1020(P-O-C)	9,1
26	H	S	O	O	1,30(t, 6H) 4,10(m, 4H) 7,50(m, 5H)	53	2980(CH ₃) 1580(aromático) 1260(P=O)	22,83
27	p-NO ₂	O	S	O	1,35(t, 6H) 4,20(m, 4H) 7,25(d, 2H) 8,20(d, 2H)	54	2980(CH ₃) 1580(aromático) 1520(NO ₂) 1350(NO ₂) 1030(P-O-C)	11,5
28	p-NO ₂	S	O	O	1,35(t, 6H) 4,30(m, 4H) 2,85(d, 2H) 8,25(d, 2H)	55	2960(CH ₃) 1580(aromático) 1520(NO ₂) 1340(NO ₂) 1260(P=O)	20,1
29	p-NO ₂	O	O	S	1,35(t, 3H) 1,45(t, 3H) 2,95(m, 2H) 4,35(m, 2H) 7,45(d, 2H) 8,35(d, 2H)	56		
30	p-Cl	O	S	O	1,35(t, 6H) 4,20(m, 4H) 7,10(m, 4H)	57	2980(CH ₃) 1480(aromático) 1050(P-O-C)	8,85
31	p-Cl	S	O	O	1,30(t, 6H) 4,15(m, 4H) 7,30(d, 2H) 7,55(d, 2H)	58	2940(CH ₃) 1480(aromático) 1270(P=O) 1020(P-O-C)	22,11
32	p-Cl	O	O	S	1,35(t, 3H) 1,45(t, 3H) 2,85(m, 2H) 4,25(m, 2H) 7,25(m, 4H)	59		
33	p-CH ₃	O	S	O	1,35(t, 6H) 2,35(s, 3H) 4,15(m, 4H) 7,00(m, 4H)	60	2980(CH ₃) 1500(aromático) 1020(P-O-C)	8,7
34	p-CH ₃	S	O	O	1,30(t, 6H) 2,35(s, 3H) 4,15(m, 4H) 7,15(d, 2H) 7,45(d, 2H)	61		23,25
35	p-CH ₃	O	O	S	1,35(t, 3H) 1,45(t, 3H) 2,35(s, 3H) 2,85(m, 2H) 4,25(m, 2H) 7,10(s, 4H)	62		
36	p-OCH ₃	O	S	O	1,35(t, 6H) 3,75(s, 3H) 4,15(m, 4H) 6,9(m, 4H)	63	2980(CH ₃) 1500(aromático) 1030(P-O-C)	8,35
37	p-OCH ₃	S	O	O	1,30(t, 6H) 3,80(s, 3H) 4,15(m, 4H) 6,80(d, 2H) 7,40(d, 2H)	64	2980(CH ₃) 1480(aromático) 1250(P=O) 1020(P-O-C)	22
38	m-OCH ₃	O	S	O	1,40(t, 6H) 3,80(s, 3H) 4,20(m, 4H) 6,95(m, 4H)	65	2980(CH ₃) 1480(aromático) 1030(P-O-C)	

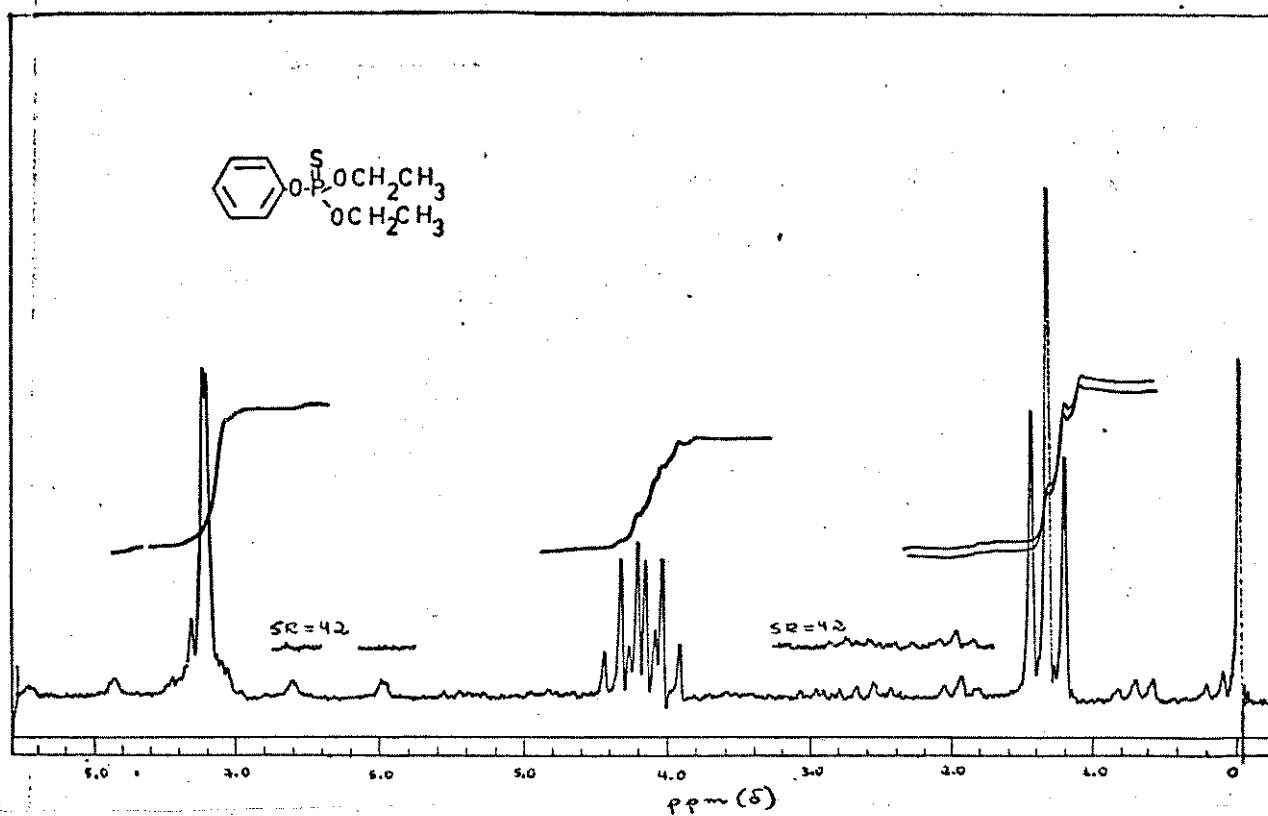


Figura 52 - Espectro de RMN^1H do fosforotionato de 0,0-diethyl-O, fenila (25)

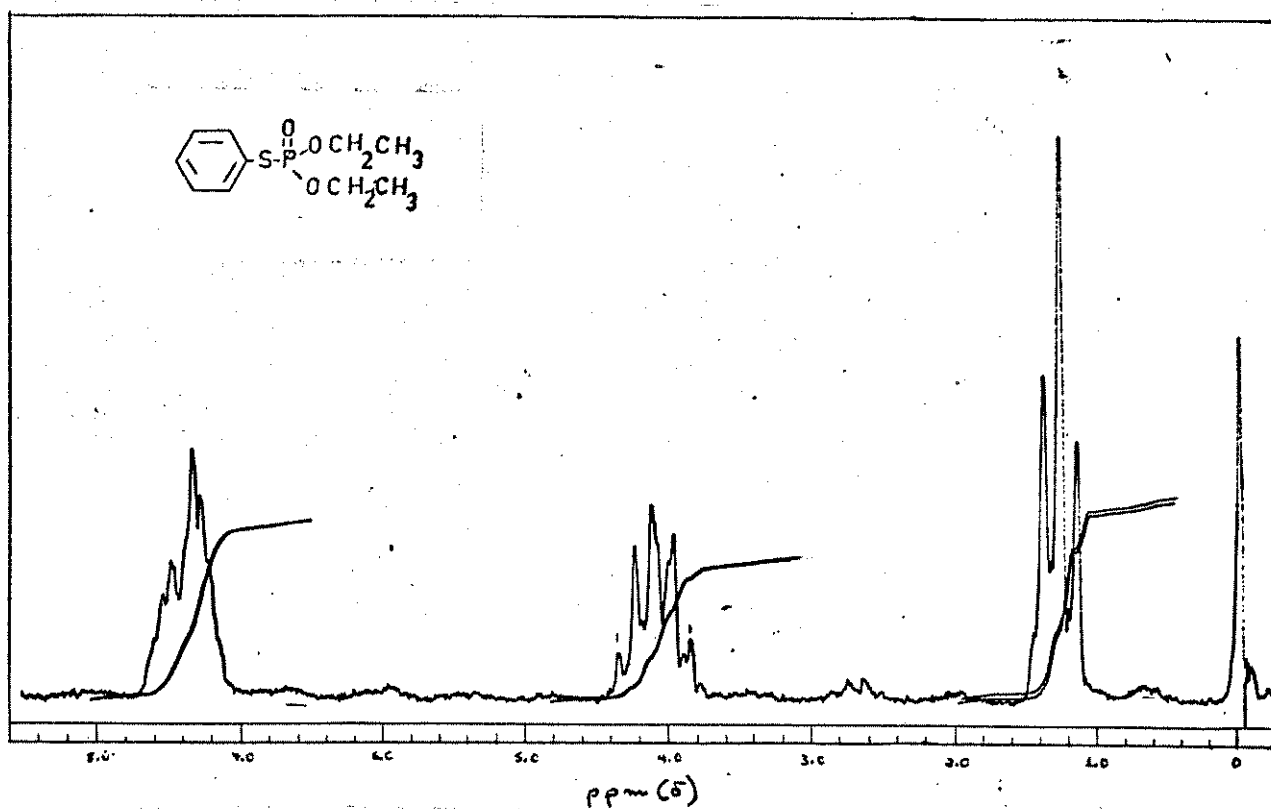


Figura 53 - Espectro de RMN^1H do fosforotiolato de 0,0-diethyl-S, fenila (26)

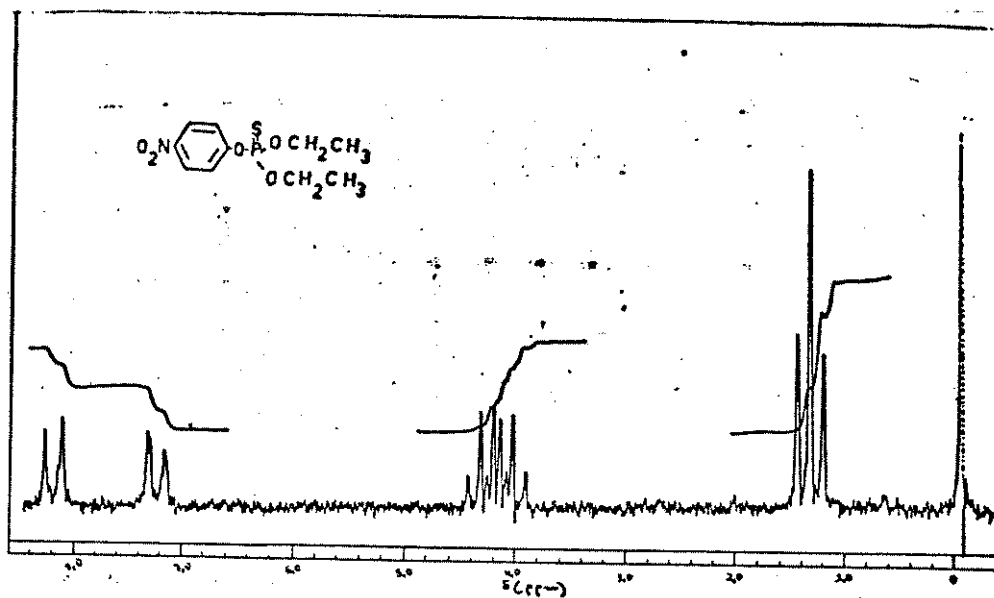


Figura 54 - Espectro de RMN¹H do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-nitrofenila(27)

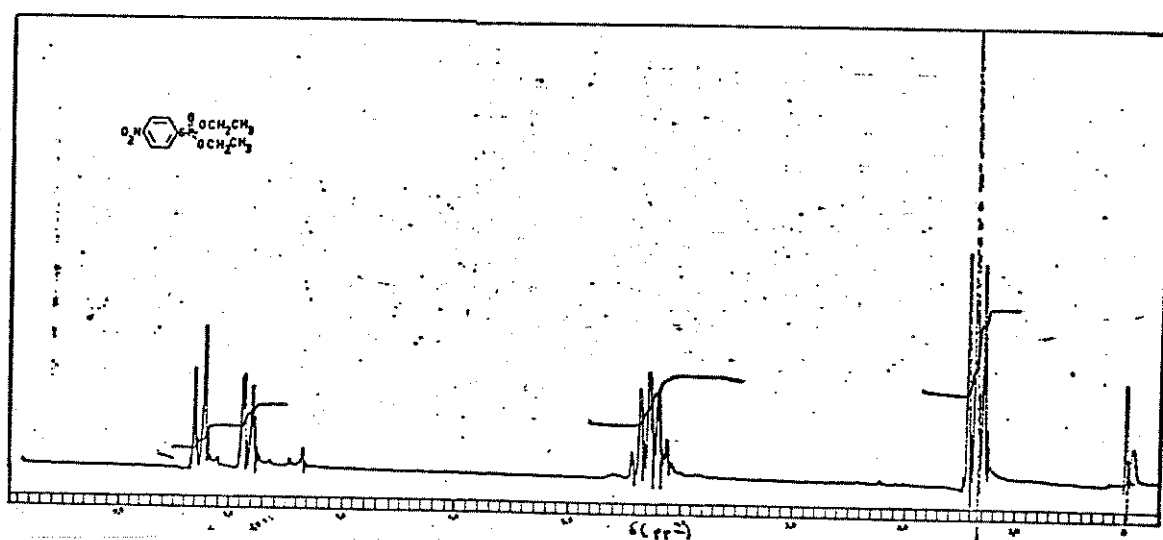


Figura 55 - Espectro de RMN¹H do fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-nitrofenila(28)

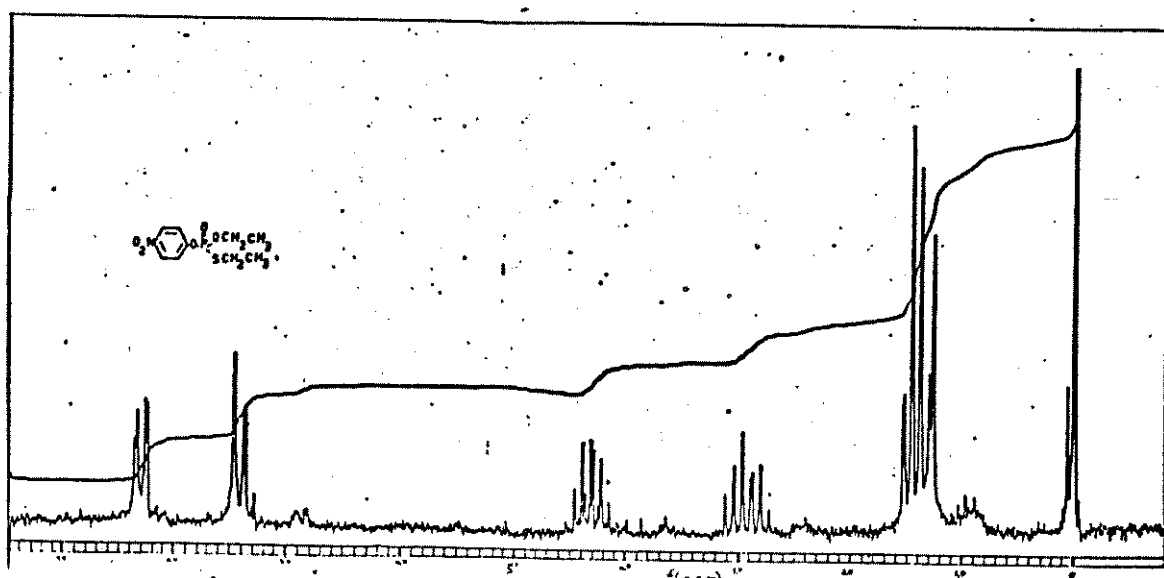


Figura 56 - Espectro de RMN¹H do fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-nitrofenila(29)

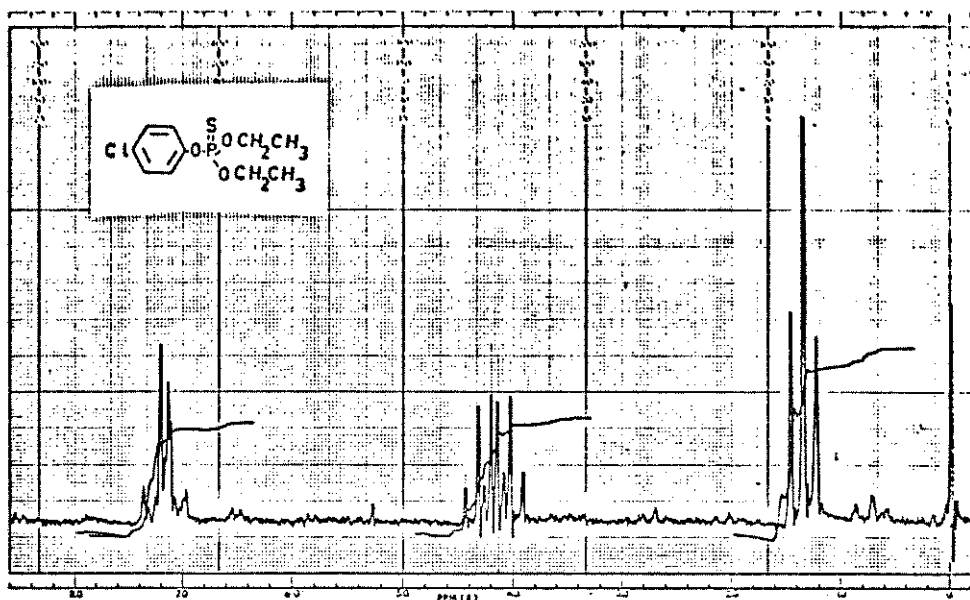


Figura 57 - Espectro de RMN^1H do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-clorofenila (30)

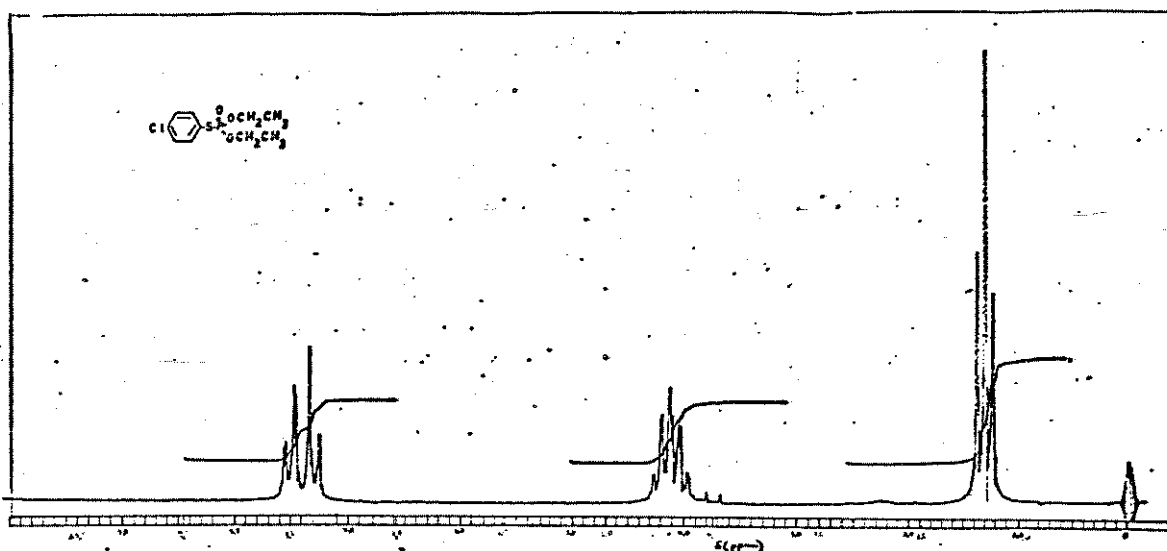


Figura 58 - Espectro de RMN^1H do fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-clorofenila (31)

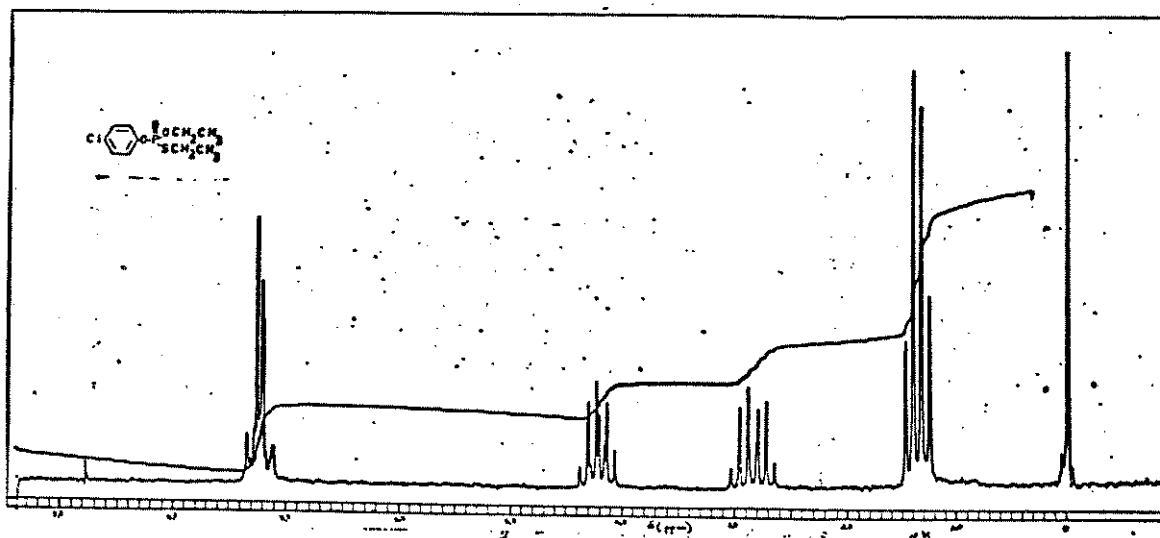


Figura 59 - Espectro de RMN^1H do fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-clorofenila (32)

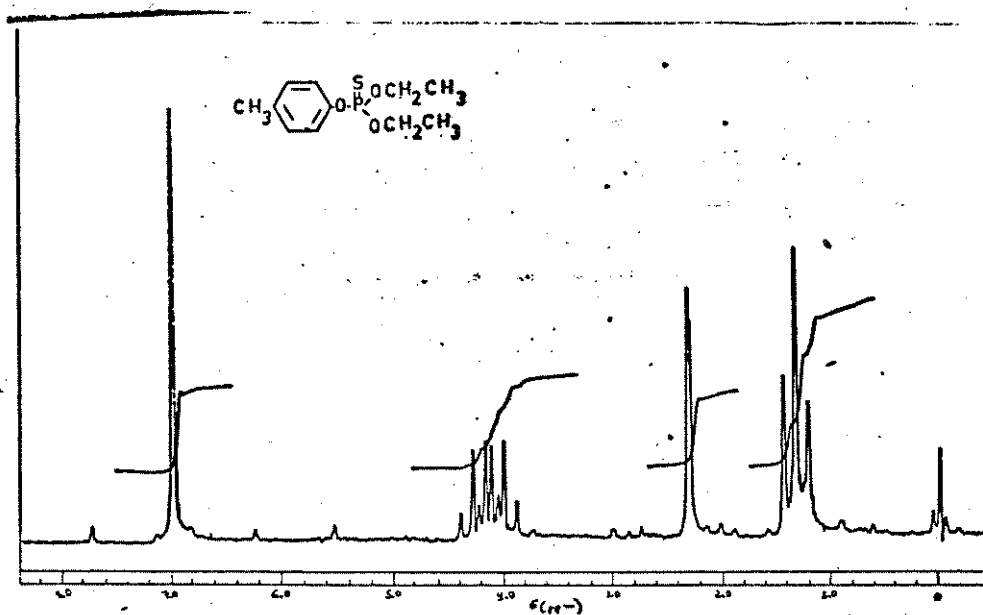


Figura 60 - Espectro de RMN¹H do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-metilfenila (33)

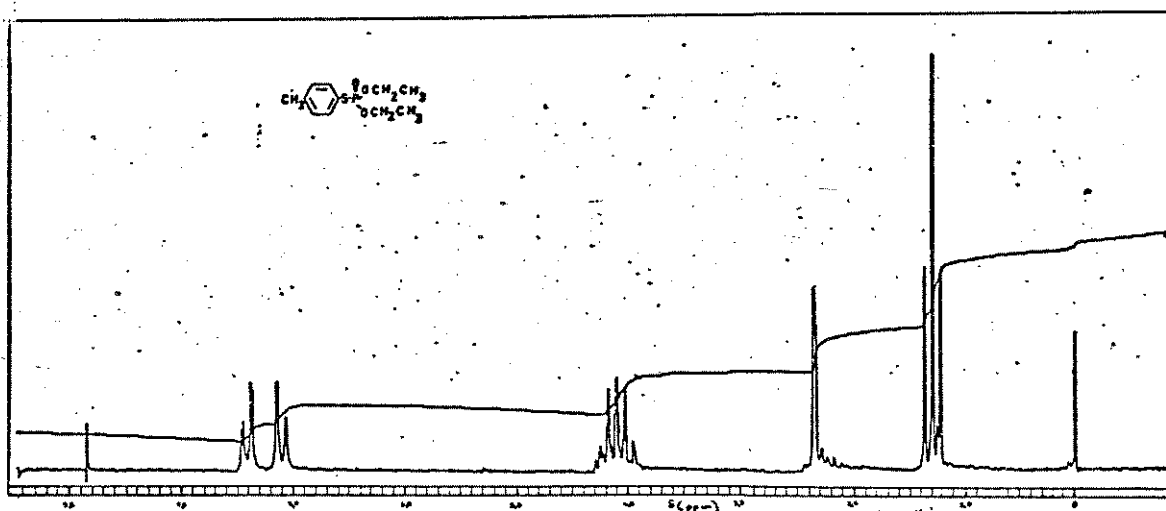


Figura 61 - Espectro de RMN¹H do fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-metilfenila (34)

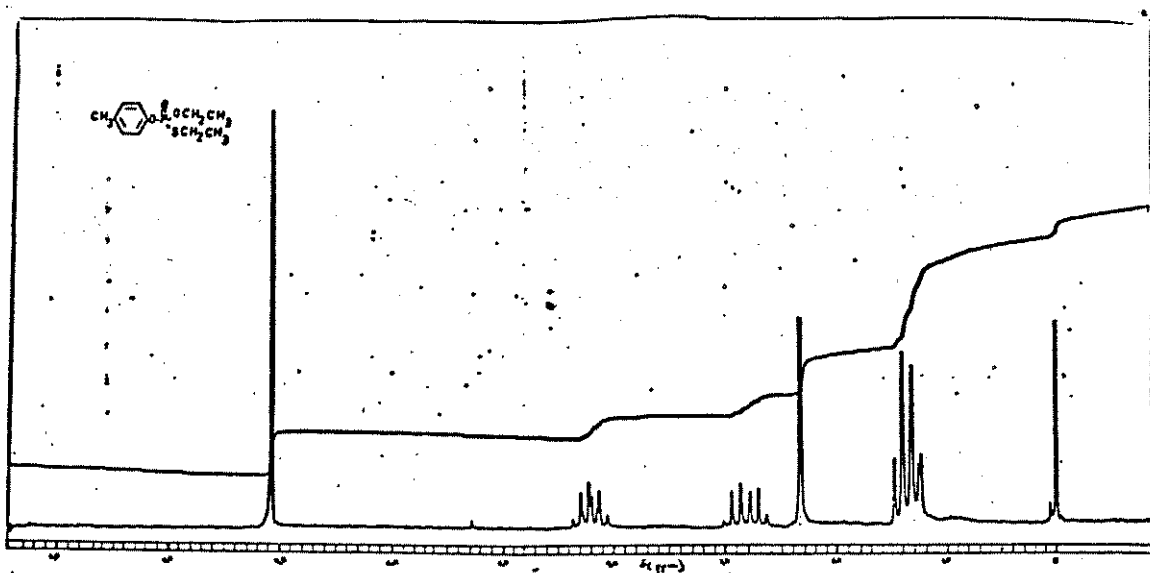


Figura 62 - Espectro de RMN¹H do fosforotiolato de 0,S-dietil-0,p-metilfenila (35)

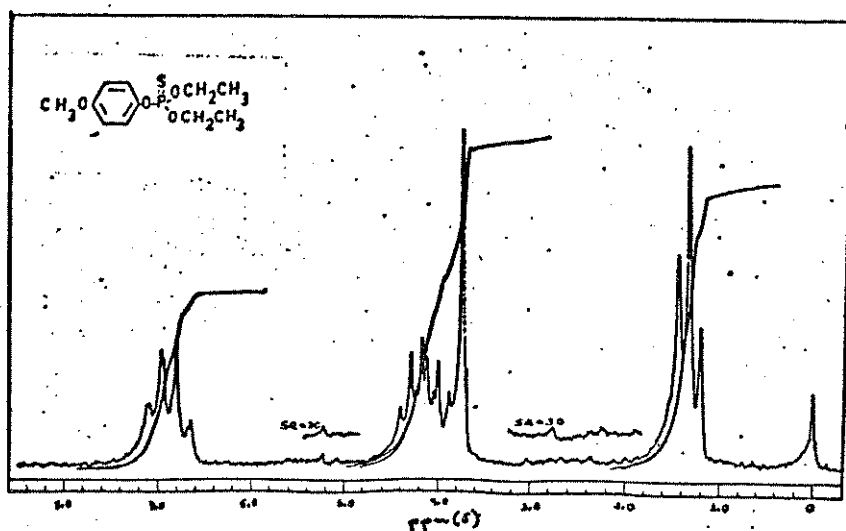


Figura 63 - Espectro de RMN¹H do fosforotionato de 0,0-dietil-0,p-metoxifenila (36)

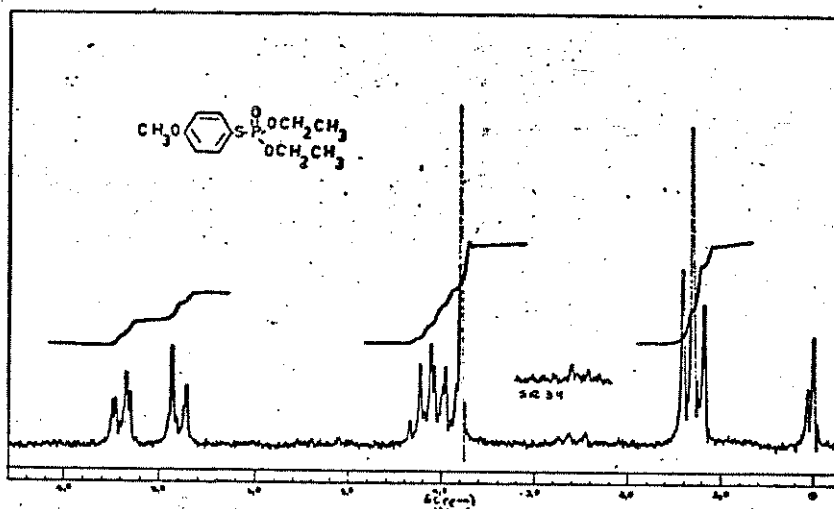


Figura 64 - Espectro de RMN¹H do fosforotiolato de 0,0-dietil-S,p-metoxifenila (37)

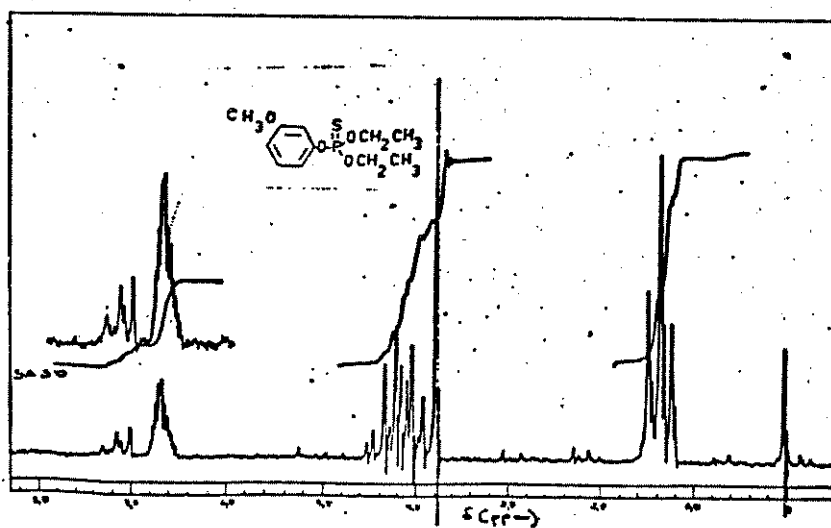


Figura 65 - Espectro de RMN¹H do fosforotionato de 0,0-dietil-0,m-metoxifenila (38)

RESUMO

Neste trabalho foram estudados e comparados os caminhos de fragmentação no espectrômetro de massa dos fosforotionatos e fosforotiolatos relacionados a paration, através da técnica de MIKES. Não observamos muita diferença nos caminhos dos fosforotionatos e fosforotiolatos S-fenil, sendo notado somente mudança nas alturas relativas de alguns fragmentos. A fragmentação envolve perdas sucessivas de etileno através de um rearranjo de McLafferty, a formação de íons correspondentes ao fenol e tiofenol ionizados e também $X-C_6H_4CHCH_3^+$. Notamos maior tendência de isomerização dos fosforotionatos.

A diferença é mais significativa no caso dos fosforotiolatos S-etil onde as perdas de etileno não são tão favorecidas, sendo notados picos referentes a perda de $.C_2H_5$. O espectro de massa do isômero com substituinte p-NO₂ (29) mostra a perda de uma molécula de água, para a qual foi proposto um mecanismo através de um estado de transição de 5 membros. Os espectros de MIKE dos isômeros com substituinte p-Cl (32) e p-CH₃ (35) mostraram um pico relativo a perda de 60 unidades de massa (SC₂H₄), o que confirma a posição do enxofre nos compostos. Além disso, foram os compostos que mostraram menor tendência de isomerização.

Abstract

In this work, we have studied and compared the fragmentation patterns of substituted phosphorothionates phosphorothiolates related to parathion by means of the MIKES technique. Phosphorothionates and S-phenyl phosphorothiolates show similar fragmentation patterns except for the relative abundances of some fragments. The fragmentation pathway involves successive losses of ethylene by McLafferty rearrangements, the formation of ions corresponding to ionized phenol and thiophenol and also $X-C_6H_4\dot{C}HCH_3$. We noticed that phosphorothionates show more tendency to undergo isomerization.

The difference is more significant in phenyl S-ethyl phosphorothiolates, where the losses of ethylenes aren't as important. Now peaks corresponding to $\cdot C_2H_5$ losses are observed. The p-NO₂ compound mass spectrum (29) shows loss of water from the molecular ion for which we postulated a mechanism involving a five membered transition state. The MIKE spectra of p-Cl (32) and p-CH₃ (35) compounds show a fragment related to a loss of 60 mass units (SC₂H₄), which confirms the sulfur position. Furthermore, S-ethyl phosphorothiolates are the compounds which showed least tendency to isomerize.

BIBLIOGRAFIA

1. R.G.Cooks, J.H.Beynon, R.M.Caprioli e G.R.Lester, "Metastable Ions", Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1973.
2. C.Kascheres, "Estudo de Ions Metaestáveis e Espectros de Massa de Benzenosulfonilhidrazinas e Cloretos de Benzenosulfonilas", Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1978, Capítulo 1.
3. M.Sintoni, "Estudo de Espectrometria de Massa e MIKES de Fosfatos de Dietilfenila substituídos relacionados a Paraoxon", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1984, Capítulo 1.
4. D.H.Williams e I.Howe, "Principles of Organic Mass Spectrometry", Mc Graw Hill, London, 1972.
5. Conferência dada por K.W.Maurer, C.Brunée, G.Kappus, K.Hubfast, U.Schröder e P.Schultze (Varian Mat, Bremen). 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics (U.S.A.) Maio 1971.
6. J.H.Beynon e R.G.Cooks, Res.Dev., 22, 26 (1971).
7. T.L.Kruger, J.F.Litton, R.W.Kondrat, R.G.Cooks, Anal.Chem., 48, 2113 (1976).
8. D.Promé, C.Lacave, J.Roussel, J.C.Promé, Biomed.Mass.Spectrom., 9, 527 (1982).
9. T.L.Kruger, R.W.Kondrat, K.T.Joseph e R.G.Cooks, Anal.Biochem., 96, 104 (1979).
10. A.Maquestiau, Y.Van Hanverbeke, R.Flammang, H.Mispreuve, M.Kaisin, J.C.Braekman, D.Daloze e B.Tursch, Steroids, 31, 31 (1978).
11. H.E.Audier, G.Sozzi, Org.Mass Spectrom., 19, 150 (1984).
12. M.A.Baldwin, D.M.Carter e J.Gilmore, Org.Mass Spectrom., 17, 45 (1982).

13. L.T.Nielsen, R.M.Srivastana e L.M.M.Silva, Org.Mass Spectrom., 18, 367 (1983).
14. J.Daunis, L.D.Hifdi, C.Pigière, Org. Mass Spectrom., 16 347 (1981).
15. Z.V.Zaretskii, P.Dan, Z.Kustanovich, E.A.Larka, C.G.Herbert, J.H.Beynon, C.Djerassi, Org.Mass Spectrom., 19, 321 (1984).
16. F.Duus, Org.Mass Spectrom., 37, 2633 (1981).
17. R.L.Metcalf, J.McKelvey Jr, "The future for insecticides : Needs and Prospects", John Wiley and Sons, New York, p.296, 1976.
18. S.Safe, O.Hutzinger, "Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants", CRC Press, Cleveland, p.189 (1973).
19. E.M.Gaydou, G.Peiffer e M.Etienne, Org. Mass Spectrom., 9, 157 (1974).
20. E.M.Gaydou, G.Peiffer, Org.Mass Spectrom., 9, 514 (1974).
21. J.G.Pritchard, Org.Mass Spectrom., 3, 163 (1970).
22. J.N.Damico, J.Ass.Offic.Anal.Chem., 49, 1027 (1966).
23. H.J.Stan, B.Abrahan, J.Jung, M.Kellert e K.Steinland, Fres.Z. Anal.Chem., 287, 271 (1977).
24. R.G.Cooks, A.F.Gerrard, J.Chem.Soc. (B), 1327 (1968).
25. J.Jörg, R.Houriet, G.Spiteller, Monatsh.Chem., 97, 1064 (1966).
26. R.F.Hudson, "Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry", Academic Press, p.122 (1965).
27. I.B.Mcpherson, G.A.Johnson, J.Agric.Food Chem., 4, 42 (1956).
28. A.Vogel, "Textbook de Practical Organic Chemistry", Longman Inc., New York, p.266-69, 1978.
29. T.Moeller, H.J.Birch, N.C.Nielsen, "Inorganic Synthesis", vol. IV, McGraw Hill Book Company, p.71 (1953).
30. Y.A.Mandel'baum, N.N.Wel'nikov e Z.M.Bakanova, J.Gen.Chem.URSS, 29(1), 1121 (1959).

31. G.Ramon Cébrian, Soc.Esp.Fis.Quím., 50(B), 673 (1954).
32. J.H.Fletcher, J.C.Hamilton, I.HechenbleiKner., E.I. Hoegberg, B.J.Sertl e J.T.Cassaday, J.Am.Chem.Soc., 70, 3943 (1948).
33. Ref. 28, p.755.
34. Ref. 28, p.694.
35. A.C.Poshkus, J.E.Herweh, J.Am.Chem.Soc., 79, 4245 (1957).
36. R.G.Harvey e E.R.Sombre, "Topics on Phosphorus Chemistry", vol. 1, John Wiley e Sons, p.60 (1956).
37. K.Pilgram, F.Korte, Tetraedron, 21, 203 (1965).
38. Ref. 2, p.187.
39. D.C.Morrison, J.Am.Chem.Soc., 77, 182 (1955).
40. V.V.Katyshkina e M.Y.Kraft, J.Gen.Chem. URSS, 22, 3407 (1956).
41. F.W.Mclafferty, "Interpretation of Mass Spectra", University Science Books, Mill Valey, 1980.
42. Ref.1, p.26.
43. C.Kascheres, R.F.Bravo, Acta Sud.Am.Quím., 1, 49 (1981).
44. M.S.Chin e A.G.Harrison, Org.Mass Spectrom., 2, 1073 (1969).
45. M.M.Bursey e F.W.Mclafferty, J.Am.Chem.Soc., 88, 529 (1966).
46. Ref. 4, p.62.
47. H.H.Jaffé, Chem.Rev., 53, 191 (1953).
48. J.March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", McGraw Hill, Tokyo, p.241, 1968.
49. K.Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden Day, San Francisco, 1977.
50. R.C.Gore, Disc.Far.Soc., 9, 140 (1950).