

Este exemplar corresponde a redação
final da tese defendida pela aluna
Mirtes Sintoni e aprovada pela
comissão julgadora.

Concetta Kascheres

ESTUDO DE ESPECTROMETRIA DE MASSA E
MIKES DE FOSFATOS DE DIETILFENILA
SUBSTITUÍDOS RELACIONADOS A PARAOXON

MIRTES SINTONI

TESE DE MESTRADO

ORIENTADORA: PROF.^a DR.^a CONCETTA KAS
CHERES

A minha família

Agradecimentos

A autora deseja expressar seu reconhecimento:

à direção do Instituto de Química pelas facilidades proporcionadas ao desenvolvimento desse trabalho

ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelos auxílios concedidos

à Prof.^a Dr.^a Concetta Kascheres pela amizade e orientação durante todo o trabalho

à Prof.^a Dr.^a Anita J. Marsaioli pela amizade e incentivo

a Celso Sintoni e Ana Cristina pelo trabalho datilográfico

à Maira Sintoni e a M. Isabel Fellisberti pela correção do português aos meus amigos

aos funcionários do Instituto de Química pela amizade e ajuda durante todo esse trabalho

ÍNDICE

Página

Capítulo I

1.1-Princípios de Espectrometria de Massa	1
1.2-Ions Metaestáveis.....	3
1.3-MIKES.....	5
1.4-Espectrometria de Massa de Organofosforados.....	5

Capítulo II

Objetivos do Trabalho.....	13
----------------------------	----

Capítulo III

Interpretação dos Espectros de Massa dos Fosfatos Fenil Substi- tuídos.....	15
3.1-Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	15
3.2-Fosfato de O,O Dietil O, <u>para</u> , <u>meta</u> e <u>orto</u> -nitro Fenila	24
3.3-Fosfato de O,O Dietil O, <u>para</u> , <u>meta</u> e <u>orto</u> -metoxi Fenila	39
3.4-Fosfato de O,O Dietil O, <u>para</u> , <u>meta</u> e <u>orto</u> -cloro Fenila	51
3.5-Fosfato de O,O Dietil O, <u>para</u> , <u>meta</u> e <u>orto</u> -metil Fenila	64
3.6-Conclusão.....	70

Capítulo IV

Parte Experimental.....	77
4.1-Material e Métodos.....	77
4.2-Preparações.....	78
Resumo.....	91
Abstract.....	92
Bibliografia.....	93

Esquema A: Caminho de fragmentação do Fosfato de Dietil Vinila .	7
Esquema B: Caminho de fragmentação do Fosfato de Dietil Metil-1: Vinila.....	8
Esquema C: Caminho de fragmentação do Fosfato de Dietil Metil-2: Vinila.....	9
Esquema D: Caminho de fragmentação do Fosfato de Dietil Etil-1: Vinila.....	9
Esquema E: Caminho de fragmentação do Fosfato de Di-n-Butil Me til-1 Vinila.....	10
Esquema 1: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	23
Esquema 2: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>p</u> -nitro Fenila.....	36
Esquema 3: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>m</u> -nitro Fenila.....	37
Esquema 4: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>o</u> -nitro Fenila.....	38
Esquema 5: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>p</u> -metoxi Fenila.....	48
Esquema 6: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>m</u> -metoxi Fenila.....	49
Esquema 7: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>o</u> -metoxi Fenila.....	50
Esquema 8: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>p</u> -cloro Fenila.....	61
Esquema 9: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>m</u> -cloro Fenila.....	62

Esquema 10: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>o</u> -cloro Fenila.....	63
Esquema 11: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>p</u> -metil Fenila.....	71
Esquema 12: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>m</u> -metil Fenila.....	72
Esquema 13: Caminho de fragmentação do Fosfato de O,O Dietil O, <u>o</u> -metil Fenila.....	73
Esquema Geral de Fragmentação.....	76

FIGURAS

Página

Fig. 1: Estrutura esquemática de um espectrômetro de massa de geometria Nier-Johnson inversa	1
Fig. 2: Espectro de massa do Fosfato de Dietil Vinila	7
Fig. 3: Espectro de massa do Fosfato de Dietil Metil-1 Vinila	8
Fig. 4: Espectro de massa do Fosfato de Dietil Metil-2 Vinila	9
Fig. 5: Espectro de mssa do Fosfato de Dietil Etil-1 Vinila	10
Fig. 6: Espectro de massa do Fosfato de Di-n-Butil Metil-1 Vinila	11
Fig. 7: Espectro de massa do Fosfato de Di-n-Butil Metil-2 Vinila	11
Fig. 8: Espectro de massa do Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	15
Fig. 9: Espectro de MIKES do íon m/z 230 Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	17
Fig.10: Espectro de MIKES do íon m/z 202 Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	19
Fig.11: Espectro de MIKES do íon m/z 174 do Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	20
Fig.12: Espectro de MIKES do íon m/z 104 do Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	21
Fig.13: Espectro de MIKES do íon m/z 94 do Fosfato de O,O Dietil O, Fenila	22
Fig.14: Espectro de massa do Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto</u> -nitro Fenila	25

Fig. 15: Espectro de MIKES do íon m/z 275 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto-nitro</u> Fenila.....	26
Fig. 16: Espectro de MIKES do íon m/z 247 do Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto-nitro</u> Fenila	26
Fig. 17: Espectro de MIKES do íon m/z 219 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto-nitro</u> Fenila.....	30
Fig. 18: Espectro de MIKES do íon m/z 149 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto-nitro</u> Fenila.....	32
Fig. 19: Espectro de MIKES do íon m/z 229 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>meta</u> (b) <u>orto-nitro</u> Fenila.....	33
Fig. 20: Espectro de MIKES do íon m/z 173 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>meta</u> (b) <u>orto-nitro</u> Fenila	35
Fig. 21: Espectro de massa dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto-metoxi</u> Fenila.....	40
Fig. 22: Espectro de MIKES do íon m/z 260 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto-metoxi</u> Fenila.....	41
Fig. 23: Espectro de MIKES do íon m/z 155 do Fosfato de O,O Dietil O, <u>orto-metoxi</u> Fenila...	43
Fig. 24: Espectro de MIKES do íon m/z 232 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto-metoxi</u> Fenila	45

- Fig. 25: Espectro de MIKES do íon m/z 215 , m/z 213 ,
 m/z 187 e m/z 185 do isômero orto-metoxi..... 47
- Fig. 26: Espectro de MIKES do íon m/z 124 dos Fosfato
de O,O Dietil (a) para (b) meta (c) orto-metoxi
Fenila 47
- Fig. 27: Espectro de massa dos Fosfato de O,O Dietil
O, (a) para (b) meta (c) orto-cloro Fenila,... 52
- Fig. 28: Espectro de MIKES do íon m/z 264 dos Fosfato
de O,O Dietil O, (a) para (b) meta (c) orto-clo
ro Fenila..... 53
- Fig. 29: Espectro de MIKES do íon m/z 236 dos Fosfato
de O,O Dietil O, (a) para (b) meta (c) orto-clo
ro Fenila..... 56
- Fig. 30: Espectro de MIKES do íon m/z 208 dos Fosfato
de O,O Dietil O, (a) para (b) meta-cloro Fenila 57
- Fig. 31: Espectro de MIKES do íon m/z 138 dos Fosfato de
O,O Dietil O, (a) para (b) meta-cloro Fenila.. 58
- Fig. 32: Espectro de MIKES do íon m/z 128 dos Fosfato
de O,O Dietil O, (a) para (b) meta (c) orto-clo
ro Fenila 59
- Fig. 33: Espectro de MIKES do íon m/z 173 do O,O-Die -
til o-cloro O-Fenil Fosfato
- Fig. 34: Espectro de massa dos Fosfato de O,O Dietil O,
(a) para (b) meta (c) orto-metil Fenila..... 65
- Fig. 35: Espectro de MIKES do íon m/z 244 dos Fosfato
de O,O Dietil O, (a) para (b) meta (c) orto-me
til Fenila 66
- Fig. 36: Espectro de MIKES do íon m/z 229 dos Fosfato
de O,O Dietil O, (a) para (b) meta (c) orto-me
til Fenila 67

Fig. 37: Espectro de MIKES do íon m/z 216 dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) para (b) meta (c) orto-metil Fenila.....	69
Fig. 38: Espectro de MIKES do íon m/z 118 dos O, O-Dietil (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> -metil O-Fenil Fosfato	70
Fig. 39: Espectro de RMN^1H do Fosfato de O,O Dietil O, Fenila.....	86
Fig. 40: Espectro de RMN^1H do Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto</u> -nitro Fenila	87
Fig. 41: Espectro de RMN^1H dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto</u> -metoxi Fenila	88
Fig. 42: Espectro de RMN^1H dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto</u> -cloro Fenila	89
Fig. 43: Espectro de RMN^1H dos Fosfato de O,O Dietil O, (a) <u>para</u> (b) <u>meta</u> (c) <u>orto</u> -metil Fenila ..	90

CAPITULO I

1.1 - Princípios de Espectrometria de Massa^{1,2}

Um tipo de Espectrômetro de Massa é constituído de uma fonte de ionização e aceleração; um analisador elétrico e um magnético; um coletor e amplificador de sinal e um registrador. A figura 1 mostra o esquema de um aparelho de geometria Nier-Johnson inversa, isto é, um aparelho onde o analisador magnético precede o analisador elétrico.

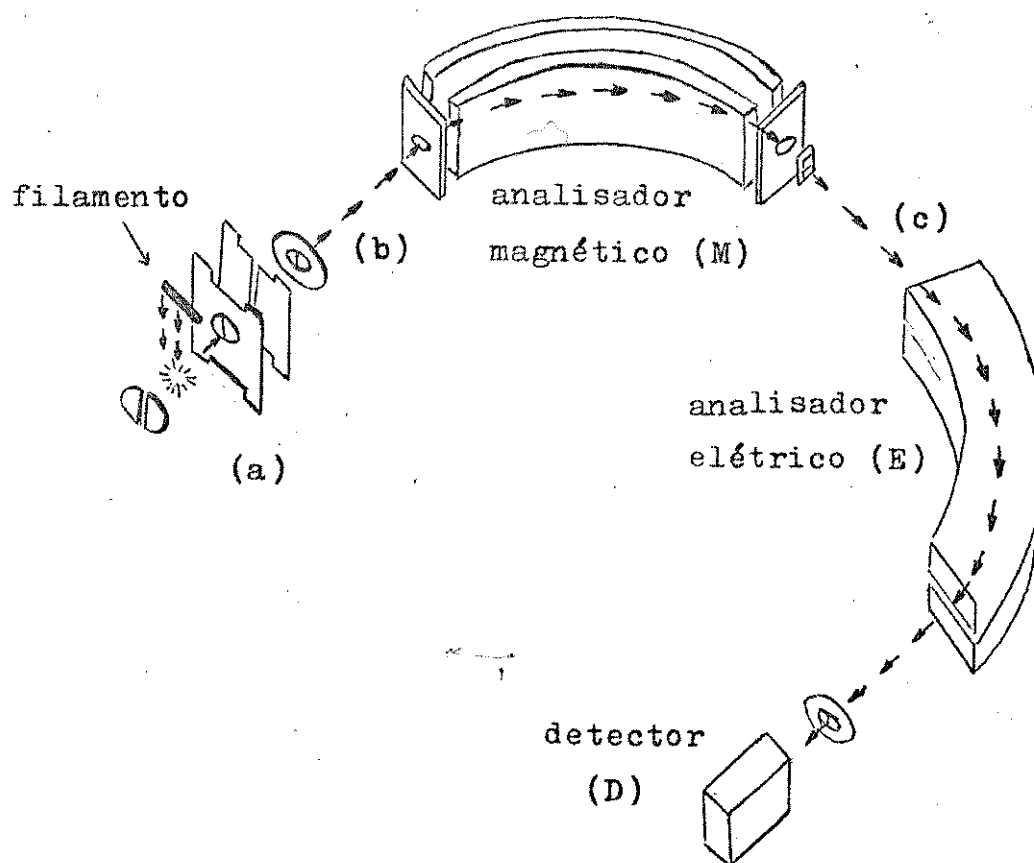
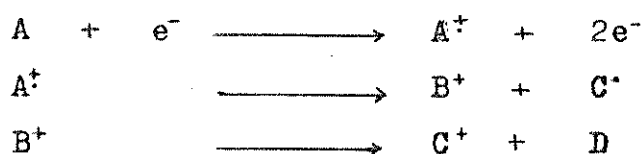


Fig. 1 - Esquema de um Espectrômetro de Massa de geometria Nier-Johnson inversa: (a) câmara de ionização; (b) primeira região livre de campo; (M) analisador magnético; (c) segunda região livre de campo; (E) analisador elétrico; (D) detector.

No espectrômetro de massa, a amostra é volatilizada na câmara de ionização (a) e bombardeada por um feixe de elétrons com aproximadamente 70 eV de energia, produzido por um filamento incandescente de Rênio ou Tungstênio, formando íons positivos, através das reações gerais:



Esses íons que deixam a câmara de ionização(a) são acelerados em direção ao analisador de massa (M) sob a ação de um forte campo elétrico de potência V.

A energia cinética de um íon de massa m e carga z , acelerado através de um potencial elétrico V , é $mv^2/2$, onde v é a velocidade final do íon, sendo que essa energia cinética é igual a energia potencial elétrica adquirida na passagem através da voltagem V. Então

$$mv^2/2 = zV \quad \Rightarrow \quad v^2 = 2zV/m \quad (1.1)$$

Os íons que saem da região de aceleração (a) são selecionados de acordo com a razão massa/carga pelo campo magnético B.

Um íon de massa m , carga z e velocidade v sentirá uma força Bzv , num campo magnético B, produzindo uma aceleração de v^2/r num caminho circular de raio r . Portanto

$$Bzv = mv^2/r \quad \Rightarrow \quad v = Bzvr/m \quad (1.2)$$

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

$$2zV/m = (Bzvr/m)^2 \quad \text{ou} \quad m/z = B^2 r^2 / 2V \quad (1.3)$$

Da relação (1.3) podemos observar que se r for constante (fã de geometria fixa), ao variarmos o campo magnético B ou a voltagem de aceleração V , selecionaremos íons de m/z diferentes. Na prática faz-se a varredura de B .

1.2 - Ions Metaestáveis^{1,2}

Um espectro de massa é o registro dos íons positivos formados na câmara de ionização do aparelho (a, Fig.1). No entanto, pode ocorrer a fragmentação de um íon 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 detector. Se por acaso ocorrer a fragmentação na região livre de campo (b ou c, Fig.1) os produtos dos íons metaestáveis serão influenciados igualmente pelo próximo campo e com isso conseguirão ser focalizados pelo detector dando origem aos "picos metaestáveis".

O feixe de elétrons de 70eV, que bombardeia a amostra na fonte, produz íons com uma ampla faixa de energia interna. Já os íons metaestáveis possuem uma faixa pequena de energia interna, cuja média não excede em muito, a energia de ativação necessária para a produção dos fragmentos. Por isso, as abundâncias e formas dos picos metaestáveis, são independentes da faixa de energia interna adquirida pelo íon na fonte de ionização (a, Fig 1) sendo por essa razão a importância do estudo desses íons.

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 metaes-

táveis não são observados no espectro de massa. Isto porque a energia desses íons produtos é uma fração da energia total de aceleração e estando o setor elétrico acoplado com 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 a varredura de B. Nesse setor temos a seleção de íons de acordo com a razão m/z . A velocidade dos metaestáveis m_1^+ entrando na região livre de campo, antes do setor magnético, pode ser expressa pela equação (1.1):

$$v = (2zV/m_1)^{1/2} \quad (1.1)$$

O momento dos íons produtos é dado pela equação (1.4):

$$m_2 v = m_2 (2zV/m_1)^{1/2} \quad (1.4)$$

e o raio seguido por estes íons no setor magnético é dado pela equação (1.2)

$$r = m_2 v / zB = m_2 / zB \cdot (2zV/m_1)^{1/2} \quad (1.2)$$

$$B^2 r^2 / 2V = m_2^2 / m_1 \cdot 1/z = m^* / z \quad (1.5)$$

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

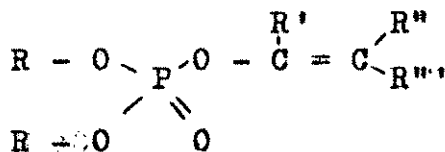
$$m^* = m_2^2 / m_1 \quad (1.6)$$

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, tem-se

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

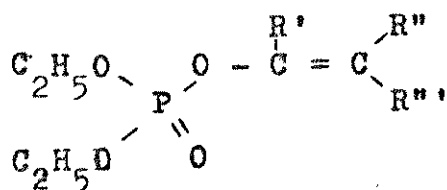
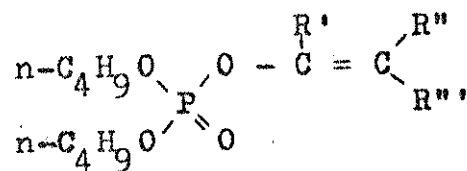
1.4- Espectrometria de Massa de Organofosforados

Um estudo bibliográfico de espectrometria de massa de com
postos organofosforados mostrou que apenas o sistema do tipo A,
foi estudado sistematicamente ^{4,13}



A

Para os compostos I e II, a fragmentação em espectrometria de massa é influenciada pela natureza do substituinte R' , R'' e R''' .⁴

III

Quando $R'=H$ é observado, principalmente, a perda de etileno ou de 1-buteno. Se $R'=CH_3$ o processo de fragmentação envolve um rearranjo com a participação do grupo alquil da cadeia enólica.

Por exemplo, a fragmentação do Dimetil Enol Fosfato é caracterizado pelo rearranjo de hidrogênio simples ou duplo, dependendo do substituinte na ligação dupla. (Tabela I)

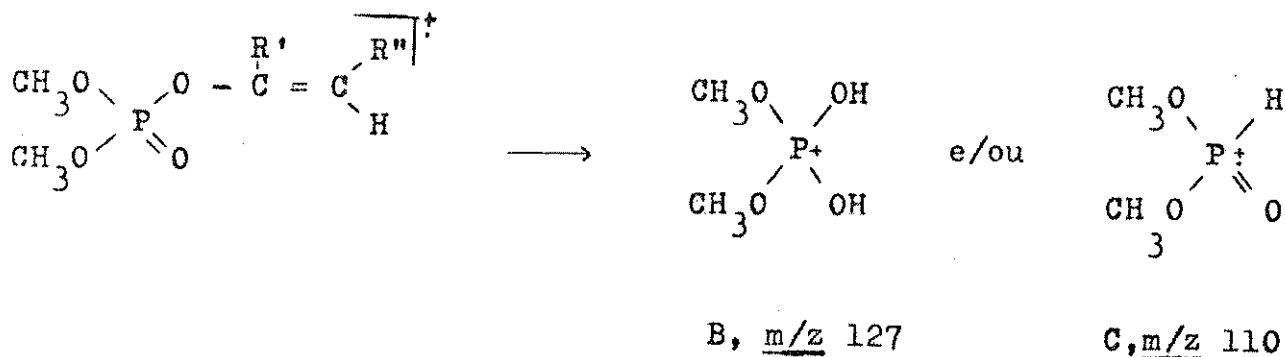


Tabela I: Abundância relativa de B e C

R'	R''	% B	% C
CH_3	H	100	1
H	CH_3	35	100

O estudo de espectrometria de massa de compostos derivados desse sistema ⁴ mostra que para o composto Dietil Vinil Fosfato (III, Fig. 2) o processo de fragmentação envolve principalmente rearranjos e eliminação do grupo alquila e molécula de água (Esquema A).

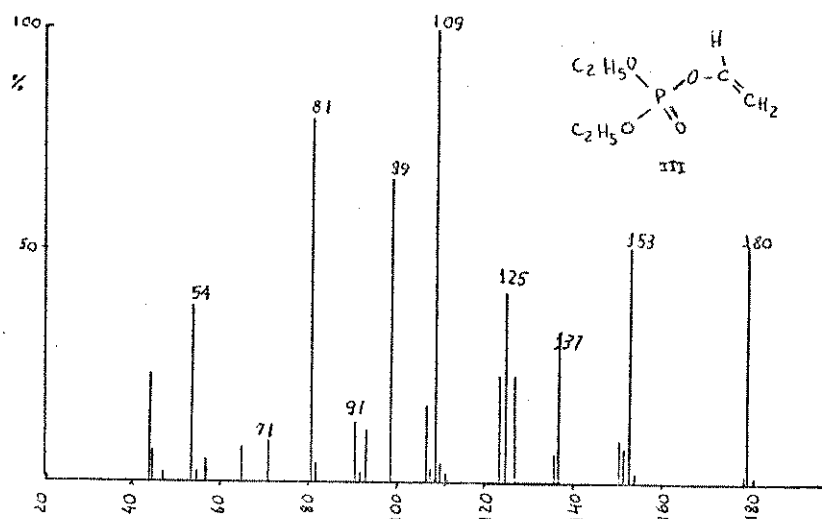
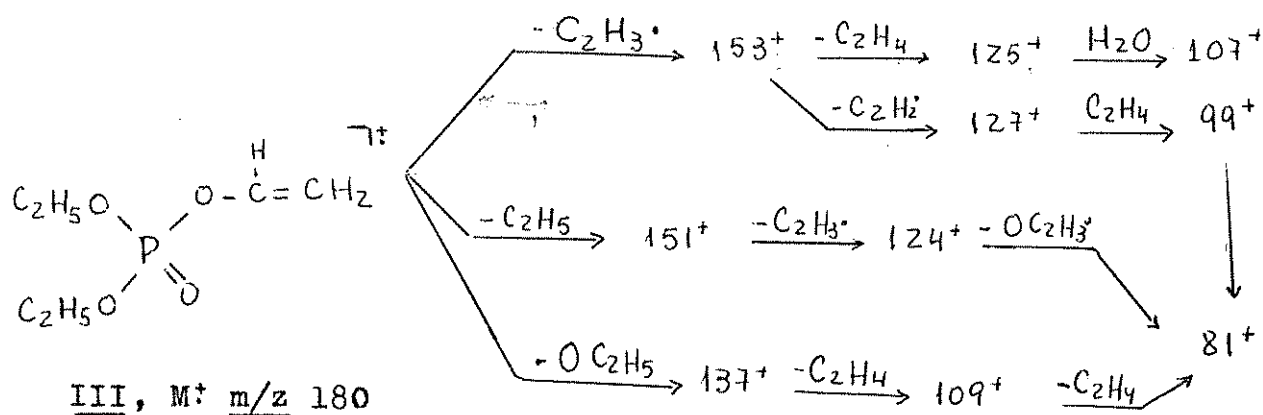


Figura 2: Espectro de massa do Dietil Vinil Fosfato (III)

Esquema A



O composto Dietil Metil-1 Vinil Fosfato (IV, Fig.3) mostra o esquema B de fragmentação, semelhante ao do composto III.

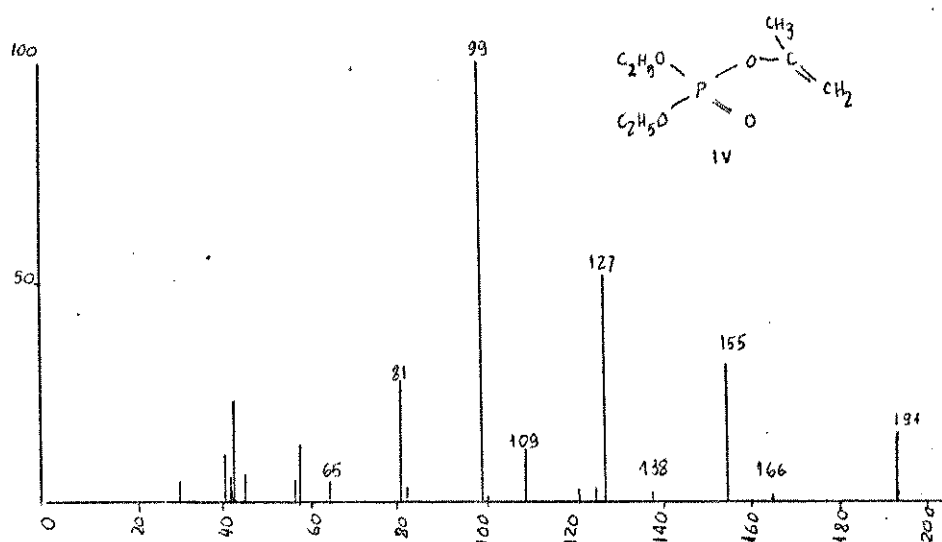
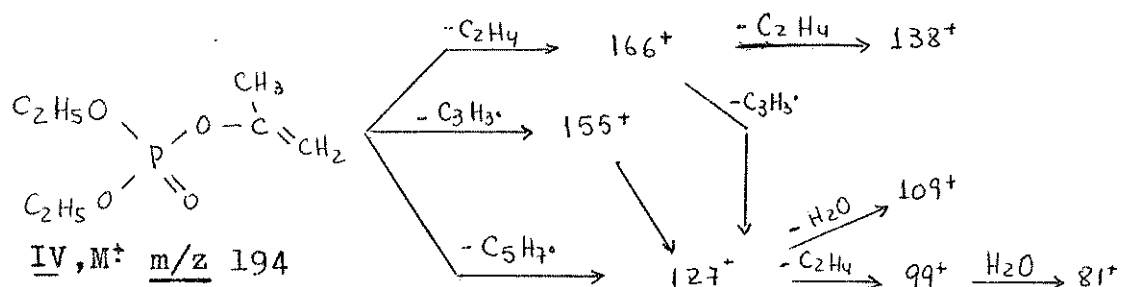


Figura 3: Espectro de massa do Dietil Metil-1 Vinil Fosfato (IV)

Esquema B



Para o composto Dietil Metil-2 Vinil Fosfato (V, Fig. 4) foi proposto o esquema C de fragmentação.

O composto Dietil Etil-1 Vinil Fosfato (VI, Fig. 5) segue o esquema D de fragmentação.

Para os derivados n-Butil Fosfato, o espectro de massa do composto Di-n-Butil Metil 1- Vinil Fosfato (VII, Fig. 6) e do Di-n-Butil Metil-2 Vinil Fosfato (VIII, Fig. 7) qualitativamente é o mesmo.

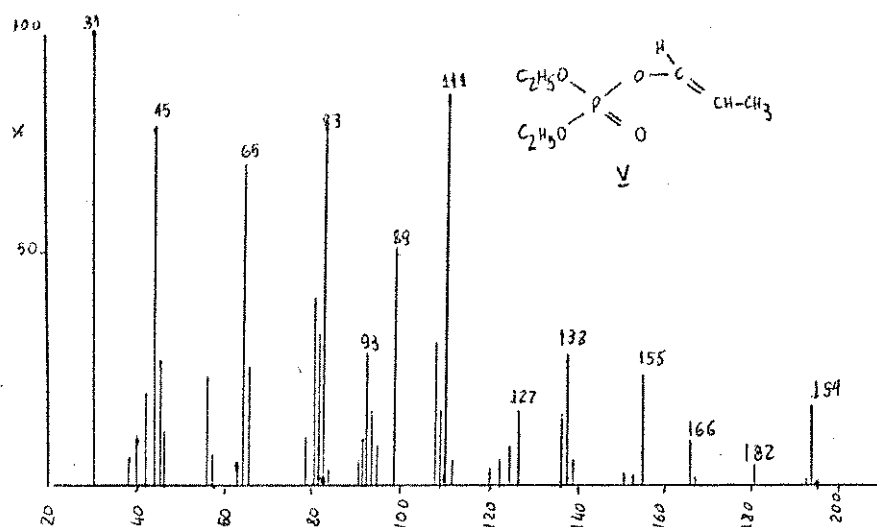
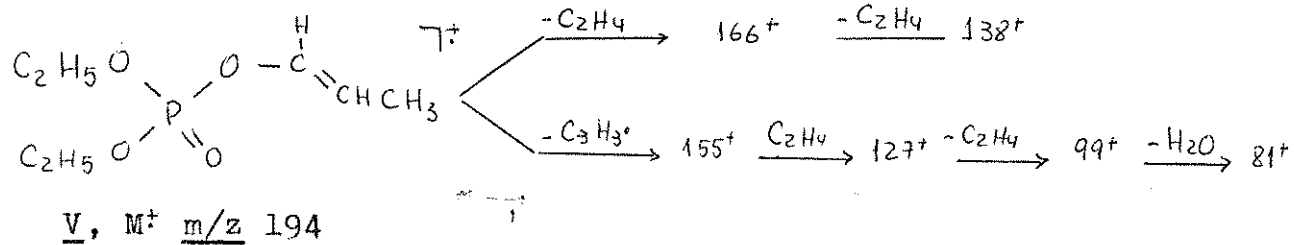
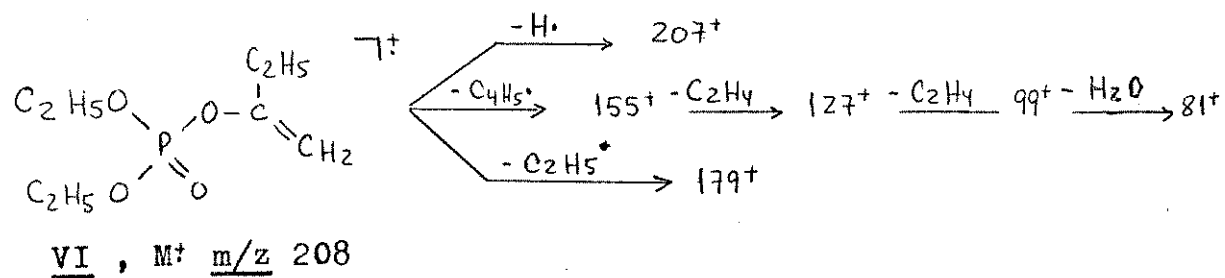


Figura 4: Espectro de massa do Dietil Metil-2 Vi-
nil Fosfato (V)

Esquema C



Esquema D



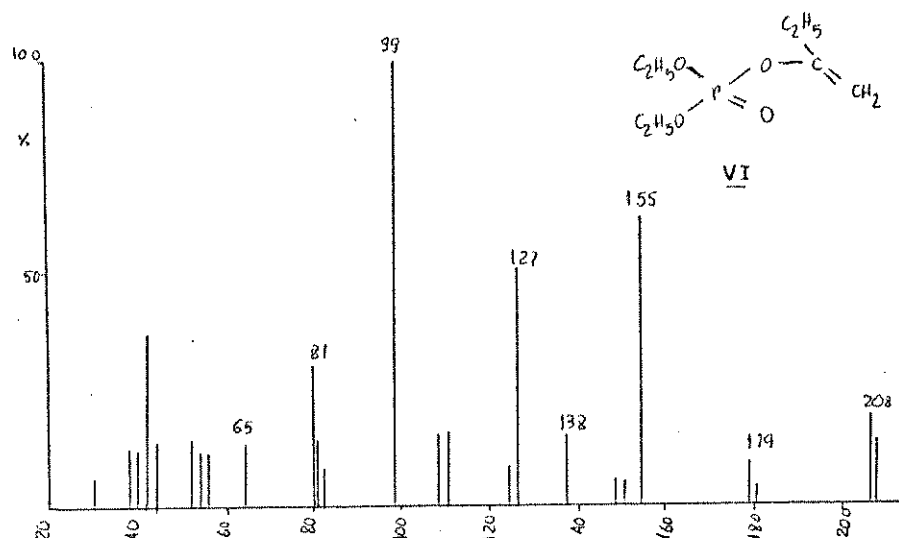
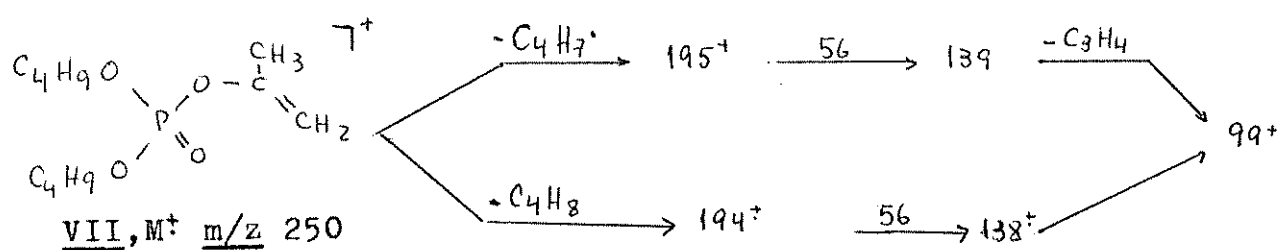


Figura 5: Espectro de massa do Dietil Etil-1
Vinil Fosfato (VI)

com a diferença no pico base, m/z 99 e m/z 138. O esquema de fragmentação proposto para o composto VII é:

Esquema E'



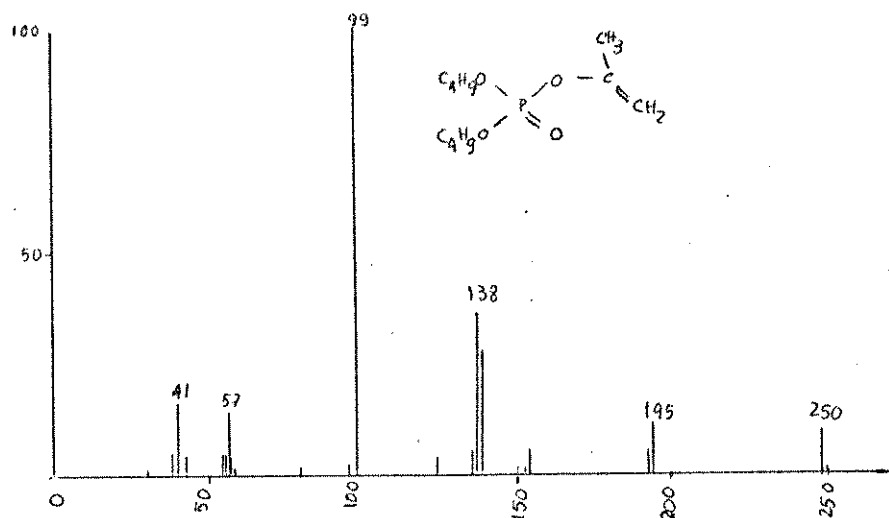


Figura 6: Espectro de massa do Di-n-Butil Metil-1-Vinil Fosfato (VII)

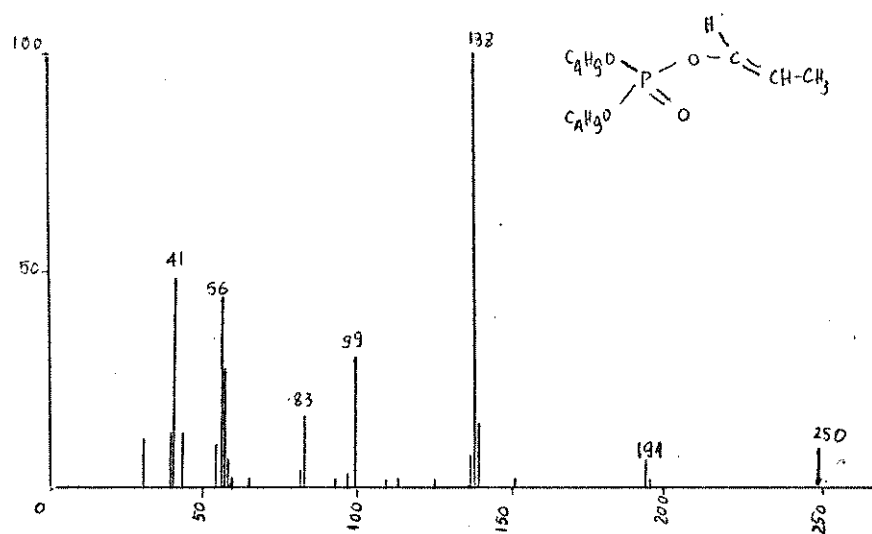
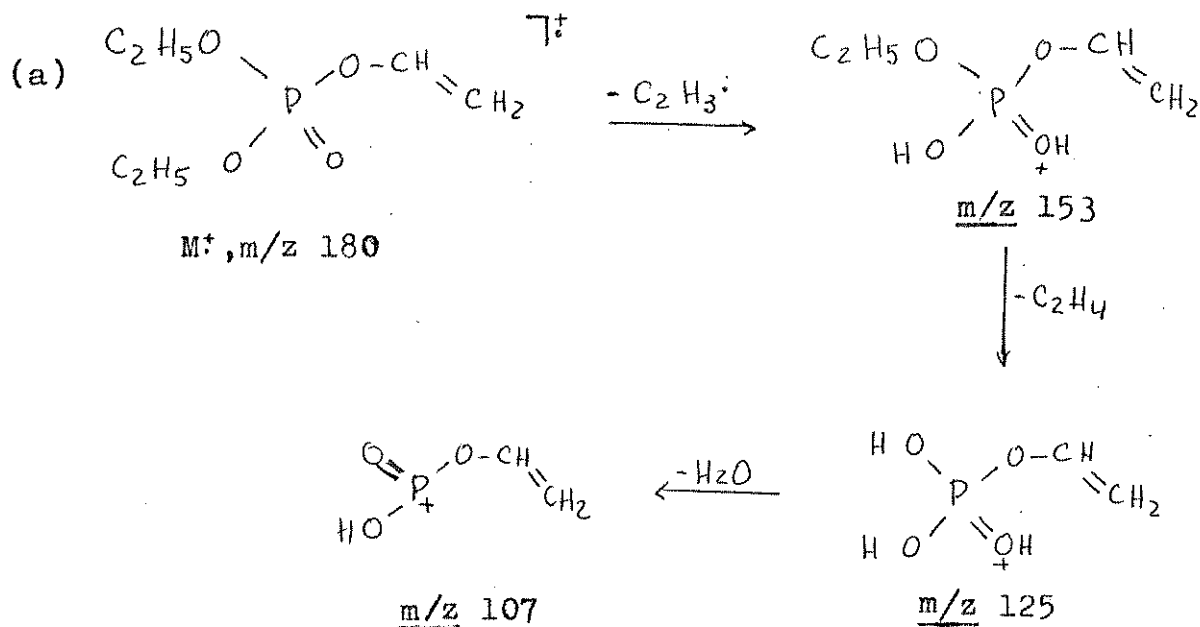
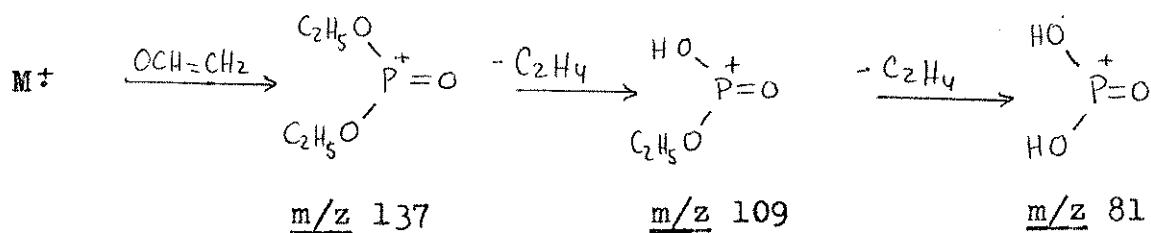


Figura 7: Espectro de massa do Di n-Butil Metil-2-Vinil Fosfato (VIII)

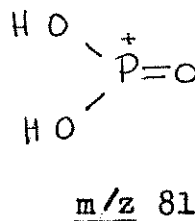
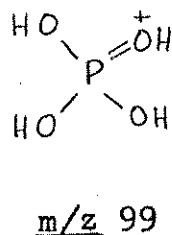
O estudo desse grupo de fosfatos leva a conclusão de que basicamente acontece dois processos de decomposição: a) rearranjo de átomos de hidrogênio do grupamento alcóxido; b) rearranjo de átomos de hidrogênio e saída do grupo OCHCH_2 .



(b)



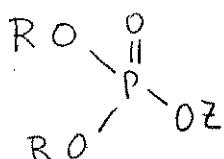
Uma característica desse grupo de compostos é a formação, em todos eles do íon $\text{m/z } 99$ e do $\text{m/z } 81$



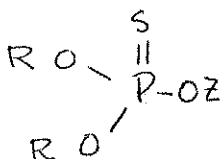
CAPITULO 2

OBJETIVOS DO TRABALHO

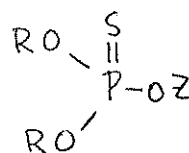
A aplicação de compostos organofosforados na agricultura foi primeiramente mencionada por Sharader (1942,1943)³. Esta classe de pesticida pode ser dividida em quatro grupos estruturais: fosfato (I), fosforotionatos (II), fosforotiolatos (III) e fosforoditioatos (IV)



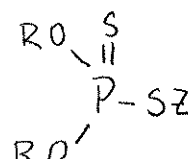
I



II



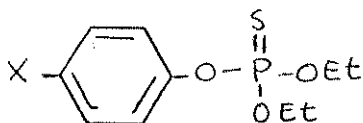
III



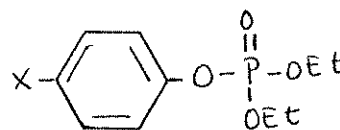
IV

sendo que R é normalmente um grupo metil ou etil, enquanto Z varia muito, podendo ser alifático, aromático, heterocíclico, etc.

Em 1944, Parathion (B, X=p-NO₂), um organofosforado do grupo fosforotionatos (II), foi introduzido no mercado como o primeiro produto desse grupo de inseticidas. Ele em si é pouco ativo mas é oxidado a Paraoxon (C, X=p-NO₂) que tem alto poder como inseticida



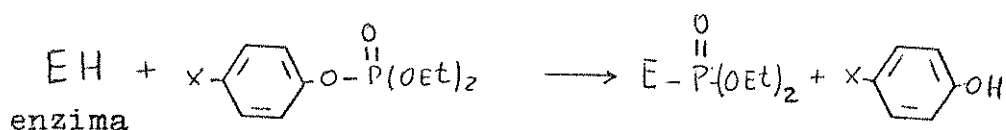
B



C

O trabalho de T.R. Fukuto e R.L. Metcalf mostra que para o sistema C, o grau de atividade como inseticida é uma função di

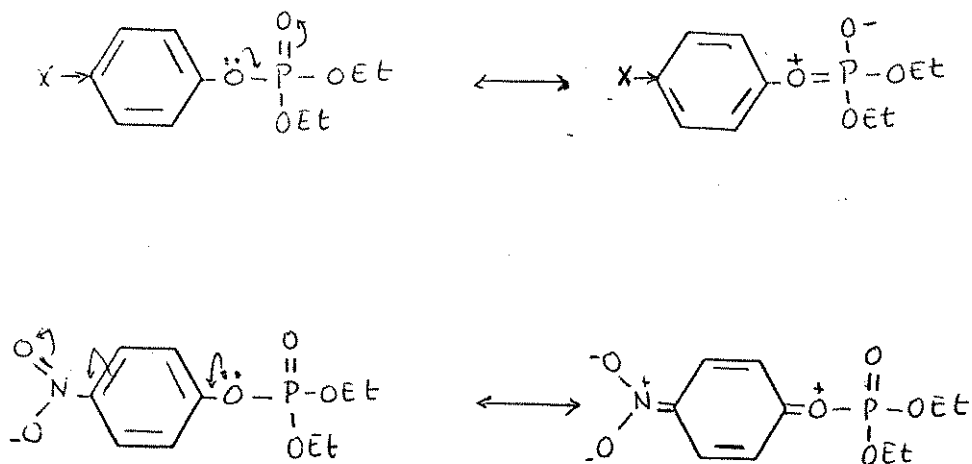
reta do poder do substituinte, no anel aromático, de atrair elétrons. Isto é coerente considerando que a atividade e a toxidez desses inseticidas é devido a sua ação inibidora da enzima acetilcolinesterase, segundo a reação



envolvendo a quebra da ligação P-O-Aromático.

Portanto, quanto mais fraca a força desta ligação mais ativo é o inseticida. O trabalho de Metcalf¹⁰ mostra que as velocidades de hidrólise e as posições de estiramento da ligação P-O-Aromático no espectro de Infra-Vermelho, confirmam este fato.

Estamos interessados em averiguar esse efeito no espectro de massa, a medida que o poder do grupo X de retirar elétrons aumenta. Por isso, nosso objetivo é estudar detalhadamente por espectrometria de massa, o efeito na fragmentação dos grupos que doam ou retiram densidade eletrônica, $\text{X} = \text{H}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{CH}_3$, verificando com isso a maior ou menor reatividade da ligação tam P-O-Aromático. Estudaremos também compostos com X na posição orto, verificando o efeito na fragmentação.



CAPÍTULO 3: Apresentação e discussão dos resultados

3.1 - Espectro de massa do Fosfato de O,O Dietil O,Fenila (1)

O espectro de massa do Fosfato O,O Dietil O,Fenila(1,Fig.8) mostra um íon molecular em m/z 230 cuja abundância relativa é 34%. Os principais íons do espectro são: $|M-15|^+$ (m/z 215,4%) ; $|M-28|^+$ (m/z 202,13%) ; $|M-29|^+$ (m/z 201,11%) ; $|M-43|^+$ (m/z 187,12%) ; $|M-55|^+$ (m/z 175,7%) ; $|M-56|^+$ (m/z 174,12%) ; $|M-73|^+$ (m/z 157,6%) ; $|M-74|^+$ (m/z 156,4%) ; $|M-75|^+$ (m/z 155,2%) ; $|M-103|^+$ (m/z 127,11%) ; (m/z 121 4%) ; (m/z 109,10%) ; (m/z 107,6%) ; (m/z 104,97%) ; (m/z 99,13%) ; (m/z 94,100%). Também existem íons em m/z 81 (16%) e m/z 77 (29%)

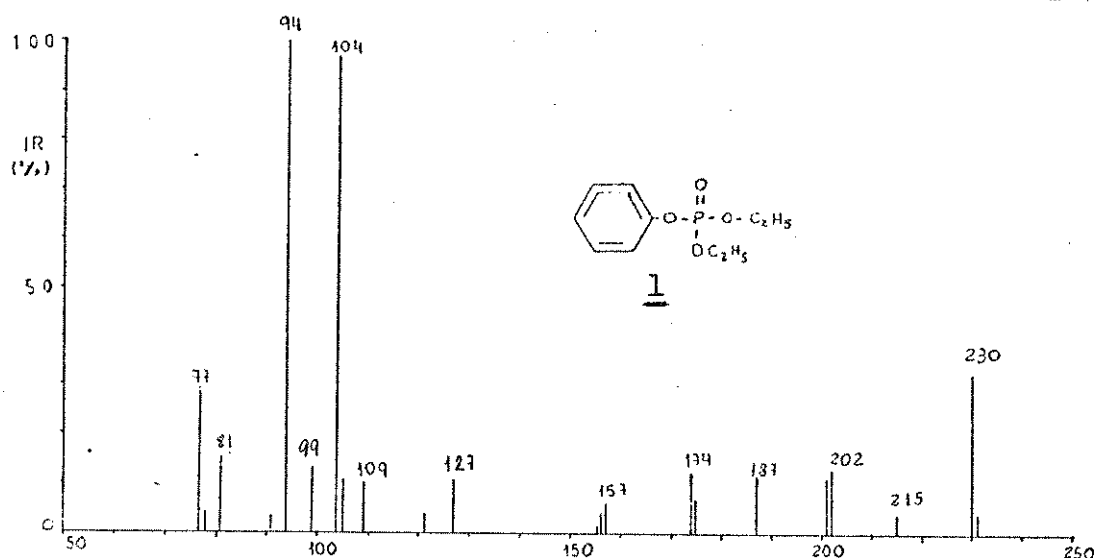


Figura 8 : Espectro de massa do Fosfato de O,O Dietil O,Fenila (1) , 70eV

Estudamos a fragmentação por MIKES dos principais íons # .O espectro de MIKES do íon molecular m/z 230, $C_{10}H_{15}O_4P$ (Fig.9) apresentou picos em $0,935E_1$; $0,878E_1$; $0,813E_1$; $0,756E_1$; $0,683E_1$; $0,552E_1$

É conhecido que a interpretação dos Espectros de MIKES precisa ser feita com cautela, pois existem possibilidades de picos artefatos. Por isso serão ignorados picos que não forneçam perdas lógicas.

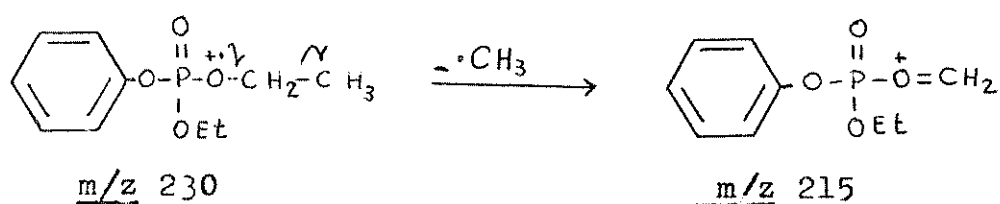
0,526E₁ e 0,452E₁ correspondentes às transições:

<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-\cdot\text{CH}_3}$	<u>m/z</u> 215 (mecanismo 1) 0,935E ₁
<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_4}$	<u>m/z</u> 202 (mecanismo 2) 0,878E ₁
<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}}$	<u>m/z</u> 187 (mecanismo 3) 0,813E ₁
<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-2\text{C}_2\text{H}_4}$	<u>m/z</u> 174 (mecanismo 4) 0,756E ₁
<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-\cdot\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4}$	<u>m/z</u> 157 (mecanismo 4) 0,683E ₁
<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-103}$	<u>m/z</u> 127 (mecanismo 5a) 0,552E ₁
<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-109}$	<u>m/z</u> 121* (4%) 0,526E ₁
<u>m/z</u> 230	$\xrightarrow{-126}$	<u>m/z</u> 104 (mecanismo 5b) 0,452E ₁

Para explicarmos as transições ocorridas, propusemos mecanismos de fragmentações.

O íon |M-15|⁺ (m/z 215) corresponde a perda de metila ($\cdot\text{CH}_3$) envolvendo uma clivagem α :

mecanismo 1



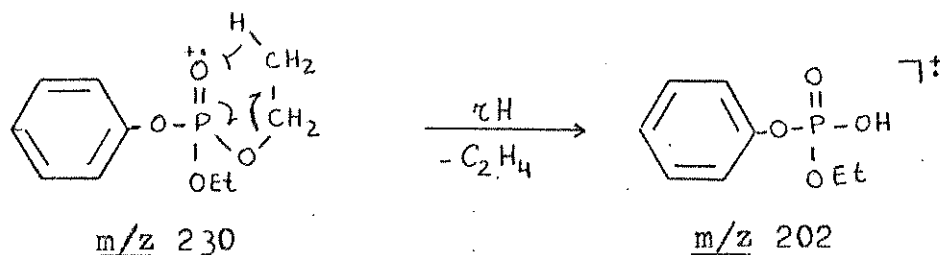
São comuns mecanismos onde ocorram rearranjo de hidrogênio envolvendo estados de transições com quatro, cinco, seis (rearranjo de McLafferty) e até sete membros.

Na formação do íon |M-28|⁺ (m/z 202) podemos propor um mecanismo

* Intensidade no espectro de baixa resolução

envolvendo um rearranjo de McLafferty com perda de uma molécula de etileno.

mecanismo 2



A perda de 43 unidades de massa, do íon molecular, resultando na formação do íon m/z 187 pode ser explicada através de um mecanismo que envolve dois rearranjos de hidrogênio através de um anel de seis e quatro membros e a perda de $\cdot OC_2H_3$

mecanismo 3

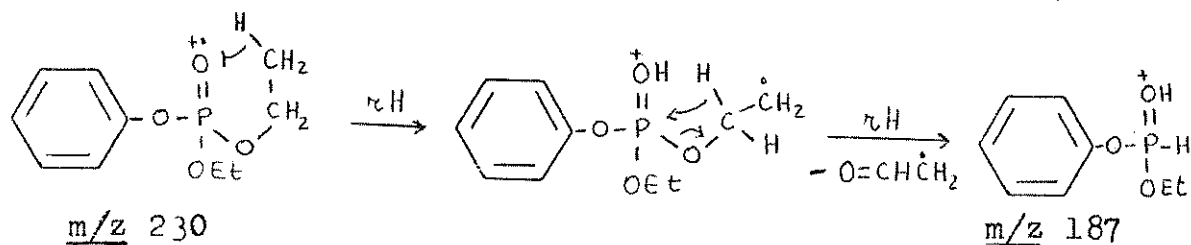
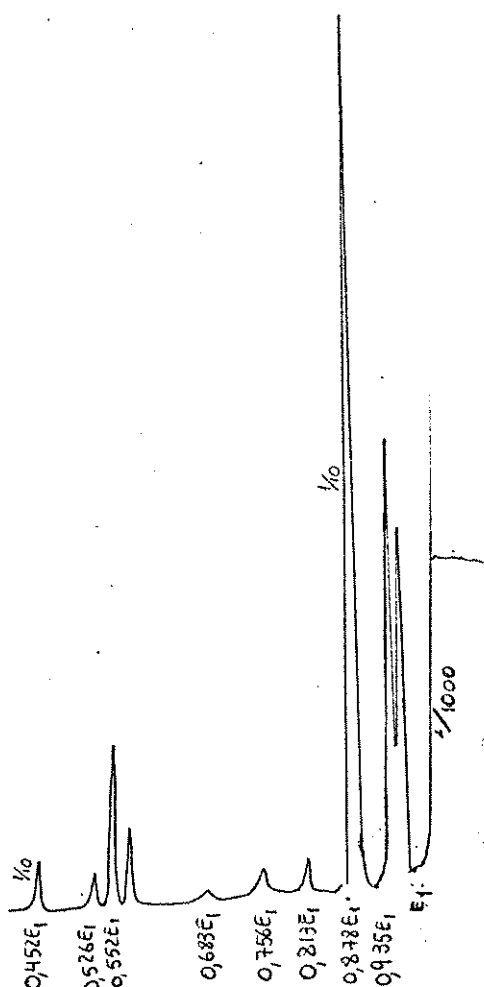
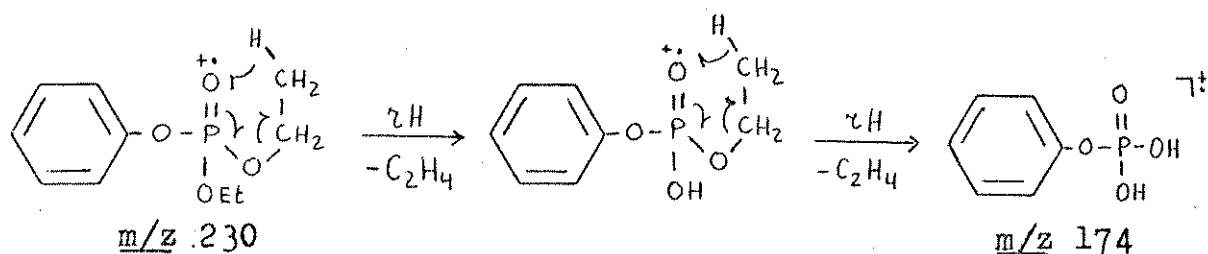


Figura 9 : Espectro de MIKES do íon M^+ (m/z 230) do Fosfato de O,O Dietil O,Fenila (1)



A formação do íon $|M-56|^+$ (m/z 174) pode envolver um mecanismo onde temos dois rearranjos de McLafferty com a perda de duas moléculas de etileno (mecanismo 4). A formação do íon de m/z 157 provavelmente envolve a perda de $OC_2H_5\cdot$ depois do primeiro rearranjo de McLafferty.

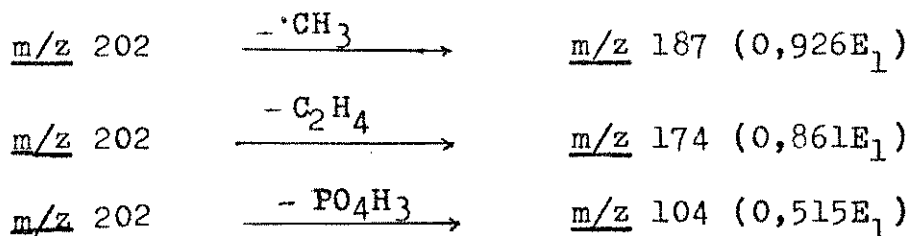
mecanismo 4



A formação do íon estireno m/z 104 ($ArCH=CH_2^+$), envolve um rearranjo onde há a quebra da ligação fenil-oxigênio e a formação de uma ligação fenil-carbono com a perda de etilfosfato ($C_2H_7O_4P$). Por outro lado o íon de m/z 127 ($C_2H_7O_4P$) é formado pela perda de estireno (C_8H_9).

Podemos explicar a formação destes dois íons (m/z 104) e (m/z 127) através de um mecanismo de fragmentação, envolvendo o intermediário I, comum aos dois (mecanismo 5).

O estudo de fragmentação por MIKES do íon $|M-28|^+$ (m/z 202) (Fig.10) mostra a formação dos íons m/z 187, m/z 174 e m/z 104 explicada através de mecanismos análogos ao 1,2 e 5b respectivamente.



O espectro de MIKES do íon $|M-56|^+$ (m/z 174) (Fig. 11) mostra-nos picos em 0,902E₁ (m/z 157) devido a perda de 17 unidades de massa ($\cdot OH$), explicada pelo mecanismo 6, e em 0,540E₁ (m/z 94)

mecanismo 5

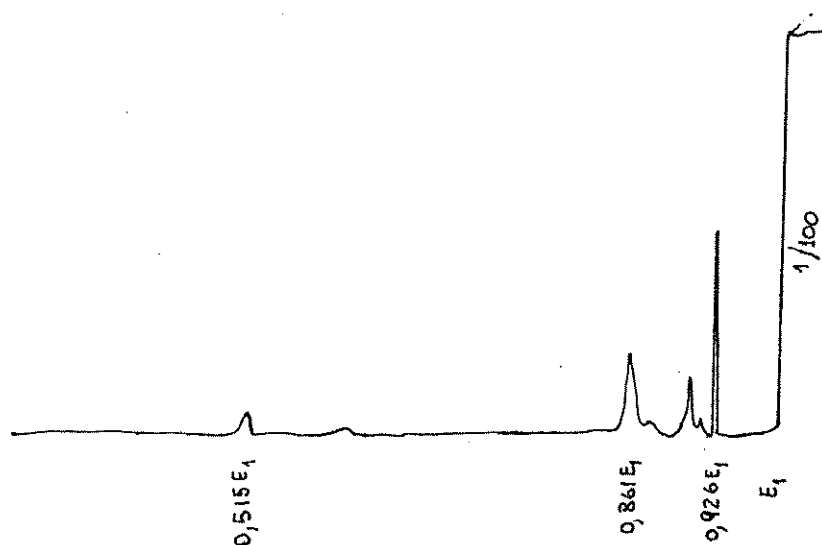
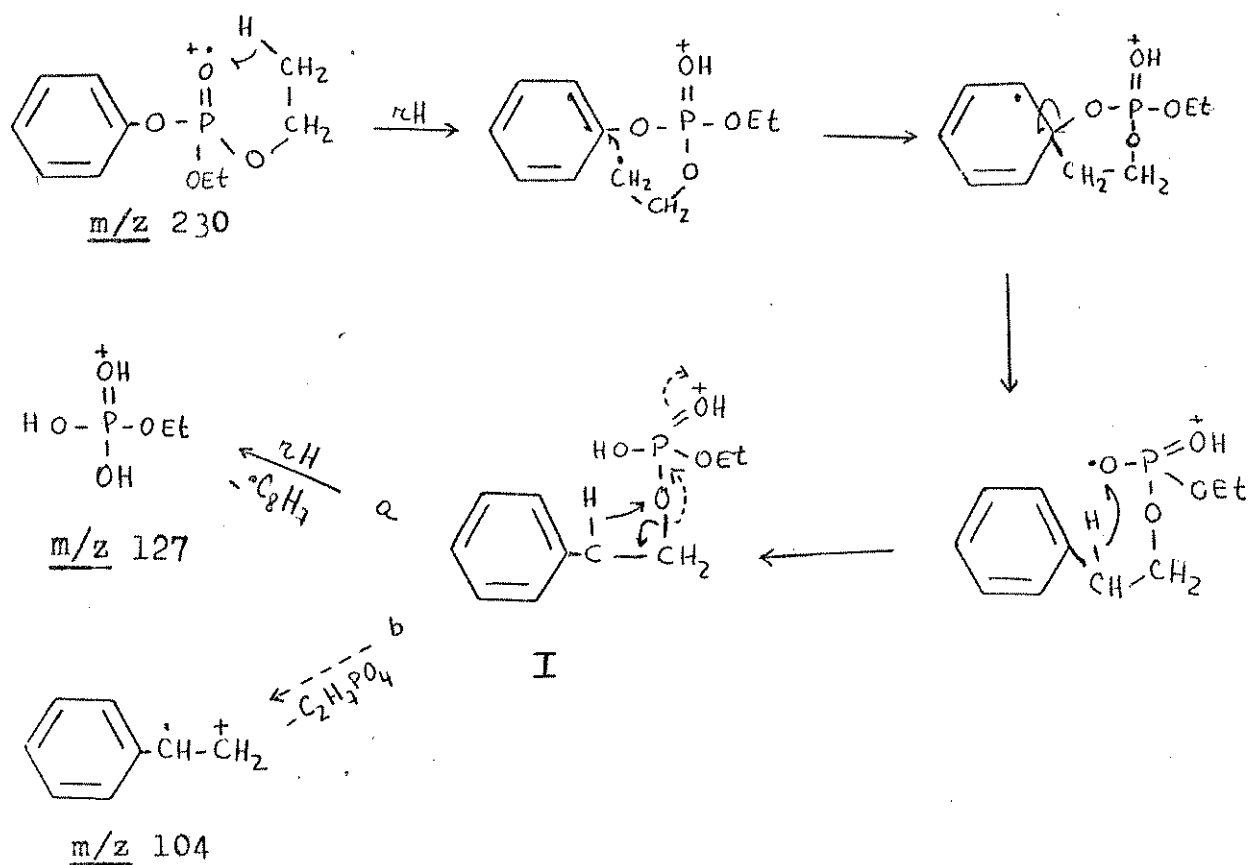
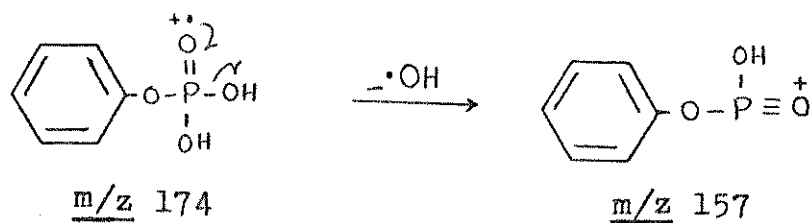


Figura 10: Espectro de MIKES do íon $[M-28]^+$ (m/z 202) do Fosfato de O,O Dietil O,Fenila (1)

cujo mecanismo de formação pode envolver um rearranjo de hidrogênio com perda de uma molécula de PO_3H (mecanismo 7)

mecanismo 6



mecanismo 7

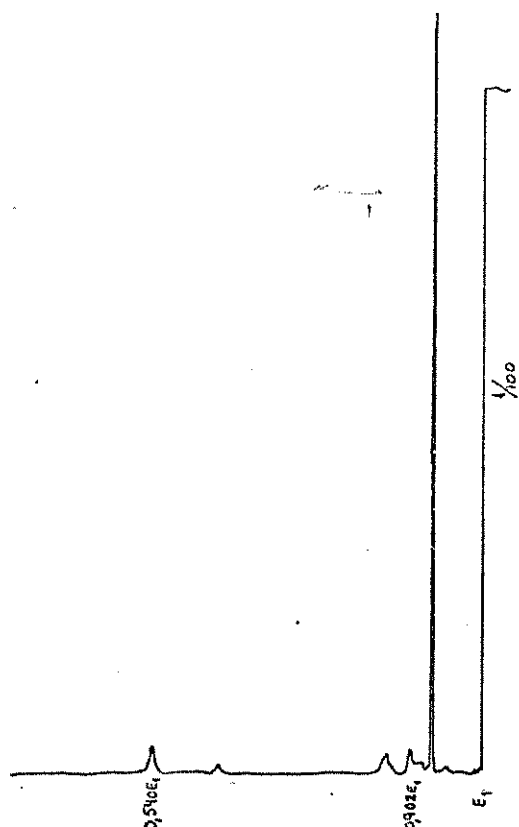
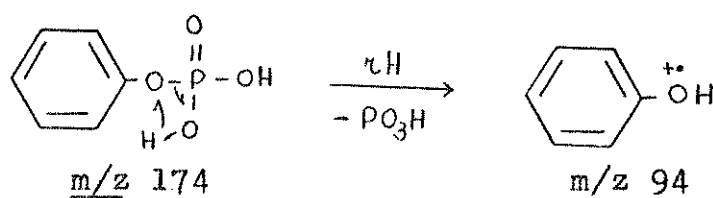


Figura 11: Espectro de
MIKES do íon $|\text{M}-56|^+$
 m/z 174 do Fosfato de
O,O Dietil O,Fenila (1)

O íon $|M-126|^+$ ($m/z 104$) mostra uma única transição por MIKES (Fig.12), em $0,750E_1$, com a perda de 26 unidades de massa que pode ser visualizada através do mecanismo envolvido um rearranjo de hidrogênio com perda simultânea de acetileno.

mecanismo 8

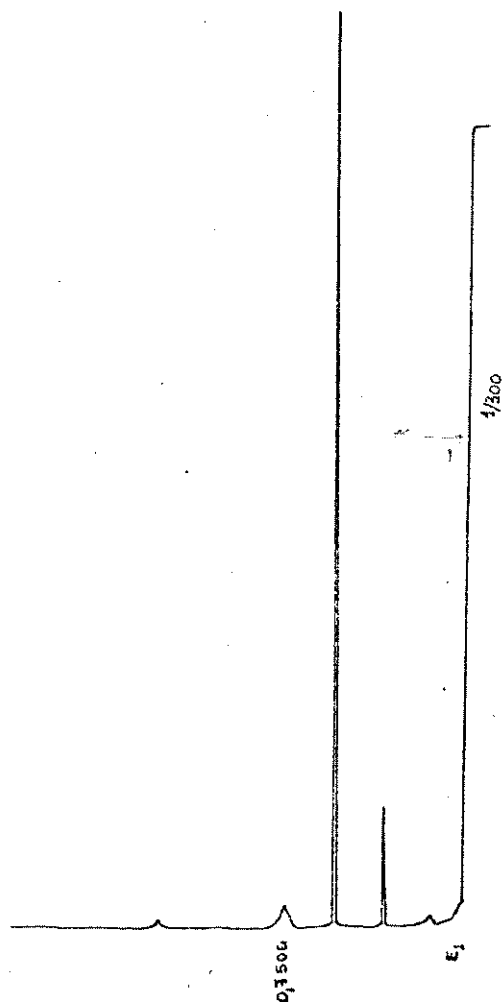
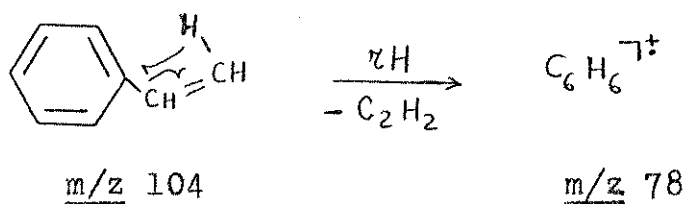


Figura 12: Espectro de MIKES do íon $|M-126|^+$ ($m/z 104$) do Fosfato de O,O Dietil O,Fenila (1)

No estudo de MIKES do íon $|M-136|^+$ (m/z 94) (Figura 13) observamos uma transição característica para um íon fenólico, que é a perda de 28 unidades de massa.

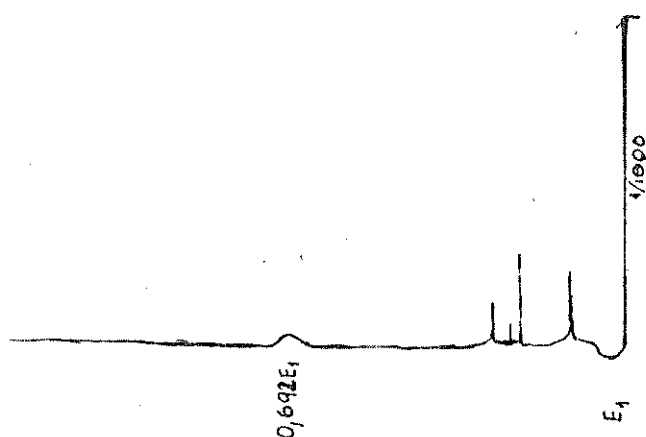
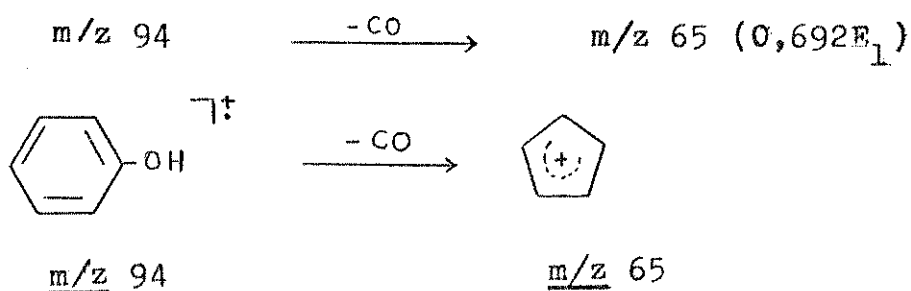
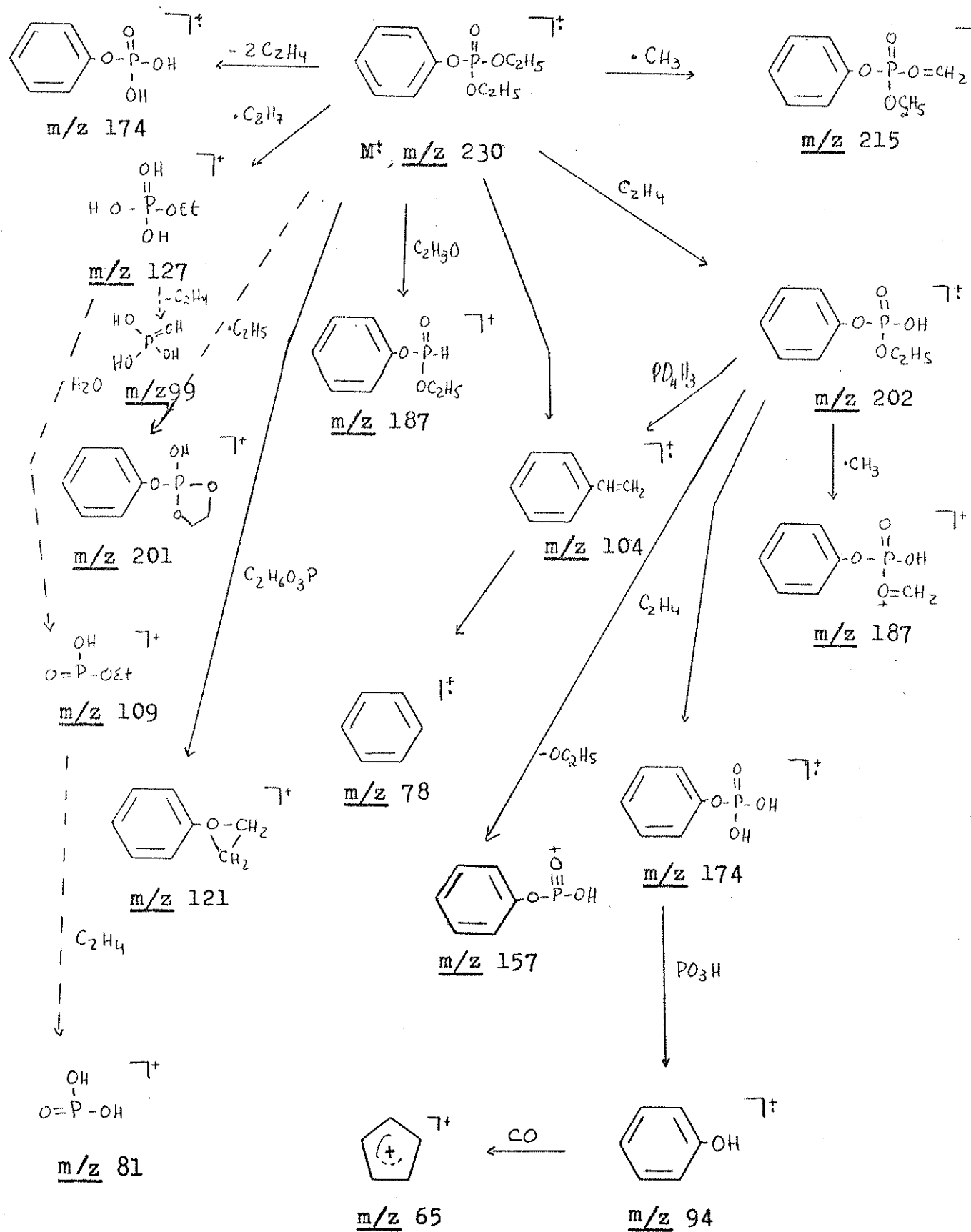


Figura 13 : Espectro de MIKES, íon $|M-136|^+$ (m/z 94) Fosfato de 0,0 Dietil 0,Fenila (1)

Com os dados obtidos através do estudo de MIKES podemos elaborar um caminho de fragmentação para Fosfato de 0,0 Dietil 0,- Fenila (1) (Esquema 1)

Esquema 1



3.2 - Espectro de massa dos Fosfato de O,O Dietil O, para (2), meta (3) e orto-nitro (4) Fenila

Os espectros de massa do Fosfato de O,O Dietil O, p-nitro Fenila (2, Fig. 14a), Fosfato de O,O Dietil O, m-nitro Fenila (3, Fig. 14b) e Fosfato de O,O Dietil O, o-nitro Fenila (4, Fig. 14c) serão discutidos simultaneamente para podermos compará-los. Os principais picos nos espectros de massa dos compostos (2, 3 e 4 respectivamente) são: M^+ , m/z 275 (38%, 59%, 5%); $M-46^+$ m/z 229 (2%, 9%, 78%); $M-56^+$ m/z 219 (12%, 16%, 2%); $M-74^+$ m/z 201 (4%, 19%, 60%); $M-102^+$ m/z 173 (8%, 28%, 100%); $M-120^+$ m/z 155 (6%, 11%, 12%); $M-126^+$ m/z 149 (35%, 31%, 1%); $M-136^+$ m/z 139 (41%, 52%, 6%); $M-148^+$ m/z 127 (21%, 27%, 6%); $M-166^+$ m/z 109 (100%, 100%, 80%); m/z 99 (41%, 25%, 14%); m/z 91 (12%, 18%, 24%); m/z 81 (78%, 74%, 78%); m/z 77 (5%, 8%, 13%). Os espectros de massa dos isômeros para e meta, apresentam picos em $M-28^+$ m/z 247 (7%, 23%) $M-27^+$ m/z 246 (19%, 8%); $M-43^+$ m/z 232 (13%, 9%) e o espectro de massa do isômero orto mostra um pico em $M-153^+$ m/z 122 com 49% de abundância relativa.

Os espectros de massa dos três isômeros apresentam diferenças importantes. O íon molecular m/z 275, relativamente intenso nos isômeros para (2) e meta-nitro (3), é insignificante no isômero em orto (4) (5%). Os íons m/z 229 e m/z 230, abundantes no orto (4), são pequenos no isômeros meta (3) e no para (2) quase não são observados (2%); os íons m/z 248 e m/z 247 resultantes de $M-27^+$ e $M-28^+$ só são observados nos isômeros para (2) e meta-nitro (3) e o m/z 122 intenso no orto não aparece no para e meta. Para observarmos melhor essas diferenças fizemos o estudo de fragmentação por MIKES dos principais íons. Primeiramente estudamos o íon molecular dos três isômeros (Fig. 15). Nos três casos há a perda de 28 unidades de massa, C_2H_4 , caracterizada por um pico em 0,898E₁ relativo à transição:

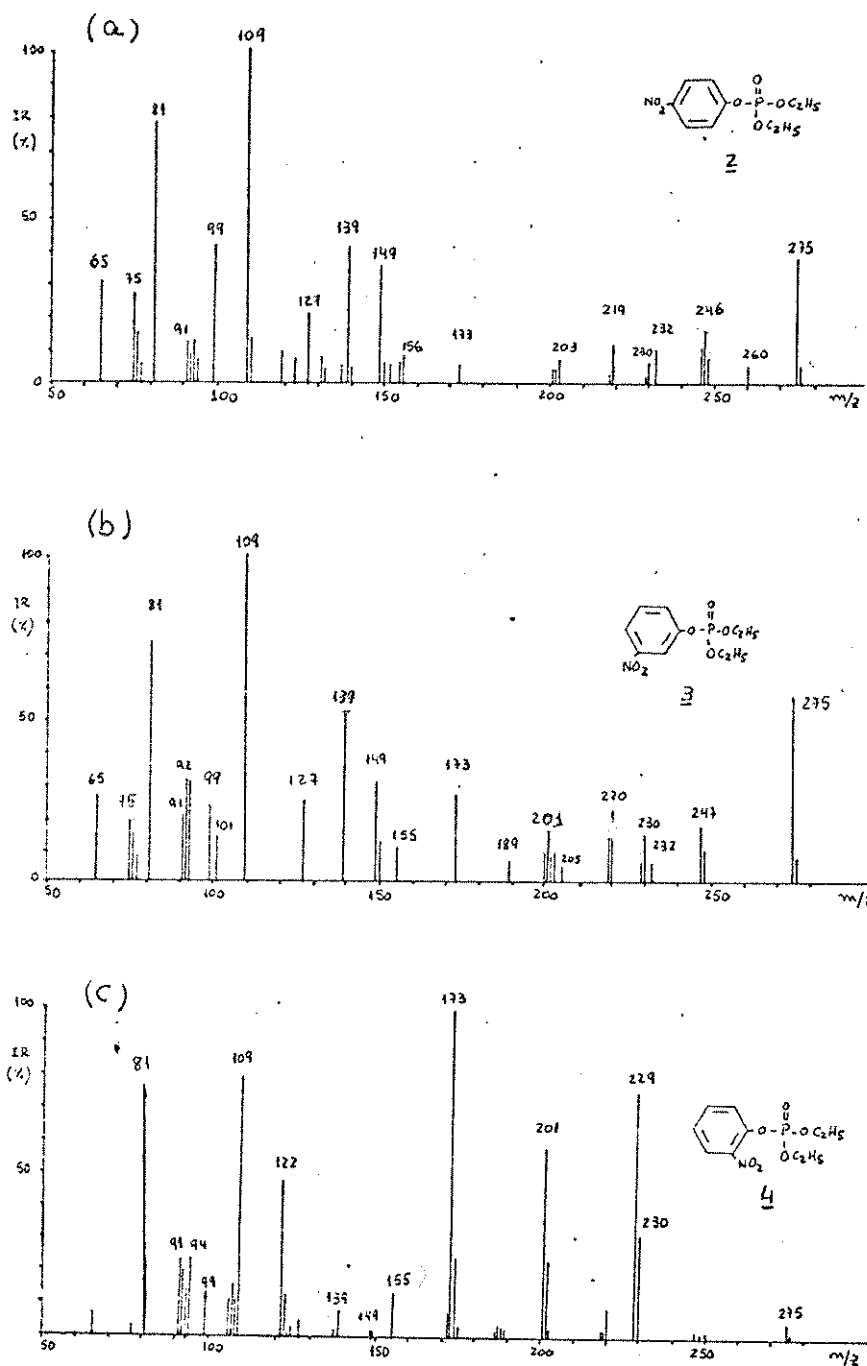
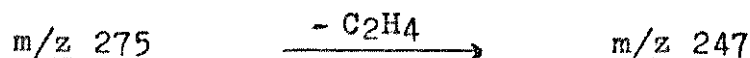
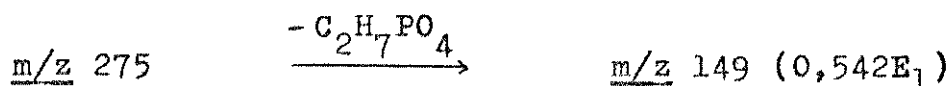


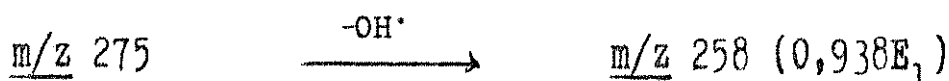
Figura 14: Espectro de massa dos Fosfato
O,O Dietil O, (a)p-nitro (2); (b) m-ni -
tro (3);(c) o-nitro (4) Fenila



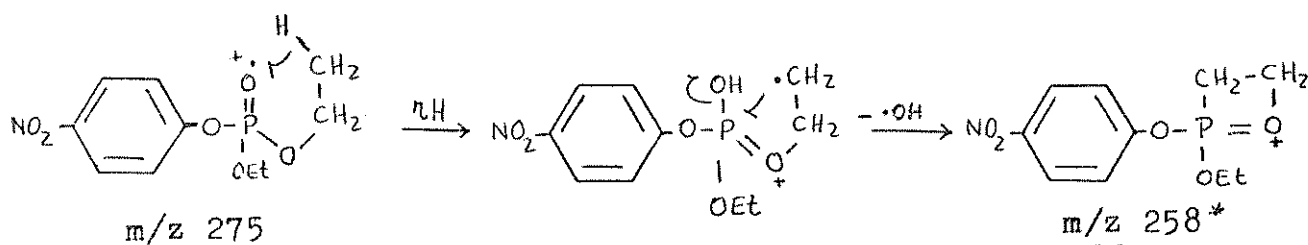
No isômero para e meta observamos a formação do íon m/z 149 ($C_8H_7NO_2$), íon estireno, transição explicada pelo mecanismo 5b.



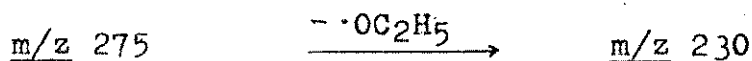
Além dessas transições o isômero para apresenta a saída de $\cdot OH$ que podemos visualizar através do mecanismo 9.



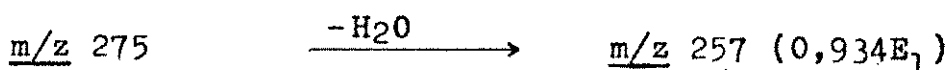
mecanismo 9



No isômero meta observamos um pico, em $0,836E_1$, devido a perda de 45 unidades de massa, envolvendo uma clivagem $\propto$ (visualizada no mecanismo 1).



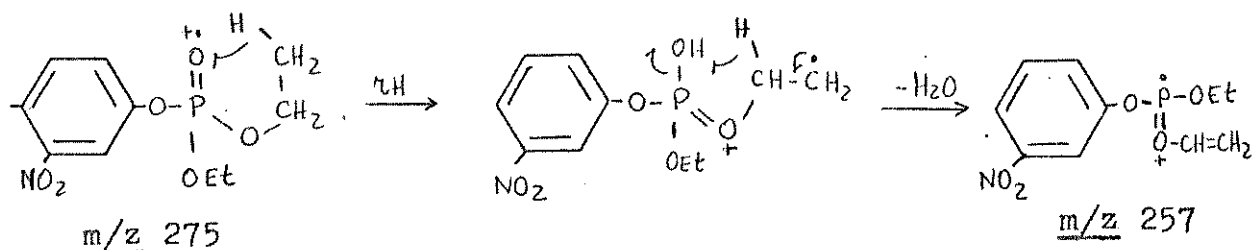
Ainda no isômero meta, observamos a perda de 18 unidades de massa, devido a saída de uma molécula de água, que pode ser explicada pelo mecanismo 10.



A fragmentação do íon molecular do isômero em orto apresenta basicamente a perda de 46 unidades de massa ($\cdot NO_2$), pico em $0,833E_1$, muito rápida em relação as perdas normais observadas nos outros isô-

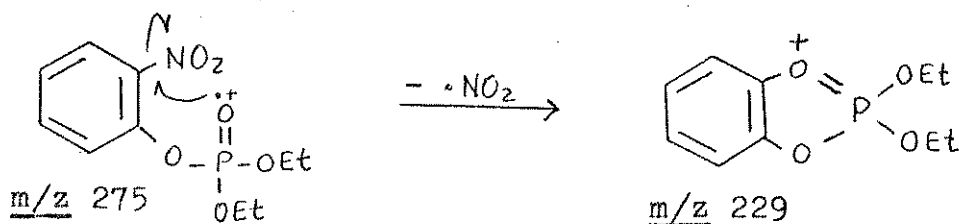
* Abundância relativa no espectro de massa menor do que 2%

mecanismo 10

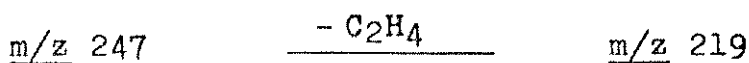


meros. Essa transição é um exemplo de um efeito orto¹¹ onde a proximidade dos dois grupos no anel permite um rearranjo, formando um íon mais estável. Para visualizarmos esse efeito podemos propor o mecanismo 11:

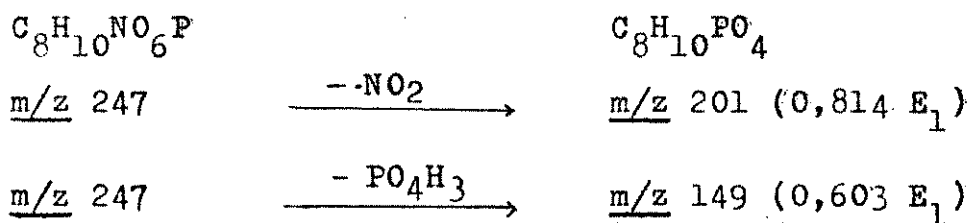
mecanismo 11



No estudo de fragmentação por MIKES do íon $[\text{M}-28]^+$, $\text{m/z } 247$ (Fig. 16), observamos que os três isômeros sofrem uma transição em $0,887E_1$ com a perda de 28 unidades de massa (C_2H_4).



Tanto no isômero meta quanto no para observamos picos resultantes da perda de 46 e 98 unidades de massa com formação dos íons $\text{m/z } 201$ ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{PO}_4$) e $\text{m/z } 149$ ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$), respectivamente as quais não são observadas no isômero orto



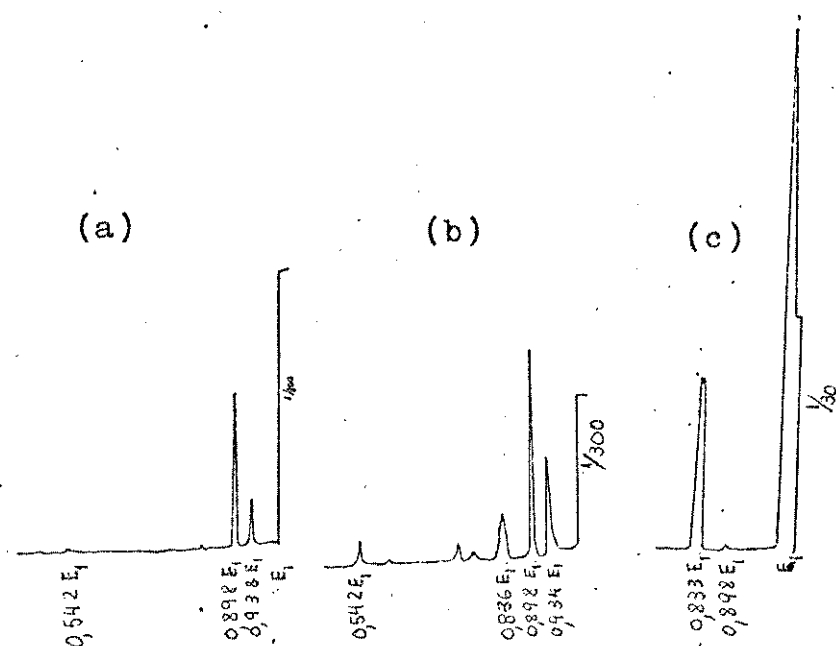


Figura 15: Espectro de MIKES do íon m/z 275 dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) para (2); (b) meta (3); (c) orto-nitro (4) Fenila

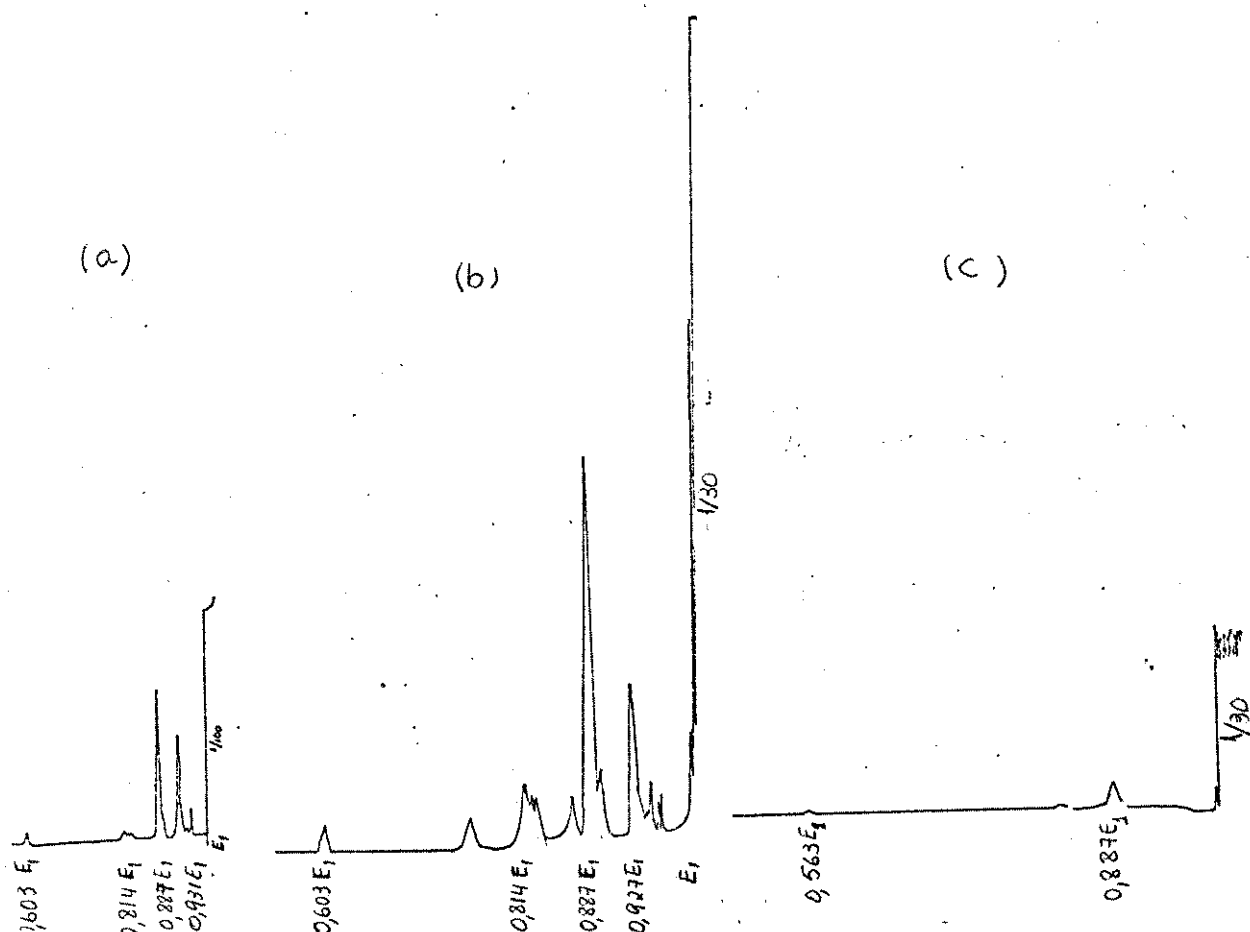
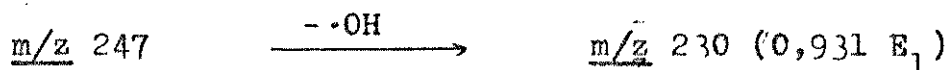
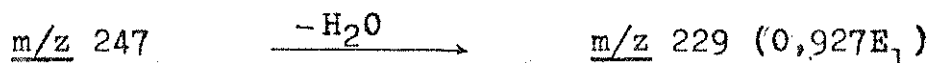


Figura 16: Espectro de MIKES do íon de m/z 247 dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) para (2); (b) meta (3); (c) orto-nitro (4) Fenila

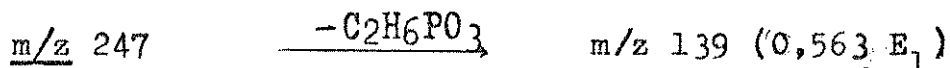
No isômero para, observamos ainda um pico em $(0,931E_1)$ correspondente a perda do radical $\cdot OH$ (mecanismo 6); no isômero



meta um pico em $(0,927E_1)$ correspondendo a perda de uma molécula de H_2O .

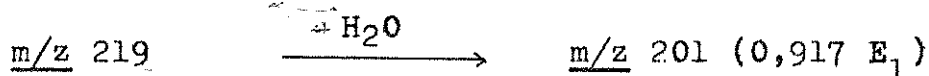


e no isômero orto, uma transição que resulta na formação do íon m/z 139, íon fenólico, visualizada no mecanismo 7.

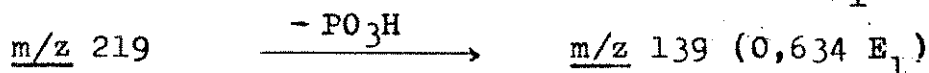


No estudo de fragmentação por MIKES do íon m/z 219 ($C_6H_6NO_6P$) dos 3 isômeros observamos fragmentações distintas entre eles (Fig. 17). Enquanto no isômero para observamos a saída do grupo NO_2 , transição em $0,789E_1$, no meta observamos um pico em $0,8630E_1$ correspondendo a perda de $\cdot NO$ e no orto não há perdas envolvendo o grupo NO_2 .

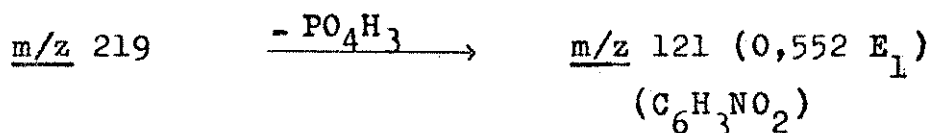
A saída de uma molécula de água, 18 unidades de massa, é observada apenas nos isômeros meta e orto



No isômero orto observamos ainda um pico em $0,635E_1$ onde para essa transição propomos um mecanismo de fragmentação envolvendo um rearranjo de hidrogênio e a saída do grupo PO_3H na formação do íon fenólico (mecanismo 12), e um pico em $0,553E_1$ resultan-



te da perda de 98 unidades de massa.



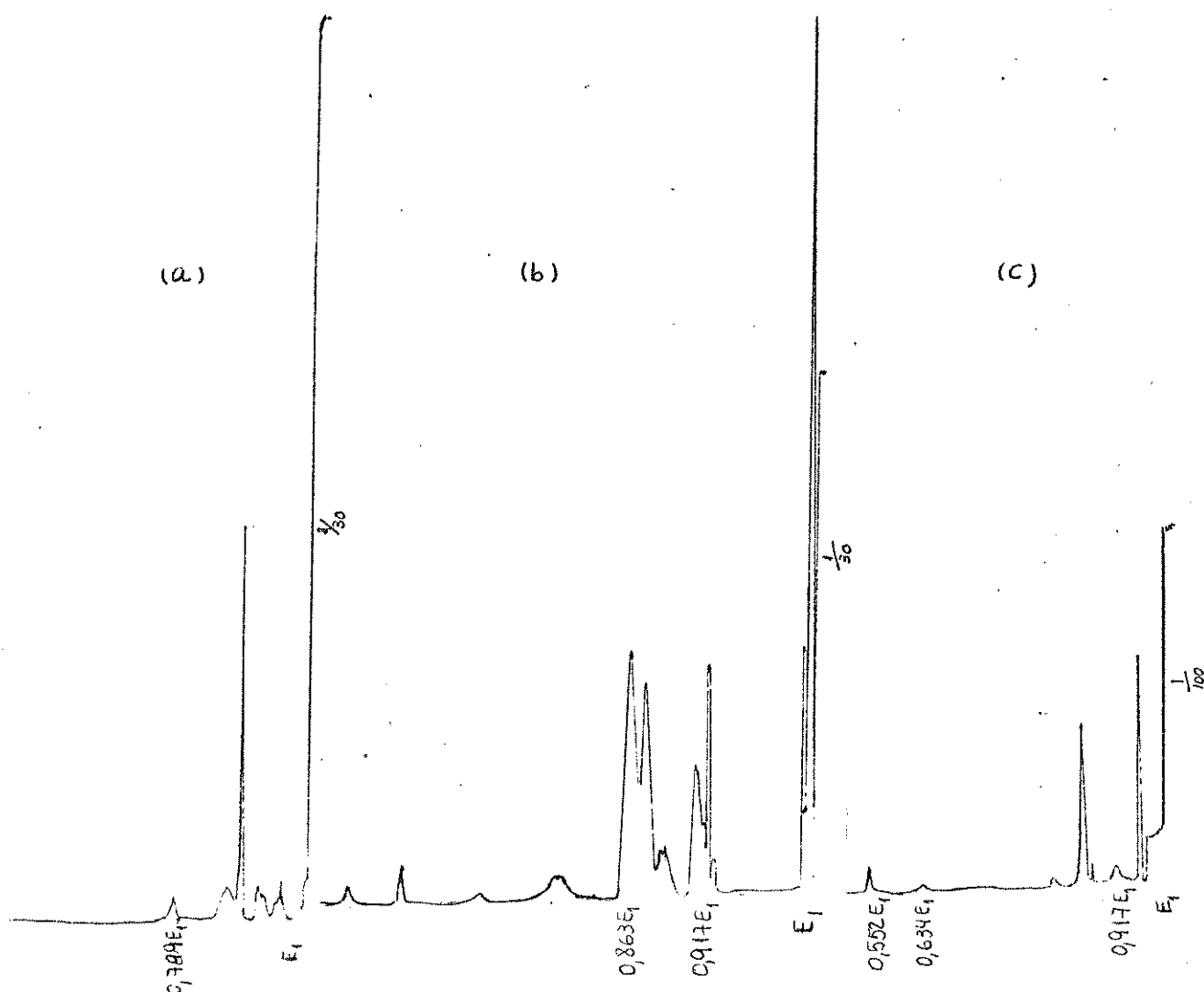
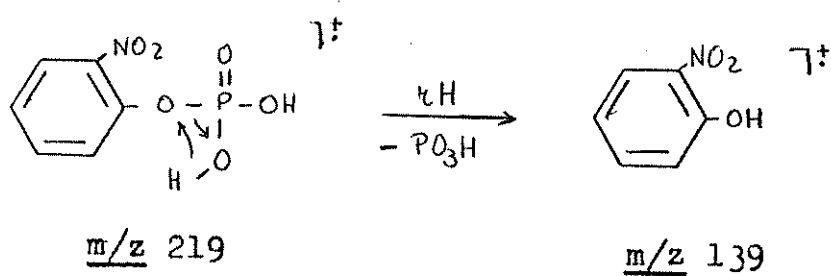
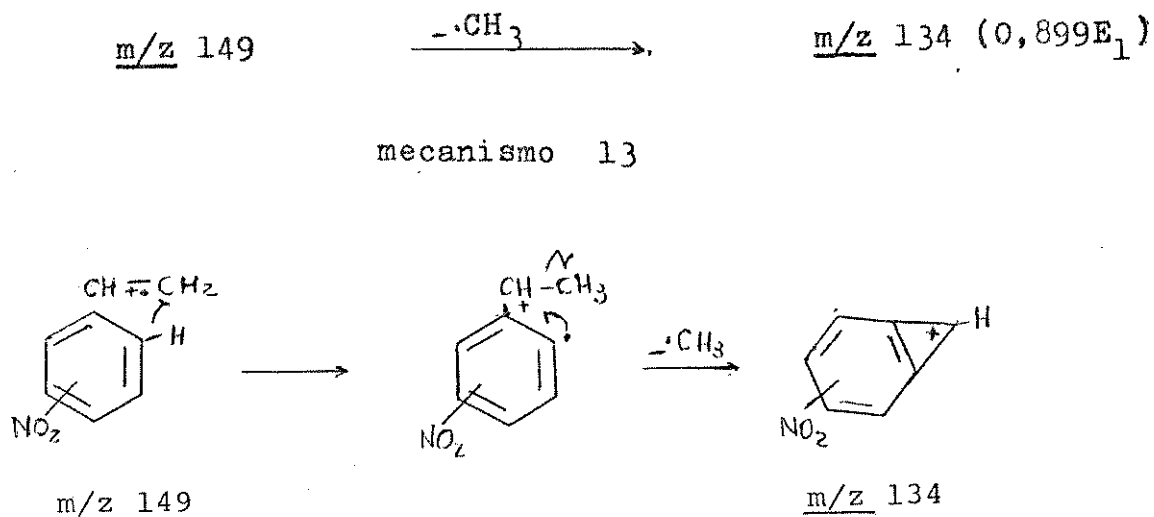


Figura 17: Espectro de MIKES do íon m/z 219 dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) para (2); (b) meta (3); (c) orto-nitro (4) Fenila

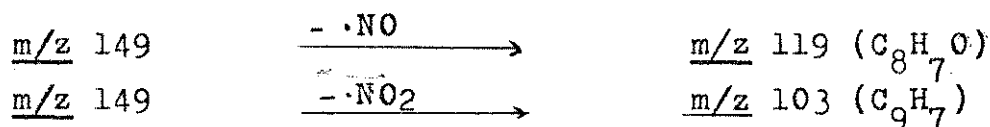
mecanismo 12



No estudo de fragmentação por MIKES do íon $|M - 126|^+$, m/z 149 (Fig. 18), observamos uma transição em $(0,8999 E_1)$ para os três isômeros, correspondendo a perda do radical CH_3 . Podemos propor um mecanismo onde temos um rearranjo de hidrogênio com subsequente saída de CH_3 (Mecanismo 13).



Nos isômeros meta e para observamos ainda picos em $(0,798 E_1)$ e $(0,693 E_1)$ devido as transições



perdas características de nitro aromáticos.

Fizemos ainda o estudo de fragmentação por MIKES do íon m/z 229 (Fig. 19) dos isômeros meta e orto, não o fazendo para o composto (2) por que este íon é de intensidade muito baixa no espectro da baixa resolução.

O íon m/z 229 do isômero meta possui uma estrutura diferente do isômero orto. Isto é razoável já que são íons resultantes de precursores diferentes. O precursor para o isômero orto é o íon molecular m/z 275, $|M-NO_2|^+$, e o meta é o íon m/z 247 $|M-C_2H_4-H_2O|^+$

Constatamos essa diferença quanto as estruturas, observando a fragmentação dos íons por MIKES. No isômero meta observamos picos em $0,882 E_1$, $0,869 E_1$ e $0,651 E_1$ correspondendo as transições

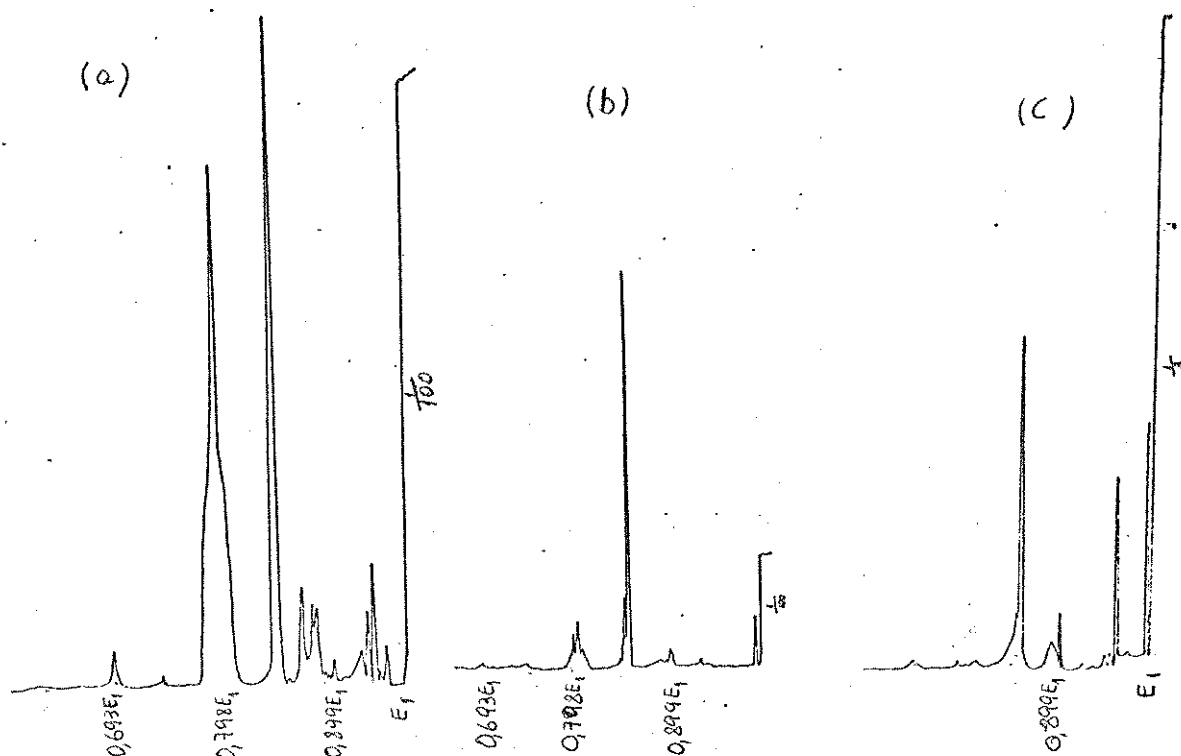
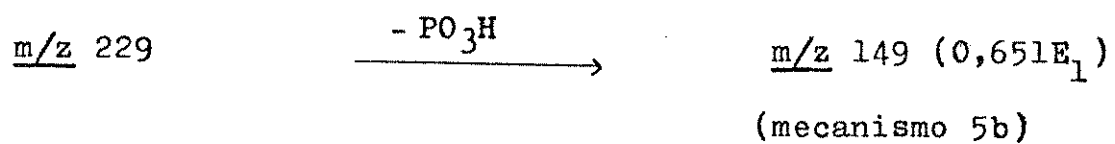
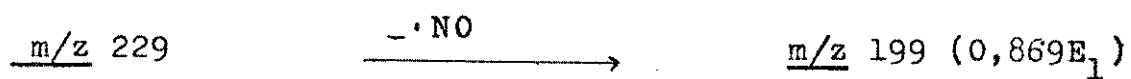
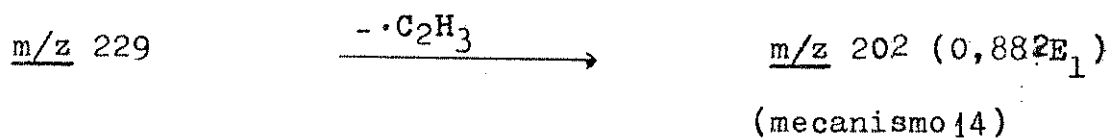


Figura 18: Espectro de MIKES do íon m/z 149 dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) p-nitro(2); (b) m-nitro (3); (c) o-nitro Fenila (4)



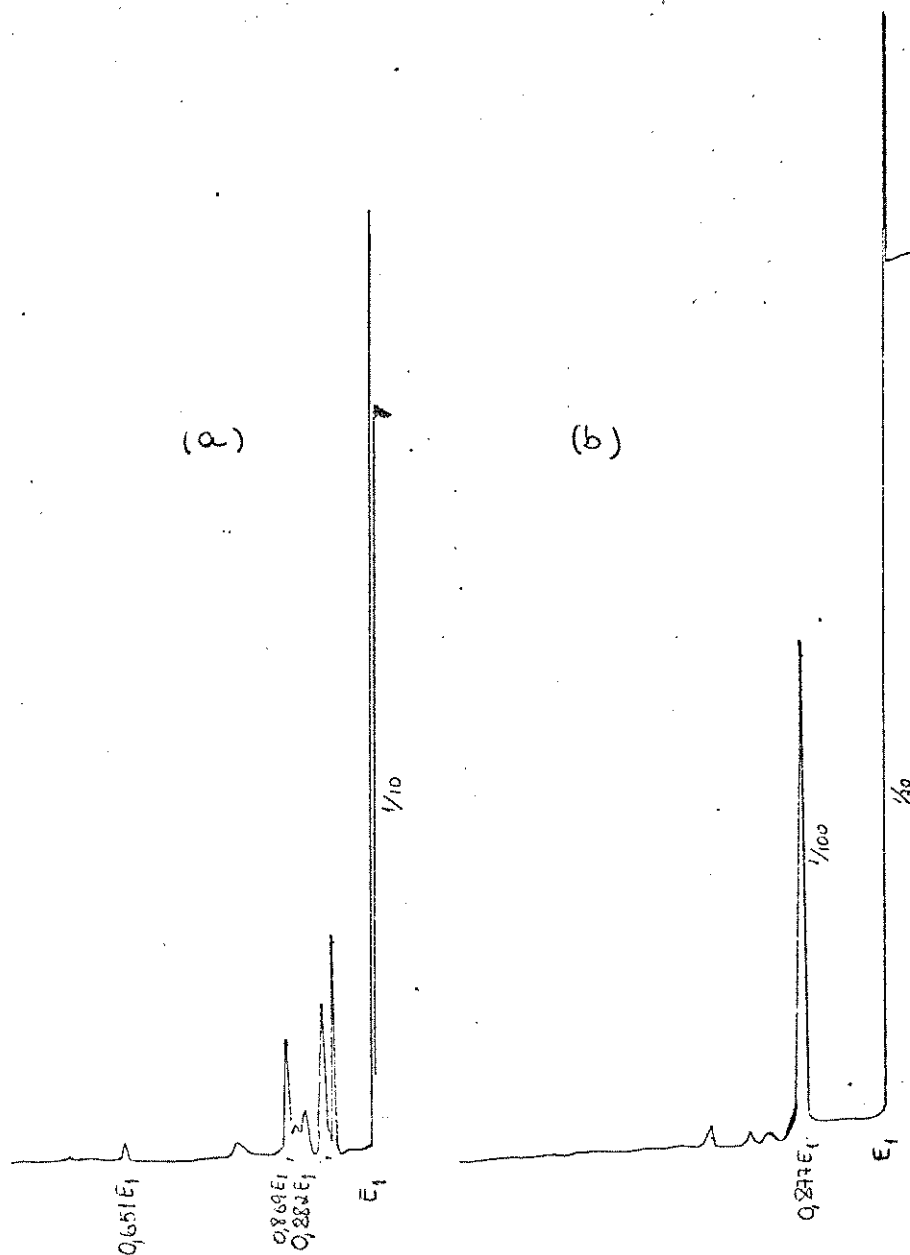
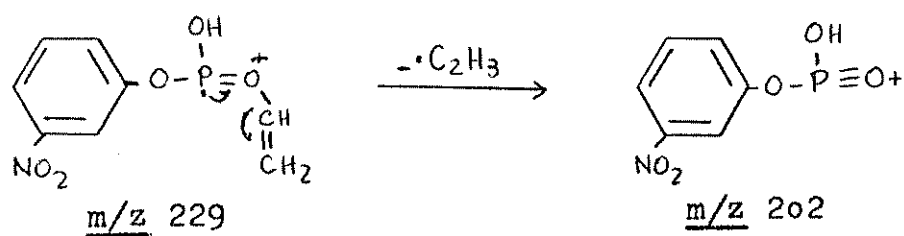
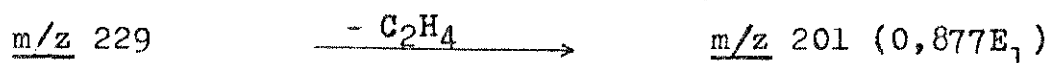


Figura 19: Espectro de MIKES do m/z 229 dos Fosfatos de 0,0 Dietil O, (a) meta (3); (b) orto-nitro Fenila(4)

mecanismo 14

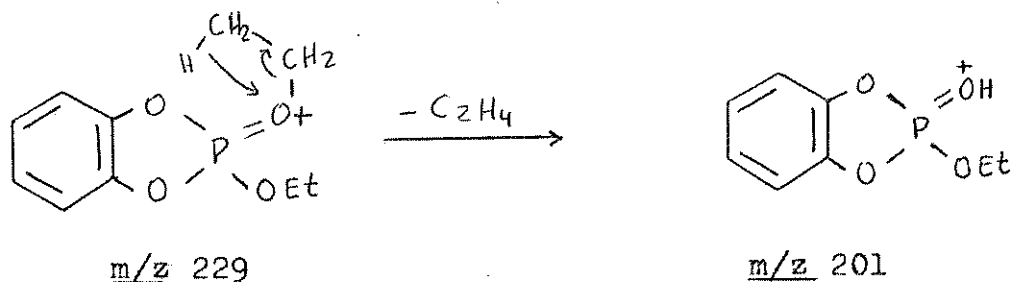


Para o isômero orto observamos a formação do íon m/z 201 resultante de um rearranjo de hidrogênio e saída de uma molécula / de etileno,



que podemos visualizar através do mecanismo 15

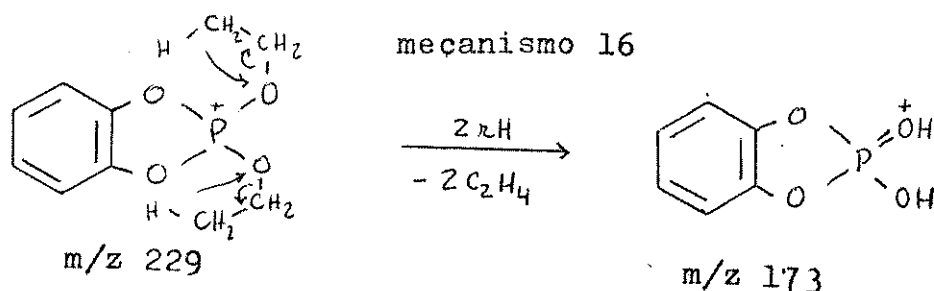
mecanismo 15



Outra transição que ocorre com o isômero orto é um $0,756E_1$, resultando na formação do íon m/z 173 íon base do espectro de baixa resolução.



Para explicá-la podemos propor o seguinte mecanismo

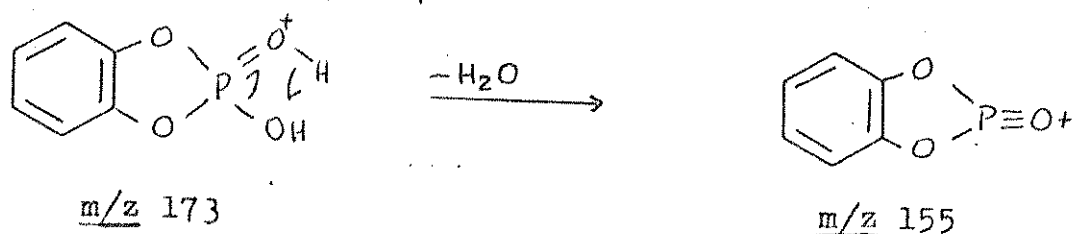


O estudo de fragmentação por MIKES do íon m/z 173

$[M-NO_2-2C_2H_4]^+$ (Fig.20) só foi feito para os isômeros meta e orto pois no isômero para esse íon não é expressivamente intenso no espectro de baixa resolução.

Observamos um comportamento semelhante na fragmentação desse íon para os dois isômeros onde temos transições em $0,890E_1$ / e $0,630E_1$. Essas transições sugerem uma estrutura comum para os dois compostos, pois temos perda de 18 unidades de massa, explicando-a através do mecanismo 17

mecanismo 17



e perda de 64 unidades de massa, que podemos explicar sugerindo o mecanismo 18

mecanismo 18

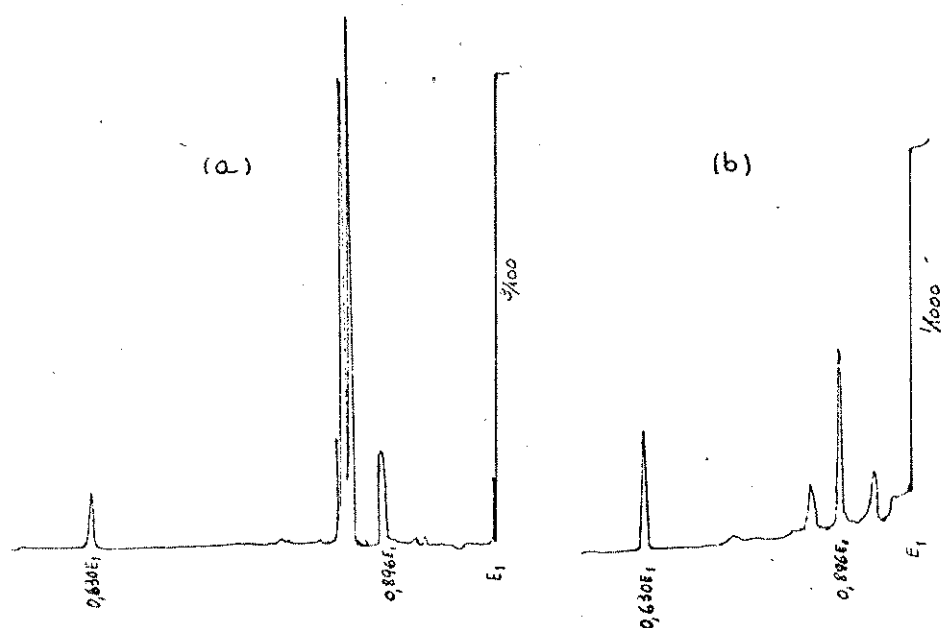
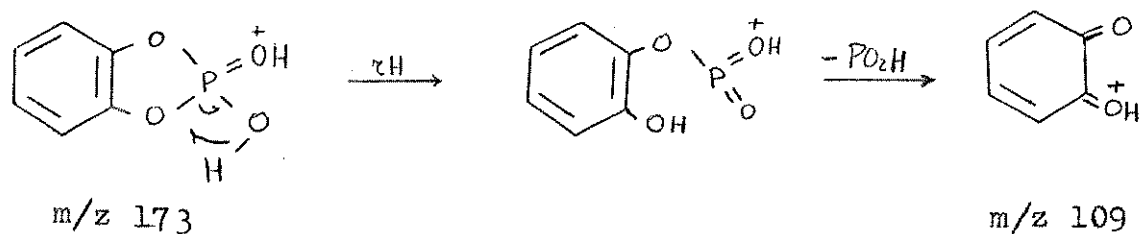
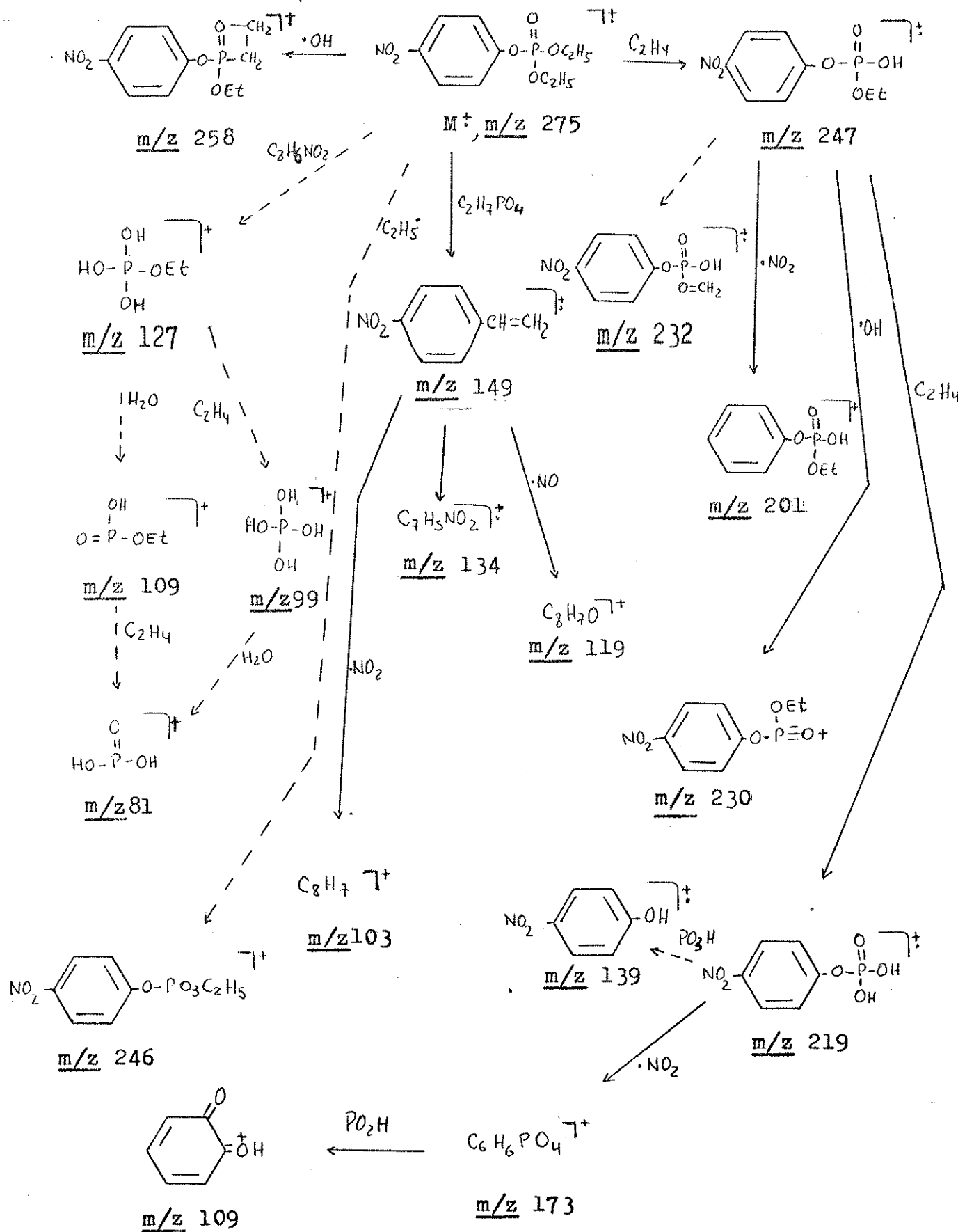
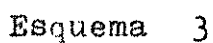


Figura 20: Espectro de MIKES do íon m/z 173 dos Fosfatos de 0,0 Dietil O, (a) m -nitro (3); (b) o -nitro Fenila

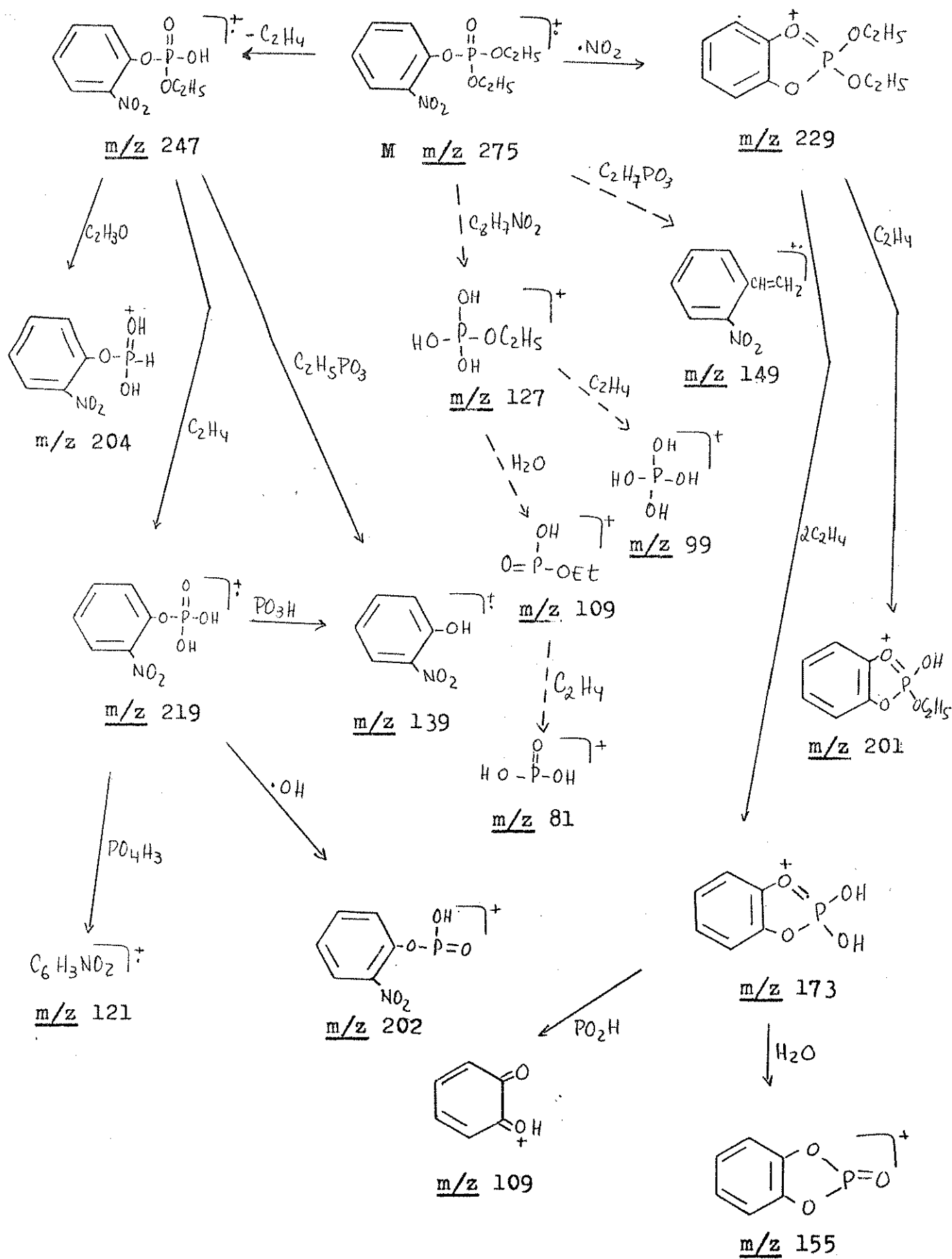
Com os dados obtidos através do estudo de MIKES, podemos elaborar um caminho de fragmentação para o composto 2, Fosfato de 0,0 Dietil O, p -nitro Fenila (Esquema 2), o composto 3, Fosfato de 0,0 Dietil O, m -nitro Fenila (Esquema 3) e para o composto 4, Fosfato de 0,0 Dietil O, o -nitro Fenila (Esquema 4)

Esquema 2





Esquema 4

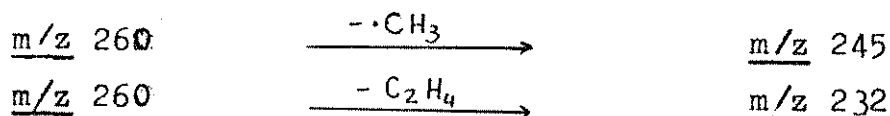


3.3 - Espectro de massa dos Fosfatos de O,O Dietil O, para (5), meta(6) e orto-metoxi (7) Fenila

Os principais picos no espectro de massa do Fosfato de O,O Dietil O, p-metoxi Fenila (5, Fig. 21a), Fosfato de O,O Dietil O, m-metoxi Fenila (6, Fig. 21b) e Fosfato de O,O Dietil O, o-metoxi Fenila (7, Figura 21c) são: M^+ m/z 260 (100%, 95%, 69%); $|M-28|^+$ m/z 232 (25%, 14%, 1%); $|M-126|^+$ m/z 134 (13%, 100%, 3%); $|M-136|^+$ m/z 124 (75%, 60%, 22%); $|M-151|^+$ m/z 109 (38%, 10%, 37%); m/z 81 (14%, 16%, 21%) m/z 77 (4%, 13%, 14%). Os espectros dos compostos 5 e 6 (para e meta metoxi), também mostram picos em m/z 245 (3%, 13%), m/z 217 (8%, 22%), m/z 204 (43%, 19%) e m/z 186 (8%, 8%) e do orto-metoxi, picos em m/z 215 (11%), m/z 213 (14%), m/z 187 (18%), m/z 185 (55%), m/z 155 (100%), m/z 127 (65%) e m/z 99 (74%). O composto 5 (para-metoxi), também apresenta em pico em massa sobre carga m/z 123 (29%).

As diferenças principais entre os espectros ocorrem com os íons m/z 155, um fragmento importante no isômero orto (7) mas não nos outros, m/z 134, um fragmento importante no isômero meta mas não nos outros, m/z 124, fragmento importante nos isômeros meta e para mas não no orto e m/z 99, um fragmento importante no isômero orto mas não nos outros (5 e 6).

O estudo de fragmentação por MIKES (Fig. 22) do íon molecular m/z 260 dos três isômeros mostra-nos picos comuns em $0,942E_1$ e $0,892E_1$ devido as transições



A formação do íon estireno m/z 134 ($0,515E_1$) só é observado nos isômeros meta e para. A alta intensidade desse pico no espectro de MIKES do meta-metoxi comparada aos outros compostos já estudados, pode sugerir um mecanismo envolvendo as posições orto ao fosfato (2 e 6 ao metoxi), as quais possuem maior densidade eletrônica¹⁴, consequência de um efeito de ressonância

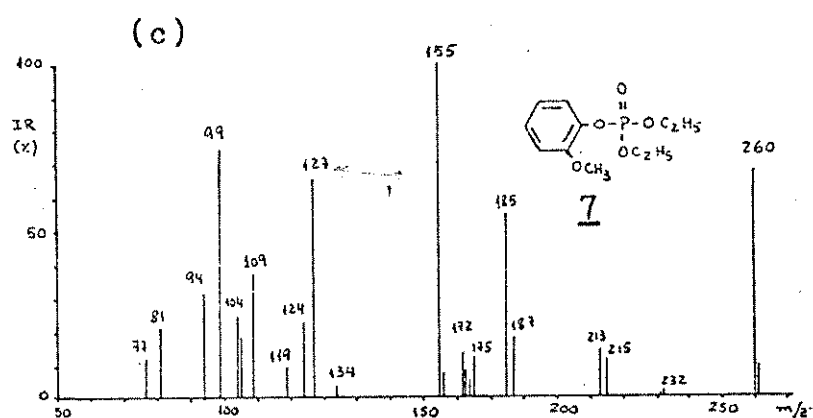
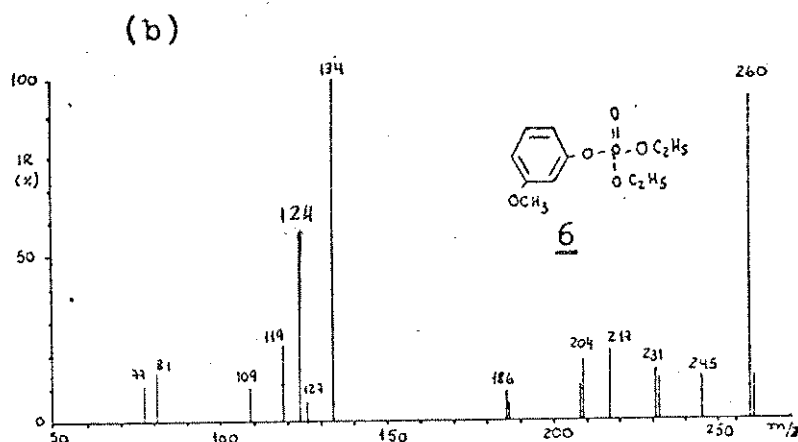
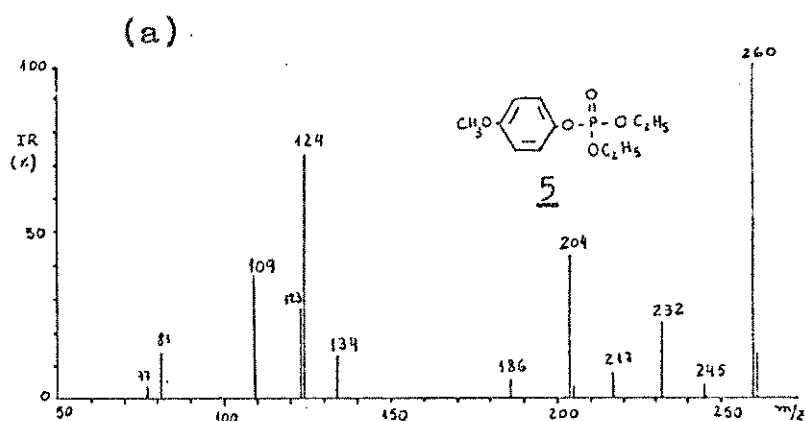


Figura 21: Espectro de massa dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) p-metoxi (5), (b) m-metoxi (6), (c) o-metoxi (7) Fenila

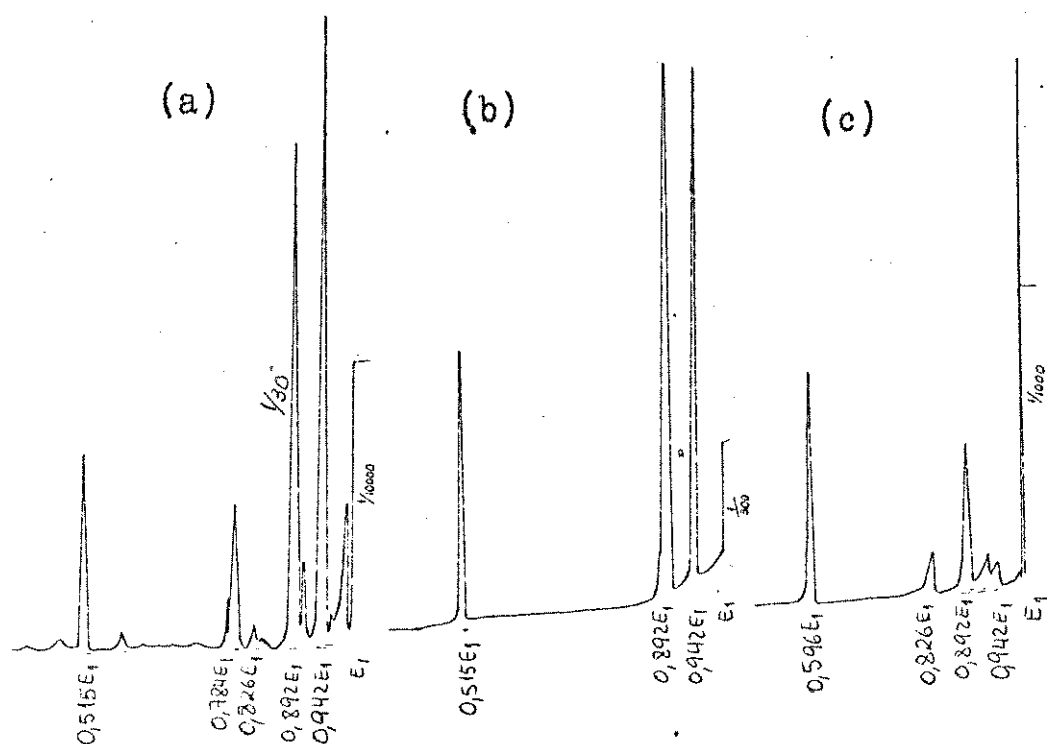
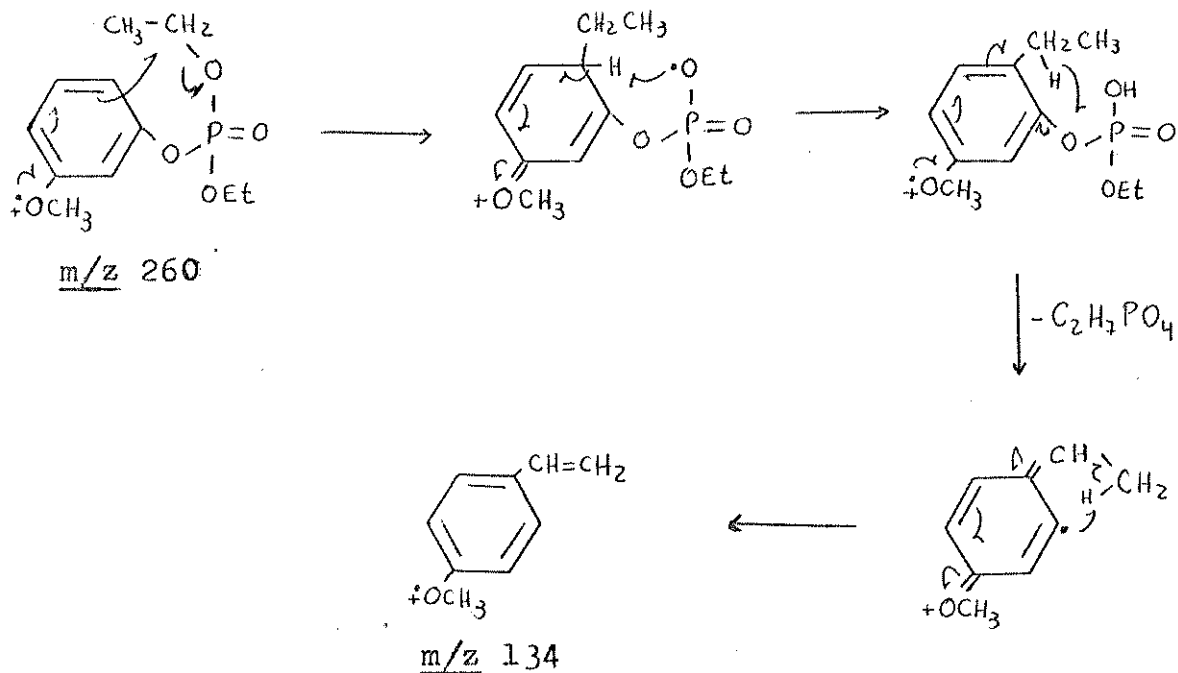


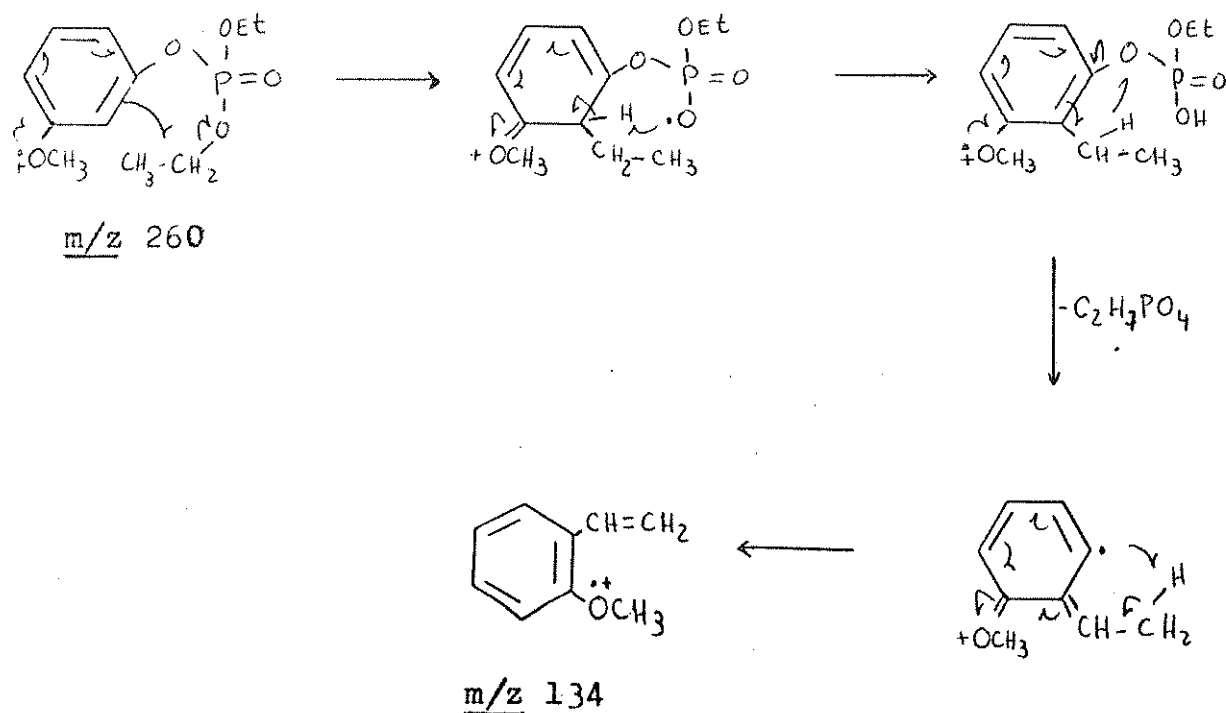
Figura 22: Espectro de MIKES do íon molecular m/z 260 dos Fosfatos 0,0 Dietil O, (a) p-metoxi (5); (b) m-metoxi (6) (c) o-metoxi (7) Fenila

(mecanismo 19a e 19b) ou através do mecanismo 5b. Se compararmos os espectros de baixa resolução dos isômeros para e meta-metoxi podemos notar este efeito refletido (13% e 100%).

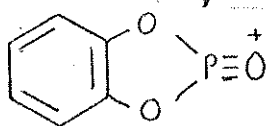
mecanismo 19a



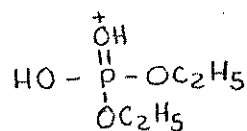
mecanismo 19b



Por outro lado o íon m/z 155 só é observado no isômero 7, resultante de um efeito orto, levando a íons com as prováveis / estruturas D e E , em $0,596E_1$



D, m/z 155



E, m/z 155

Para constataremos sua estrutura, fizemos um estudo por / MIKES (Fig.23) onde observamos picos em $0,819E_1$ e $0,632E_1$, tran- sições mais razoáveis com a estrutura E pois temos perdas de mo léculas de etileno. A formação do íon E pode ser visualizado/ através do mecanismo abaixo

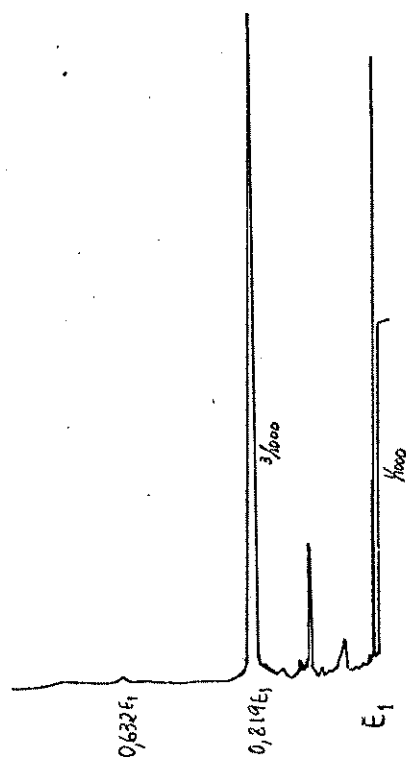
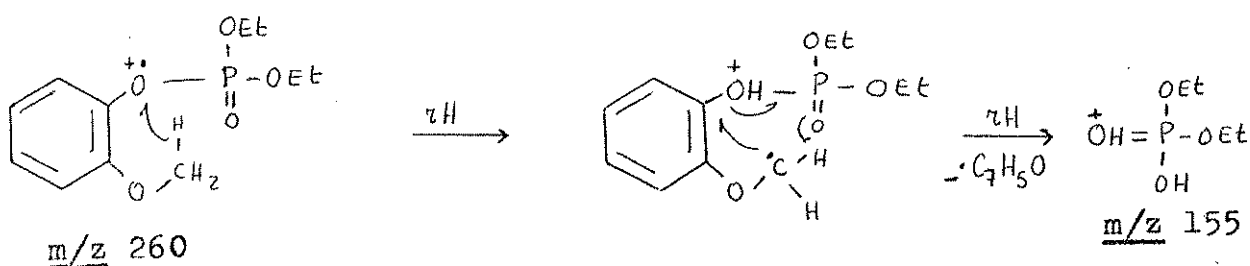
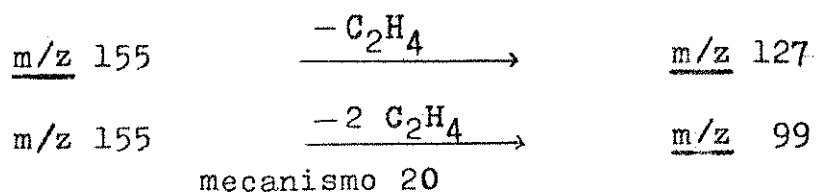
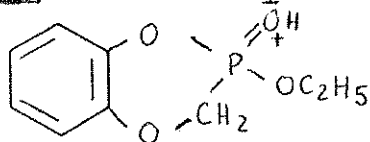


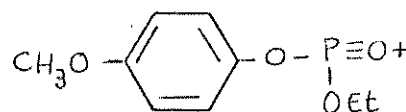
Figura 23: Espectro de MIKES do íon m/z 155 do Fosfato de O,O Die- til O, o-metoxi Fenila (7)

Outro íon resultante do efeito "orto" apresenta um pico em $0,826 E_1$, m/z 215. Na formação desse íon temos um rearranjo de hidrogênio e saída do radical $\cdot C_2H_5O$ resultando possivelmente em um íon com estrutura **F**.

O isômero para também apresenta um íon com m/z 215 mas com estrutura provavelmente diferente de **F**, estrutura **G**, onde não há participação do grupo OCH_3 no mecanismo de fragmentação, e o de m/z 204 $0,784 E_1$, $M-2C_2H_4$ †³



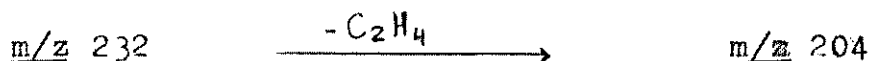
F, m/z 215



G, m/z 215

As diferenças na fragmentação por MIKES, do íon molecular entre os isômeros orto e os outros dois, fundamentalmente são / devidas à proximidade dos dois grupos no anel, isto é, um efeito estérico que induz o caminho de fragmentação principalmente para a formação dos íons m/z 155 e m/z 215, refletido também / no espectro de baixa resolução.

O espectro de MIKES do íon $M-28$ † m/z 232 (Fig.24) dos / três isômeros mostra um pico em $0,879 E_1$ para a transição.



e um pico em $0,944 E_1$ que não corresponde a nenhuma transição razoável. Provavelmente um pico artefato.

No composto 7, mais uma vez observamos um efeito "orto" / com a perda de 17 unidades de massa cuja proximidade do grupo metoxi leva à saída do radical $\cdot OH$ resultando em um íon com a provável estrutura **F**.

Outro efeito "orto" leva ao íon m/z 127, pico em $0,547 E_1$, envolvendo dois rearranjo de hidrogênio e perda do radical / C_7H_5O (mecanismo 21).

A formação do íon fenólico, m/z 124, só aparece no espectro de MIKES do isômero para ($0,535 E_1$).

Já a formação do íon "estireno", m/z 134, é observado /

mecanismo 21

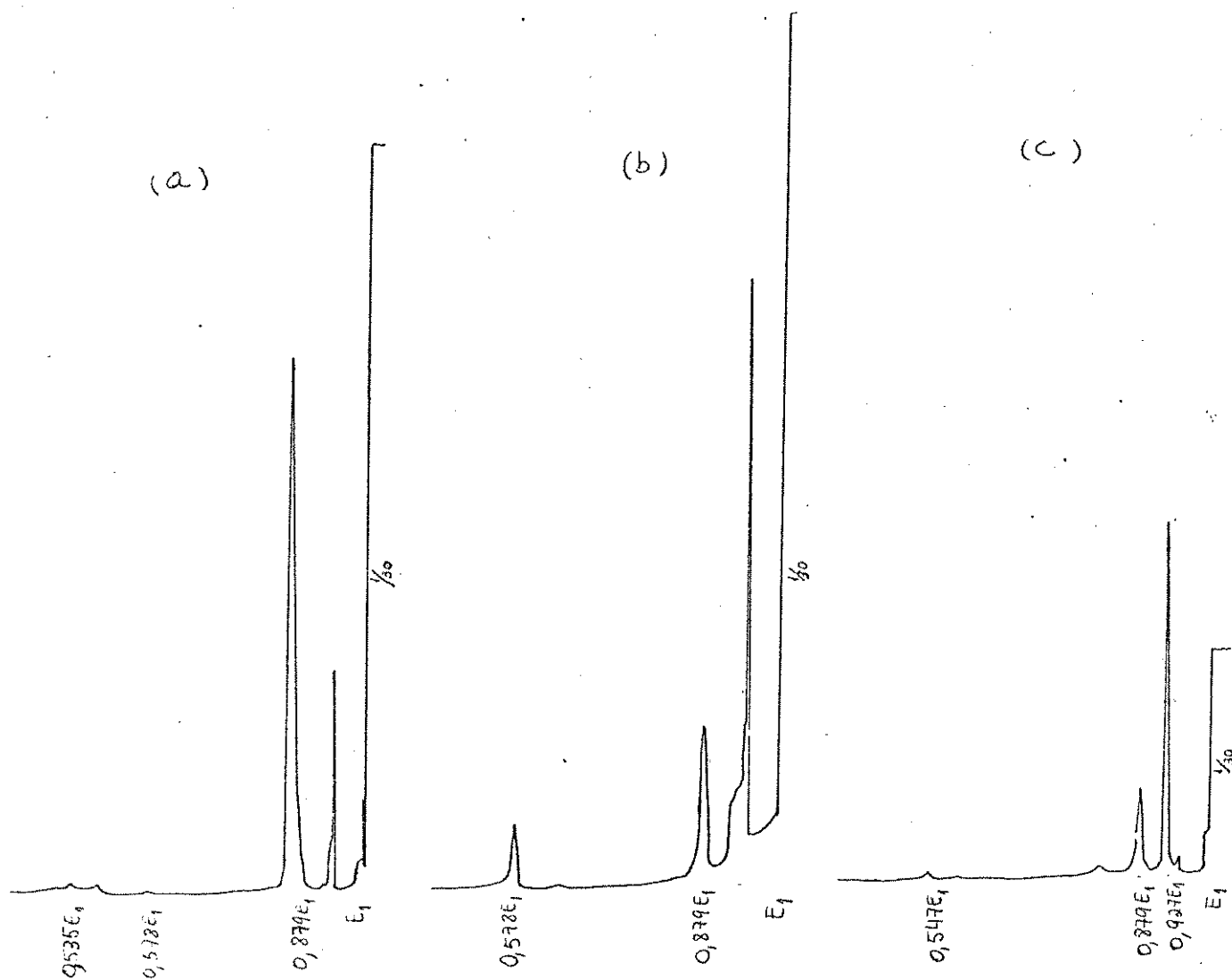
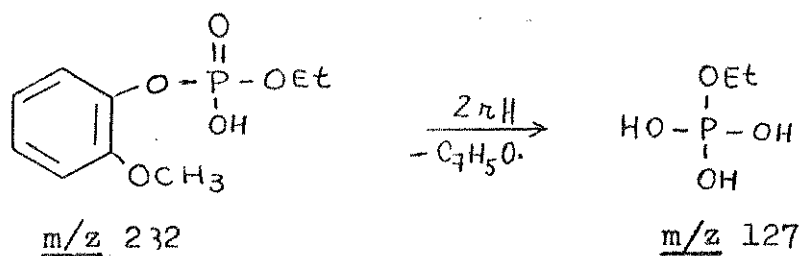
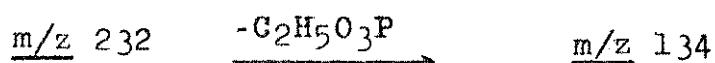


Figura 24: Espectros de MIKES do íon $[M-28]^+$, m/z 232 dos Fosfatos de O,O Dietilo, (a) p-metoxi (5); (b) m-metoxi (6); (c) o-metoxi (7) Fenila

tanto no isômero para quanto no meta-metoxi ($0,578E_1$) com diferença apenas na intensidade. No meta é mais intenso, provavelmente, pelo mesmo efeito de densidade eletrônica nas posições orto ao grupo fosfato¹², explicado anteriormente.



No espectro de baixa resolução do isômero orto observamos fragmentos de $\underline{m/z} \ 215$ e $\underline{m/z} \ 213$; $\underline{m/z} \ 185$ e $\underline{m/z} \ 187$, íons com diferença de duas unidades de massa que poderiam ser provenientes de impurezas. Ao estudá-los por MIKES (Fig.25), constatamos que os íons $\underline{m/z} \ 213$ e $\underline{m/z} \ 215$ são precursores dos íons $\underline{m/z} \ 185$ e $\underline{m/z} \ 187$ respectivamente, confirmando que são íons de fragmentação do isômero orto.

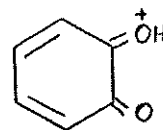
Na figura 26 estão os espectros de MIKES dos íons de $\underline{m/z} \ 124$ dos três isômeros. O para-metoxi (5) (Fig.26a) mostra um pico em $0,879E_1$ para a perda de $\cdot CH_3$, uma transição razoável formando o íon $\underline{m/z} \ 109$, com a estrutura estabilizada H

O isômero meta (Fig.26b) não apresenta nenhuma transição razoável. Os picos em $0,919E_1$, $0,895E_1$, e $0,798E_1$, provavelmente são picos artefatos.

No isômero orto (Fig.26c) também observamos picos artefatos, mas apresenta um pico em $0,879E_1$, pela perda de $\cdot CH_3$ formando um íon com a estrutura I.



H, $\underline{m/z} \ 109$



I, $\underline{m/z} \ 109$

Com o estudo de MIKES, obtivemos dados que foram utilizados para elaborarmos caminhos de fragmentação para os compostos: 5 (Esquema 5), 6 (Esquema 6) e 7 (Esquema 7).

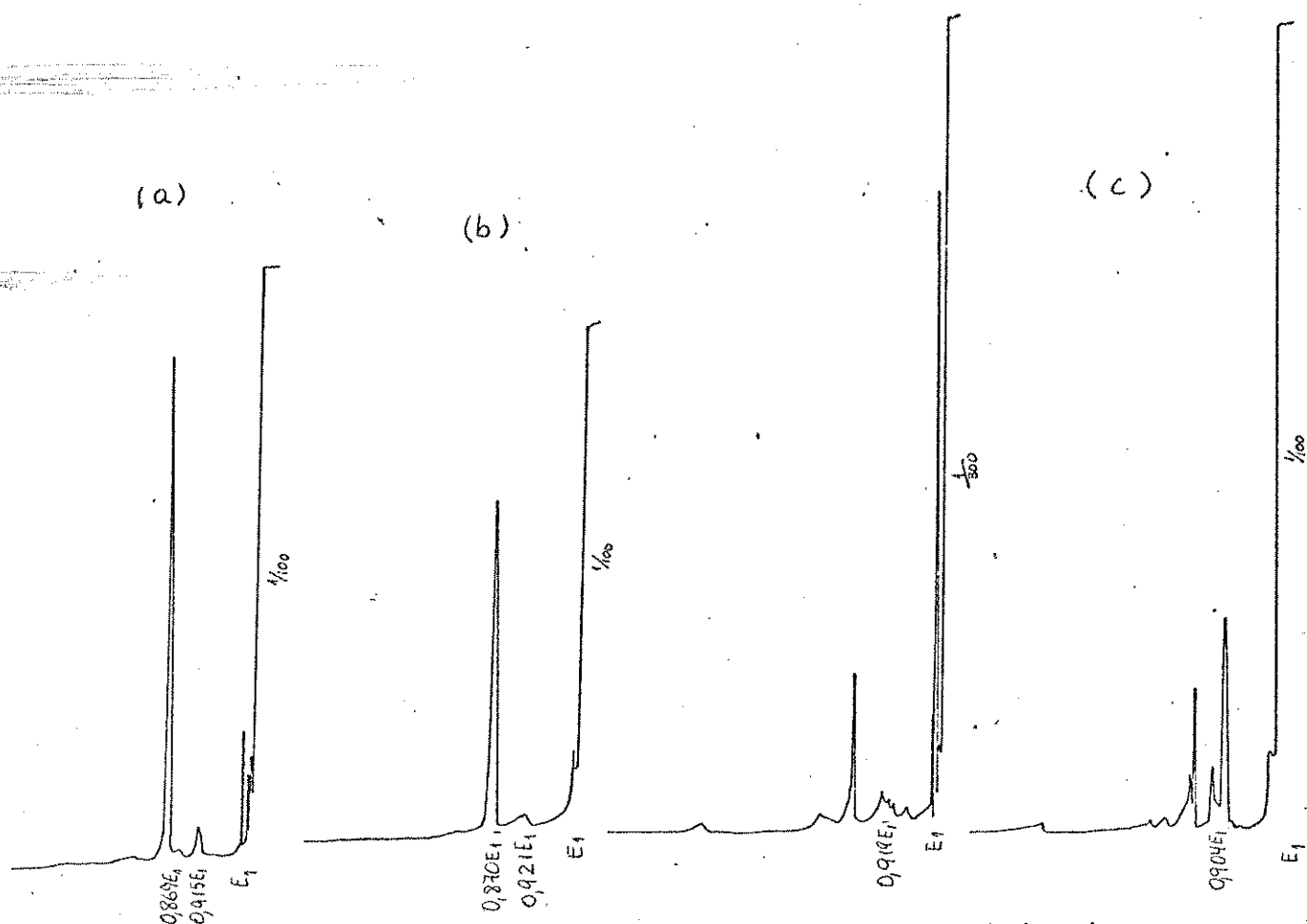


Figura 25: Espectro de MIKES dos íons (a) m/z 215; (b) m/z 213; (c) m/z 187 e (d) m/z 185 do isômero orto-metoxi.

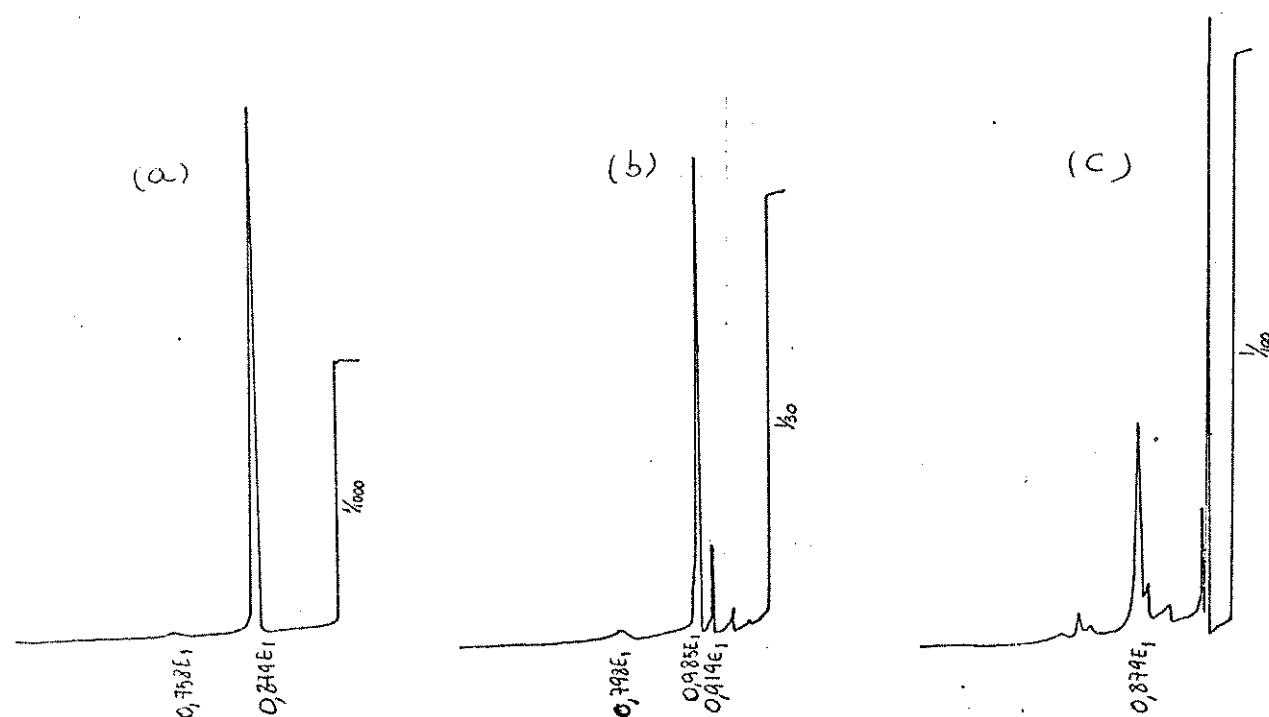
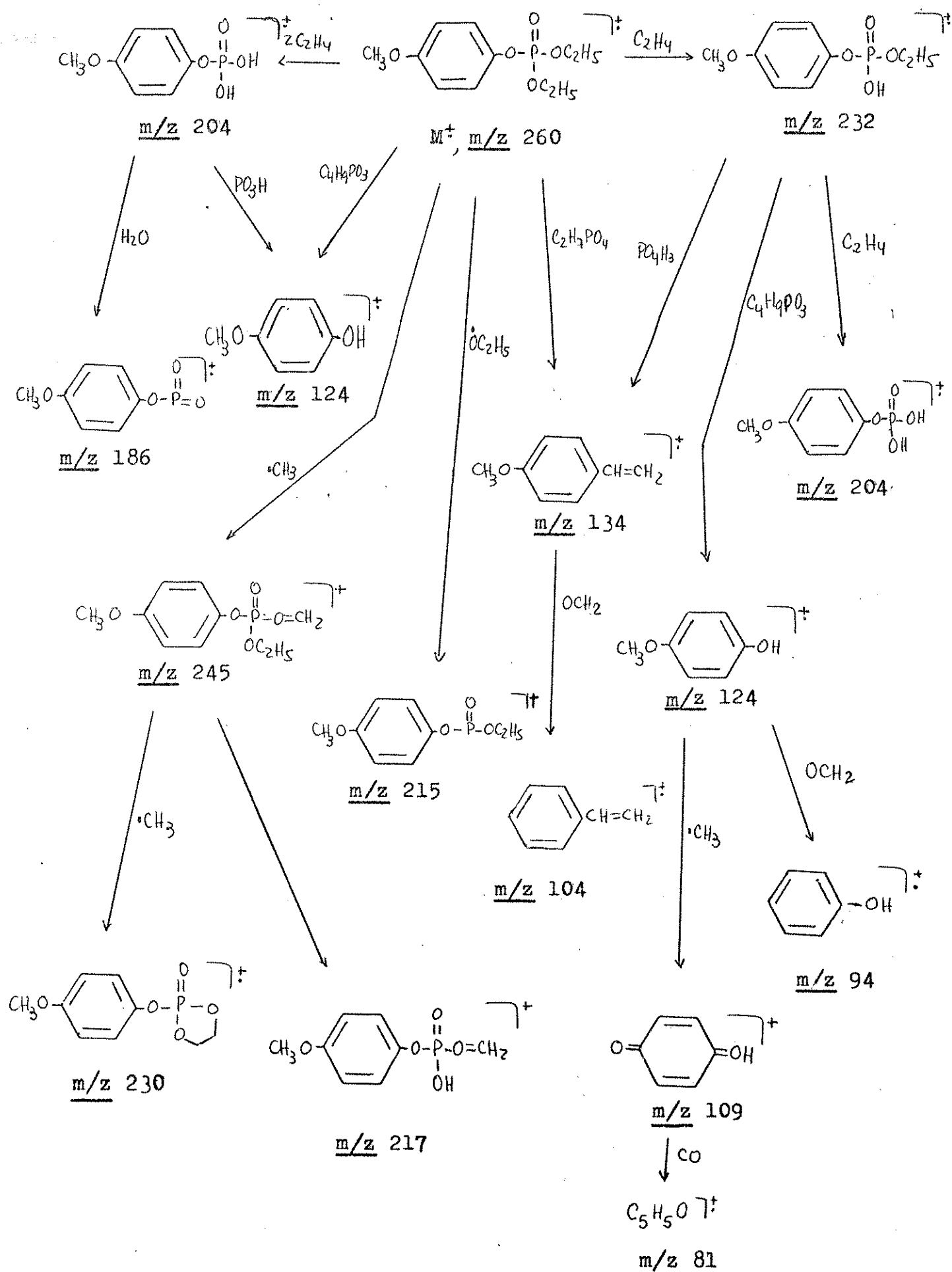
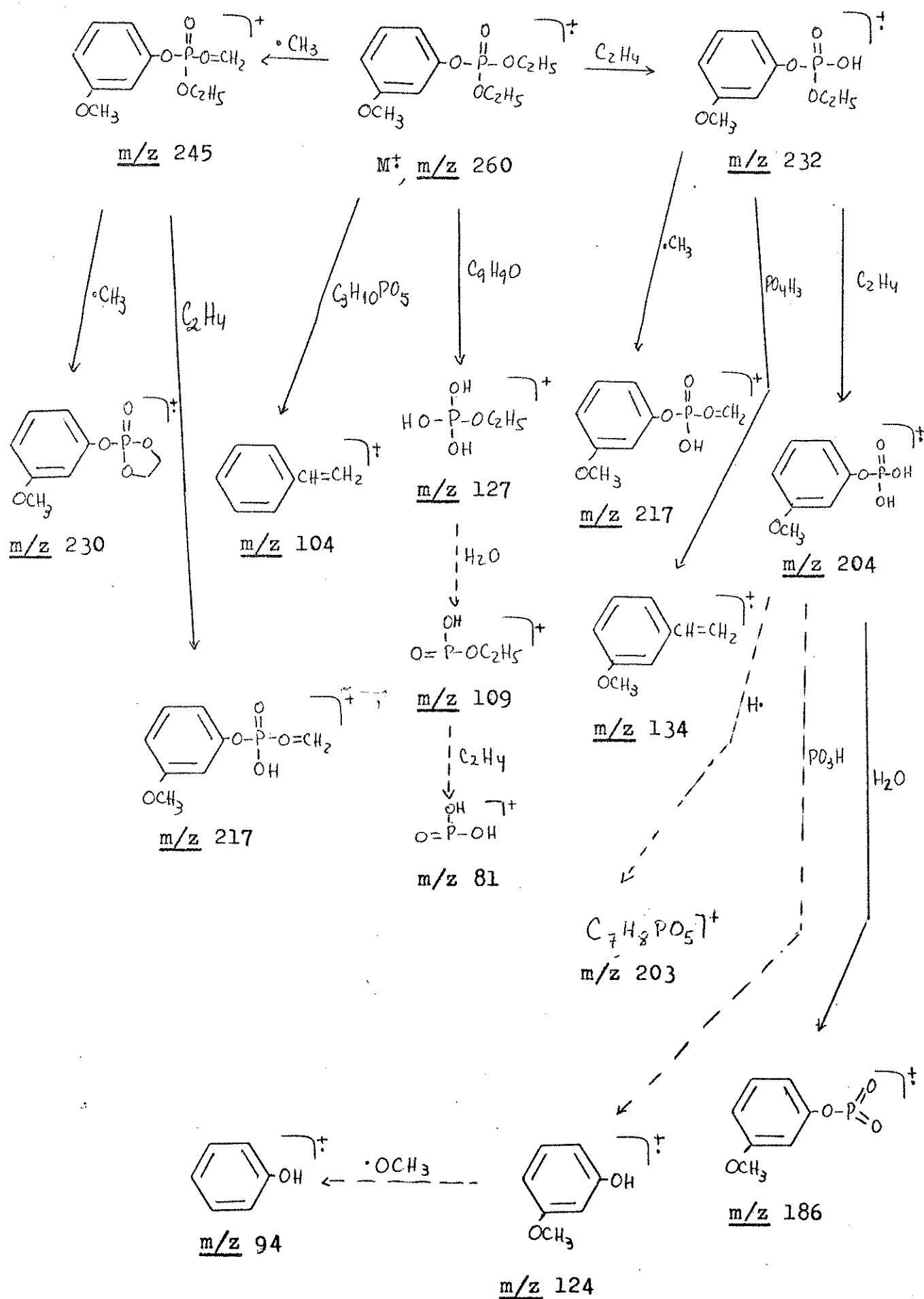


Figura 26: Espectro de MIKES do íon de m/z 124 dos Fosfatos de O,O DietilO, (a) p-metoxi (5); (b) m-metoxi (6); (c) o-metoxi (7) Fenila

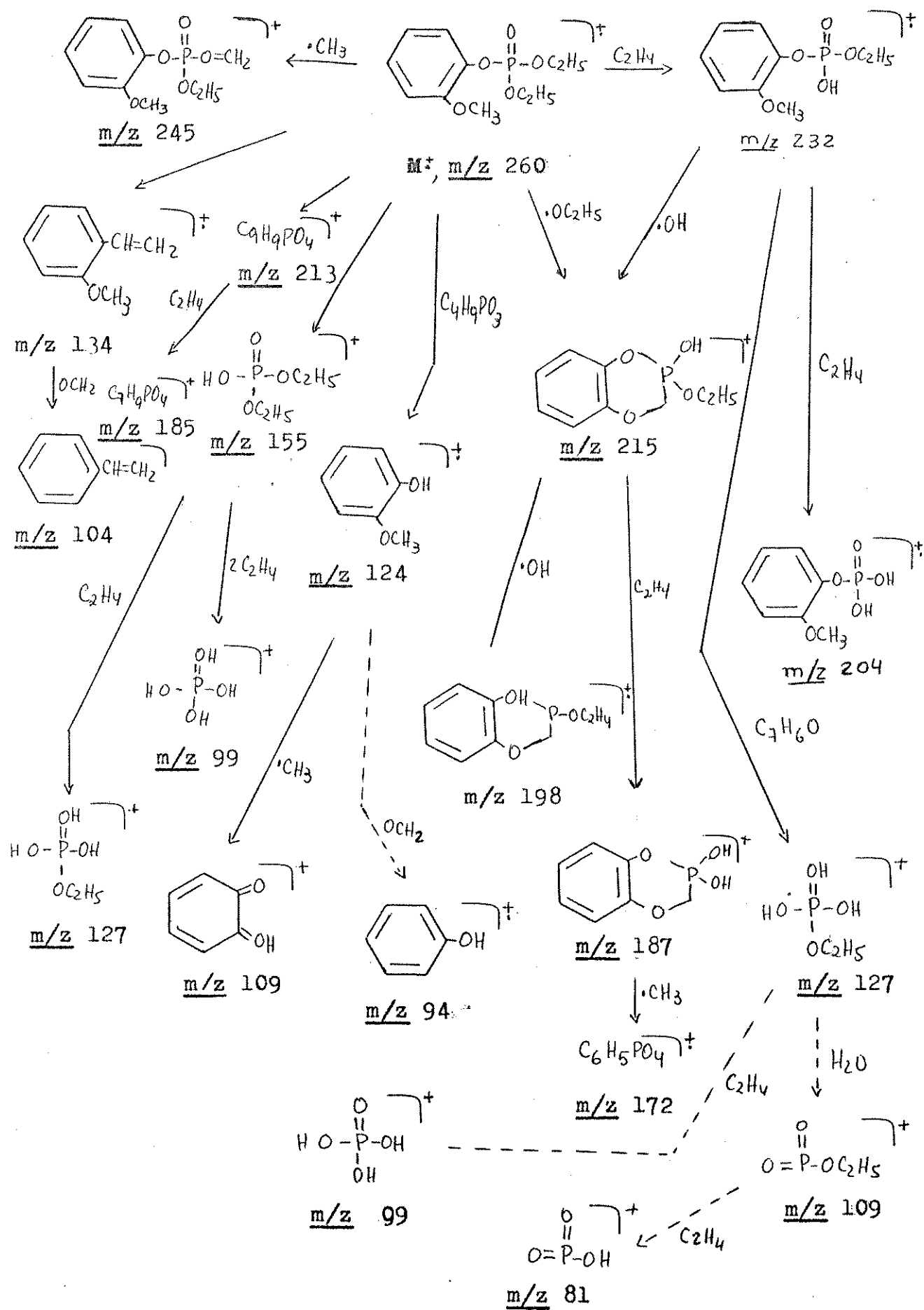
Esquema 5



Esquema 6



Esquema 7

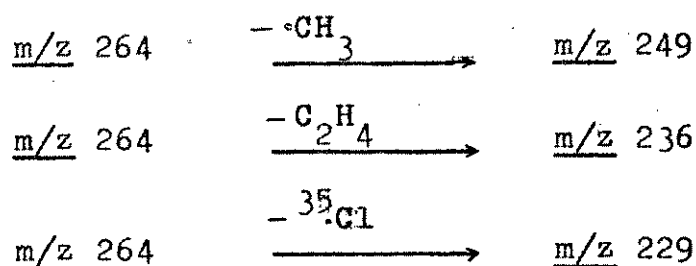


3.4 - Espectros de massa dos Fosfatos de O,O Dietil O, para (8), meta(9) e orto-cloro (10) Fenila

Os espectros de massa dos compostos 8 (Fig.27a), 9 (Fig. 27b) e 10 (Fig.27c) apresentam 2 íons moleculares e m/z 266 (16%, 21%, 3%) e m/z 264 (47%, 64%, 9%) na relação aproximada de 3:1, abundâncias naturais de ^{35}Cl e ^{37}Cl . Os principais picos nos espectros são: $|M-35|^+ m/z$ 229 (3%, 2%, 50%); $|M-43|^+ m/z$ 221 (9%, 13%, 3%); $|M-63|^+ m/z$ 201 (6%, 12%, 32%); $|M-73|^+ m/z$ 191 (4%, 6%, 6%); $|M-74|^+ m/z$ 190 (5%, 4%, 4%); $|M-109|^+ m/z$ 155 (3%, 5%, 30%); m/z 138 (40%, 100%, 6%); m/z 130 (30%, 28%, 29%); m/z 128 (100%, 86%, 53%); m/z 109 (16%, 27%, 34%); m/z 99 (32%, 4%, 50%); m/z 91 (6%, 7%, 12%); m/z 81 (32%, 31%, 71%). Os espectros dos compostos para (8) e meta (9) também mostram picos em $|M-15|^+ m/z$ 249 (3%, 6%); $|M-28|^+ m/z$ 236 (18%, 22%); $|M-56|^+ m/z$ 208 (13%, 13%) e o composto orto (10) apresenta o pico base em m/z 173 (100%).

As principais diferenças entre os espectros dos isômeros ocorrem com os íons: m/z 229, íon importante no isômero orto (50%) enquanto nos outros dois a intensidade relativa é insignificante; o íon m/z 173 íon base no espectro do composto orto (100%) não aparece no isômero para e no meta tem apenas 3% de abundância relativa e o íon "estireno" m/z 138, intenso nos isômeros para e meta (40% e 100%) tem apenas 4% de abundância relativa no isômero orto.

Ao estudarmos a fragmentação do íon molecular m/z 264 (Fig. 28) dos três isômeros observamos picos em $0,943E_1$, $0,894E_1$ e $0,867E_1$, mostrando as transições comuns:



E os isômeros para e meta mostram picos em $0,528E_1$ e $0,481E_1$ devido as transições:

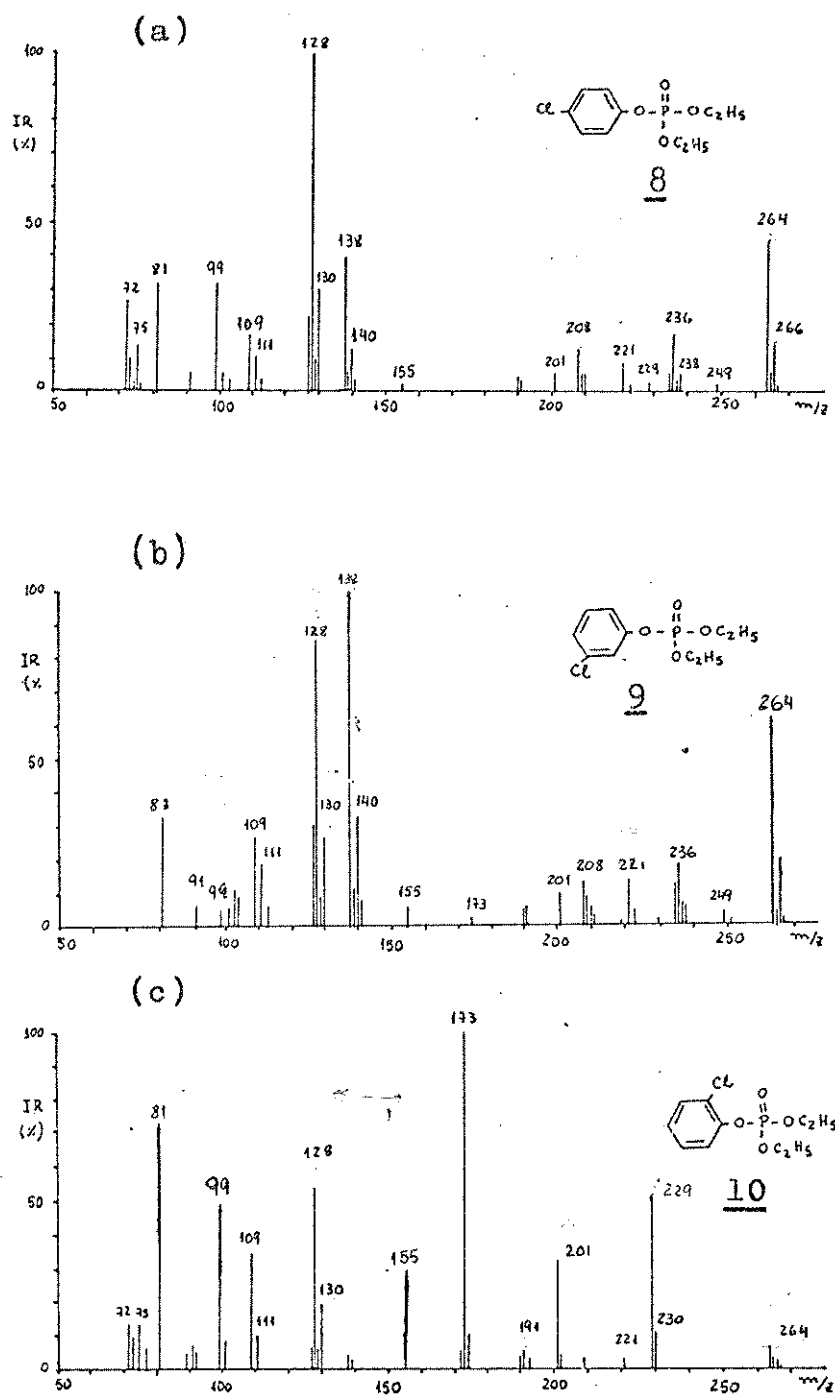


Figura 27: Espectro de massa dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) p-cloro (8); (b) m-cloro (9); (c) o-cloro (10) Fenila

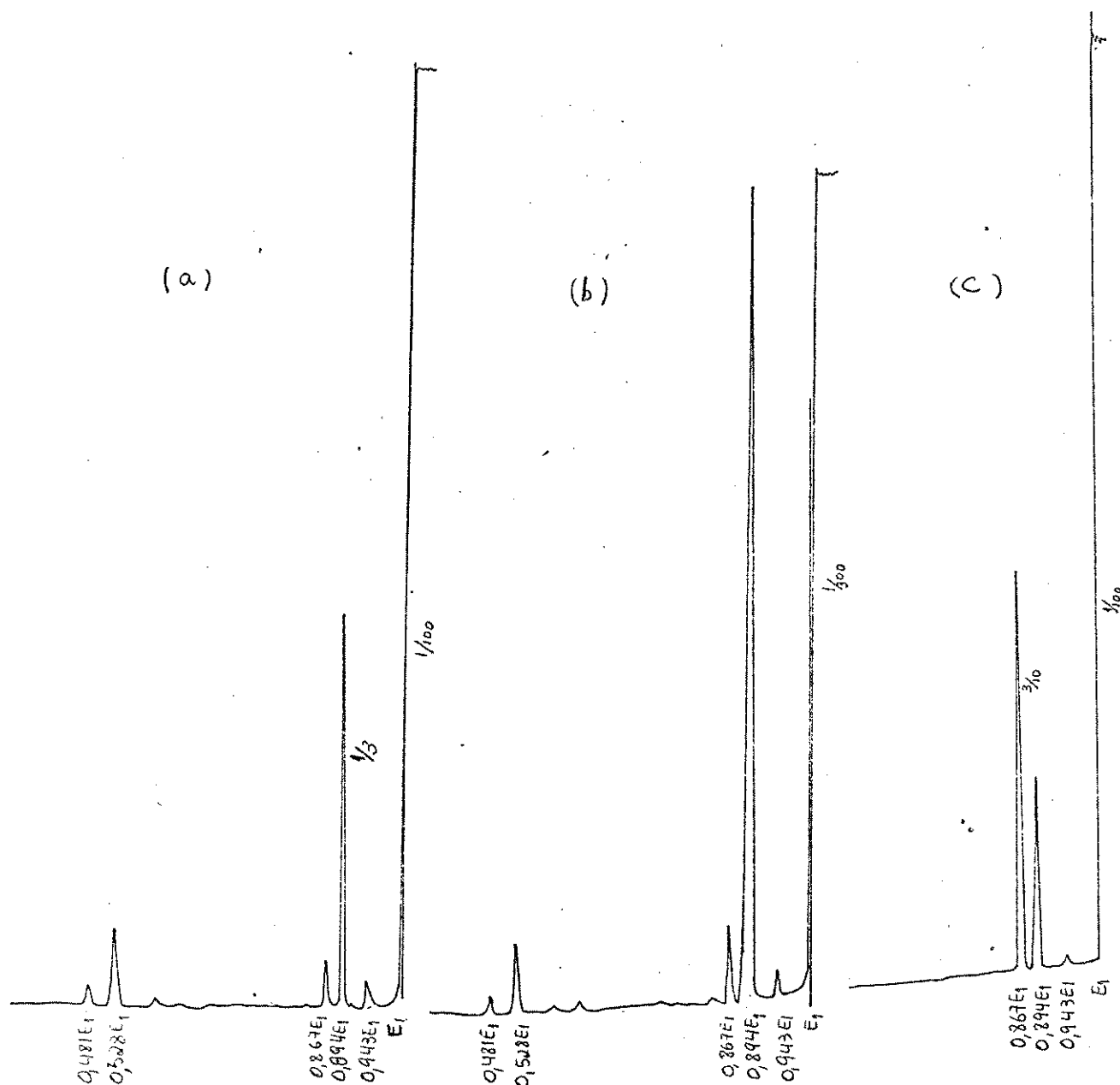
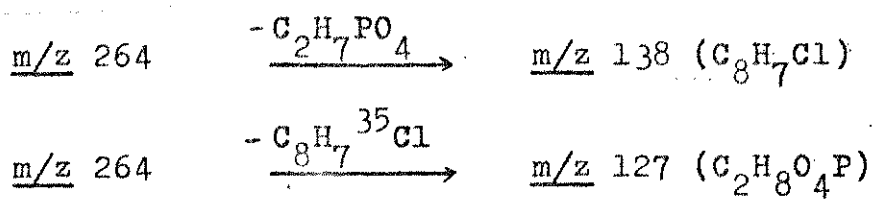
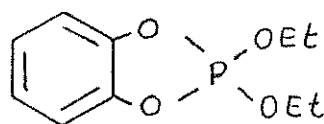


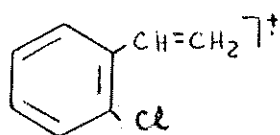
Figura 28: Espectro de MIKES do íon $M_{3Z} 264$ dos Fosfatos de 0,0 Dietil O, (a) p-cloro(8); (b) m-cloro(9); (c) o-cloro (10) Fenila

Observamos que enquanto no isômero para e meta o caminho principal de fragmentação envolve a perda de etileno, no orto a perda de cloro é favorecida, fato observado também no espectro de baixa resolução mostrando outro exemplo de um efeito "orto", favorecendo a formação de um íon, com a possível estrutura J, também formado no composto o-nitro, o-NO₂PhOP(O)(OEt)₂ (4).

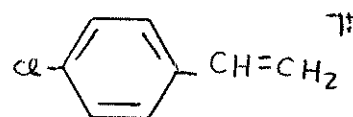


J, m/z 229

Devido a baixa intensidade dos íons |M-28|[†] m/z 236 e |M-56|[†] m/z 208 do isômero orto (10) no espectro de baixa resolução não foi possível estudá-los por MIKES. Fizemos um estudo desses íons apenas para os isômeros para e meta-cloro (Fig.29).O comportamento do íon m/z 236, em MIKES, é semelhante ao dos compostos estudados anteriormente. Analogamente ao para e meta-metoxi, observamos maior intensidade na formação do íon "estireno" (m/z 138, 0,585E₁) no isômero meta do que no para. Considerando que o substituinte cloro também induz uma maior densidade eletrônica por efeito de ressonância nas posições orto e para, podemos supor que aqui também temos o mesmo efeito explicado para o composto meta-metoxi (6) (mecanismo 19), levando a íons com as possíveis estruturas L e M

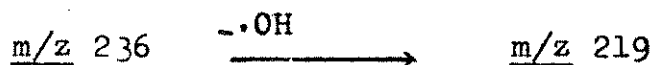


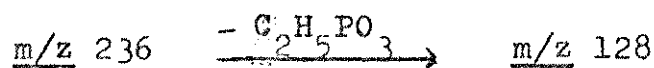
L, m/z 138



M, m/z 138

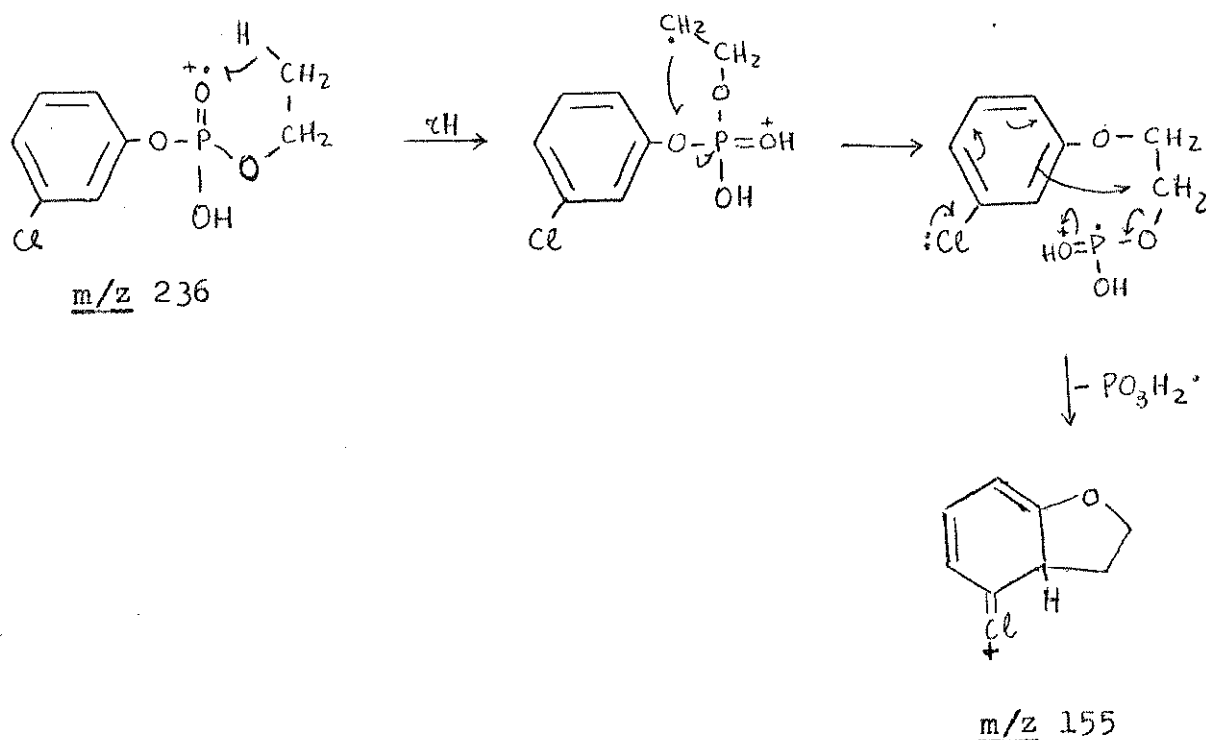
Observamos também outros picos em 0,928E₁, 0,881E₁, 0,852E₁ e 0,542E₁ devido as transições:





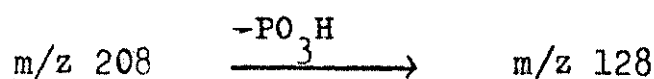
Além dessas transições o isômero meta mostra um pico em $0,657E_1$ devido a perda de 81 unidades em massa resultando no íon m/z 155, cuja formação podemos explicar através do mecanismo 22

mecanismo 22



A presença no espectro de baixa resolução do íon m/z 157 (4%) na proporção aproximada 4:1 em relação ao m/z 155 confirma que a maior parte do íon m/z 155 contém cloro.

Para o íon $|M-56|^+$ m/z 208 dos compostos para (8) e meta-cloro (9) (Fig.30) observamos picos no espectro de MIKES em $0,909E_1$ e $0,615E_1$ para as transições:



O estudo de MIKES do íon estireno $|M-126|^+$ m/z 138 foi feito

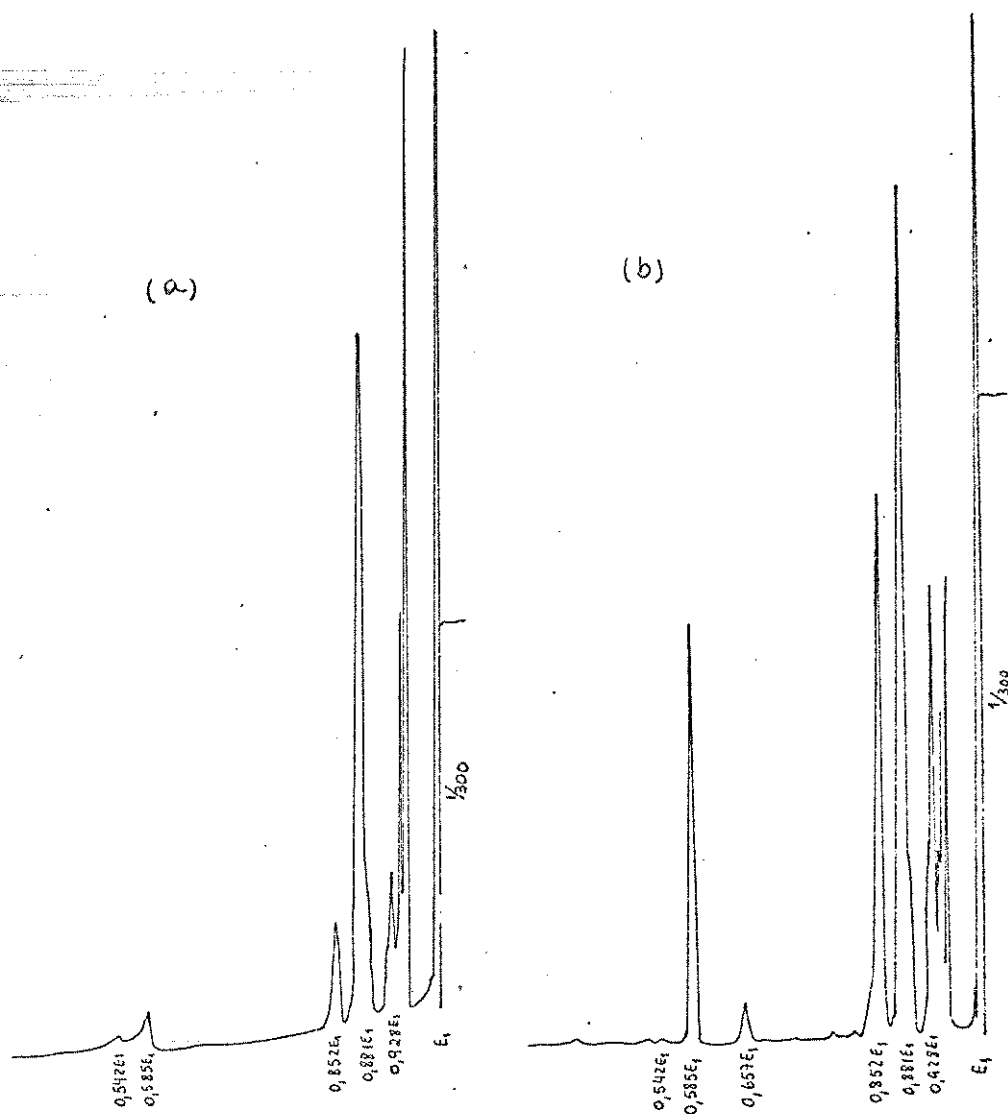


Figura 29: Espectro de MIKES do íon m/z 236 dos Fosfatos de 0,0 Dietil 0, (a) p-cloro (8); (b) m-cloro (9) Fênica

apenas para os isômeros para (8) e meta (9) (Figura 31). As únicas transições observadas são a perda de 26 e 35 unidades de massa relativas as transições:



O próximo íon estudado por MIKES foi o íon fenólico m/z 128 (Fig. 32) onde observamos a perda de 28 unidades de massa, transição característica desse tipo de íon, em $0,781E_1$.

m/z 128 $-CO$ m/z 100 (C_5H_5Cl)

Nos isômeros meta e orto observamos ainda um pico em /
 $0,719E_1$ resultante da saída de uma molécula de $H^{35}Cl$

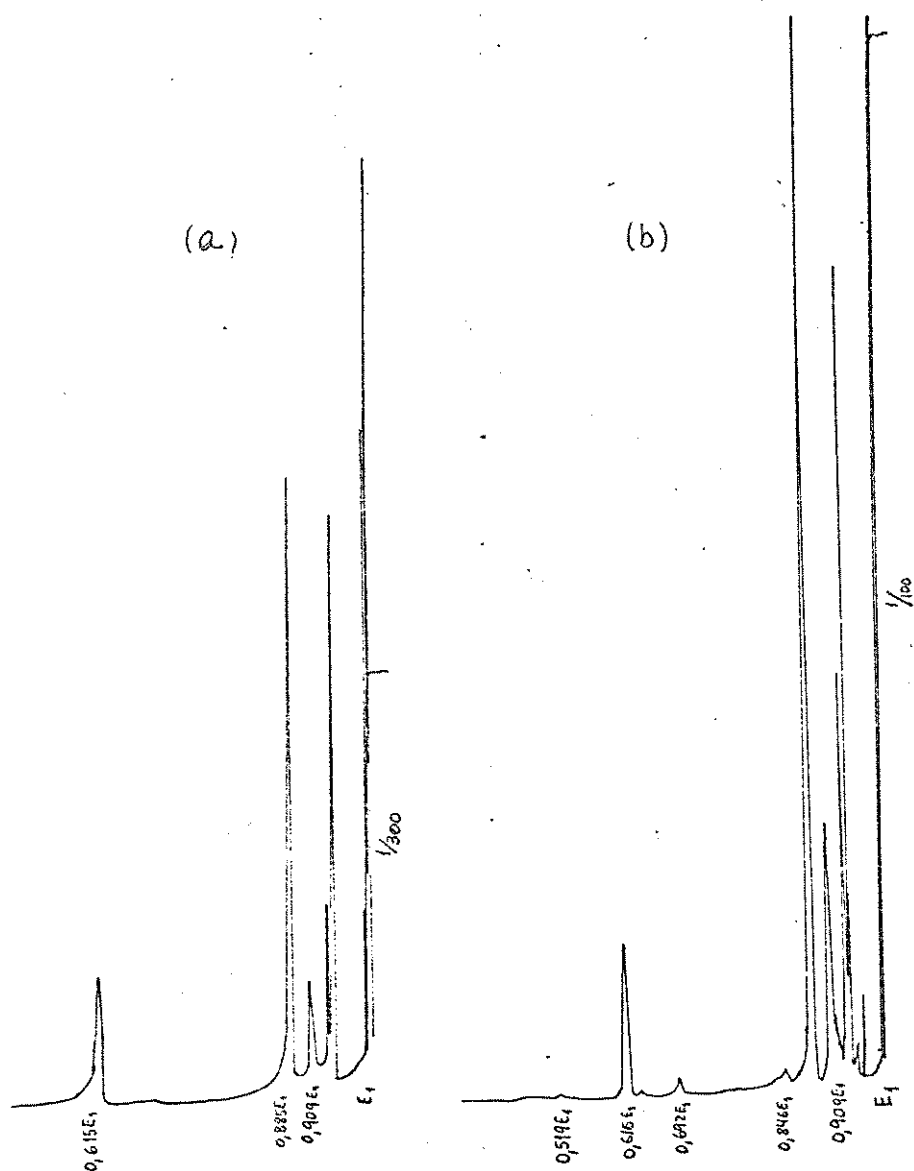
 m/z 128 $-H^{35}Cl$ m/z 92 (C_5H_4O)

Figura 30: Espectro de MIKES do íon $M-56$ m/z 208
 dos Fosfatos O,O Dietil O, (a) p-cloro (8); (b)
m-cloro (9) Fenila

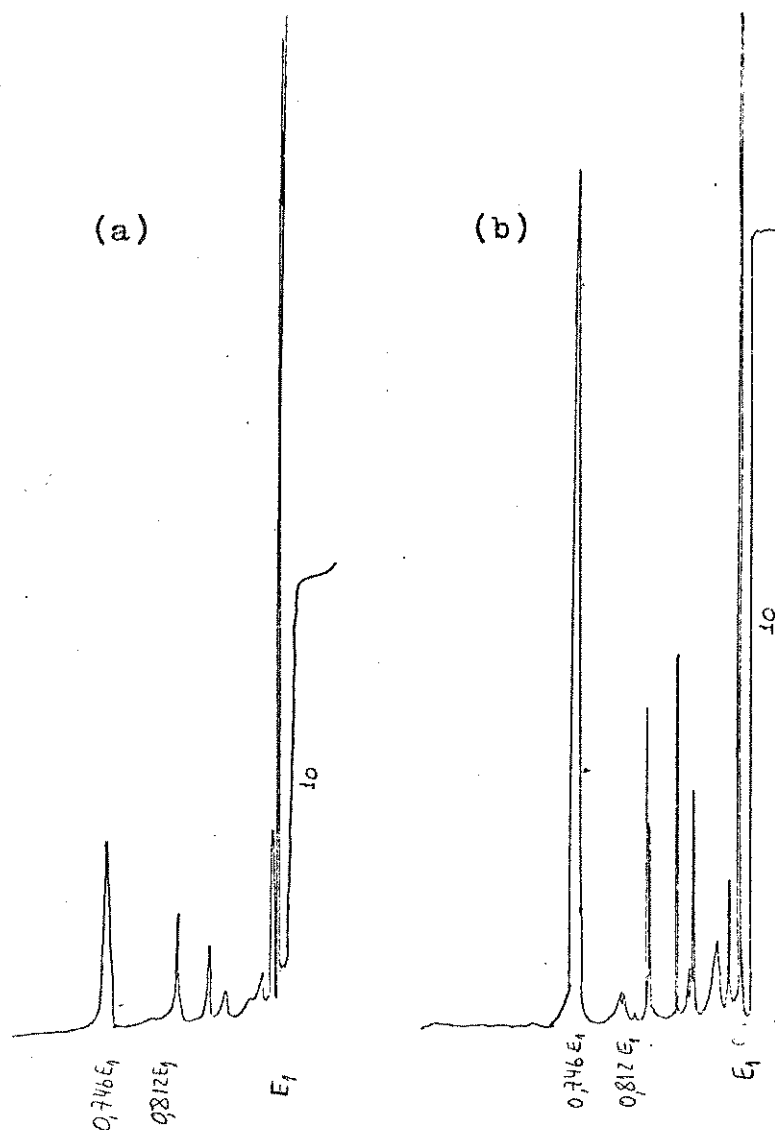
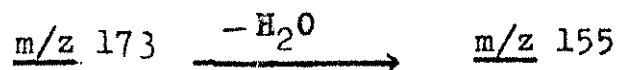
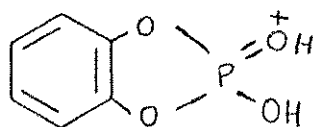


Figura 31: Espectro de MIKES do íon M-126 m/z 138 dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) para (8); (b) meta - cloro (9) Fenila

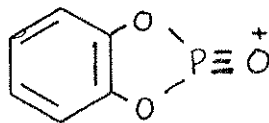
Para o isômero orto (10) fizemos o estudo de MIKES do íon em m/z 173 (fig.33), pico base no espectro de baixa resolução, para o qual propomos N como estrutura provável. Os picos em $0,896E_1$ e $0,630E_1$ são referentes as transições:



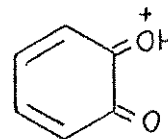
onde as estruturas para os produtos de fragmentação podem ser O e P.



N , m/z 173



O , m/z 155



P , m/z 109

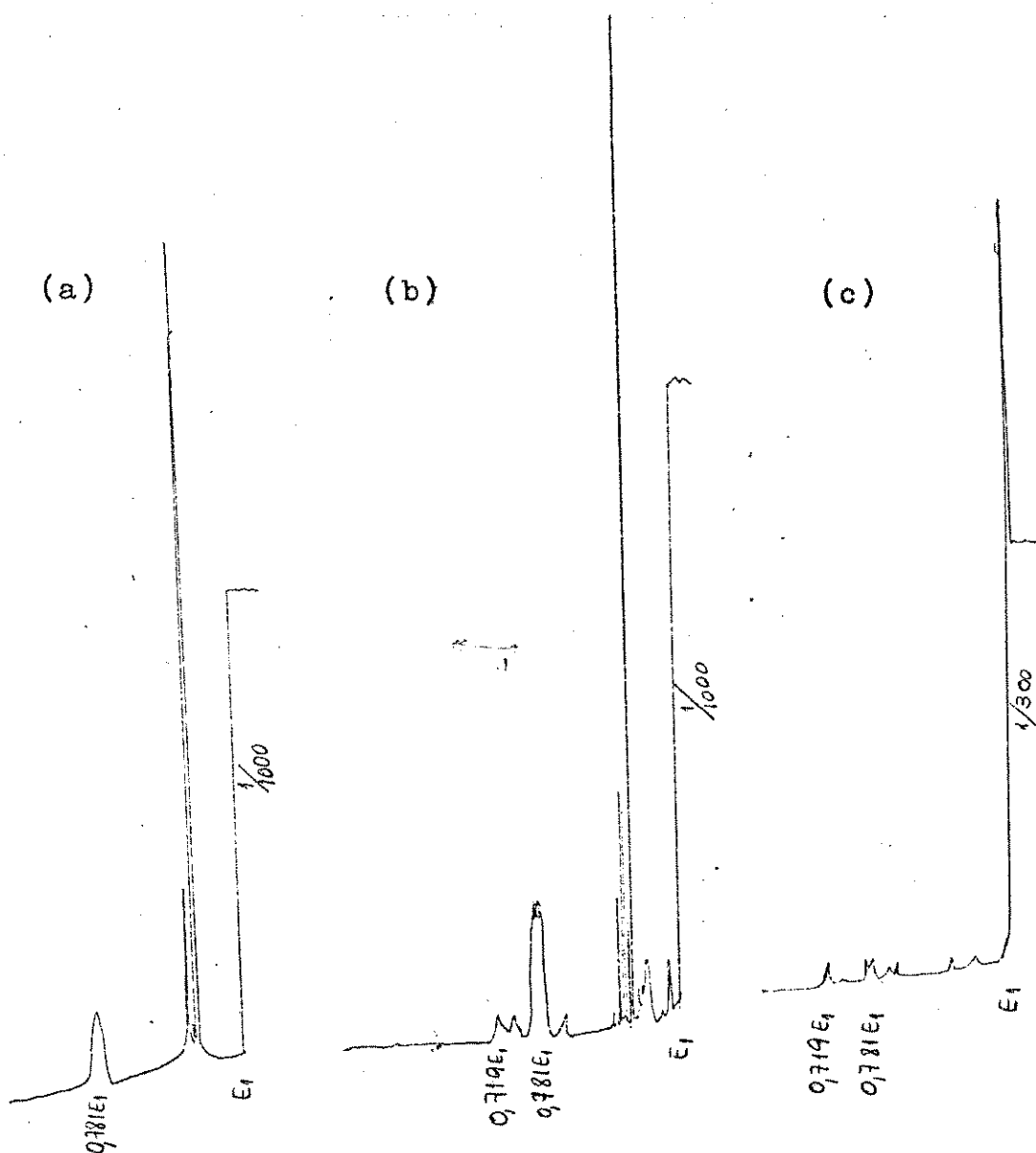


Figura 32 Espectro de MIKES do íon m/z 128 dos Fosfatos de O,O Dietil O,(a) para(8); (b) meta (9); (c) orto-cloro (10) Fenila

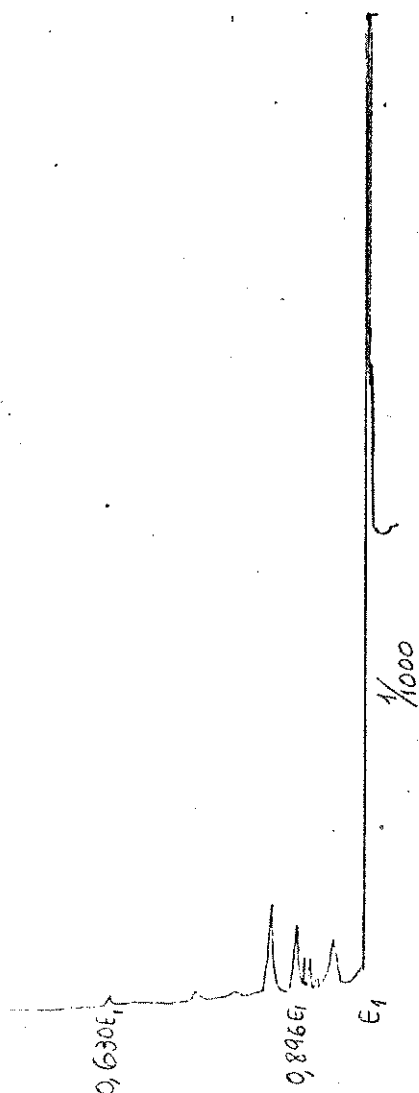
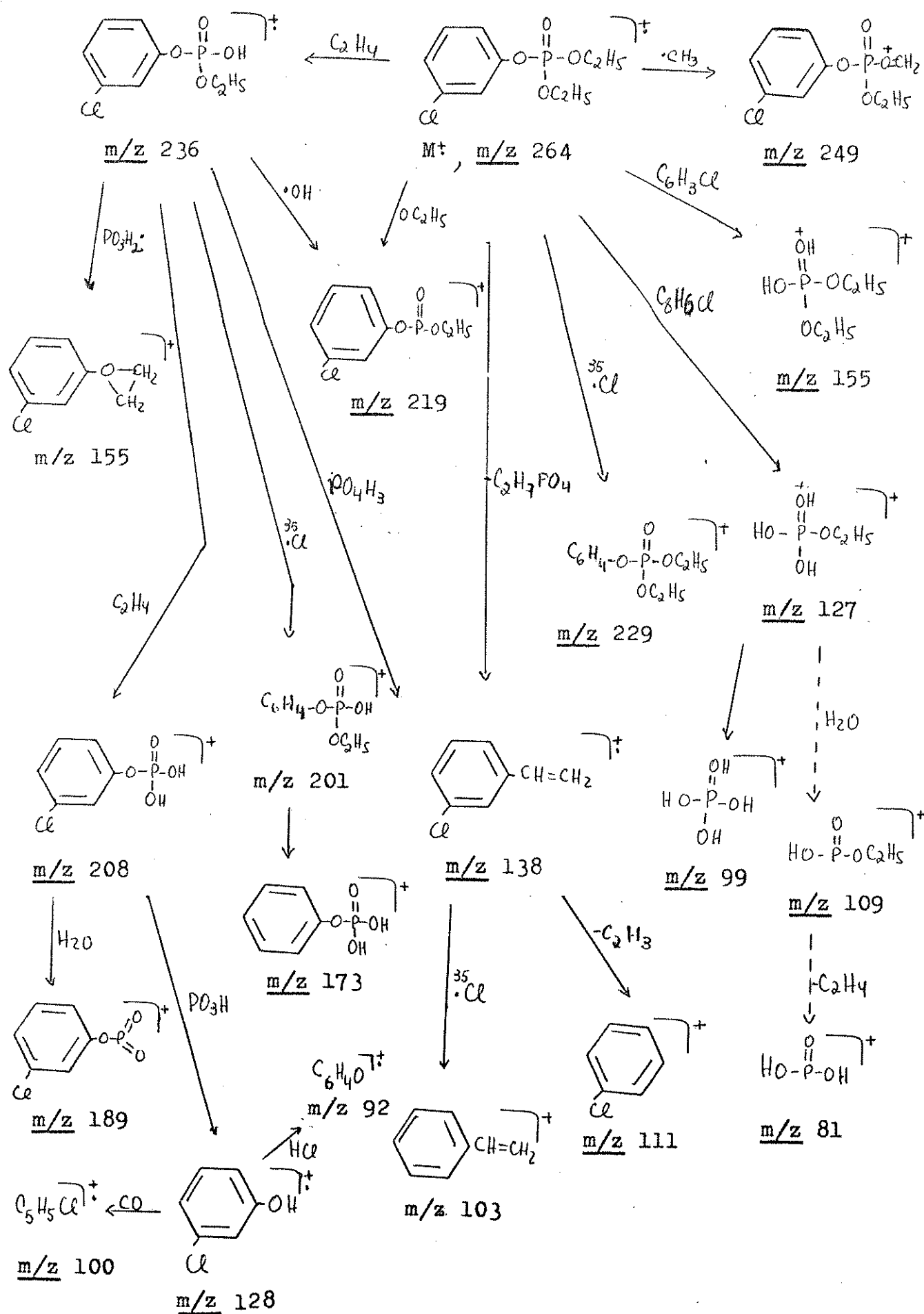


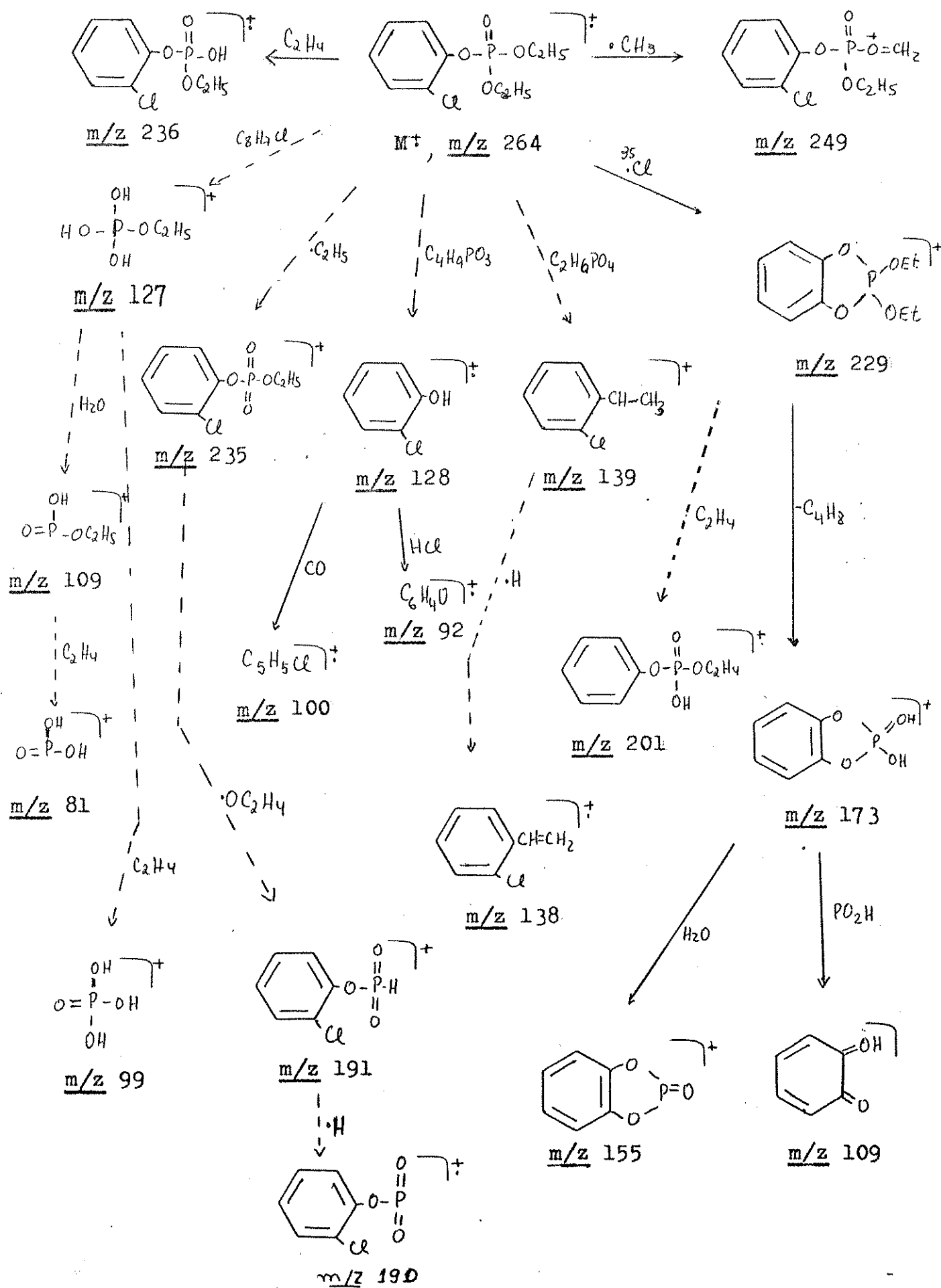
Figura 33: Espectro de MIKES
do íon m/z 173 do Fosfato de
0,0 Dietil 0, o-cloro Fenila
(10)

Com os dados obtidos por MIKES, sugerimos os esquemas de fragmentação (8,9,10) para os isômeros para,meta e orto-cloro, respectivamente

Esquema 9



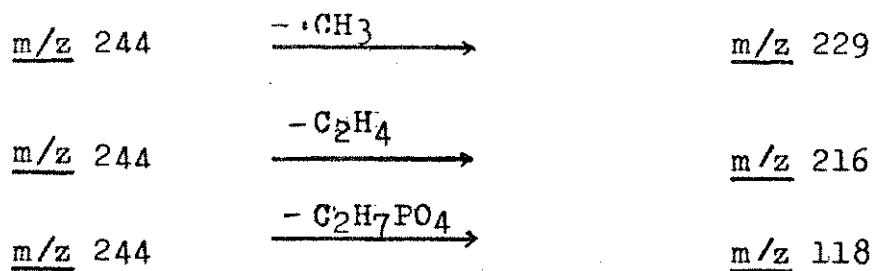
Esquema 10



3.5 - Espectro de massa dos Fosfatos de O,O Dietil O, para (11), meta (12) e orto-metil (13) Fenila

Os espectros de massa dos compostos para (11, Fig. 34a), meta (12, Fig. 34b) e orto-metil (13, Fig. 34c) apresentam íons moleculares em m/z 244 com abundância relativa de (62%, 59%, 70%), respectivamente. Os principais íons dos espectros são: $|M-15|^+$ m/z 229 (5%, 8%, 4%) ; $|M-28|^+$ m/z 216 (21%, 19%, 17%) ; $|M-29|^+$ m/z 215 (8%, 16%, 14%) ; $|M-43|^+$ m/z 201 (11%, 19%, 13%) ; $|M-55|^+$ m/z 189 (5%, 7%, 7%) ; $|M-56|^+$ m/z 188 (21%, 18%, 59%) ; m/z 127 (12%, 17%, 5%) ; m/z 119 (10%, 17%, 11%) ; m/z 118 (69%, 100%, 98%) ; m/z 117 (17%, 35%, 16%) ; m/z 109 (16%, 13%, 7%) ; m/z 108 (100%, 97%, 37%) ; m/z 107 (43%, 26%, 100%) ; m/z 99 (19%, 23%, 7%) ; m/z 91 (28%, 38%, 43%) ; m/z 81 (22%, 24%, 24%) e m/z 77 (24%, 23%, 39%). Observamos ainda, nos isômeros para (11) e meta (12) um íon em m/z 155 (11%, 6%), no isômero meta (12) um íon em m/z 135 (6%) e m/z 131 (21%) e no orto (13) em m/z 187 (68%) e m/z 171 (7%). A principal diferença entre eles é o íon m/z 187 que só é observado no isômero orto com uma intensidade relativa elevada (68%).

O espectro de MIKES do íon molecular, m/z 244 (Fig. 35) dos compostos apresentam as mesmas transições, com picos em $0,937E_1$, $0,885E_1$ e $0,484E_1$ relativos a



Na fragmentação por MIKES do íon $|M-15|^+$ m/z 229 (Fig. 36), para o qual propomos a estrutura Q, basicamente só observamos a perda de etileno, após um rearranjo de hidrogênio, resultando em um íon com estrutura provável R.

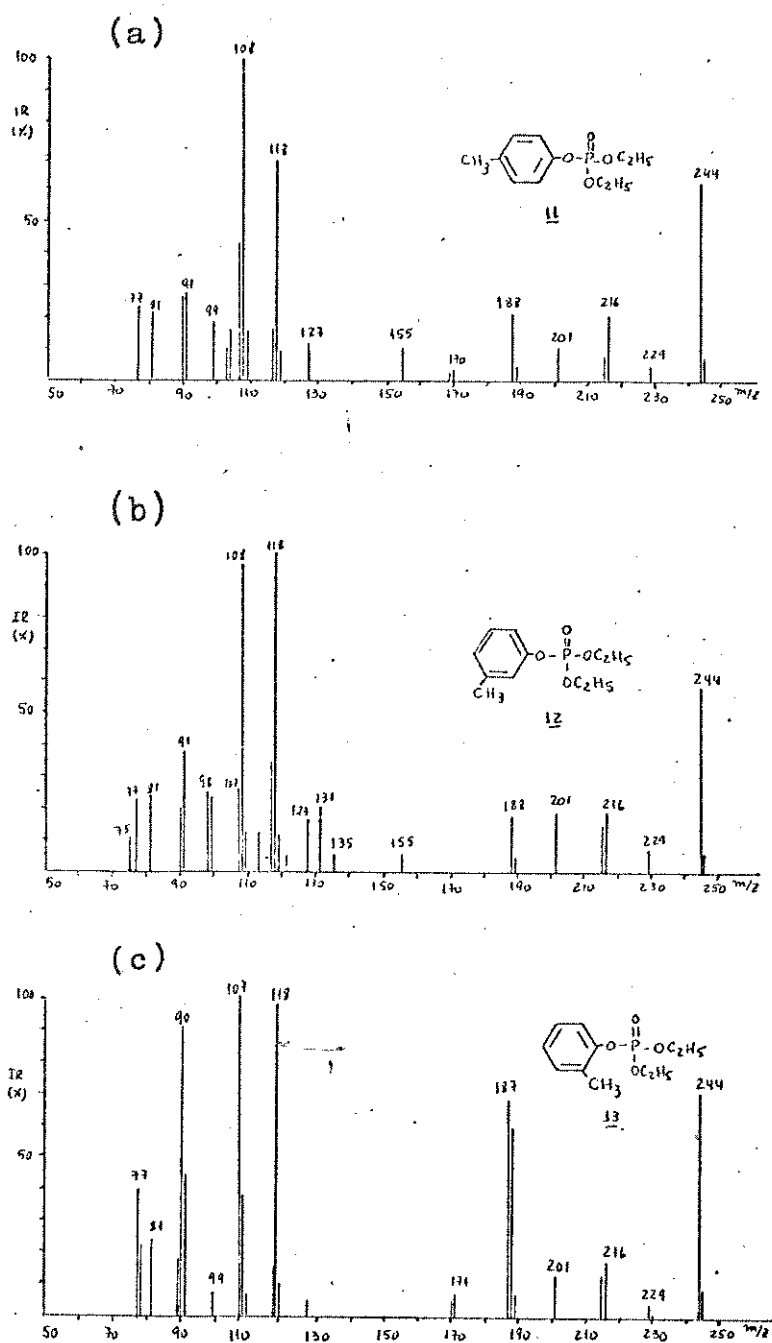


Figura 34: Espectro de massa dos Fos-
fatos de O,O Dietil O, (a) p-metil (11)
(b) m-metil (12); (c) o-metil (13) Fe
nila

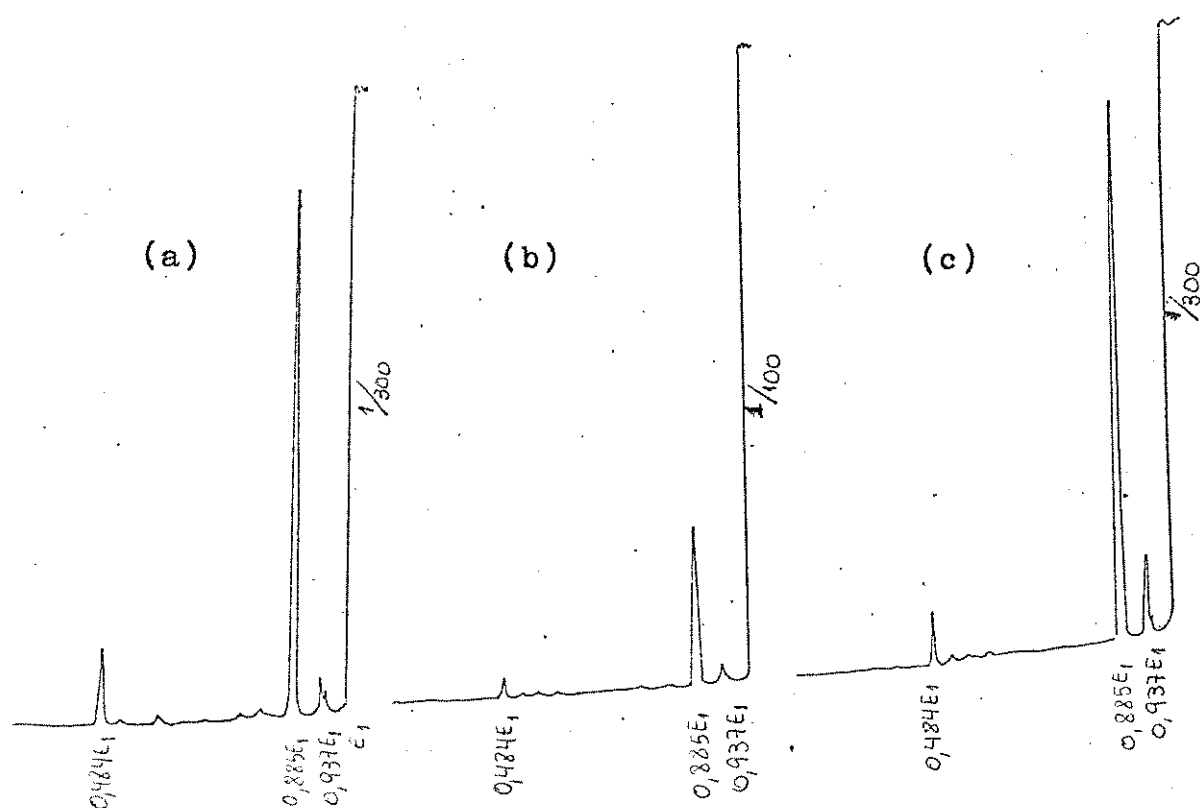
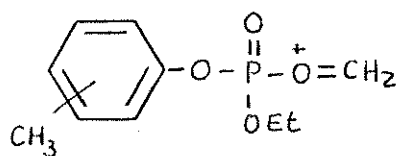
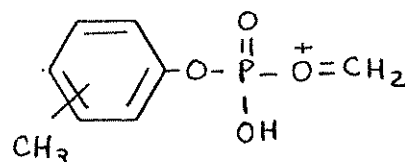


Figura 35: Espectro de MIKES do íon molecular, m/z 244 dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) para (11); (b) meta (12) ;(c) orto-metil (13) Fenila



Q , m/z 229



R , m/z 201

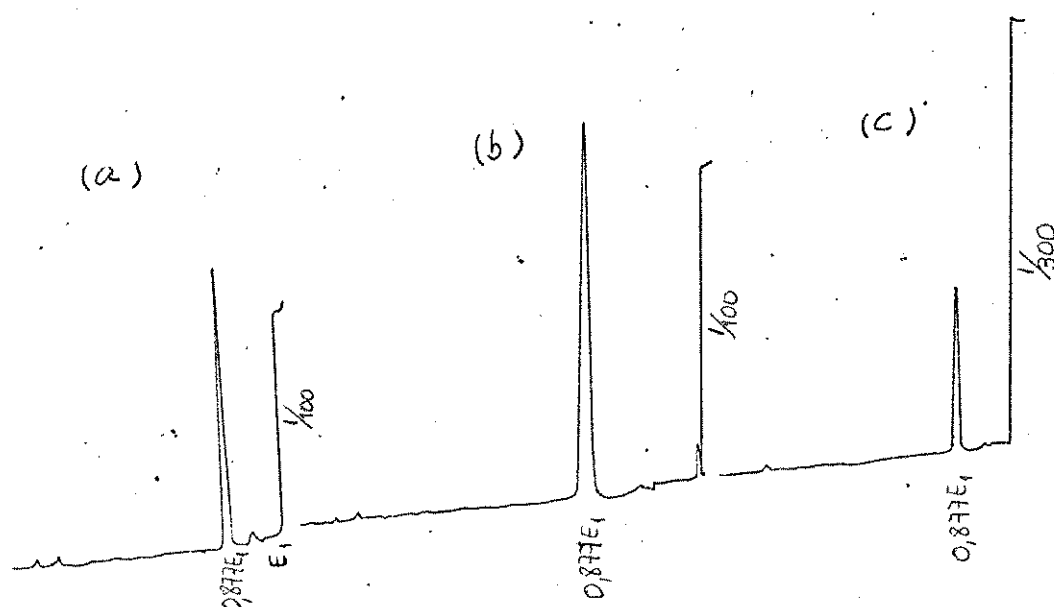
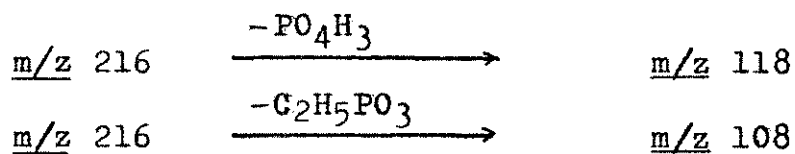


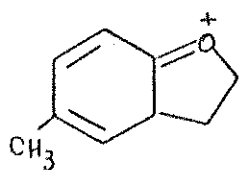
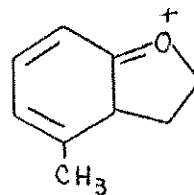
Figura 36: Espectro de MIKES do íon m/z 229 dos Fosfatos de 0,0 Dietil 0, (a) para (11); (b) meta (12); (c) orto-metil (13) Fenila

Na fragmentação por MIKES do íon $[M-28]^+ m/z$ 216 (Fig.37), observamos que apenas a transição em $0,870E_1$, é comum aos três isômeros.



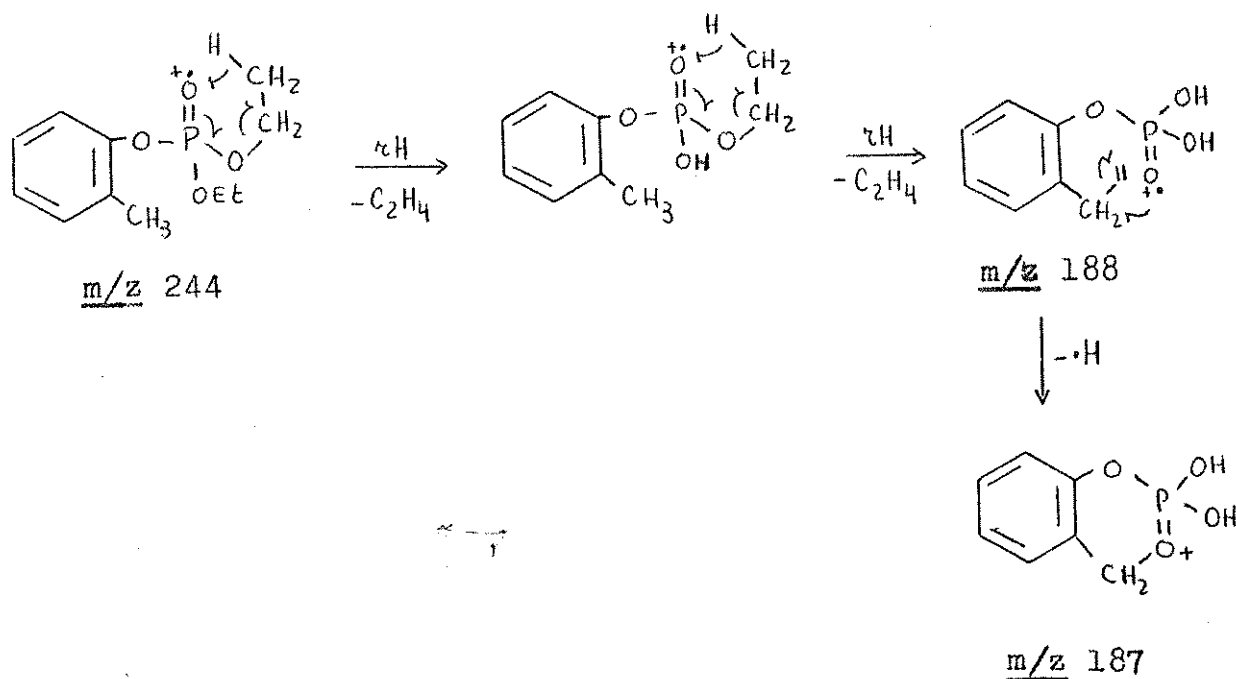
Nos isômeros para (11) e meta (12) há picos em $0,917E_1$, resultante da perda de uma molécula de água, formando o íon de m/z 198 ; em $0,625E_1$, m/z 135 transição visualizada anteriormente através do mecanismo 22, resultando em um íon com estrutura provável S e T respectivamente, um pico em $0,546E_1$ m/z 118 (íon "estireno") e em $0,500E_1$, m/z 108 (íon "fenólico").



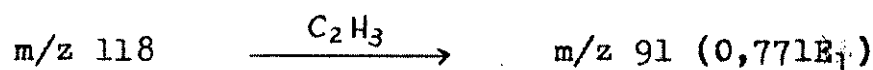
S, m/z 135T, m/z 135

Já no isômero orto a fragmentação predominante é só a / perda de etileno. Provavelmente o íon de m/z 187 se forma a partir da perda de hidrogênio do íon de m/z 188 como podemos observar através do mecanismo 23

mecanismo 23



Os espectros de MIKES do íon "estireno", m/z 118 (Fig. 38) nos mostra um comportamento semelhante entre os isômeros para (11), meta (12) ambos mostrando perda de C_2H_3 .



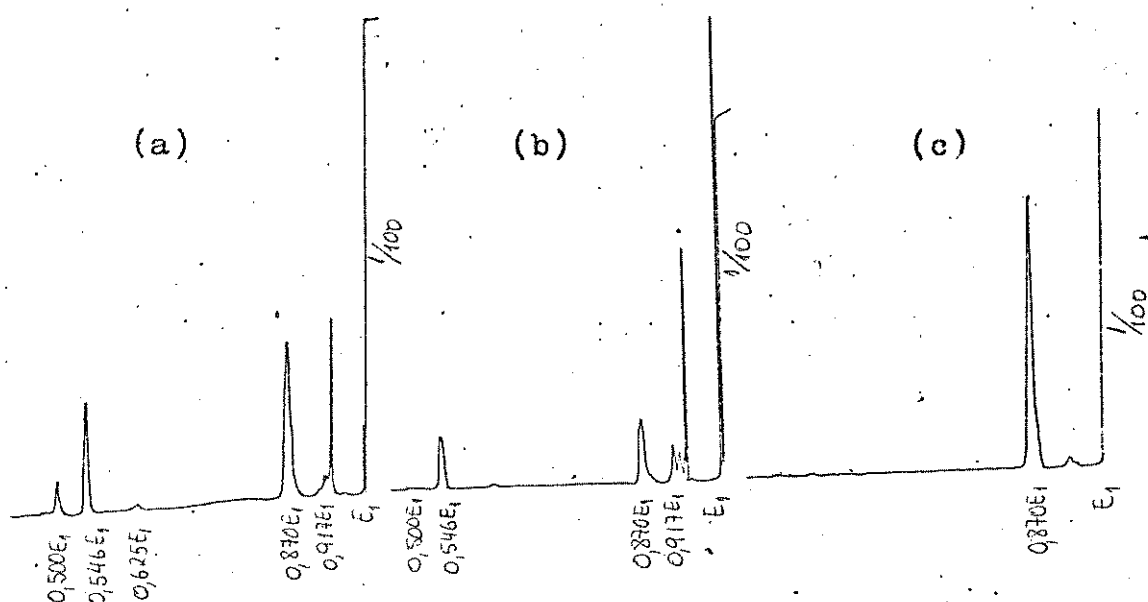


Figura 37: Espectro de MIKES do íon m/z 216 dos Fosfatos de 0,0 Dietil O, (a) para (11); (b) meta (12); (c) orto-metil (13) Fenila

A perda de 27 unidades de massa e não 26 (C_2H_2) como nos outros compostos, possivelmente se deve a formação do íon "trópio de estrutura U



U, m/z 91

Com os dados obtidos no estudo de fragmentação por MIKES dos composto para (11), meta (12) e orto-metil (13), podemos montar os esquemas de fragmentação 11, 12 e 13 respectivamente.

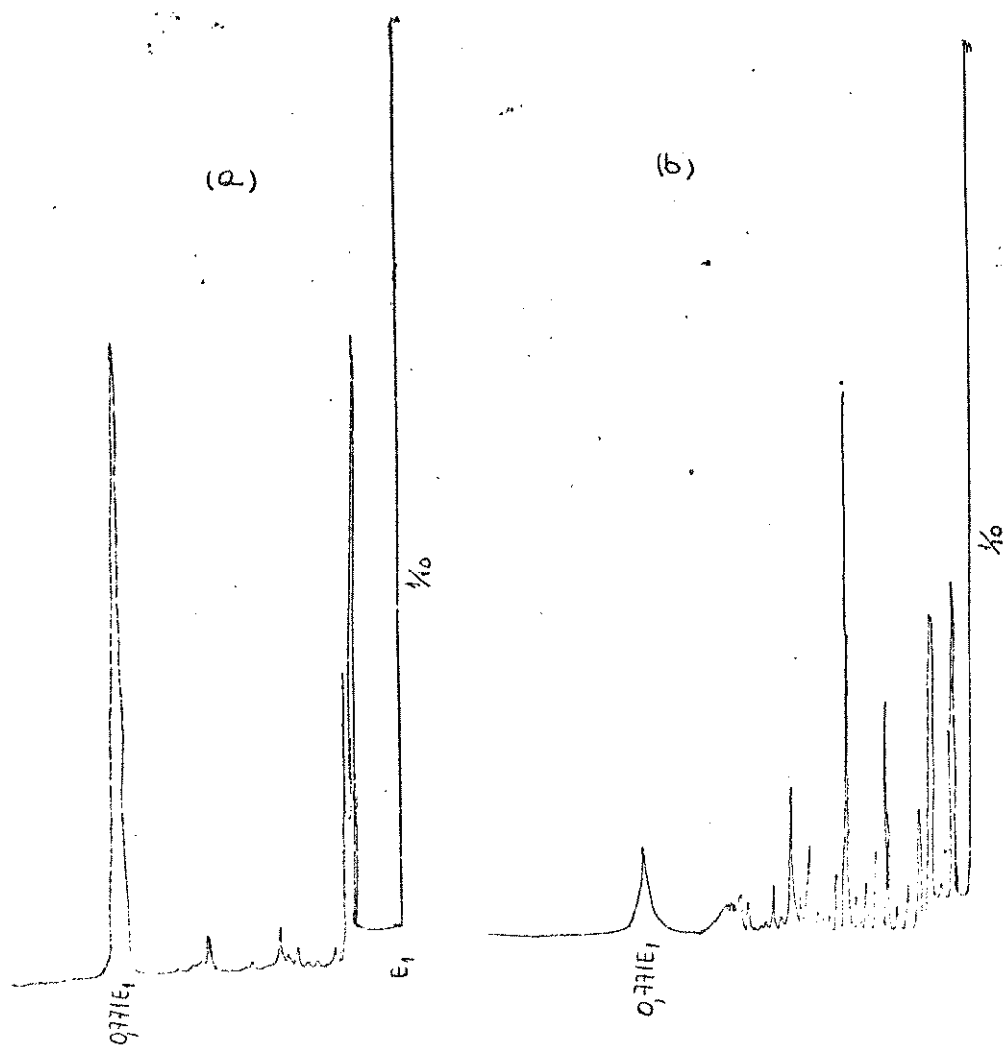


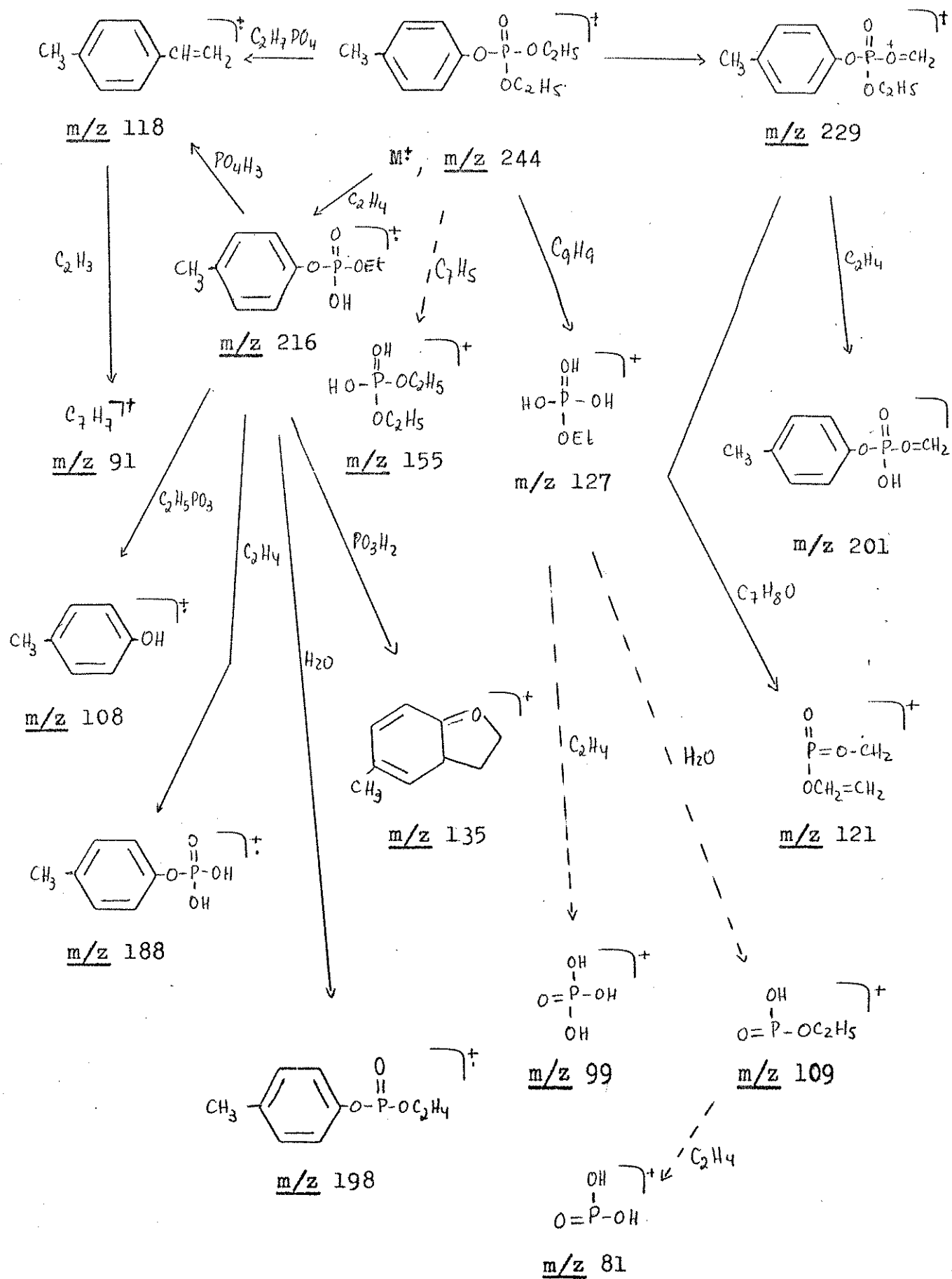
Figura 38: Espectro de MIKES do íon m/z 118 dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) para (11) (b) meta-metil (12) Fenila

3.6 - Conclusões

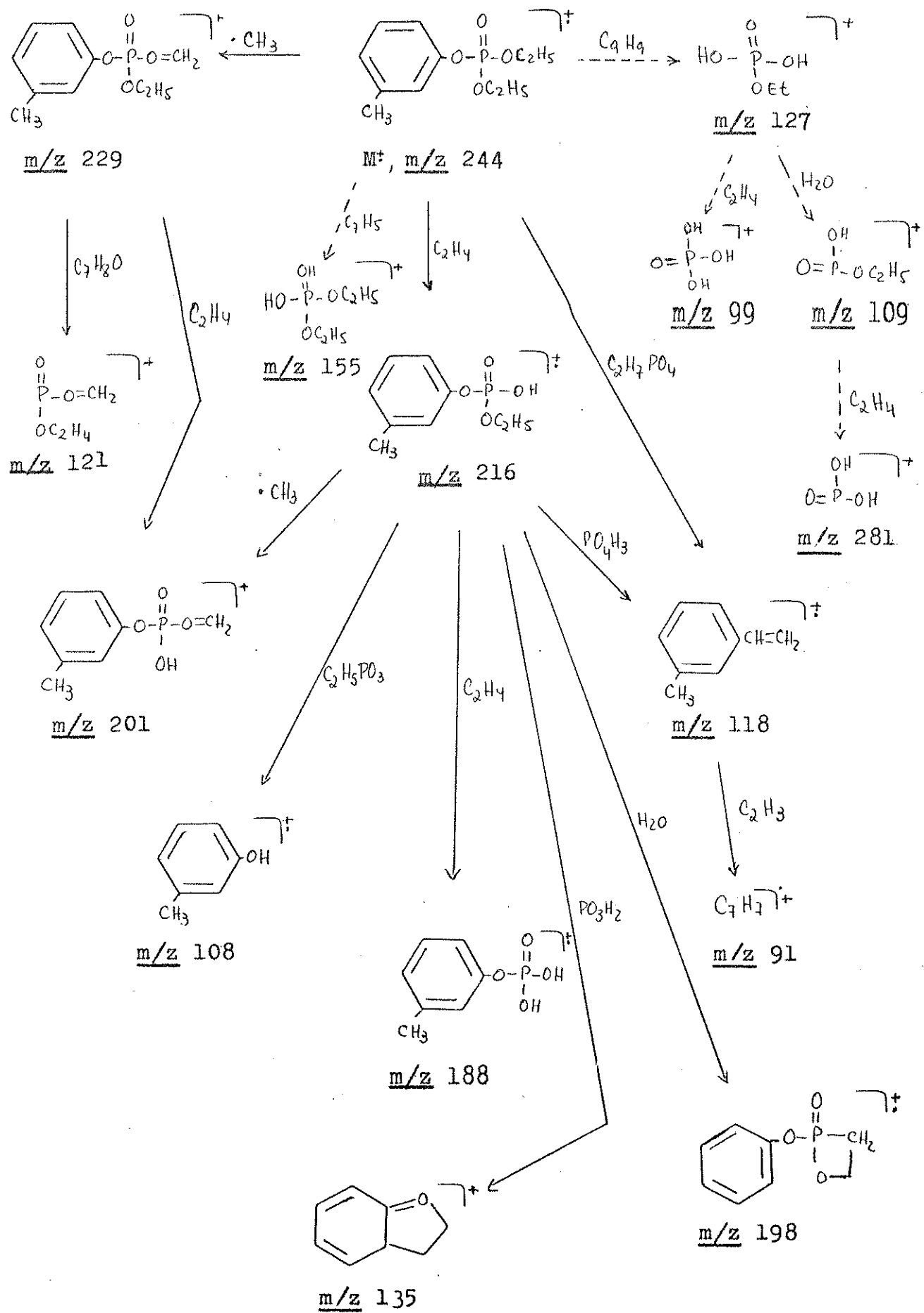
Com o estudo de fragmentação, podemos tirar conclusões sobre o comportamento dos fenil substituídos em espectrometria de massa.

Para os compostos para (2), meta (3) e orto-nitro (4) os principais fragmentos observados são os de m/z 109, m/z 99 e m/z

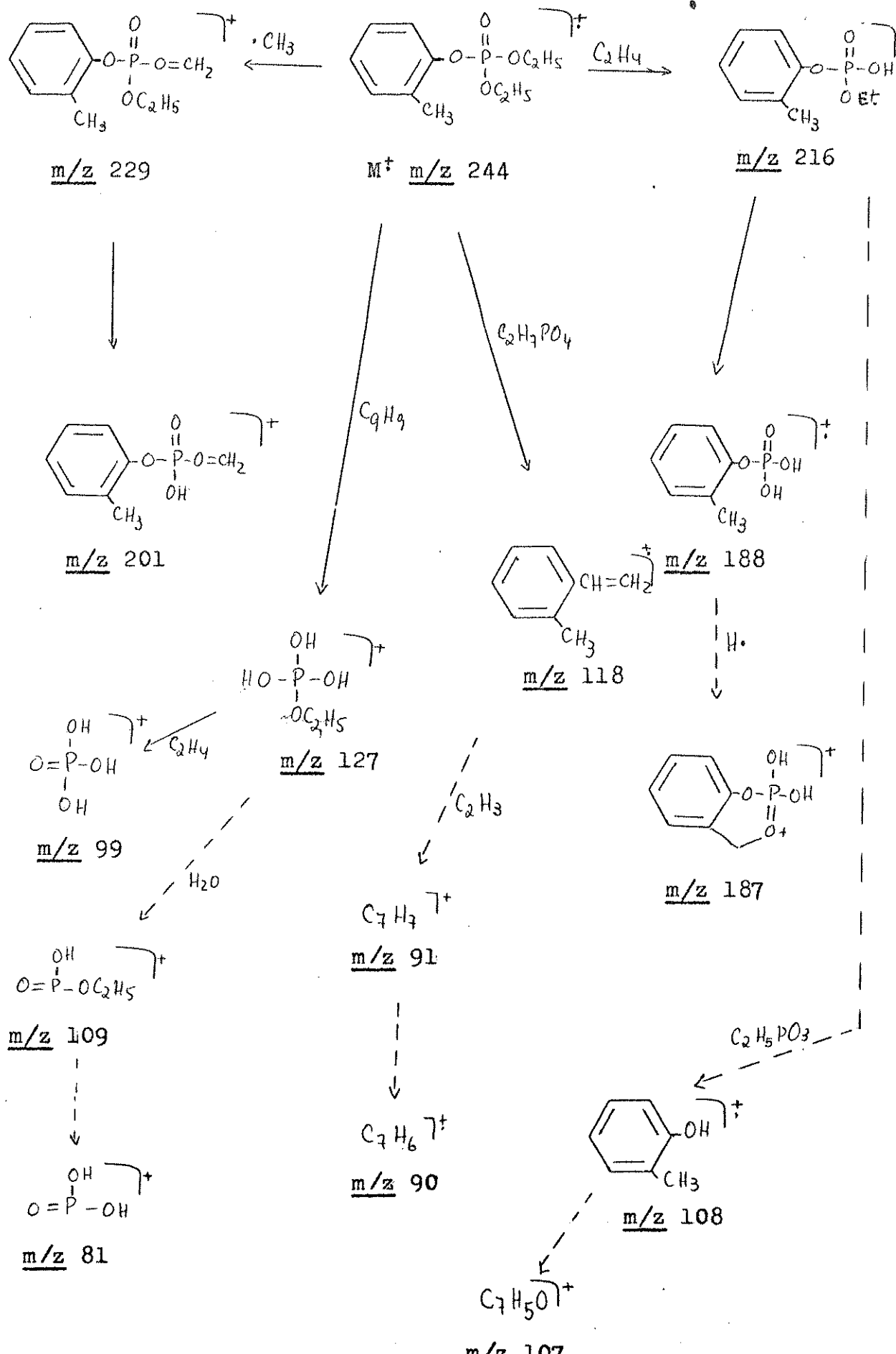
Esquema 11



Esquema 12

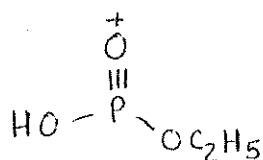


Esquema 13

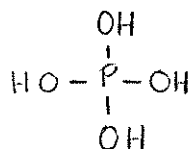


81, estruturas V, X, Z que envolvem o grupo fosfato. Isto é razoável já que o grupo nitro é um forte retirador de elétrons do anel e com isso favorece a retenção de carga positiva no lado fosfato da molécula.

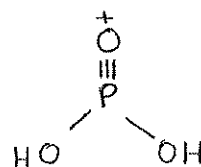
Por outro lado, os outros compostos / apresentam fragmentos principais contendo o anel aromático.



V, m/z 109



X, m/z 99



Z, m/z 81

Os compostos substituídos na posição meta com exceção do meta-nitro (3) apresentam um aumento de intensidade para o íon / $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ no espectro de massa quando comparado com o isômero para. No composto m- OCH_3 (6) este efeito é mais acentuado sugerindo que a formação desse íon a partir do íon molecular envolve a posição orto ao grupo fosfato onde temos uma densidade eletrônica alta.

No espectro de MIKES dos íons moleculares esse comportamento também é observado, como vemos na Tabela II;

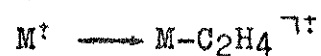
Em geral, os compostos com os substituintes orto têm uma fragmentação diferente dos isômeros para e meta devido a proximidade / do substituinte e o grupo fosfato. O composto 13 (o- CH_3) é o único que apresenta uma fragmentação análoga aos isômeros para e meta.

A fragmentação dos compostos 4 (o- NO_2) e 10 (o- Cl) seguem o mesmo caminho perdendo primeiramente o substituinte (mecanismo 24).

Para o composto 7 (o- OCH_3) o caminho de fragmentação é diferente, pois, ao invés de perder o substituinte, o grupo o- OCH_3 doa dois hidrogênios para o grupo fosfato, formando o íon m/z 155 (mecanismo 25)

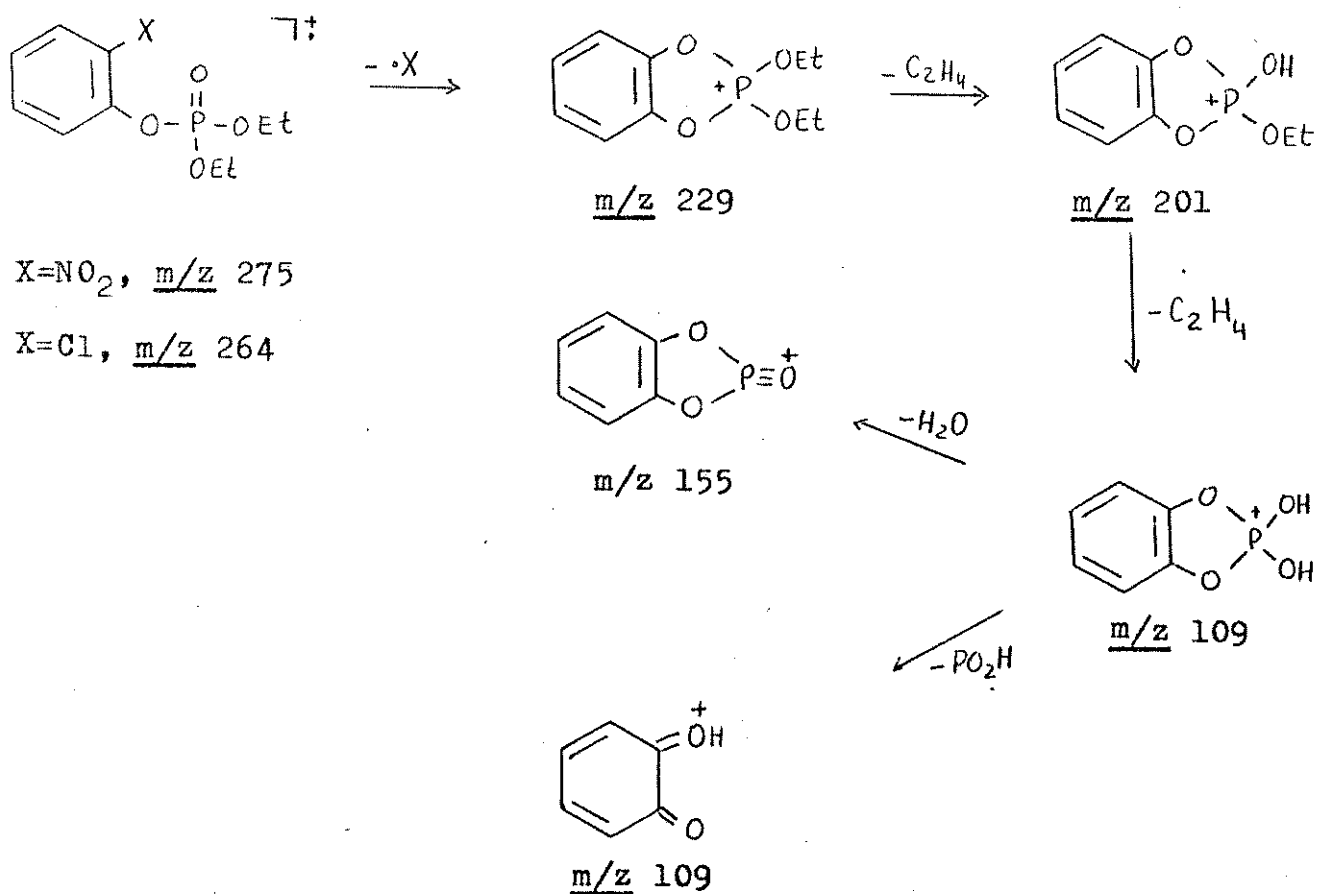
Com exceção dos compostos 4, 7 e 10 os outros fosfatos seguem um esquema geral de fragmentação, mostrado a seguir:

Tabela II: Razão entre as alturas

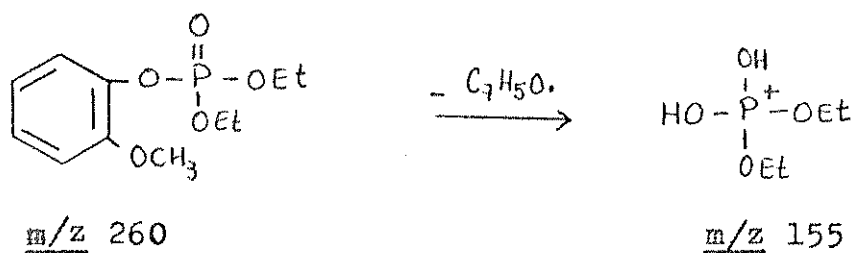


<u>X</u>	<u>Composto</u>	<u>Razão dos picos</u>
H	<u>1</u>	0,064
p-NO ₂	<u>2</u>	0,020
m-NO ₂	<u>3</u>	0,123
p-OCH ₃	<u>5</u>	<u>0,013</u>
m-OCH ₃	<u>6</u>	<u>0,514</u>
p-Cl	<u>8</u>	0,075
m-Cl	<u>9</u>	0,093
p-CH ₃	<u>11</u>	0,104
m-CH ₃	<u>12</u>	0,143

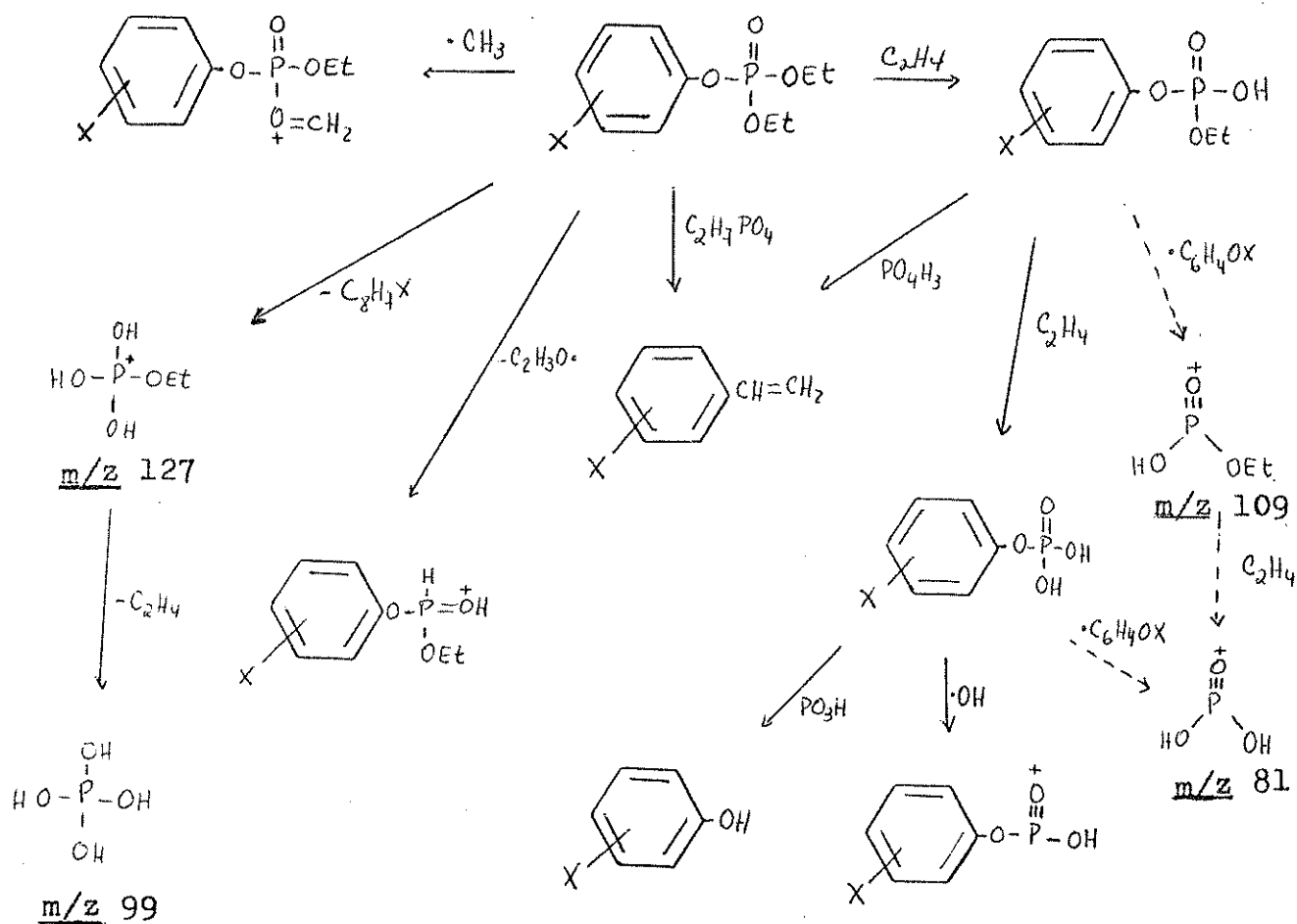
mecanismo 24



mecanismo 25



Esquema Geral de Fragmentação



No estudo de fragmentação por massa e MIKES dos fosfatos substituídos, não encontramos nenhuma correlação linear entre o substituinte e a fragmentação dos compostos, em contraste com a velocidade de hidrólise estudada no trabalho de Fukuto e Metcalf. Esse comportamento pode ser devido ao fato de que o grupo fosfato da molécula é quem induz a fragmentação.

CAPITULO IV

P A R T E E X P E R I M E N T A L

4.1 - MATERIAL E MÉTODOS:

- Sílica gel HP²⁵⁴⁻³⁵⁶ 60 mesh, Merck
- Os fenóis utilizados nas sínteses dos fosfatos foram os da "Carlo Erba" ou sintetizados a partir da anilina correspondente⁸.
- O etanol seco foi obtido pelo método de Grignard¹⁴, após refluxo sob óxido de cálcio
- Os espectros de Infra-Vermelho foram obtidos em filme no espectrômetro Perkin Elmer, modelo 399B, com a referência em 1601 cm⁻¹, banda do poliestireno.
- Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H em 60 MHz foram obtidos à 33°C em um aparelho da Varian Associates, modelo T-60, utilizando tetracloreto de carbono (CCl₄) como solvente e Tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os deslocamentos químicos foram registrados em ppm.
- Os espectros de massa em MIKES foram obtidos em um aparelho MAT 311A, com voltagem de aceleração de 3 KV, operado a 70 eV e resolução 1000, com temperatura na fonte ao redor de 120°C. Os compostos foram introduzidos no aparelho através da válvula de padrões.
- Para obter os espectros de MIKES foi utilizado um voltímetro digital para as medidas de voltagem dos íons precursores (E₁) e dos íons produtos (E₂), varrendo-se automaticamente a voltagem E, de 2 V/s para obtenção do espectro. Para uma maior precisão, varreu-se manualmente a voltagem E para cada pico.
- Usando-se a relação (1.7) calculou-se a m/z do íon produto.

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

4.2 - PREPARAÇÕES

A - Síntese Geral dos Fenóis substituídos⁸ (Tabela IID)

a.1-Diazotização da Anilina Substituída.

Dissolveu-se a anilina em H_2SO_4 6N com um aquecimento brando

A mistura foi resfriada em banho de gelo sob vigorosa agitação, adicionando-se gota a gota uma solução aquosa de Nitrito de Sódio durante 40 minutos, mantendo-se a temperatura entre 5°-8°C.

Testou-se a presença de ácido nitroso com papel indicador de amido e iodeto de potássio, adicionando-se uréia até a eliminação do ácido nitroso.

A mistura foi deixada em banho de gelo até ser utilizada.

a.2-Hidrólise do Sal de Diazônio.

Em um balão de duas bocas foi acoplado um funil de separação e um condensador para destilação. Colocou-se nessa ordem: água, H_2SO_4 concentrado, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, sob agitação.

Aqueceu-se a mistura até a ebulição. Começou-se então a adição da solução diazonada, preparada anteriormente, em pequenas quantidades através do funil de separação, ficando o restante em banho de gelo. A adição foi lenta, quase na mesma velocidade de destilação, durante uma hora. Após adicionar toda a solução diazonada, o frasco foi lavado com água e adicionada ao meio reacional pelo funil de separação. Coletou-se o destilado durante uma hora e meia saturando-o com NaCl, sob agitação. Extraíu-se com CH_2Cl_2 e fez-se uma destilação a pressão reduzida. Obs. A solução diazonada deve ser usada imediatamente após ser preparada.

B-Síntese do Dietilcloro fosfato⁶

Adicionou-se lentamente uma solução de Etanol seco (52 ml - 868 mmol) em tetracloreto de Carbono (46ml) a uma outra solução de PCl_3 (24 ml, 275 mmol) em CCL_4 (30 ml). A mistura foi refluxada durante 30 minutos a 90° C e o ácido clorídico formado foi recolhido em solução de Na OH. Para a eliminação total

do HCl passou-se N_2 gasoso, O produto da reação $POH(OEt)_2$ foi destilado a pressão reduzida $54^\circ C/4$ mmHg. (Teórico $74^\circ C/14$ mmHg).

O produto $POH(OEt)_2$ foi resfriado em banho de gelo e sal durante o borbulhamento de cloro gasoso até a formação da cor amarela. O HCl formado durante a reação e o excesso de Cl_2 foram removidos passando-se N_2 gasoso. O produto obtido $POCl(OEt)_2$ foi destilado sob pressão reduzida. $62^\circ C/4$ mmHg, rendimento de 65% (Teórico $92^\circ C/17$ mmHg).

C - Síntese do Fosfato de O,O Dietil O,p-nitro Fenila (2)¹⁵.

Deixou-se em refluxo por 19 horas, uma solução de $p-NO_2PhOH$ (1.0926g, 7.00mmol), $POCl_3$ (4,3ml, 42mmol) e NaCl (37mg, 0,6 mmol) em um banho de silicone a $82^\circ C$; a mistura foi destilada a pressão reduzida (3 mmHg) em banho de silicone a $186^\circ C$.

Juntou-se ao produto obtido, $p-NO_2PhOPCl_2$, Etanol seco (0,5 ml, 8,35 mmol) deixando-se a mistura sob agitação por 20 horas. A mistura reacional foi lavada com uma solução aquosa de NaOAc, extraída com CH_2Cl_2 e destilada sob pressão reduzida (3 mmHg), obtendo-se o produto $p-NO_2PhOPO(OEt)_2$ Rendimento 13%.

D - Síntese Geral dos Fosfatos de O,O Dietil O, Fenila Substituído⁷ (Tabela IV)

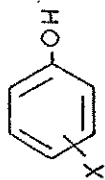
Adicionou-se ao fenol substituído, uma solução aquosa de NaOH, gota a gota. A mistura foi deixada sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente.

Ao fenóxido de sódio adicionou-se gota a gota, (EtO_2POCl) resfriando-se a solução em banho de gelo durante a adição. Após a adição a solução foi deixada sob agitação por 30 minutos, a temperatura ambiente.

A mistura reacional foi extraída com CH_2Cl_2 e a fase orgânica lavada com uma solução aquosa de NaOH, seca com Na_2SO_4 anidro e destilada sob pressão reduzida.

Os fosfatos obtidos foram purificados por cromatografia em camada espessa (CCE) eluída em $CHCl_3$ e lavada com uma solução aquosa de NaOH.

TABELA III - SÍNTESE DE FENÓIS SUBSTITUÍDOS



Grupo	Anilina	Volume H_2SO_4 6N (ml)	$m_N NO_2$ mg(mmol)/ml	Volume de H_2O (ml)	Volume H_2SO_4 conc(ml)	$N_{a_2SO_4} \cdot 10H_2O$ g (mol)	temperatura banho de si- licone ($^{\circ}C$)	Pressão reduzi- da(mmHg)	Produto g(mol)	Rend %
2-OCH ₃	10,4583;(8,50)	42	6109	(8,85)/26	48	43	143	82	1	3,7687;(0,03038) 35
4-OCH ₃	5,9468;(4,84)	25	2412	(35)/10	12	11	38	120	4	475,87x10 ⁻³ ; (3,84x10 ⁻³) 8
2-Cl	10,0490;(7,87)	42	5599	(81,20)/20	43	43	143	35	4	2,766;(0,02161) 27

TABELA IV - SÍNTESE DE FOSFATOS SUBSTITUÍDOS

Comp. Grupo	Fenol mg (mmol)	NaOH mg (mmol)	(EtO) ₂ POCl mg (mmol)	Temp.Banho de Silicone Reduzida (°C)	Pressão mmHg	Produto Reação mg (mmol)	Rend. (%)
1 H	5400,00(574,00)	1029,17(26,00)	4990,10(29,00)	135	5	5968,80(26,00)	46
3 m-NO ₂	544,9 (3,80)	151,90(3,80)	668,02(3,88)	180	1	599,22(2,18)	57
4 o-NO ₂	502,25 (3,51)	140,00(3,50)	603,72(3,51)	135	2	200,90(7,3x10 ⁻¹)	20
5 p-OCH ₃	243,37 (1,97)	81,58(2,04)	346,51(2,00)	150	1	294,23(1,13)	58
6 m-OCH ₃	346,15 (2,79)	139,89(3,50)	498,23(2,90)	140	4	153,68(5,91x10 ⁻¹)	21
7 o-OCH ₃	1284,40(10,40)	600,00(15)	1958,46(13,90)	150	1	495,39(4,12)	40
8 p-Cl	694,56 (540)	382,34(9,60)	969,26(5,60)	150	1	639,12(2,42)	45
9 m-Cl	1176,51(9,13)	412,89(10,32)	1570,36(9,13)	160	1	1278,72(4,84)	53
10 o-Cl	462,11(3,61)	172,98(4,32)	695,35(4,04)	160	4	167,21(6,30x10 ⁻¹)	17
11 p-CH ₃	537,04(4,97)	281,90(7,05)	978,77(5,69)	150	1	350,28(1,44)	29
12 m-CH ₃	722,66(7,15)	541,6(13,54)	1502,11(8,70)	160	1	889,40(3,63)	51
13 o-CH ₃	680,00(6,30)	556,16(13,90)	1251,42(7,27)	160	1	471,59(1,93)	31

Obs. O Composto 2 O,O Dietil p-Nitro Fenil Fosfato foi preparado pelo Método C

TABELA V - RESULTADO DE: INFR - VERMELHO, RMN¹H ESPECTROM. DE MASSA E ANÁLISE
ELEMENTAR DOS FOSFATOS

Composto	Grupo X	IV Filme (cm ⁻¹) max	Atribuição	RMN ¹ H δ (Sinal N ^o H)	N ^o Espectro (RMN ¹ H)	Análise Elemental Experimental (Calculado)
1	H	2975	(CH ₃)	1,3 (t, 6H)	39	C 52,3±0,2 (52,2)
		1580	(Aromático)	4,18 (m, 4H)		H 6,1±0,1 (6,6)
		1270	(P=O)	7,25 (s, 5H)		P 13,1±0,1 (13,5)
		1060	(P-O-C)			
2	p-NO ₂	3080	(CH)	1,4 (t, 6H)	40a	C 43,1±0 (43,6)
		1570	(Aromático)	4,4 (m, 4H)		H 4,9±0,1 (5,1)
		1470	(NO ₂)	7,7 (d, 2H)		N 4,4±0,2 (5,1)
		1280	(P=O)	8,4 (d, 2H)		P 10,3±0,2 (11,3)
		1080	(P-O-C)			
3	m-NO ₂	3080	(CH)	1,4 (t, 6H)	40b	C 43,6±0,1 (43,6)
		1580	(Aromático)	4,25 (m, 4H)		H 5,2±0,1 (5,1)
		1470	(NO ₂)	7,8 (m, 4H)		N 5,0±0,1 (5,1)
		1270	(P=O)			P 8,5±0,3 (11,3)
		1020	(P-O-C)			
4	o-NO ₂	2970	(CH ₃)	1,36 (t, 6H)	40c	C 44,1±0,2 (43,6)
		1600	(Aromático)	4,4 (m, 4H)		H 5,0±0,1 (5,1)
		1470	(NO ₂)	7,8 (m, 4H)		N 4,3±0,2 (5,1)
		1260	(P=O)			P 11,1±0,2 (11,3)
		1090	(P-O-C)			

TABELA V - CONTINUAÇÃO

Composto	Grupo X	IV ν_{max} Filme $\frac{1}{cm}$ (Atribuição)	δ RMN ¹ H (Sinal n ^o H)	N ^o Figura (RMN ¹ H)	Análise Elementar Experimental (Calculado)
5	p-OCH ₃	2980 (CH ₃)	1,3 (t,6H)	41a	C 51,4 $\pm$ 0,2 (50,8)
		1600 (Aromático)	3,7 (s,3H)		H 6,61 $\pm$ 0,2 (6,6)
		1270 (P=O)	4,1 (m,4H)		P 11,4 $\pm$ 0,2 (11,9)
		1020 (P-O-C)	6,9 (m,4H)		
6	m-OCH ₃	2980 (CH ₃)	1,3 (t,6H)	41b	C 50,8 $\pm$ 0,3 (50,8)
		1600 (C=C)	3,8 (s,3H)		H 6,7 $\pm$ 0,1 (6,6)
		1280 (P=O)	4,1 (m,4H)		P - (11,9)
		1260 (C-O-C)	6,76 (m,4H)		
7	o-OCH ₃	1030 (P-O-C)		41c	
		2980 (CH ₃)	1,3 (t,6H)		C 50,6 $\pm$ 0,2 (50,8)
		1600 (C=C)	3,81 (s,3H)		H 6,3 $\pm$ 0,2 (6,6)
		1260 (P=O)	4,2 (m,4H)		P 11,6 $\pm$ 0,2 (11,9)
8	p-Cl	1020 (P-O-C)	6,95 (m,4H)	42a	
		2980 (CH ₃)	1,3 (t,6H)		C 45,5 $\pm$ 0,2 (45,5)
		1560 (C=C)	4,1 (m,4H)		H 5,4 $\pm$ 0,1 (5,3)
		1270 (P=O)	7,2 (m,4H)		P 10,7 $\pm$ 0,1 (11,7)
		1030 (P-O-C)			
		840 (C-Cl)			

TABELA V : CONTINUAÇÃO

Composto	Grupo	Filme- ν (cm ⁻¹)	Atribui- ção	δ (Sinal- nºH)	Nº Figura (RMN ¹ H)	Análise Elementar Experimental (Calculado)
<u>9</u>	m-Cl	1600 (Aromático)		1,3 (t,6H)		C 45,7 $\pm$ 0,2 (45,5)
		1280 (P=O)		4,1 (m,4H)	42b	H 5,3 $\pm$ 0,1 (5,3)
		1040 (P-O-C)		7,1 (m,4H)		P 10,1 $\pm$ 0,3 (11,7)
		840 (C-Cl)				
<u>10</u>	o - Cl	2980 (CH ₃) [*]		1,35 (t,6H)		C 46,3 $\pm$ 0,2 (45,5)
		1580 (Aromático)		4,09 (m,4H)		H 5,1 $\pm$ 0,1 (5,3)
		1230 (P=O)		7,3 (m,4H)	42c	P 11,4 $\pm$ 0,2 (11,7)
		1040 (P-O-C)				
		780 (C-Cl)				
<u>11</u>	p - CH ₃	2980 (CH ₃)		1,3 (t,6H)		C 54,1 $\pm$ 0,2 (54,1)
		1600 (Aromático)		2,3 (s,3H)	43a	H 6,9 $\pm$ 0,1 (7)
		1270 (P=O)		4,07 (m,4H)		P 12,4 $\pm$ 0,2 (12,7)
		1050 (P-O-C)		7,05 (s,4H)		

TABELA V : CONTINUAÇÃO

Composto	Grupo	Filme - ν (cm ⁻¹) max	Atri- buição	δ nº H	RMN H (Sinal - nº H)	Nº Figura (RMN ¹ H)	Análise Elementar Experimental (Calculado)
<u>12</u>	<u>m-CH₃</u>	2980 (CH ₃)		1,3 (t,6H)			C 54,1±0,2 (54,1) H 6,8±0,1 (7) P 12,3±0,2 (12,7)
		1610 (Aromático)		2,3 (s,3H)		43b	
		1270 (P=O)		4,1 (m,4H)			
		1020 (P-O-C)		6,98 (m,4H)			
				5,3 (CH ₂ Cl ₂)			
<u>13</u>	<u>o-CH₃</u>	2985 (CH ₃)		1,3 (t,6H)			C 54,3±0,2 (54,1) H 6,7±0,1 (7) P 12,1±0,2 (12,7)
		1570 (Aromático)		2,3 (s,3H)		43c	
		1270 (P=O)		4,1 (m,4H)			
		1020 (P-O-C)		7,1 (m,4H)			
				5,1 (CH ₂ Cl ₂)			

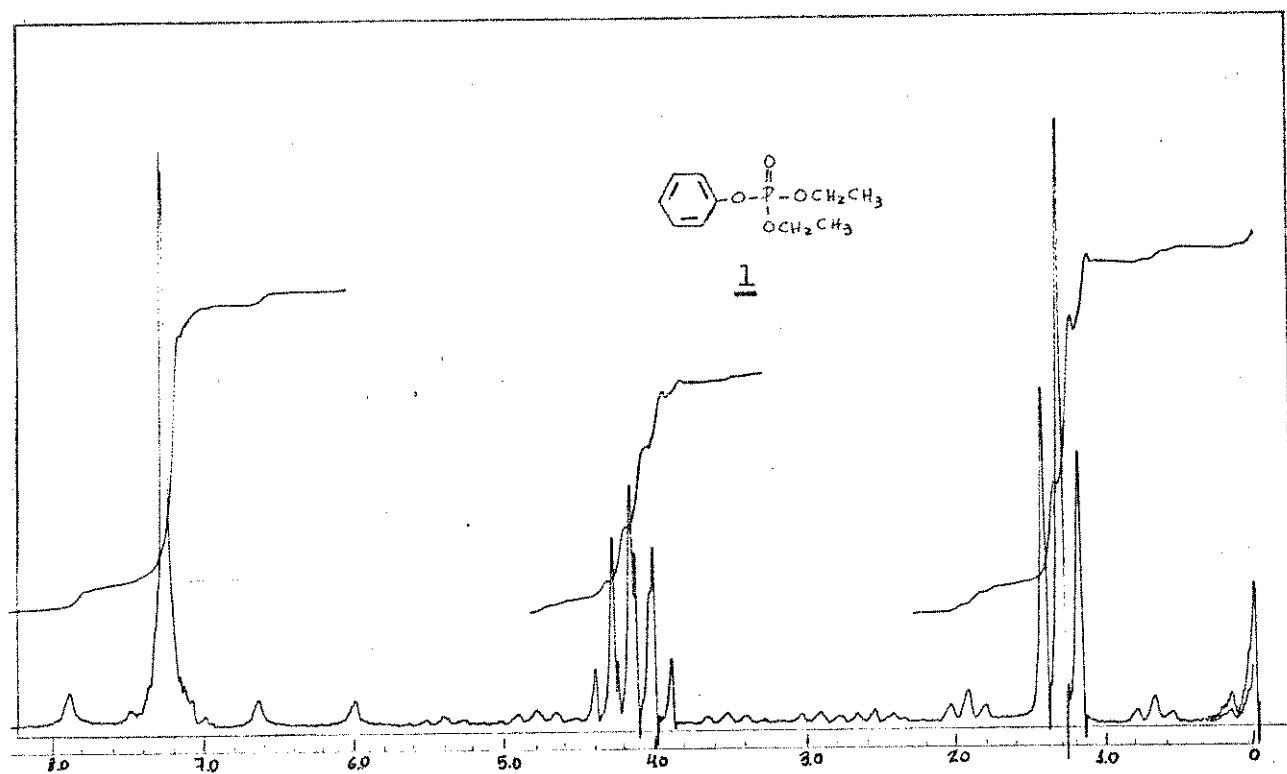


Figura 39: Espectro de RMN^1H do Fosfato de O,O Dietil O, Fenila (**1**)

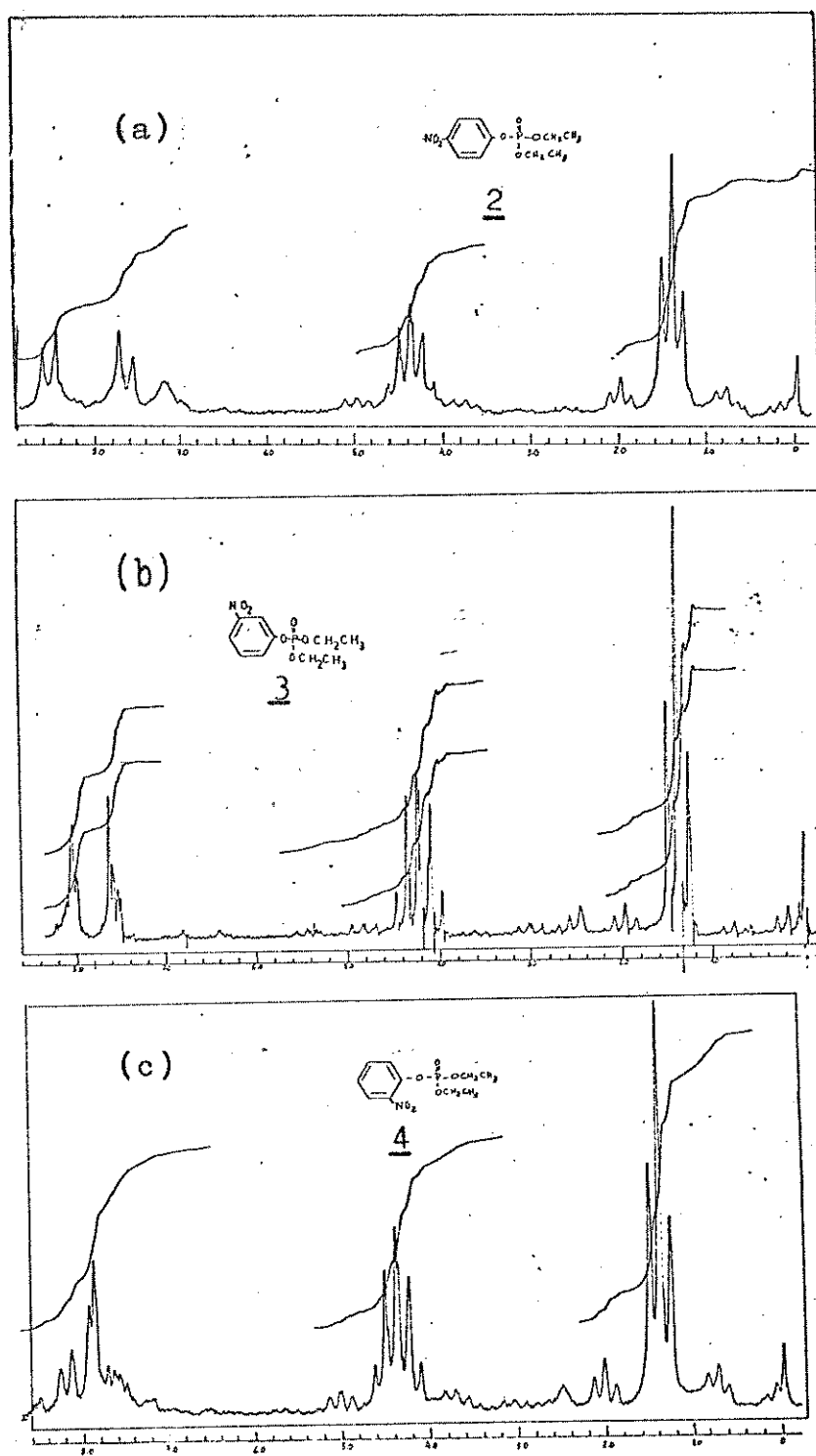


Figura 40: Espectro de RMN¹H dos Fosfatos de O,O Dietil O,(a) p-nitro (2);(b) m-nitro(3); (c) o-nitro (4) Fenila

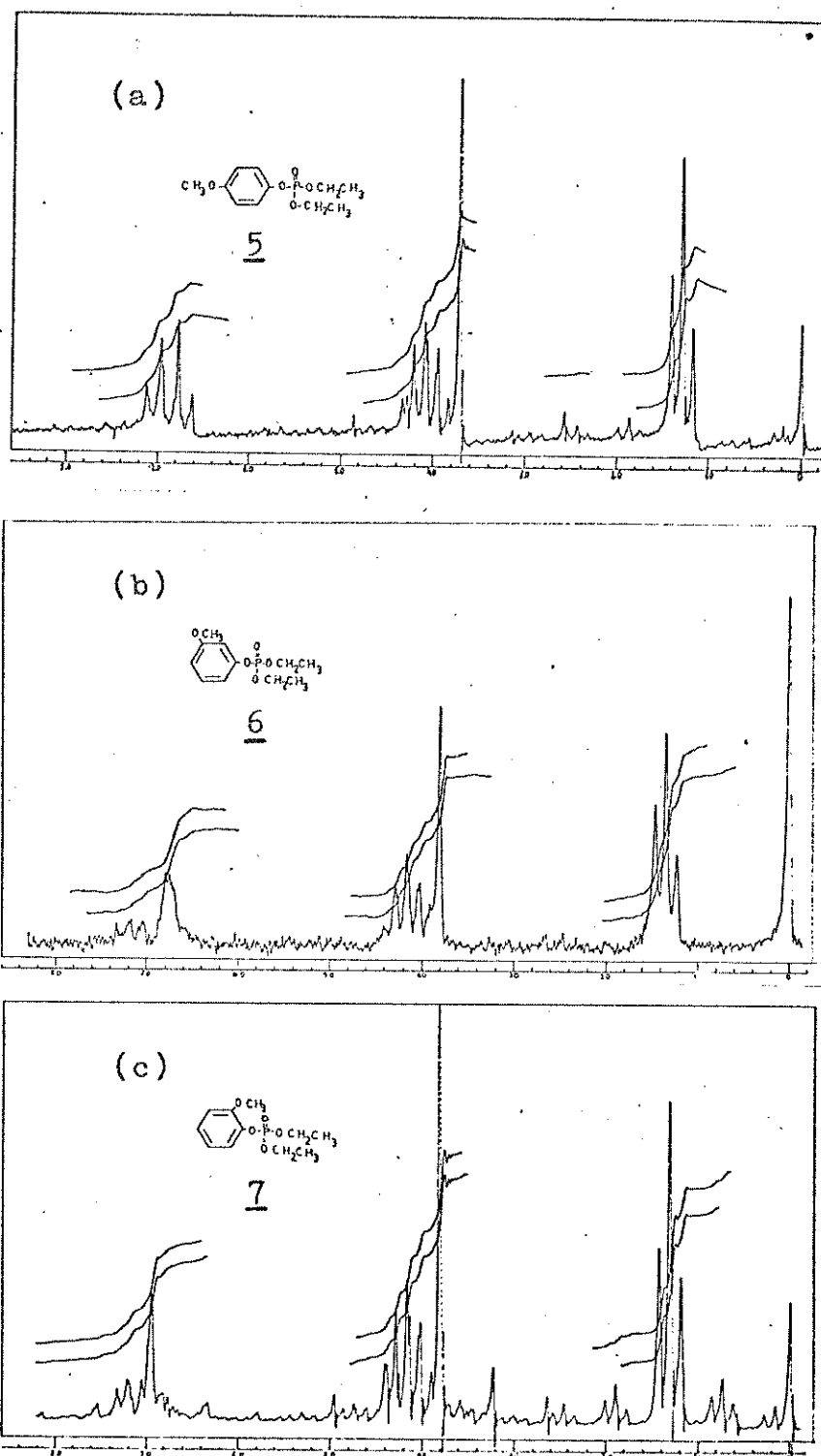


Figura 41: Espectro de RMN¹H dos Fosfatos de O,O Dietil O,(a)p-metoxi (5); (b)m-metoxi (6); (c) o-metoxi (7) Fenila

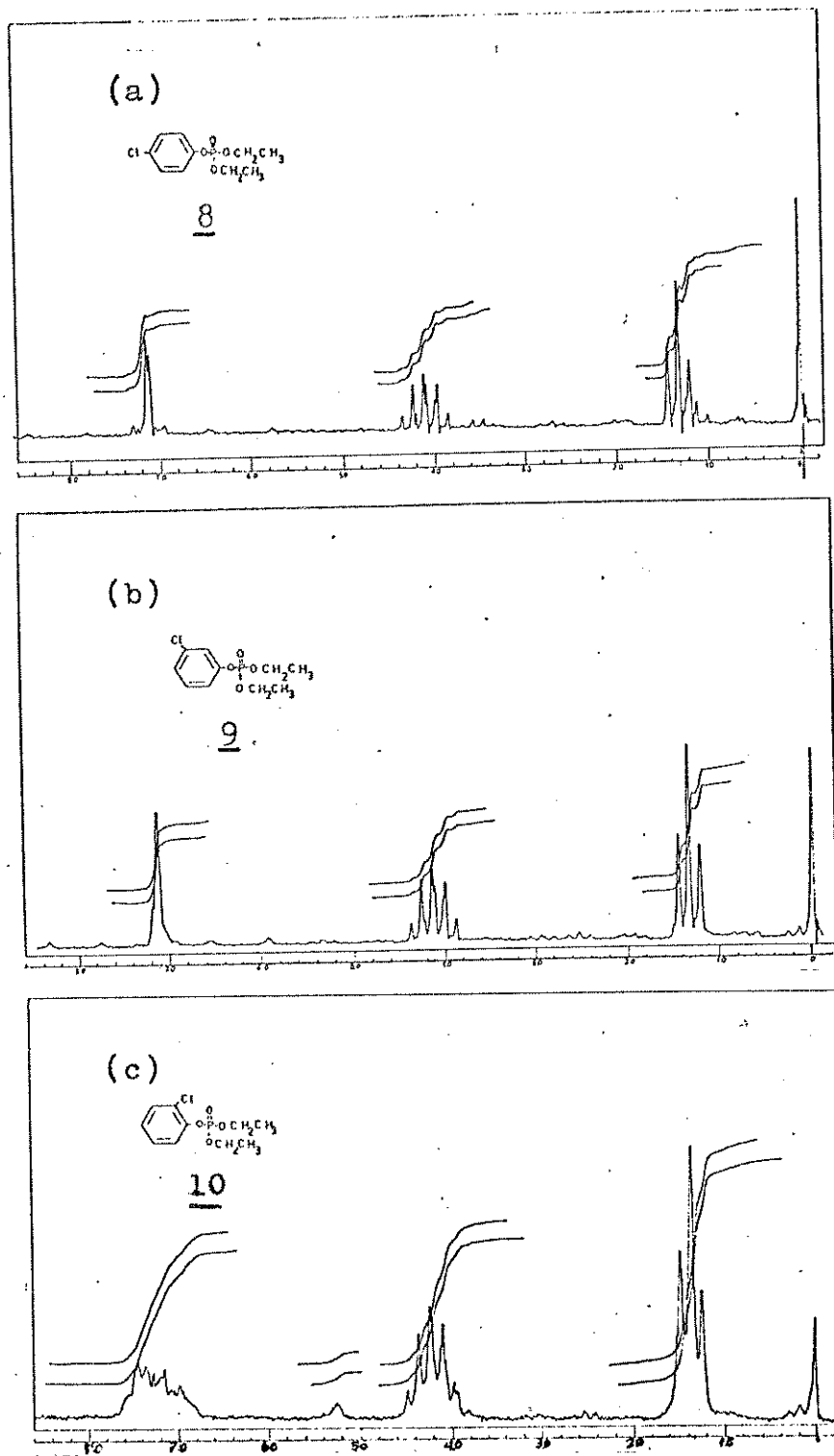


Figura 42: Espectro de RMN¹H dos Fosfatos de O,O Dietil O, (a) p-cloro (8) ;(b)m-clo ro (9) ;(c) o-cloro (10) Fenila

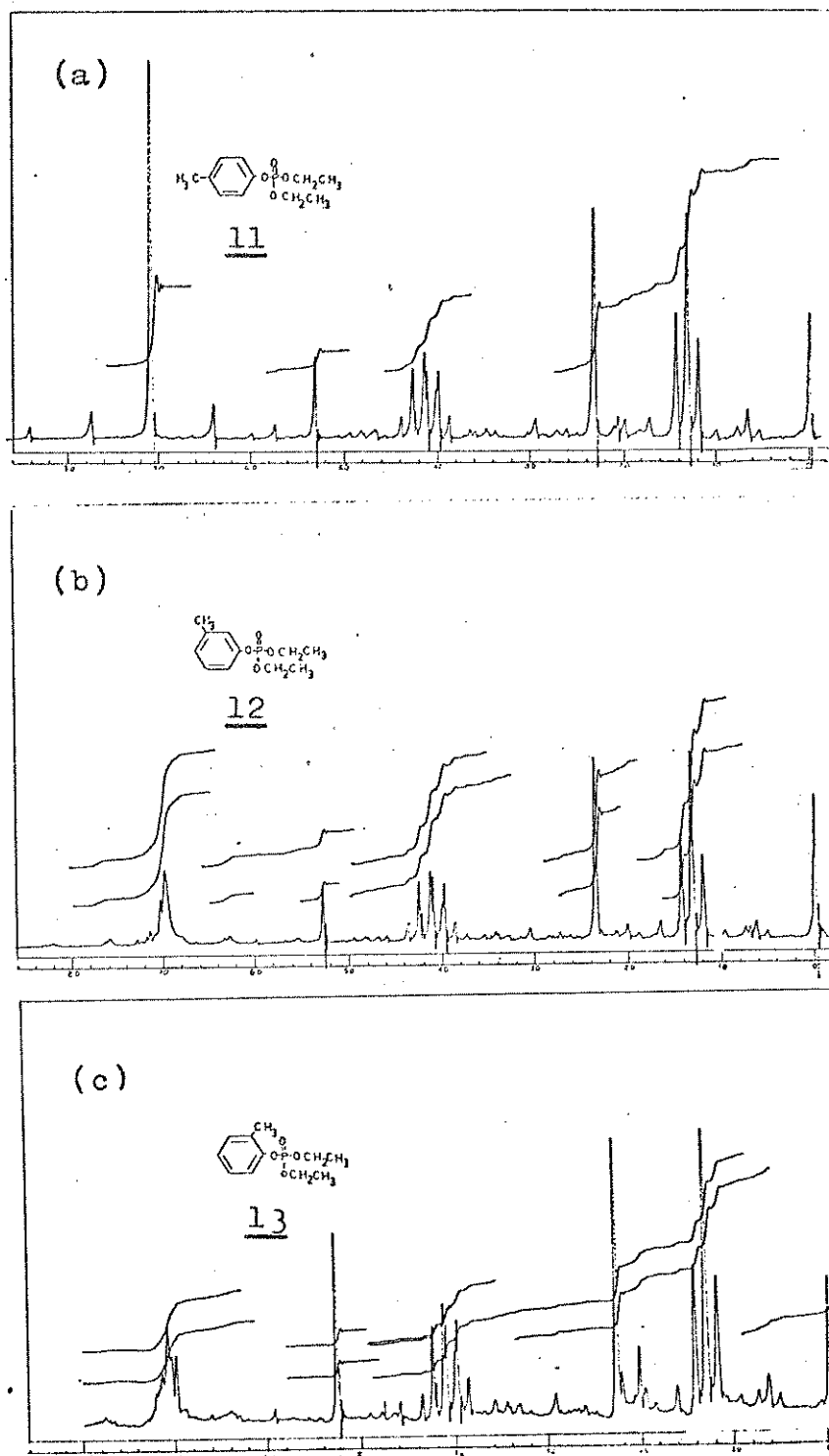


Figura 43: Espectro de RMN^1H dos Fosfatos de 0,0 Dietil 0, (a) p-metil (11); (b) m-metil (12); (c) o-metil (13) Fenila

RESUMO

Com nosso estudo de fragmentação por massa e MIKES dos Fenil Fosfatos substituídos observamos que para o substituinte nitro / os principais fragmentos envolvem o grupo fosfato. Isto é razoável, pois o grupo nitro sendo um forte retirador de elétrons, favorece a retenção de carga positiva no lado fosfato.

Os compostos substituído na posição meta, com exceção do meta nitro (3) apresentam um aumento de intensidade para o íon "estirreno", $X-C_6H_4CH=CH_2$, no espectro de massa, quando comparado com o isômero para, por causa da alta densidade eletrônica na posição orto ao grupo fosfato.

Devido a proximidade do substituinte e o grupo fosfato, os compostos com o substituinte na posição orto têm uma fragmentação / diferente dos isômeros para e meta, com exceção do composto 13 (o-CH₃), com uma fragmentação semelhante ao isômero para e meta e do composto 7 (o-OCH₃) que ao invés de perder o substituinte, doa dois hidrogênios ao grupo fosfato.

ABSTRACT

Our studies of the mass spectra and MIKES of substituted phenyl phosphates show that for the nitro substituent the main fragments involve the phosphate group. This is reasonable since nitro is a strong electron withdrawing group, thus favoring retention of the positive charge on the phosphate.

The compounds substituted in the meta position, with exception of meta-nitro (3), show an increase in intensity for the ion, $X-C_6H_4-CH=CH_2^+$, in the mass spectra, when compared to the para isomer. This is probably due to the high electronic density in the ortho position to the phosphate group.

Because of the proximity of the groups, compounds with ortho substituents to the phosphate group.

With the exception of compounds 13 (O-CH₃), the compounds with substituents ortho to the phosphate group have a different fragmentation than the para and meta isomers. Thus compounds 4 (O-NO₂) and 10 (O-Cl) preferentially lose the substituent from the molecular ion while the principal fragmentation of compounds 7 (O-OCH₃) involves rearrangement of two hydrogens from the substituent.

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 Benzenosulfonihidrazinas e Cloretos de Benzenosulfonilas ", Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 1978, Capítulo I.
3. R.L. Metcalf; J. Mc Kelvey Jr., "The Future for Insecticides", 1ª ed., New York, John Wiley & Sons, Inc, 1976, 524p .
4. E. Gaydou, G. Peiffer, "Etude in Spectrometrie de Masse de Derives Diethyliques et di-n-Butyliques", Org. Mass Spec., 9, 514-524, (1974)
5. S. Safe, O. Hutzinger, "Mass Spectrometry of Pesticide and Pollu-
5. S. Safe, O. Hutzinger, "Mass Spectrometry of Pesticide and Pollu-
tants, Cleveland, CRC Press, 1973
6. H. Mc Combie, B.C. Saunders and G.J. Stacey, "Esters containing Phosphorus, Part I, J. Chem. Soc., 380-382, (1945), London
7. D. W. Pound, "Esters of Phosphorus, Phosphoric and Thiophosphoric acids", Chemical Abstract, 47, 5438g (1953).
8. J. Cason, H. Papoport, "Laboratory Text in Organic Chemistry", 3ª ed., Prentice-Hill, Inc, 229-240, 1970, New Jersey.
9. R. Cremly, "Pesticides: Preparation and Mode of Action", John Wiley & Sons, Ltd, Great Britain, 1979, New York.
10. T.R. Fukuto, R.L. Metcalf, "Structure and Insecticidal Activity of Some Diethyl Substituted Phenyl Phosphates", J. Agr. Food Chem., 4 , (11), 930-5, 1956. New Jersey.
11. C.Kascheres, R. Van Fossen Bravo, "Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectrometry in the Analysis of the Electron Impact Mass Spectra of Benzenesulfonyl Chlorides", Acta Sud Am. Quim., 1, 49-55 (1981).

12. C. Kascheres, R. Van Fossen Bravo, "Mass-Analysed Ion Kinetic Energy Spectra of Chloroanisols: Application to the Interpretation of the Mass Spectra of Methoxybenzenesulfonyl Chlorides", Spectroscopy Letters, 12 (11-12), 823-832, 1979, Louisiana.
- E. M. Gaydou, G. Peiffer, "Etude en Spectrométrie de Masse Des Dérivés Diméthyliques", Org. Mass Spec., 9, 157-171, 1974, Northern Ireland.
14. A. Vogel, "Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico S.A. Ind. e Com., RJ, Vol. I, 1978.
15. V. V. Katyshkina and M. Ya. Kraft, "Preparation of Chlorides and Esters of Aryl Phosphates Catalytic Effects in the reaction of phenols with phosphorus oxychloride", Zhur Obshchei Kim, 26, 3060-6, 1956
18. L. J. Bellamy and L. Beecher, "The Infrared of some organophosphorus ester I", J. Chem. Soc., 475-83, 1952, London.
- H. J. Stan, B. Abraham, J. Jung, M. Kellert, K. Steinland, "Nachweis von Organophosphorinsecticides durch Gas-Chromatographie-Massenspektrometrie", Fres. Z. Anal. Chem., 287, 271-285, 1977.