

Avaliando a reatividade em fase gasosa de piridina com carbocátions e análogos por Espectrometria de Massas Pentaquadrupolar

Patrícia Verardi Abdelnur ¹ (PG), Mario Benassi ¹ (PG), Kenneth K. Laali ² (PQ), Marcos N. Eberlin ¹ (PQ). * abdelnur@iqm.unicamp.br

¹Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas, Campinas-SP, CP6154, 13083-970. ²Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio, 44260.

Palavras Chave: Espectrometria de Massas, Pentaquadrupolo, Reações íon/molécula, Cátions e Piridina.

Introdução

A piridina atua como base e nucleófilo. Neste trabalho apresentamos os resultados referentes ao estudo da reatividade intrínseca de carbocátions e análogos em reação com a piridina na fase gasosa utilizando um espectrômetro de massas pentaquadrupolar. Os precursores dos cátions estudados são inseridos na fonte de ionização por elétrons (EI), os cátions desejados são selecionados de acordo com sua m/z em Q1 e direcionados a q2, onde se encontra uma atmosfera com piridina para a realização de reações íon/molécula. Os produtos da reação passam por Q3 e q4, e Q5 trabalha em modo de varredura para adquirir o espectro^{1,2}.

Resultados e Discussão

A Figura 01 mostra os cátions utilizados.

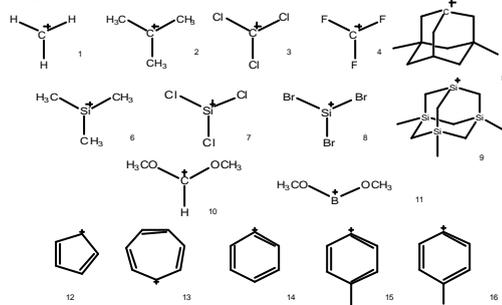


Figura 01. Cátions utilizados no estudo.

O carbocátion 1 é inerte. 2 formou apenas o produto de abstração do próton (ABS). 3 formou o produto de adição nucleofílica (AN) majoritariamente e 4 formou o produto de ABS majoritariamente. Os cátions contendo silício, 6, 7, 8 e 9, apresentaram reatividades distintas. Foi comparada a reatividade entre o cátion de boro (11) com o carbocátion 10; em ambos ocorreu a ABS, porém apenas 11 apresentou AN. Estudou-se a reação dos carbocátions 12 e 13, observando-se que o tropílio reage preferencialmente. Estudou-se também a reação dos cátions Ph⁺, Ph⁺-Cl e Ph⁺-NH₂ com piridina e verificou-se que não há influência dos diferentes grupos doadores de elétrons nos produtos formados apresentando apenas ABS. A

Figura 02 representa o espectro da reação de 6 e piridina. O íon de m/z 73 é referente ao Si(CH₃)₃⁺, o íon de m/z 81 corresponde ao produto de abstração de próton. E o íon com m/z 152 é o produto da adição nucleofílica da piridina ao eletrófilo Si(CH₃)₃⁺. Neste caso, observou-se que ocorre ambas reações esperadas, sendo a reação de abstração de próton a mais favorável.

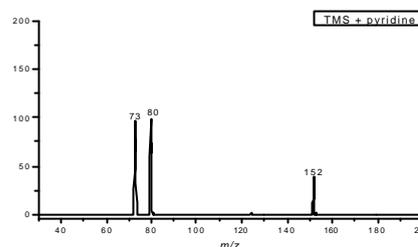


Figura 02. Espectro de Massas (MS) da reação de 6 com piridina.

Um fator interessante foi observado: o produto de abstração de próton era formado mesmo quando o íon reagente não possuía hidrogênio. Uma hipótese plausível seria que o produto foi formado a partir da piridina abstraindo um próton de um aduto com piridina. Para tanto, realizou-se experimentos com alguns cátions e piridina deuterada; e de um composto deuterado com um piridina não deuterada.

Conclusões

Nós estudamos as reatividades intrínsecas de diversos carbocátions e análogos, verificando a influência de diferentes substituintes e a reatividade dos cátions de C, B e Si com substituintes similares. As reações que predominaram foram as de abstração de próton por parte da piridina e a reação de adição formando adutos de piridina com os cátions estudados. Comprovou-se que, quando o cátion reagente não possui hidrogênios e a piridina atua como base, o produto formado é proveniente da abstração do próton de um aduto de piridina.

Agradecimentos

Aos órgãos de fomento: CNPq e FAPESP.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹ Sorrilha, A. E. P. M; Gozzo F. C.; Pimpim, R. S.; Eberlim, M. N., *J. Am. Soc. Mass Spectrometry* **1996**, 7, 1126.

² Sorrilha, A. E. P. M; Santos, L. S.; Gozzo, F. C.; Pimpim, R. S.; Augusti R.; Eberlim, M. N., *J. Phys. Chem.* **2004**, 108, 7009.