

Reatividade e estabilidade relativa de íons halônios em fase gasosa.

Daniel Chaves Claudino*¹ (IC), Robson Raphael Guimarães¹ (IC), Camila Bacellar¹ (IC), José M. Riveros (PQ) aoshi_chavinhos@hotmail.com

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes 748, São Paulo, CEP 05508-900

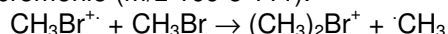
Palavras Chave: íons halônios, reações íon-molécula, alquilação

Introdução

Íons halônios desempenham um papel importante em Química Orgânica, principalmente por serem intermediários em reações de halogenação. Embora estas espécies tenham sido claramente identificadas por RMN, aspectos fundamentais de íons halônios podem ser estudados por espectrometria de massas. Diversos estudos experimentais e teóricos têm relatado a formação e capacidade destes íons reagirem por transferência de um grupo alquila em fase gasosa.¹⁻⁴ No estudo atual, relatamos experiências nas quais a estabilidade relativa de íons halônios é determinada através de reações íon-molécula de competição em fase gasosa.

Resultados e Discussão

Os estudos foram realizados num espectrômetro de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR-MS) operando a um campo magnético de 1 T. Num caso típico, íons moleculares CH_3X^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), gerados por ionização eletrônica a uma pressão de $1,0 \times 10^{-8}$ Torr, foram selecionados e as reações íon-molécula foram caracterizadas em função do tempo de aprisionamento dos íons. A Figura 1 ilustra o caso do CH_3Br que resulta na formação do íon dimetilbromônio (m/z 109 e 111).



A seleção inicial de apenas uma das espécies isotópicas do íon molecular revela que as reações termoneutras de transferências de carga são mais rápidas que a reação acima resultando numa aleatorização dos halogênios. Este fato não permite uma conclusão definitiva sobre a origem do halogênio no íon halônio.

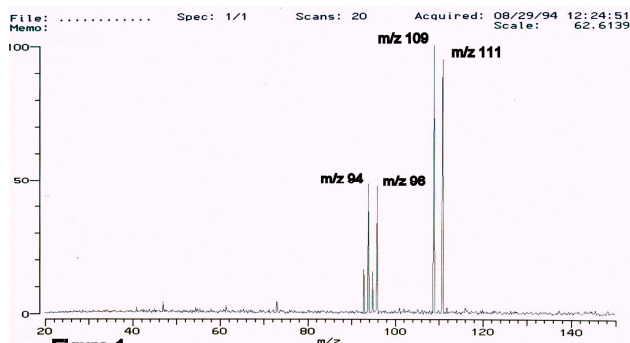


Figura 1

Resultados interessantes foram obtidos a partir da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

reação entre o íon molecular do brometo de metila com cloreto de metila e vice-versa, ou com o cloreto de etila. Estudos em função do tempo permitem a observação de reações íon-molécula que levam a um equilíbrio entre as diversas espécies como indicado na Figura 2 para o caso de uma mistura de CH_3Cl com $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Neste caso, observa-se o equilíbrio entre $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$, $\text{CH}_3\text{Cl}^+\text{C}_2\text{H}_5$ e $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}^+$ a partir do qual é possível obter a ordem de estabilidade destes íons halônios.

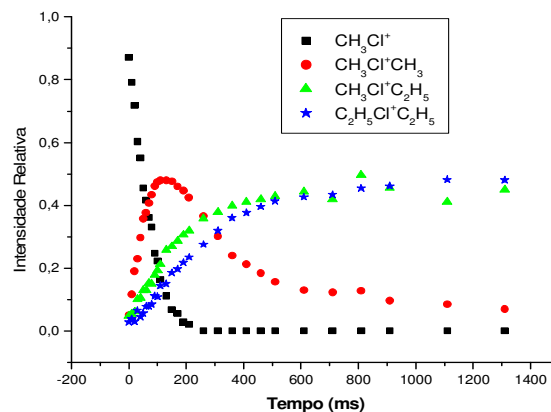


Figura 2. Variação das intensidades relativas dos íons halônios em função do tempo, evidenciando suas estabilidades relativas

Diversos haletos de alquila foram investigados desta maneira. Contudo, para grupos alquílicos mais complexos ou grupos arilas, reações de transferência de carga se tornam predominantes e as reações de equilíbrio se tornam mais difíceis de serem observadas.

Conclusões

Os resultados acima mostram que íons halônios mais simples são facilmente obtidos, permitindo que possam ser extensivamente estudados. O estudo de reações íon-molécula que levam a um equilíbrio químico permitem a obtenção de uma ordem relativa de estabilidade dos íons halônios.

Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio do CNPq, da FAPESP, do IM²C e da AFOSR.

¹ Beauchamp, J. L.; David Holtz, Shelia D. Woodgate; PAtt, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2798.

² Sen Sharma, S. K.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 19.

³ Freitas, M. A.; O'Hair, R. A. J.; Williams, T. D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6112.

⁴ Noronha, L. A.; Judson, T. J. L.; Dias, J. F.; Santos, L. S.; Eberlin, M. N.; Mota, C. J. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2625.