

Estudos de fotoionização e fragmentação iônica da molécula de Tiazol (C_3H_3NS), induzida por radiação síncrotron.

Robin D. Januário¹(PG), Juan Z. Dávalos²(PQ), Alexandre F. Lago¹(PQ).

*E-mails: rdjanuario@yahoo.com.br / alexandre.lago@ufabc.edu.br

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André –SP, 09210-170, Brasil.

²Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, 28006 Madrid, Spain.

Palavras Chave: Fotoionização, TOF-MS, fragmentação iônica, Radiação Síncrotron, moléculas heterocíclicas.

Introdução

Compostos heterocíclicos estão presentes na formação de importantes entidades químicas complexas, tais como carboidratos, proteínas, etc. Um subgrupo importante de heterocíclicos inclui compostos que apresentam o anel de Tiazol. A molécula de Tiazol (C_3H_3NS) se destaca por suas diversas aplicações em química, bioquímica, astrofísica, e na indústria [1].

Estudos sobre os mecanismos de excitação eletrônica, ionização e dinâmica de relaxação são altamente relevantes para a compreensão de efeitos causados pela incidência de radiação em sistemas moleculares. Além disso, podemos obter dados acurados sobre estrutura eletrônica, propriedades físicas e químicas, reatividade e sua dinâmica.

No presente trabalho utilizamos a radiação Síncrotron na faixa de energia de 10.8 eV a 21 eV, cobrindo a região do ultravioleta de vácuo (UVV), juntamente com a técnica experimental de espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS), no modo de coincidência fotoelétrion-fotoiônio (PEPICO) [2,3], com o objetivo de estudar a dinâmica de fotoionização e fragmentação iônica da molécula C_3H_3NS em fase gasosa.

Resultados e Discussão

O estudo experimental foi realizado na linha de luz TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP. Resultados inéditos serão apresentados.

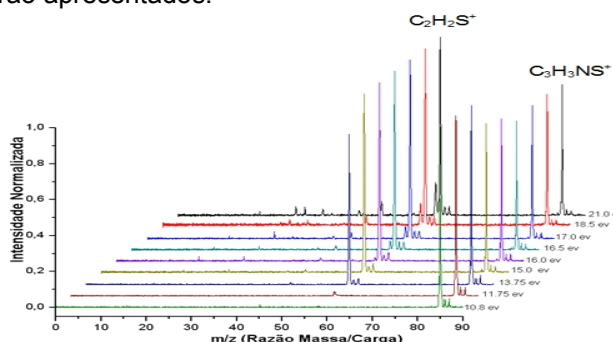
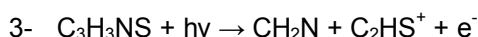
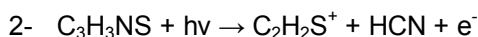
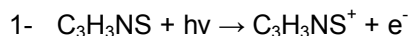


Figura 1. Espectros de massas (PEPICO), em diferentes energias (entre 10.8 eV e 21 eV). Progressão da fragmentação molecular.

Algumas das principais reações de fotoionização e dissociação observadas, e as espécies envolvidas são apresentadas a seguir:



Os resultados mostram que o íon molecular ($C_3H_3NS^+$) $m/z = 85$ é bastante estável na faixa do UVV. Isto se deve a sua estrutura cíclica. Entretanto, com o aumento gradual da energia do fóton, elétrons mais ligantes podem ser excitados ou ejetados, resultando em rotas de dissociação. O íon molecular tende a diminuir sua intensidade relativa, e há a produção de novos íons de baixa relação massa/carga, que por sua vez aumentam suas intensidades com a elevação da energia dos fótons. Os fragmentos iônicos mais intensos observados nos espectros de massas; são os compostos de $m/z = 58$ ($C_2H_2S^+$) e $m/z = 57$ (C_2HS^+), descritos nas reações acima. Reações mais complexas, inclusive envolvendo recombinações, também foram observadas e serão discutidas.

Conclusões

O uso da luz Síncrotron na região da faixa do UVV possibilita a excitação e ionização de elétrons em orbitais tanto de valência, quanto de camadas internas abrindo perspectiva para o estudo da estrutura eletrônica, energética e mecanismos de fragmentação iônica da molécula. Até o presente momento, dentro do nosso conhecimento, nenhum estudo similar foi reportado para esta molécula na literatura nesta faixa de energia. A análise dos novos dados que estão em andamento, (espectros de camada profundas (raio-x) e coincidências múltiplas), servirão para um melhor conhecimento dos parâmetros físico-químicos, espectroscópicos e espectrométricos para esta importante molécula.

Agradecimentos

UFABC, CNPq, FAPESP, CAPES e LNLS

¹Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V.; Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Elsevier Science: New York, 1996, vol. 3; Katritzky, A. R.; Rees, C. W. Em Comprehensive Heterocyclic Chemistry; Potts, K. T., ed.; 1984, vols. 1-8, Pergamon Press: Oxford.

²Pilling, S.; Lago, A.F.; Coutinho L. H.; Castilho, R.B.; de Souza, G.G.B.; Naves de Brito, A. *Rapid Comm. Mass Spectr.* 2007, 21, 3646.

³A.F.Lago. J.M.Oliva. J.Z.Dávalos. *ChemPhysLett.* 2012, 519, 40-44.