

Estudo Químico-Quântico do Rearranjo do tipo McLafferty durante a Fragmentação Molecular do 1-Nitropropano

Laís de S. Barbosa^{a*} (PG), Sara F. de A. Morais^a (PG), Kleber C. Mundim^a (PQ),
Daví A. C. Ferreira^{a†} (PQ)

^a Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos, Instituto de Química, Universidade de Brasília,
Campus Darcy Ribeiro, CP 04478, CEP: 70904-970, Asa Norte - Brasília-DF, Brasil.

*laisbsousa@gmail.com/ †dacf@unb.br

Palavras chave: Rearranjo do tipo McLafferty, CBS-Q, Espectrometria de Massas, Fragmentação.

INTRODUÇÃO

A espectrometria de massas é uma importante técnica para análise de estruturas moleculares diversas, que se baseia na ionização e fragmentação, de maneira que o caminho de fragmentação se passa pela formação de intermediários estáveis naquelas condições de fragmentação. Assim, compreender os mecanismos de reações de fragmentações é de fundamental importância para elucidar o espectro de massa e, conseqüentemente, determinar a composição de amostras tomando como ponto de partida os intermediários catiônicos e/ou radiculares formados. Dentre os diversos mecanismos de fragmentação, destaca-se o Rearranjo do tipo McLafferty¹, um modelo mecanístico bastante aplicado na interpretação de surgimento de intermediários no espectro de massa. Neste trabalho foi investigado o rearranjo de McLafferty (de *b* para *c*) do 1-nitropropano (PrNO₂), descrito na Figura 1.

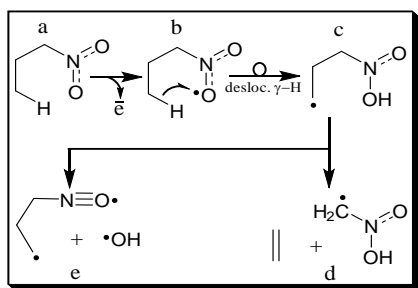


Figura 1. Mecanismo de fragmentação do PrNO₂.

MÉTODOS

Para a realização deste estudo foi aplicado o método CBS-Q, para a descrição da coordenada de fragmentação, e Dinâmica Semi-Clássica do tipo Born-Oppenheimer com a combinação HF/3-21G, para a verificação de complexos de van der Waals no processo de fragmentação molecular.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na descrição das duas rotas de fragmentação do PrNO₂, verificamos que há um favorecimento termodinâmico para a ocorrência da fragmentação passando pelo rearranjo do tipo McLafferty, como descrito na Figura 2.

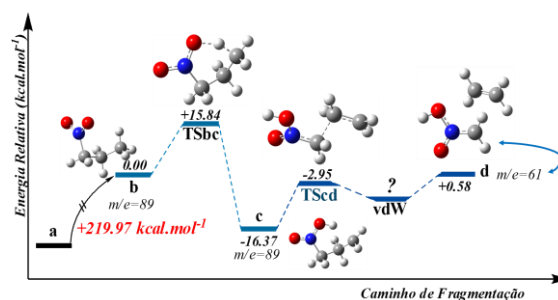


Figura 2. Coordenada de fragmentação do PrNO₂ para a formação do produto *d*.

A fragmentação que conduz ao produto *e*, ocorre através de uma barreira de ativação da ordem de +35.7 kcal.mol⁻¹, enquanto que para a fragmentação que conduz a *d*, a barreira foi da ordem de +13.4 kcal.mol⁻¹. Para a formação de *d*, foi identificado um complexo de van der Waals (*vdW*), que é cerca de 10.0 kcal.mol⁻¹ mais estável que o estado de transição anterior (*TScd*). A formação de *d* é eletronicamente guiada pela formação de apenas um radical, enquanto que o não favorecimento de *e* pode ser facilmente compreendida pela formação de um mono e um bi-radical. Análises QTAIM estão em andamento.

CONCLUSÕES

O rearranjo do tipo McLafferty é cinética e termodinamicamente favorecido na fragmentação do PrNO₂; ao mesmo tempo, a geração do produto *d* é eletronicamente favorecido por formar apenas uma espécie radicalar.

AGRADECIMENTOS

CAPES e CNPQ.

¹ N. M. M. Nibbering, J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 15, 956, (2004).