

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA MATEMÁTICA E NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

AMIR LIPMAN PERLIN

ANÁLISE DE DICÁTIONS DERIVADOS DE MOLÉCULAS AROMÁTICAS
METAESTÁVEIS OBTIDAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Rio de Janeiro

2021

Amir Lipman Perlin

**ANÁLISE DE DICÁTIONS DERIVADOS DE MOLÉCULAS AROMÁTICAS
METAESTÁVEIS OBTIDAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção de diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior
Coorientadora: Wania Wolff

Rio de Janeiro

2021

Análise de Dicátions Derivados de Moléculas Aromáticas Metaestáveis Obtidas por Impacto de Elétrons

Amir Lipman Perlin

Orientador: Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior

Coorientadora: Wania Wolff

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção de diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Dr. Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior

Instituto de Química – UFRJ

Dra. Wania Wolff

Instituto de Física – UFRJ

Dr. Pierre Mothé Esteves

Instituto de Química – UFRJ

Dr. Hugo Milward Riani de Luna

Instituto de Física - UFRJ

“A razão, em jejum de ciência e de sabedoria definha. Lamentemos, tanto quanto pelos estômagos, pelos espíritos que não se alimentam.”

Victor Hugo (Os Miseráveis)

Agradecimentos

Agradeço inicialmente aos meus amados pais, que me apoiam em todas as minhas escolhas e sempre serão minha referência. Ao meu pai Oren, por me estimular a sonhar e a fazer o que amo, com determinação e leveza, não importando a dificuldade. A minha mãe Sara, meu porto seguro. Sou o que sou hoje graças a sua dedicação, carinho e paciência. Aos meus avós Isaac, Lya e Fany.

Agradeço ao professor Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior e professora Wania Wolff, meus orientadores, por motivar meu interesse pela Química Teórica e Física Experimental, com paciência para as infinitas perguntas, questionamentos, explicações e oportunidades. Ao professor Alexandre Braga Rocha que além esclarecer dúvidas, sempre ensinava sobre as mais diversas curiosidades.

Aos meus amigos do colégio: Alexandre Mesquita, desde pequeno juntos, apoiando nos momentos bons e mais ainda nos ruins, como irmãos! Ao André Nogueira, Alexia Carvalho, Antônio Pedro Rocha, Arthur Figueredo, Camila Sousa, Raissa Nunes, Fábio Leituga, Caio Gomes, Anna Carolina Chaaya e Armando Pinheiro do Colégio Santo Agostinho.

Agradeço também aos meus queridos amigos do futebol Fernando e Manu.

Aos meus amigos da faculdade: Endrew Amaral, a primeira pessoa que conheci no trote, o qual nós dois chegamos atrasados, e desde então, sempre que podemos estamos juntos, conversando e rindo. Ao Matheus Costa, conversando sobre os mais diversos assuntos, desde dicas de livros até sofrer pelo Fluminense. A Gabriela Camargo, Karol Gomes e Amanda Dornelas pelas inúmeras histórias, as quais me fazem lembrar com carinho da graduação. Ao Henrique Cerqueira, sempre de bom humor deixava os dias mais felizes. Ao Marcos Aurélio, “carinhoso” no seu estilo próprio, é uma das pessoas que mais admiro. A Geisa Pires, Marcella Tourinho, Vinicius Tarouquella, Victor Lessa, Kleber, Raquel, Felipe, João e Douglas.

Por último, peço perdão caso tenha esquecido alguém.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: Análise de Dications Derivados de Moléculas Metaestáveis Obtidas por Impacto de Elétrons

ALUNO: Amir Lipman Perlin

ORIENTADOR: Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior (IQ/DFQ)

Compostos aromáticos contendo diferentes substituintes foram estudados com o objetivo de se obter as estruturas que representam fragmentos duplamente ionizados obtidos via espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS). Aplicando a busca de mínimo global por algoritmo genético implementado no programa AUTOMATON, obteve-se as geometrias mais estáveis das espécies $C_6H_n^{2+}$ ($n = 3-6$). O dication do benzeno foi incluído para fins de validação. As dez geometrias de menor energia obtidas foram reotimizadas em nível PBE0/def2-TZVPP. Posteriormente, foram selecionadas e ordenadas em ordem crescente de energia relativa as cinco estruturas de menor energia. Simulou-se também, o espectro de infravermelho da geometria de mínimo em cada caso.

A validação do programa AUTOMATON revelou a necessidade de se utilizar parâmetros diferentes daqueles propostos no artigo original, devido a maior complexidade dos dications oriundos de moléculas aromáticas. As estruturas de menor energia dos outros fragmentos $C_6H_5^{2+}$, $C_6H_4^{2+}$ e $C_6H_3^{2+}$, até o momento desconhecidas, possuem em sua maioria, geometrias inesperadas pouco convencionais. Além disso, não foi possível verificar um padrão simples de reorganização estrutural.

Os espectros de infravermelho simulados exibiram, em uma mesma banda, para as estruturas não lineares, um conjunto muitas vezes composto tanto por estiramentos axiais quanto deformações angulares.

Palavras-chave: Aromáticos, Dication, AUTOMATON, DFT.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estruturas de mínimo antes e depois da adição da energia de correlação	2
Figura 2 - Espectro IRPD experimental (a) e espectros IV teóricos calculados (b), (c), (d), (e) e (f)	3
Figura 3 - Estruturas otimizadas do $C_7H_8^{2+}$	4
Figura 4 - Preparação do $C_6(CH_3)_6H^+ As_2F_{11}^-$ e $C_6(CH_3)_6^{2+} (SbF_6^-)_2$	5
Figura 5 - Espectro do Tolueno irradiado com raio-x a 285.1 eV	6
Figura 6 - Estruturas de mínimo para as espécies $C_7H_n^{2+}$ em nível M06-2x/cc-pVTZ(-f)	8
Figura 7 - Gráficos das intensidades relativas na faixa de energia dos elétrons do (a) Benzeno e (b) Tolueno	9
Figura 8 - Gráficos das intensidades relativas na faixa de energia dos elétrons da (a) Anilina e (b) Anisol	9
Figura 9 - Gráficos das intensidades relativas na faixa de energia dos elétrons do (a) Clorobenzeno e (b) Ciclo-hexano	10
Figura 10 - Faixa do espectro de massas na faixa m/z 36 até 40 a 70 eV dos compostos (a) benzeno, (b) clorobenzeno e (c) tolueno	11
Figura 11 - Faixa do espectro de massas na faixa m/z 36 até 40 a 35 eV dos compostos (a) anisol (b) anilina.....	11
Figura 12 - Etapas necessárias para gerar uma estrutura da população inicial	14
Figura 13 - Estruturas cortadas pelo plano Ω no processo de acasalamento (cut and splice)	15
Figura 14 - Processo de escolha dos átomos na criação da nova estrutura, através da operação de cruzamento (crossover)	16

Figura 15 - Mutação através do deslocamento atômico aleatório (“random atomic displacement”).....	17
Figura 16 - Mutação através da permutação de pares de átomos (“permutation of atomic positions”)	17
Figura 17 - Esquema geral do processo de busca do AUTOMATON	19
Figura 18 - Estruturas de menor energia do benzeno duplamente ionizado	22
Figura 19 – Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/3-21G, 5N	22
Figura 20 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/3-21G, 7N	22
Figura 21 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/SDDAll, 7N	22
Figura 22 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/6-31G(d), 5N.....	23
Figura 23 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/6-31G(d), 7N.....	23
Figura 24 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP).....	24
Figura 25 - Estruturas do $C_6H_5^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP).....	24
Figura 26 - Estruturas do $C_6H_4^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP)	25
Figura 27 - Estruturas do $C_6H_3^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP)	26
Figura 28 - Espectro IV do $C_6H_6^{2+}$	26
Figura 29 - Vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3197 cm^{-1} , (b) 1466 cm^{-1} , (c) 1145 cm^{-1} , (d) 1041 cm^{-1} , (e) 780 cm^{-1} e (f) 567 cm^{-1}	27
Figura 30 - Espectros infravermelho de duas cores para o $C_6H_6^{2+}$ (a) experimental, (b) emissão de radiação $\nu = 3040\text{ cm}^{-1}$ e (c) emissão de radiação $\nu = 2940\text{ cm}^{-1}$	28
Figura 31 - Espectro IV do $C_6H_5^{2+}$	29
Figura 32 - Vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3216 cm^{-1} , (b) 3097 cm^{-1} , (c) 3008 cm^{-1} , (d) 1609 cm^{-1} , (e) 1376 cm^{-1} , (f) 1254 cm^{-1} , (g) 967 cm^{-1} e (h) 904 cm^{-1}	29

Figura 33 - Espectro IV do $C_6H_4^{2+}$	30
Figura 34 - Vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3235 cm^{-1} , (b) 3201 cm^{-1} , (c) 1695 cm^{-1} , (d) 1334 cm^{-1} , (e) 1297 cm^{-1} , (f) 943 cm^{-1} , (g) 900 cm^{-1} e (h) 559 cm^{-1}	31
Figura 35 - Espectro IV do $C_6H_3^{2+}$	32
Figura 36 - Modos de vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3267 cm^{-1} , (b) 3104 cm^{-1} , (c) 3012 cm^{-1} , (d) 2137 cm^{-1} e (e) 1202 cm^{-1}	32
Figura 37 - Esquema de funcionamento do TOF-MS linear	39
Figura 38 - Geração do pulso elétrico do íon pelo tempo de voo	40
Figura 39 - Representação dos momentos que se iniciam e finalizam a marcação do tempo	40
Figura 40 - Esquema de funcionamento do TOF-MS reflectron	42
Figura 41 - TOF-MS reflectron utilizado nos experimentos	42
Figura 42 - Parcela do espectro do Benzeno em 150 eV que contém os fragmentos duplamente ionizados	43
Figura 43 - Integração da área do íon molecular do Benzeno, m/z 78, em 100 eV ..	44
Figura 44 - Tabela contendo razão m/z , área de cada pico e razões das intensidades normalizadas, respectivamente	44
Figura 45 - Determinação da distribuição de cargas dos isómeros do $C_6H_6^{2+}$	45
Figura 46 - Determinação da distribuição de cargas dos isómeros do $C_6H_5^{2+}$	45
Figura 47 - Determinação da distribuição de cargas dos isómeros do $C_6H_4^{2+}$	45
Figura 48 - Determinação da distribuição de cargas dos isómeros do $C_6H_3^{2+}$	46

LISTA DE ABREVIACÕES

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade).

ZPE – *Zero Point Energy* (Energia de Ponto Zero).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Dicátions do Benzeno e Tolueno	1
1.2. Produção dos Dicátions Aromáticos por Impacto de Elétrons	9
2. OBJETIVOS	13
3. DETALHES COMPUTACIONAIS.....	14
3.1. Automaton	14
3.2. Métodos Utilizados	20
3.2.1. Validação do Automaton.....	20
3.2.2. Protocolo de Busca.....	20
3.2.3. Espectros de Infravermelho (IV)	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Validação do Automaton.....	22
4.2. Energias Relativas e Geometrias de Todos os Fragmentos Metaestáveis...	23
4.3. Espectros Teóricos de Infravermelho	26
5. CONCLUSÃO.....	34
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
ANEXO I.....	39
ANEXO II.....	43

1. INTRODUÇÃO

1.1. Dicações do Benzeno e Tolueno

As espécies aromáticas abrangem um número imensurável de moléculas que podem variar desde benzeno, C_6H_6 , até aquelas com diversos anéis. Esses compostos estão presentes, por exemplo, na atmosfera (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008) e no meio interestelar (TIELENS, 2008). Além disso, são relevantes em diversas áreas como a química ambiental (SROGI, 2007), petroquímica (LAWAL, 2017) e formação dos superácidos (OLAH, 1993). Dessa forma, o estudo desses sistemas é de elevada importância para diversas comunidades.

Graças ao grande número de espécies geradas a partir do impacto de elétrons ou prótons de moléculas aromáticas, é possível obter informações importantes referentes a estrutura, possíveis mecanismos de fragmentação e da natureza dos fragmentos. Em 1938, pela primeira vez espécies duplamente ionizadas derivadas do benzeno e do ciclo-hexano (C_6H_n) foram obtidas com um espectrômetro de massas de alta resolução por impacto de elétrons a 72 eV (HUSTRULID; KUSCH; TATE, 1938). No caso do benzeno, foram identificados os fragmentos $C_6H_6^{2+}$, $C_6H_5^{2+}$ e $C_6H_3^{2+}$ e, para o ciclo-hexano, $C_6H_9^{2+}$, $C_6H_7^{2+}$, $C_6H_5^{2+}$ e $C_6H_3^{2+}$.

Com a identificação dessas espécies, realizou-se diversos estudos teóricos objetivando identificar suas geometrias, características e comportamento. Mesmo que, amplamente conhecida na sua forma neutra, o benzeno duplamente ionizado representava um desafio, devido à alta concentração de cargas positivas e possíveis efeitos na estrutura. A geometria mais estável, comprovou a existência de distorções estruturais, levando a uma pirâmide de base pentagonal (KROGH-JESPERSEN, 1991), com o carbono do topo realizando cinco ligações C-C e uma C-H no eixo vertical. Em 1991, os cálculos iniciais realizados em nível Hartree-Fock (HF/6-31G*) apontaram como mais estável a estrutura (a) da Figura 1 com simetria C_{2v} , no estado singleto. Após uma nova etapa, na qual se corrigiu as energias totais para incluir as energias de correlação utilizando a teoria de perturbação de Moller-Plesset de terceira ordem (MP3/6-31G**/HF/6-31G*), identificou-se a estrutura (b), C_{5v} , como a nova geometria de mínimo.



Figura 1 - Estruturas de mínimo antes e depois da adição da energia de correlação

Adaptado de: K. Krogh-Jespersen (1991).

A geometria piramidal de base pentagonal foi confirmada experimentalmente utilizando a espectroscopia de infravermelho pré-dissociativa (IRPD) (JAŠÍK; GERLICH; ROITHOVÁ, 2014). Neste método, após a geração do dication por ionização eletrônica, os íons formam complexos com o átomo de hélio (inerte), o qual fornece estabilidade suficiente para o fragmento sem alterar significativamente sua estrutura e dificultar possíveis rearranjos. Em seguida, irradia-se os complexos com fótons dentro de uma faixa de energia e, se estes estiverem em ressonância com as transições vibracionais, são eliminados. No primeiro trabalho, variou-se a energia do fóton entre 2900 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , resultando no espectro $\text{C}_6\text{H}_6\text{He}^{2+}$, mostrado na Figura 2a, o qual apresenta três principais bandas. Com a finalidade de se determinar quais estruturas correspondiam os picos, gerou-se os espectros teóricos (Figura 2) das geometrias de mínimo (Figura 13) na mesma faixa de número de onda, calculados pela teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem na base aug-cc-pVTZ (MP2/aug-cc-pVTZ). Calculou-se também as energias relativas pelo método *couple cluster* (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) e correções de energia de vibração de ponto zero em nível MP2 (MP2/aug-cc-pVTZ).

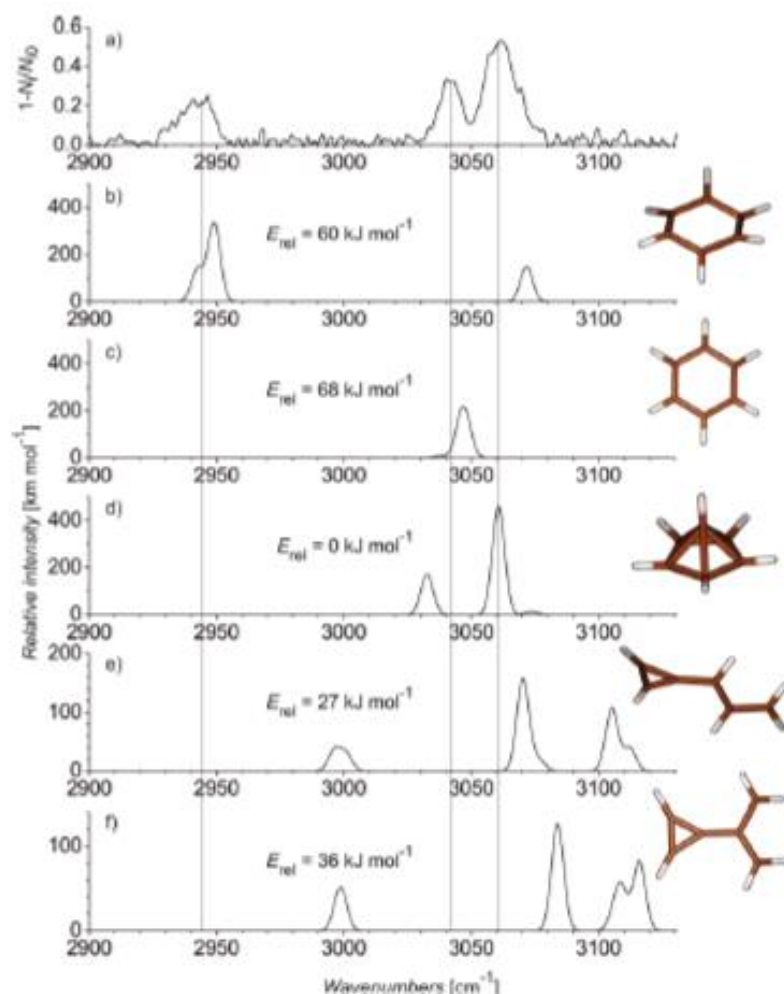


Figura 2 - Espectro IRPD experimental (a) e espectros IV teóricos calculados (b), (c), (d), (e) e (f)
Adaptado de: Jašik (2014).

A primeira banda do espectro experimental 2940 cm^{-1} (Figura 2a), refere-se ao isômero representado na Figura 1b, ou seja, pelo anel aromático no estado singleto. Já o terceiro pico corresponde a banda mais intensa do espectro da pirâmide de base pentagonal. O espectro foi simulado e consta na Figura 2d. Essa mistura de isômeros também foi estudada ao modificar a composição através da irradiação dos complexos com laser de CO_2 . Os resultados evidenciaram que, a partir de uma energia, o pico em 2940 cm^{-1} desaparecia. Isso ocorreu devido a existência de bandas de transição da estrutura piramidal na faixa de emissão do CO_2 , três no total, enquanto no espectro da Figura 2d não há nenhuma.

Além do benzeno, estudou-se diversos derivados monossustituídos para analisar suas geometrias e possíveis rotas de formações. Um trabalho teórico-experimental, envolvendo o tolueno (ROITHOVÁ et al., 2006) conduziu a geometrias de mínimo diferentes do $\text{C}_7\text{H}_8^{2+}$. Realizou-se os cálculos em nível DFT com o funcional B3LYP na base 6-311+G(2d,p). Calculou-se também as frequências para

conferir se as geometrias representavam pontos estacionários na superfície de energia potencial do estado singlete e tripleto. Inicialmente, a otimização das estruturas mostrou uma maior estabilidade do cicloheptatrieno singlete, $E_{\text{rel}} = -0,70$ eV. Na Figura 3, trazemos algumas das estruturas calculadas, tanto no estado singlete quanto tripleto.

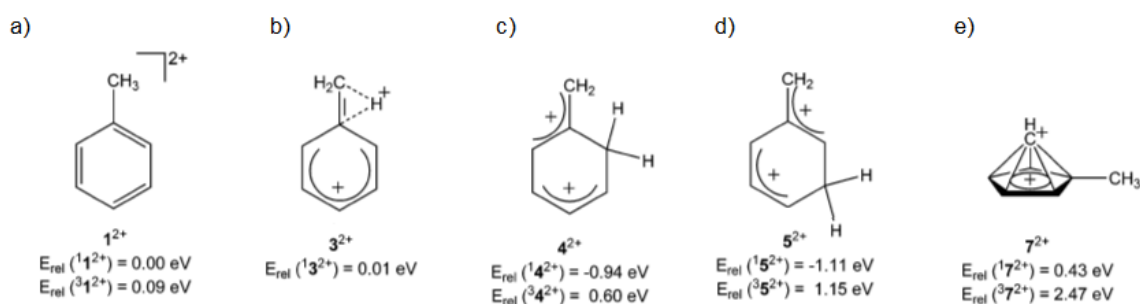


Figura 3 - Estruturas otimizadas do $\text{C}_7\text{H}_8^{2+}$

Adaptado de: Roithová (2006).

A geometria mais estável do tolueno é produzida após a migração de um dos hidrogênios do radical metila para o anel. Esse processo sucede pela formação do íon carbenio (b) podendo resultar tanto na substituição *orto* (c) e *meta* (d) respectivamente, sendo este último o mais estável. Já a estrutura derivada da pirâmide de base pentagonal (e), apresenta energia relativa mais elevadas em ambos os estados.

A geometria piramidal também foi determinada experimentalmente em moléculas mais complexas, como no caso do hexametilbenzeno dicátion, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ (MALISCHEWSKI; SEPPELT, 2017). A reação, Figura 4, empregou o hexametilbenzeno de Dewar, diluído em uma solução superácida ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ em excesso) e cristalizado após a adição de ácido fluorídrico anidro, HF, também em excesso.

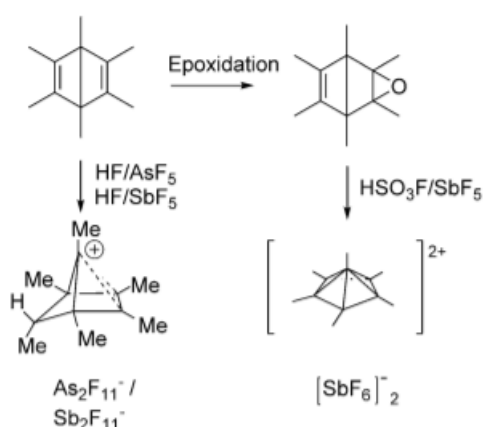


Figura 4 - Preparação do $C_6(CH_3)_6H^+ As_2F_{11}^-$ e $C_6(CH_3)_6^{2+} (SbF_6^-)_2$

Adaptado de: Seppelt (2016).

De forma geral, os grupos ligantes metilas ligadas a base estão moderadamente fora do plano. Além disso, os átomos de hidrogênio encontram-se envolvidos em ligações de hidrogênio com os ânions SbF_6^- . Na parte teórica, os cálculos em nível teoria da perturbação Moller-Plesset (MP2/cc-pVTZ) indicaram a pirâmide de base pentagonal, no estado singleto como a mais estável, enquanto em nível DFT (B3LYP/def2-TZVPP) apresentou a estrutura com anel de seis membros no estado tripleto. Outros resultados que corroboram a produção desta estrutura são aqueles obtidos por ressonância magnética nuclear para o hidrogênio, 1H RMN, o qual exibe dois picos, um relacionado com as cinco ligantes metilas da base e o segundo para o grupo metila do pico. A mesma técnica, relativo ao isótopo do carbono, ^{13}C RMN, inclui quatro sinais, dois sinais singletos alusivos, primeiro, aos grupos metilas da base, e o segundo, aos carbonos que constituem o anel de cinco membros. O terceiro pertence ao carbono que compõe o topo da pirâmide e, por fim, o quarto, correspondente ao ligante metila do topo.

No meio interestelar, as moléculas aromáticas são as unidades básicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), onde os dicátions dessas espécies se fazem presentes no processo de formação (BOHME, 1992). O tolueno, a estrutura com substituição alquila mais simples derivada do benzeno ($C_6H_5CH_3$), é também um dos principais compostos dos HPA's e um dos maiores constituintes do meteorito de Murchison e Allende (HAYATSU et al., 1977). Assim, buscando entender o comportamento do tolueno simples e duplamente ionizado no disco circunstelar de estrelas AGB, realizou-se um trabalho teórico-experimental, simulando o ambiente e certas condições nas quais as moléculas se encontram e

busca através de cálculos para interpretar os resultados experimentais (MONFREDINI et al., 2016). Realizou-se as medidas no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS) com irradiação de fótons de raio-x de energia próxima da ressonância do orbital 1s do carbono, entre 280 até 320 eV, e detectados através de um espectrômetro de massas por tempo de voo. Na parte teórica, o foco da investigação foi a busca das estruturas mais estáveis dos íons $C_7H_n^{2+}$, com $n = 2-8$, obtidos pela dupla fotodissociação. Para tanto, otimizou-se por volta de 70 geometrias iniciais em cada espécie no funcional M06-2x, utilizado devido aos bons resultados para parâmetros termodinâmicos e energia de excitação, na base cc-pVTZ(-f) (M06-2x/cc-pVTZ(-f)). Os cálculos de frequência e análises termodinâmicas foram realizadas apenas para as 15 geometrias mais estáveis devido ao grande número de estruturas. A Figura 4 mostra o espectro de massas o tolueno irradiado com raio-x a 285.1 eV.

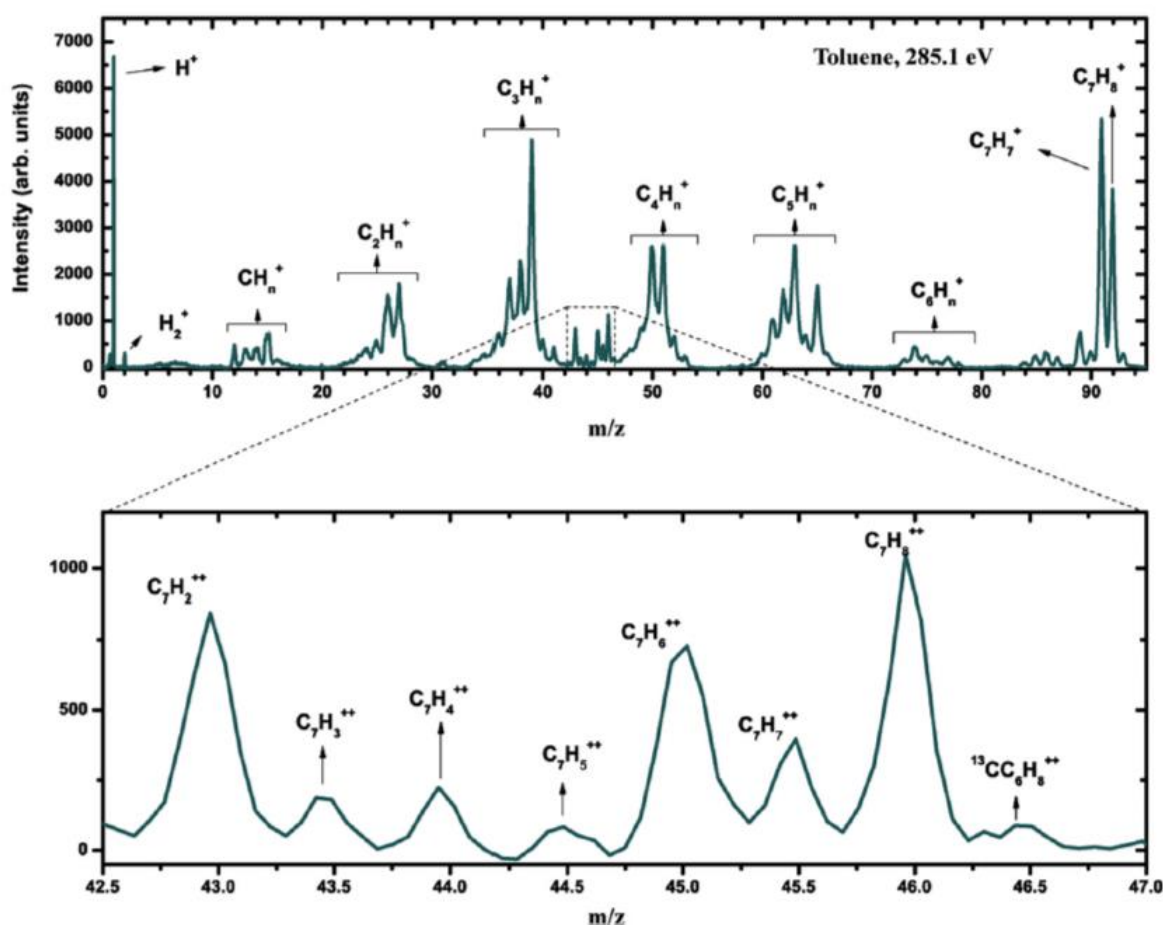


Figura 5 - Espectro do Tolueno irradiado com raio-x a 285.1 eV

Adaptado de: Monfredini (2016).

Nesta faixa de massa/carga é possível verificar a existência inúmeros dications, desde o isótopo da molécula original até aqueles fragmentos de massa referente a perda de hidrogênio. A resolução temporal e em massa/carga apresentaram uma ótima separação entre os picos dos diferentes íons duplamente ionizados, sem sobreposição das espécies, facilitando seu reconhecimento. Os rendimentos de produção de cada espécie são dados pela Equação 1.

$$PIY_i = \left(\frac{A_i^+}{A_t^+} \right) \times 100\% \times \Delta PIY_i \quad (1)$$

$$\Delta PIY_i = PIY_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{A_i^+} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A_t}{A_t^+} \right)^2} \quad (2)$$

Onde,

PIY_i = produção parcial do íon i ;

A_i^+ = área gaussiana ajustada do íon i ;

A_t^+ = área total do pico do espectro;

ΔPIY_i = reflexo das incertezas;

ΔA_i = incerteza da área de cada pico;

ΔA_t = soma das incertezas.

Os resultados evidenciaram que, dentre todos os íons $C_7H_n^{2+}$, o íon molecular duplamente ionizado, $C_7H_8^{2+}$, é o fragmento mais estável seguido pelo $C_7H_2^{2+}$ e $C_7H_6^{2+}$, ou seja, aquelas moléculas que apresentam um número par de hidrogênios. Já aqueles com uma quantidade ímpar de hidrogênios, obteve-se como mais estável o $C_7H_7^{2+}$, seguido pelo $C_7H_3^{2+}$ e, por último, o $C_7H_5^{2+}$. Os cálculos teóricos convergiram para as geometrias apresentadas na Figura 5.

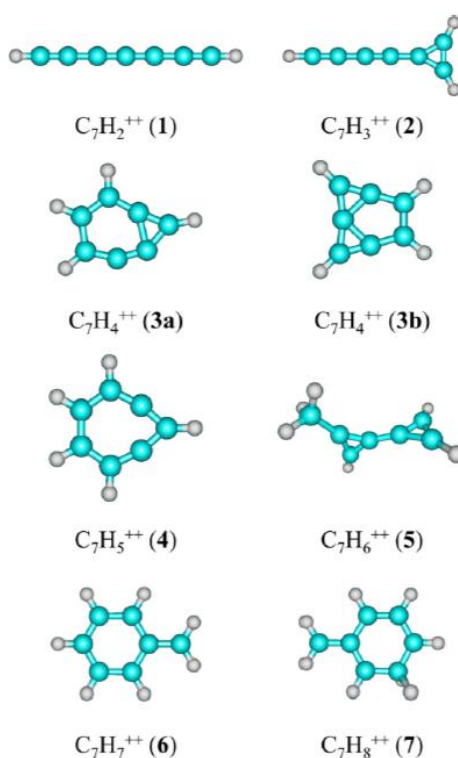


Figura 6 - Estruturas de mínimo para as espécies $C_7H_n^{2+}$ em nível M06-2x/cc-pVTZ(-f)

Adaptado de: Monfredini (2016).

Para o $C_7H_2^{2+}$ (Figura 5 (1)), encontrou-se à geometria totalmente linear com três ligações triplas conjugadas, o heptatriino. Para o $C_7H_3^{2+}$, a estrutura é composta de uma cadeia linear, contendo quatro carbonos e duas ligações triplas conjugadas, butadiino, ligada a um ciclopropil. O fragmento $C_7H_4^{2+}$ apresentou (Figura 5 (3a)) como a mais estável, entretanto, a geometria da Figura 5 (3b), está apenas $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ acima em energia. Por isso, não é possível confirmar qual é realmente o mínimo global neste nível de cálculo. Encontrou-se para o $C_7H_6^{2+}$, uma estrutura totalmente nova, a qual não tinha sido reportada anteriormente na literatura. Por último, vale ressaltar a estrutura do dicátion molecular, $C_7H_8^{2+}$, a qual está de acordo com a geometria apontada anteriormente como mais estável, onde há o deslocamento do hidrogênio do grupo metil para a posição *meta* do anel aromático.

Nos fragmentos contendo mais hidrogênios ($C_7H_n^{2+}$, $n = 5-8$), observou-se uma relação entre o caminho de menor energia com certos cátions. Nesse caso, as reações mais exotérmicas estão relacionadas com a perda do $C_3H_3^+$, o pico mais distinto do espectro. Nas espécies com menos hidrogênios ($C_7H_n^{2+}$, $n = 2-4$), a relação não é mais vista, levando a crer que os caminhos produzem também fragmentos neutros.

1.2. Produção dos Dications Aromáticos por Impacto de Elétrons

O presente trabalho teórico teve como base os dados experimentais adquiridos por espectrometria de massas por tempo de voo (Anexo I) do benzeno, tolueno, clorobenzeno, anilina, anisol e ciclo-hexano. Através da análise dos espectros (Anexo II) obteve-se as intensidades de produção relativa de fragmentos de $C_6H_n^{2+}$ na faixa de 10 eV até 2000 eV, mostrados nas Figuras 6, 7 e 8.

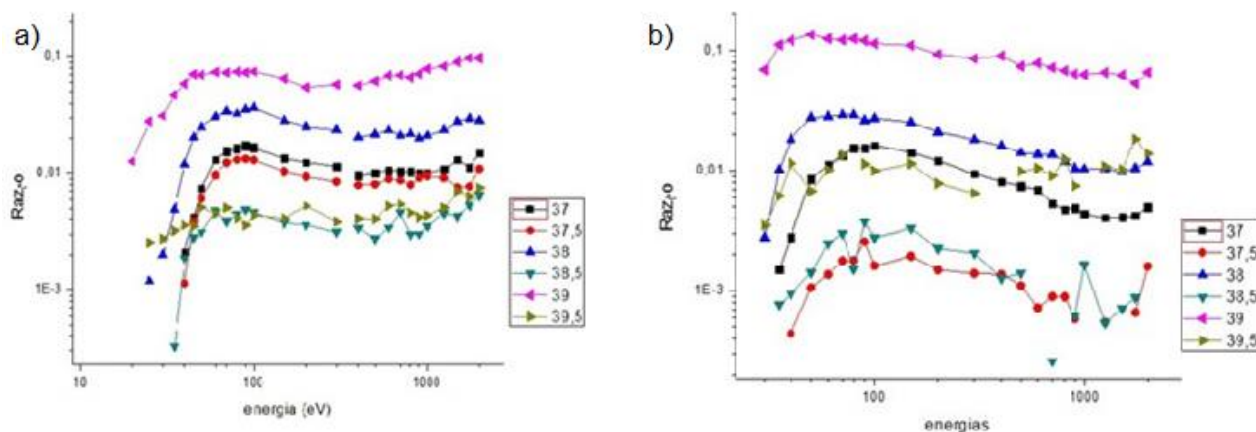


Figura 7 - Gráficos das intensidades relativas na faixa de energia dos elétrons do (a) Benzeno e (b) Tolueno

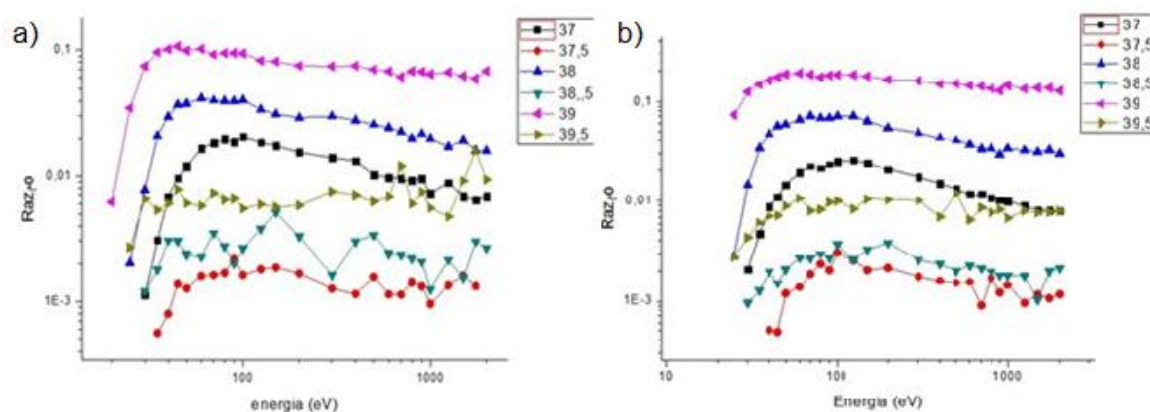


Figura 8 - Gráficos das intensidades relativas na faixa de energia dos elétrons da (a) Anilina e (b) Anisol

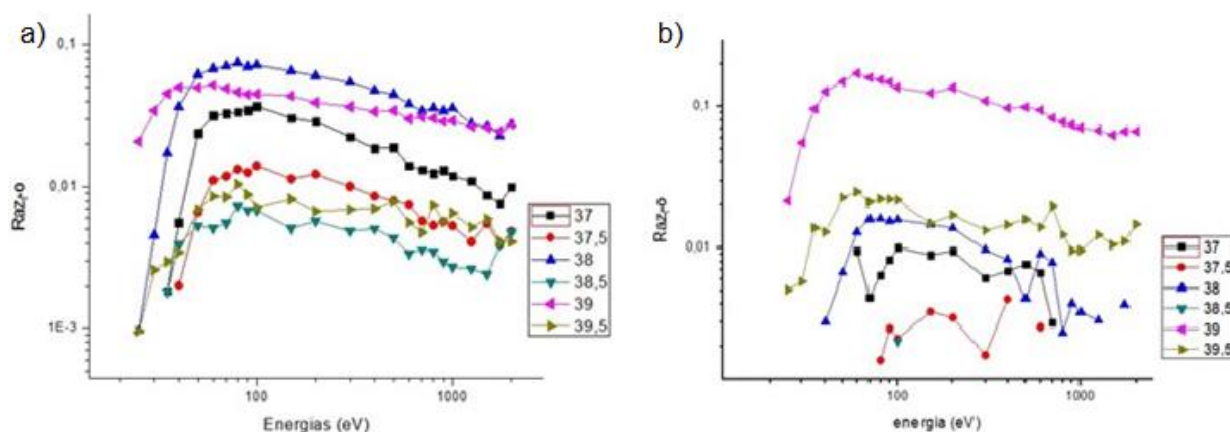


Figura 9 - Gráficos das intensidades relativas na faixa de energia dos elétrons do (a) Clorobenzeno e (b) Ciclo-hexano

O estudo mostrou que as espécies duplamente ionizadas derivadas de moléculas aromáticas apresentam um rendimento de produção particular em dependência com a energia de impacto dos elétrons. Deve-se mencionar que os valores inteiros de massa/carga consistem na soma de rendimento de fragmentos de carga simples oriundos da fragmentação em duas espécies simplesmente carregadas e dos dicátions com perda de hidrogênio. Ao mesmo tempo, também é unívoca a identificação dos dicátions com valores de massa/carga semi-inteiros. O aparecimento dos fragmentos de razão m/z 39,5; 38,5 e 37,5 ocorre por volta de 25 eV, atinge um valor máximo em torno de 70-80 eV, e decai fracamente até a energia mais alta medida. A partir da equação que descreve o comportamento da energia de aparecimento, desde a formação do dicátion, pode-se verificar aproximadamente que cada um apresenta uma energia levemente diferenciada. Isto se deve ao fato de que os íons duplamente ionizados, com perda de hidrogênio, resultam da instabilidade do dicátion da molécula original. Já no caso do ciclo-hexano, empregado exatamente como molécula comparativa por não ser aromática, constatou-se a produção do $C_6H_6^{2+}$, m/z 39,5 e do $C_6H_3^{2+}$, m/z 37,5, na faixa de energia de 70 eV até 400 eV.

A figura 9, mostra que o substituinte influencia a formação das espécies dicatiônicas. Por exemplo, no caso do clorobenzeno, Figura 9b, pertencente a um grupo fraco retirador de elétrons, esperava-se observar uma fragmentação do anel desestabilizado pela dupla ionização e não uma formação evidente de análogos do anel benzênico. Os picos referentes aos dicátions, $C_6H_n^{2+}$, são mais intensos do que no tolueno, Figura 9c, doador fraco de elétrons.

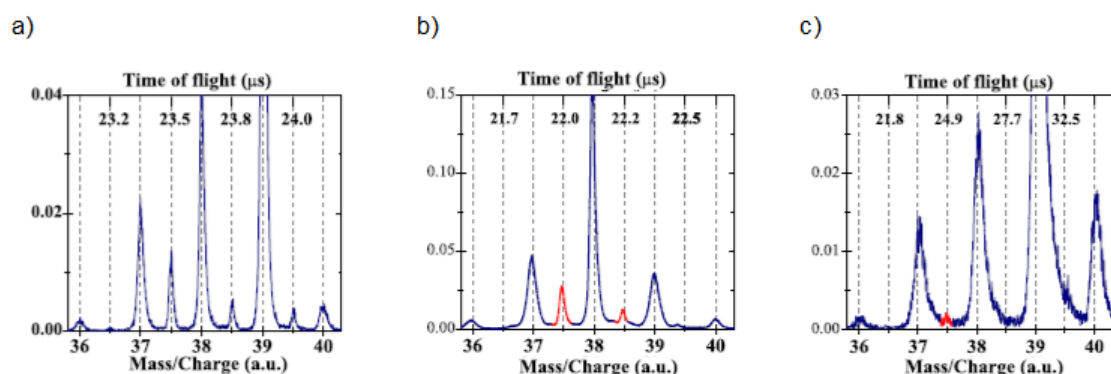


Figura 10 - Faixa do espectro de massas na faixa m/z 36 até 40 a 70 eV dos compostos (a) benzeno, (b) clorobenzeno e (c) tolueno

Adaptado de: Wolff (2020).

A anilina, Figura 10a, e anisol, Figura 10b, doador forte e moderado de elétrons, respectivamente, apresentam intensidades ainda menores dos análogos do anel benzênico. Desse modo, a doação de elétrons para o anel, não diminui sua instabilidade ao ser duplamente ionizado, levando a uma quebra do mesmo e baixa detecção dos fragmentos $C_6H_n^{2+}$.

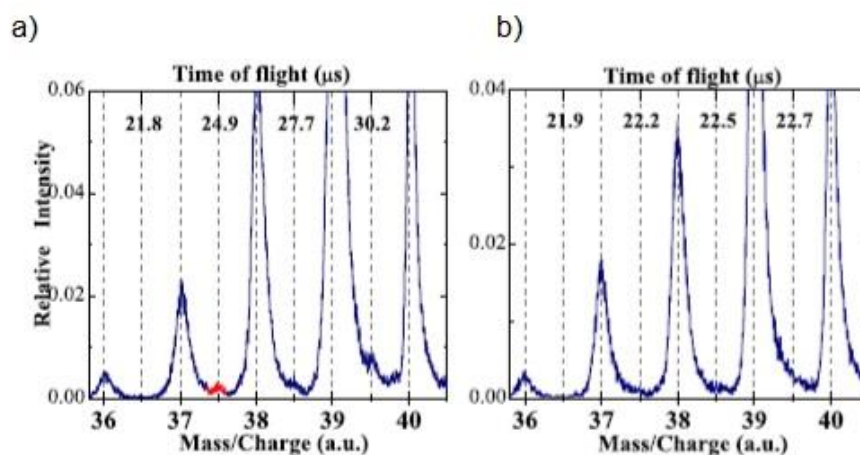


Figura 11 - Faixa do espectro de massas na faixa m/z 36 até 40 a 35 eV dos compostos (a) anisol (b) anilina

Adaptado de: Wolff (2020).

Assim, por mais que as espécies $C_6H_6^{2+}$, m/z 39,5, $C_6H_5^{2+}$, m/z 38,5, e $C_6H_3^{2+}$, m/z 37,5, já tenham sido detectadas experimentalmente, até hoje suas estruturas

não foram determinadas teoricamente. Além disso, elucidá-las permite estudar futuramente os mecanismos de formação.

2. OBJETIVOS

- Validar o método de algoritmo genético implementado no programa AUTOMATON através da busca pelas geometrias de baixa energia da molécula de $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$.
- Determinar e analisar as estruturas de mínimo dos fragmentos $\text{C}_6\text{H}_5^{2+}$, $\text{C}_6\text{H}_4^{2+}$ e $\text{C}_6\text{H}_3^{2+}$ referentes aos picos de razão m/z 37,5, 38,5 e 39,5 detectados no espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF-MS).
- Simular e analisar os espectros na região do infravermelho dos fragmentos duplamente ionizados.

3. DETALHES COMPUTACIONAIS

3.1. Automaton

O programa AUTOMATON (YANEZ et al., 2019) utiliza o método de algoritmo genético para buscar as estruturas de menor energia. Esse método se baseia na transferência das informações estruturais em cada ciclo de cálculos, dos parentes para os descendentes. Como essa informação é transferida de uma geração de estruturas para outra, a mesma é comparada ao código genético. O processo termina quando o isômero de menor energia encontrado é o mesmo após certo número de iterações.

A população inicial, que possui um número definido de estruturas escolhidas pelo usuário, é produzida seguindo o esquema da Figura 11.

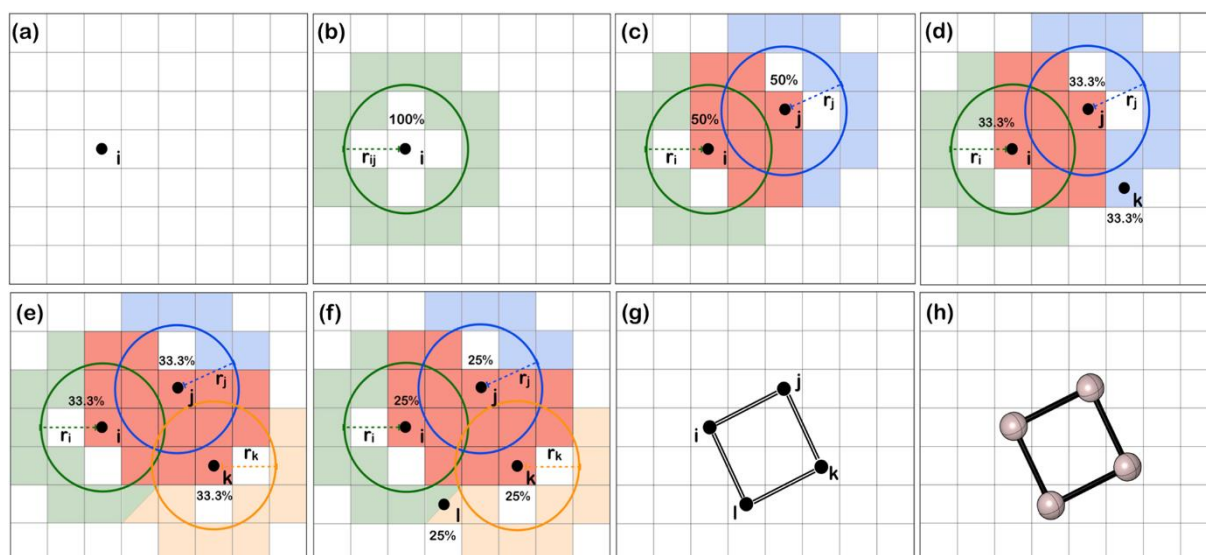


Figura 12 - Etapas necessárias para gerar uma estrutura da população inicial

Adaptado de: Yañez,(2019).

Inicialmente, divide-se um espaço cúbico em cubos menores de lado 0,3 Å e um dos átomos que compõe o sistema é inserido em seu centro (a). Fica estabelecido, que o lado do cubo deve ser o mais próximo, mas nunca ultrapassar duas vezes a soma raio covalente dos dois átomos adicionados consecutivamente, como mostrado em (b). Insere-se o segundo em uma célula que possui interseção com a esfera de raio mencionado anteriormente (c). Após, introduz-se o próximo átomo no cubo que engloba o limite da esfera de raio correspondente à soma deste com o precedente, desde que não se tenha contato com a esfera anterior, representado por (d). Por fim, adiciona-se o último, retratado pelo ponto “l”, na célula

que contém interseção, ao mesmo tempo, com a primeira esfera e a terceira, como em (f).

Recomenda-se que a população inicial seja igual ou maior a $5N$, onde N é o número de átomos presentes no sistema estudado. Todas as estruturas obtidas nessa etapa são relaxadas para o mínimo local mais próximo usando um método de cálculo de gradientes, podendo ou não incluir também cálculo de frequências. Seleciona-se os melhores indivíduos através da função exponencial contendo valores normalizados de energia, ρ :

$$\rho = \frac{E_i - E_{min}}{E_{max} - E_{min}} \quad (3)$$

onde E_i , E_{min} e E_{max} correspondem a energia do isômero analisado em relação aos de menor e maior energia, respectivamente, dentro da população. Utiliza-se nesta avaliação a função exponencial,

$$f_i = e^{-a\rho_i} \quad (4)$$

sendo $a = 3$ (JOHNSTON, 2003). Selecionam-se os isômeros com $f_i \geq 0,5$ para o processo de acasalamento, ao mesmo tempo em que, um número aleatório deste grupo sofre mutação.

O processo de acasalamento (*mating procedure*) serve para se produzir uma estrutura nova, o filho, partindo de duas iniciais, os pais, provenientes da população inicial. Nessa operação, centraliza-se cada estrutura na origem de um eixo de coordenadas, onde sofre uma rotação arbitrária (KANTERS; DONALD, 2014). Então, cortam-se ambas com um plano Ω que passa pela origem, conforme a Figura 12.

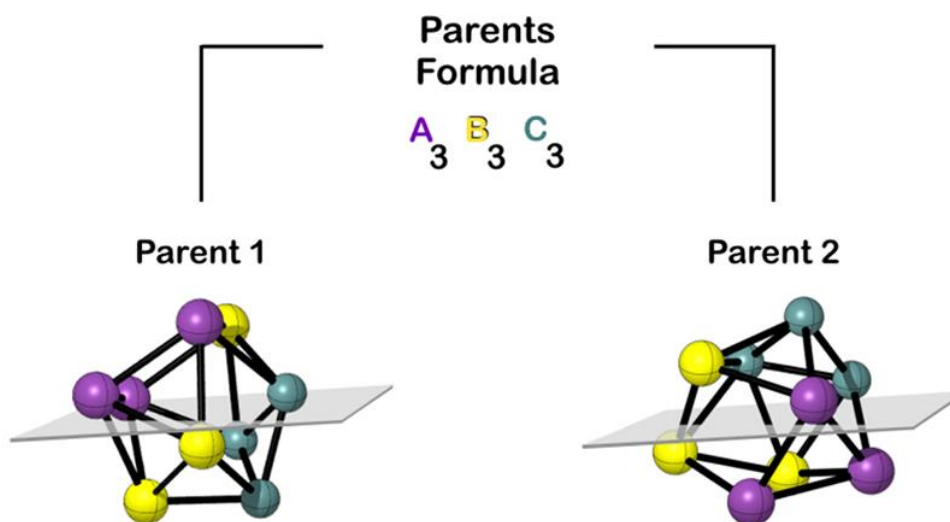


Figura 13 - Estruturas cortadas pelo plano Ω no processo de acasalamento (cut and splice)

Adaptado de: Yañez (2019).

Comparam-se então todos os átomos dos dois parentes, acima de Ω , no caso da primeira estrutura (*Parent 1*), e abaixo, na segunda (*Parent 2*), para decidir quais serão herdadas pelo filho. Assim, como mostrado no esquema a seguir (Figura 13) em cada etapa, se analisa dois grupos de átomos do parente 1 e 2, respectivamente, em ordem decrescente de proximidade ao plano. Quanto mais distantes do mesmo, maior a probabilidade de serem herdados (processo de *crossover*). Essa operação é feita até a nova estrutura possuir a fórmula molecular desejada, no caso do exemplo $A_3B_3C_3$.

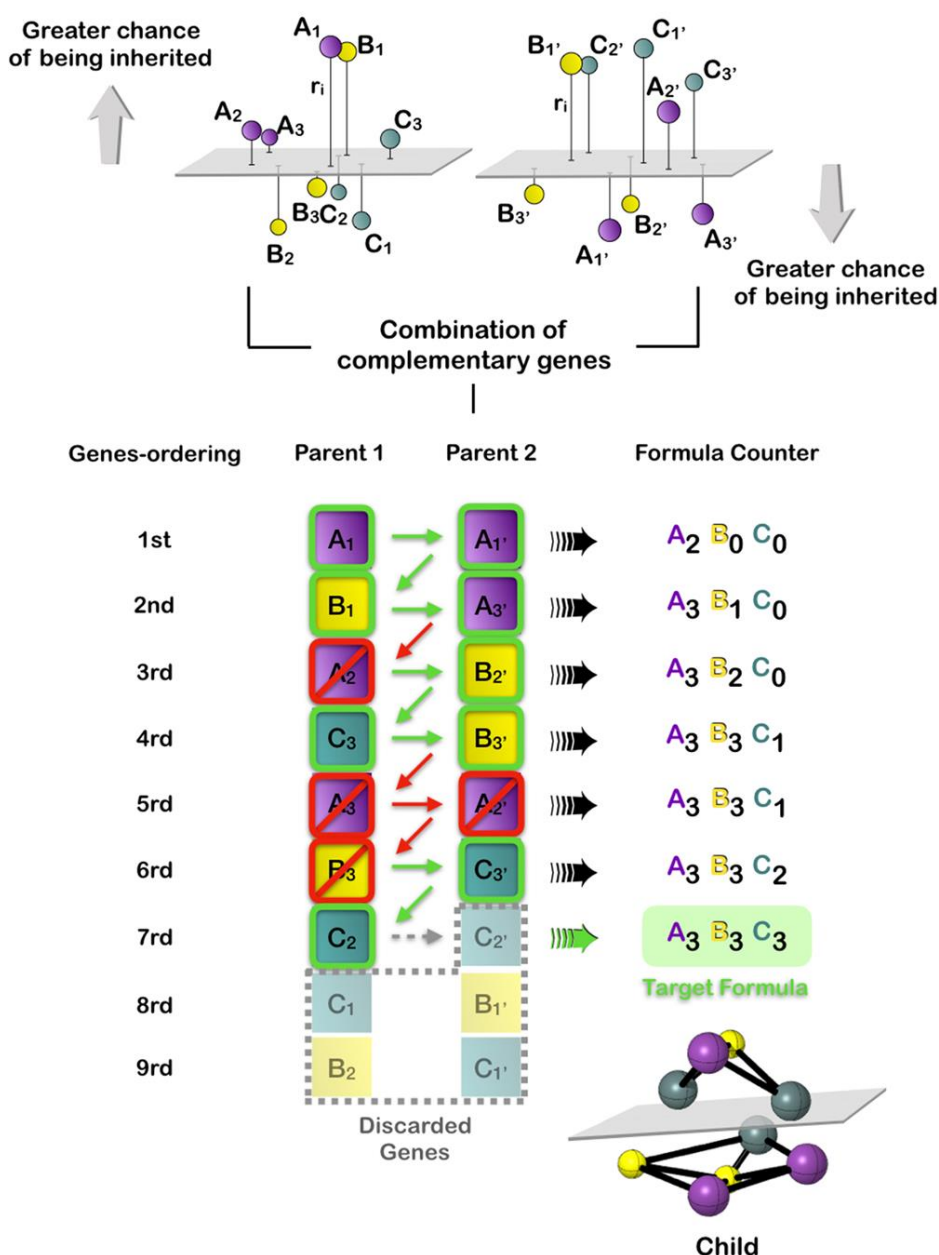


Figura 14 - Processo de escolha dos átomos na criação da nova estrutura, através da operação de cruzamento (crossover)

Adaptado de: Yañez (2019).

Ao mesmo tempo em que transcorre o cruzamento, o programa produz três formas distintas de mutação que tem como objetivo aumentar o material genético e a diversidade da mesma população inicial. A primeira forma (*atom displacement*), Figura 14, se dá quando um número aleatório N dentro dos indivíduos da população é escolhido e reorganizam-se 40% de seus átomos ao longo de uma distância arbitrária que pode variar entre $\pm r$, onde r corresponde ao valor do raio do elemento deslocado.

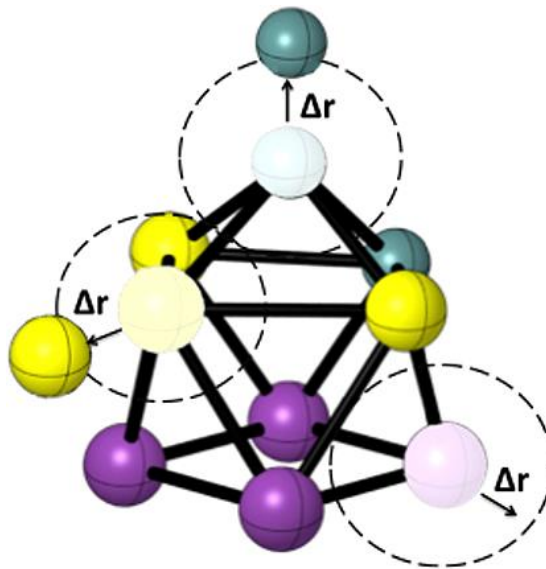


Figura 15 - Mutação através do deslocamento atômico aleatório ("random atomic displacement")
Adaptado de: Yañez (2019).

O segundo meio (*atom permutation*) decorre quando pares, de diferentes elementos, permutam sem desestabilizar a geometria do sistema, Figura 15.

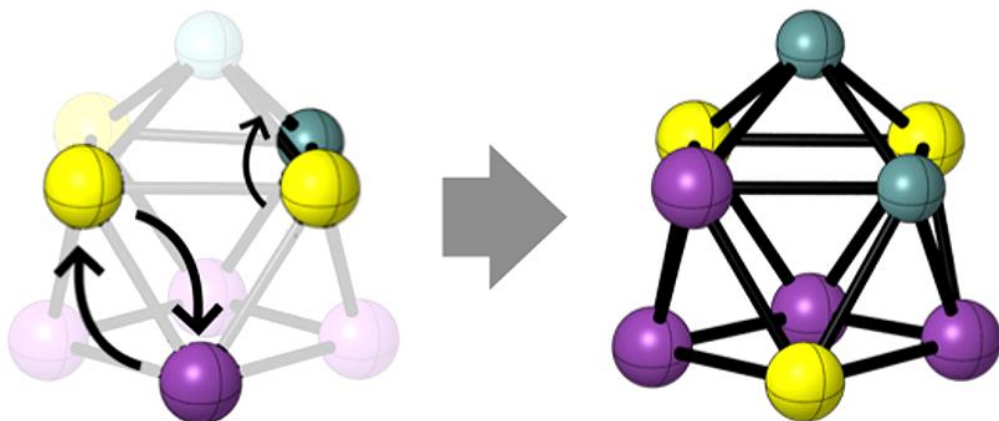


Figura 16 - Mutação através da permutação de pares de átomos ("permutation of atomic positions")
Adaptado de: Yañez (2019).

A última forma de mutação (*cluster replacement*) realiza-se quando se substitui um grupo inteiro por um novo, produzidos da mesma maneira que a

população inicial. Gera-se um total de $N/2$ estruturas lineares, $N/2$ bidimensionais e $N/2$ tridimensionais.

As geometrias obtidas, seja da população inicial, acasalamento ou mutações são otimizadas até o mínimo local mais próximo e organizadas em ordem crescente de energia. Assim, os $5N$ isômeros de menor energia, são escolhidos para começar uma nova etapa de cálculos, onde incluem ambos os processos supracitados. Os cálculos convergem quando, a princípio, a estrutura de menor energia se mantém por pelo menos nove ciclos. Vale ressaltar que o número de iterações necessárias pode ser alterado dependendo do tamanho do grupo ou molécula estudada.

Como há muitas estruturas calculadas, a cada iteração os isômeros otimizados são reunidos em um banco de dados com a finalidade de identificar estruturas semelhantes, através de um teste de similaridade, eliminando aqueles que representam o mesmo mínimo local. A averiguação de tais geometrias análogas se dá principalmente através de duas equações. A primeira, Equação 5, inicialmente introduzida por Rogan *et al.* (ROGAN *et al.*, 2013) e modificada por Grigoryan *et al.*'s (GRIGORYAN; ALAMANOVA; SPRINGBORG, 2005; GRIGORYAN; SPRINGBORG, 2003, 2004), se baseia na semelhança entre as distâncias dos átomos:

$$d^{\mathbb{N}}(\alpha, \beta) = \left[\frac{2}{N(N-1)} \sum_{n=1}^{N(N-1)/2} \left(\frac{d_n^{\alpha}}{D_{av}^{\alpha}} - \frac{d_n^{\beta}}{D_{av}^{\beta}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Onde,

$d^{\mathbb{N}}(\alpha, \beta)$ = quantidade não dimensional;

N = número de átomos no sistema;

$d_n^{\alpha}, d_n^{\beta}$ = distância interatômica, do menor até o maior, dos átomos dos sistemas α e β , respectivamente;

$D_{av}^{\alpha}, D_{av}^{\beta}$ = distância média de ligação entre os átomos do sistema α e β , respectivamente.

Já as Equações 6.1 e 6.2, introduzida no trabalho original do AUTOMATON, substitui a distância atômica pela carga atômica.

$$q^{\mathbb{N}}(\alpha, \beta) = \left[\frac{2}{N(N-1)} \sum_{n=1}^{N(N-1)/2} \left(\frac{q_n^{\alpha}}{Q_{av}^{\alpha}} - \frac{q_n^{\beta}}{Q_{av}^{\beta}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6.1)$$

$$q_n^{\alpha(\beta)} = q_{i(k)}^{\alpha(\beta)} q_{j(l)}^{\alpha(\beta)} \quad (6.2)$$

Sendo,

$q^N(\alpha, \beta)$ = quantidade não dimensional;

N = número de átomos no sistema;

$q_n^{\alpha(\beta)}$ = produto das cargas internucleares do sistema, do menor ao maior, respectivamente;

$Q_{av}^{\alpha}, Q_{av}^{\beta}$ = média do produto das cargas dos sistemas α e β , respectivamente.

Esses dois algoritmos desempenham a função de checar duplamente, após cada ciclo, as estruturas que se assemelham, mantendo assim a diversidade das próximas gerações como também diminuir os gastos computacionais futuros com isômeros já analisados. A Figura 16 apresenta de forma simplificada, as etapas do programa para encontrar as geometrias de menor energia da molécula.

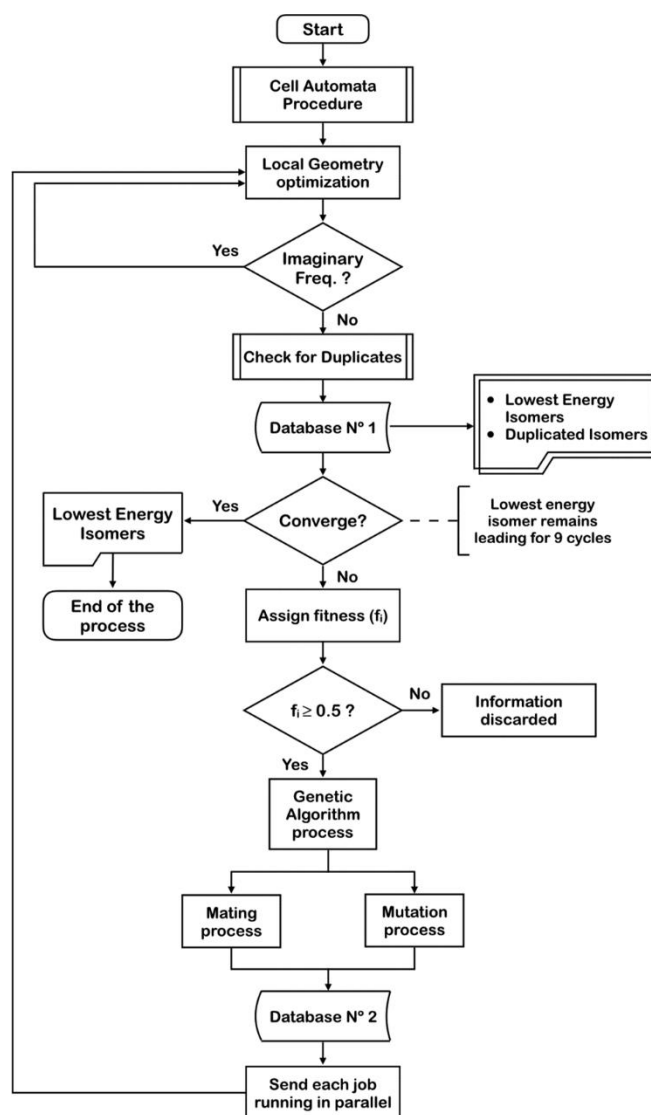


Figura 17 - Esquema geral do processo de busca do AUTOMATON

Adaptado de: Yañez,(2019).

3.2. Métodos Utilizados

3.2.1. Validação do Automaton

Para a validação do método utilizou-se a molécula $C_6H_6^{2+}$ como padrão porque sua estrutura mais estável é conhecida (ANAND; SCHLEGEL, 2005; JAŠÍK; GERLICH; ROITHOVÁ, 2014). Os cálculos foram realizados em nível DFT com o funcional PBE0 nas bases SDDAll, 3-21G e 6-31G(d), partindo de populações iniciais de 5N e 7N, ou seja, 60 e 84 indivíduos, respectivamente. Em seguida, reotimizou-se as dez geometrias distintas de menor energia encontradas em cada caso, com o mesmo funcional e a base def2-TZVPP para a obtenção de resultados mais precisos. Nesta etapa, cálculos de frequências harmônicas foram realizados para confirmar que as estruturas representam mínimos na superfície de energia potencial. Todas as energias reportadas foram corrigidas com correção de ponto zero (*zero point energy*, ZPE). Organizou-se os resultados em ordem crescente de energia e comparou-se com as geometrias já reportadas. Assim, como será discutido mais adiante, elaborou-se um protocolo de busca para os demais fragmentos de fórmula $C_6H_n^{2+}$.

3.2.2. Protocolo de Busca

Com os resultados da validação, empregou-se os melhores padrões iniciais de cálculo para os fragmentos $C_6H_5^{2+}$, $C_6H_4^{2+}$ e $C_6H_3^{2+}$. Deste modo, na primeira etapa utilizou-se o funcional PBE0 na base 6-31G(d) partindo de uma população inicial de 7N indivíduos. Em seguida, reotimizou-se as dez estruturas de menor energia com o mesmo funcional usando a base def2-TZVPP. Por fim, cálculos de frequências harmônicas e correções de energias com a ZPE foram realizados. Organizou-se as cinco estruturas de menor energia, em ordem crescente de energia relativa. Os cálculos foram realizados no programa AUTOMATON (YANEZ et al., 2019) acoplado ao programa Gaussian 09 (FRISCH, M. J.; et al., 2009). Empregou-se o programa Jmol para a visualização e captura das imagens de cada estrutura reportada. Além disso, no Anexo III encontram-se ilustradas as possíveis posições das cargas de acordo com as ligações entre os átomos e elétrons de valência.

3.2.3. Espectros de Infravermelho (IV)

Os espectros teóricos de infravermelho foram gerados pelo programa GaussView 5.0.8 (FRISCH, M. J.; et al., 2009), utilizando distribuição gaussiana de largura 6,0. As intensidades e frequências harmônicas foram obtidas em nível PBE0/def2-TZVPP para cada estrutura de mínimo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Validação do Automaton

Na Figura 17, temos as cinco estruturas de menor energia conhecidas do benzeno duplamente ionizado, que foram reportadas na literatura e utilizadas como padrão nos testes de validação (JAŠÍK; GERLICH; ROITHOVÁ, 2014).

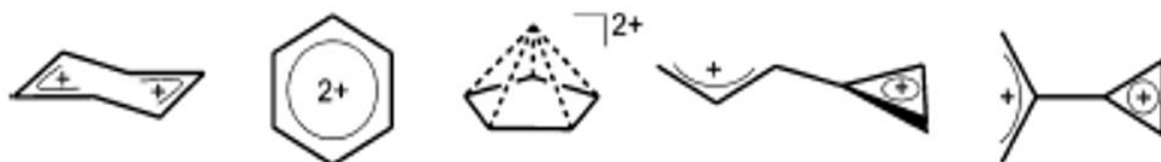


Figura 18 - Estruturas de menor energia do benzeno duplamente ionizado

Adaptado de: Jašík (2014).

Os resultados na base 3-21G, partindo tanto de 5N quanto de 7N, Figuras 18 e 19, respectivamente, apresentaram a mesma geometria como mínimo global que não coincide com o resultado da literatura. Com 5N, encontrou-se duas estruturas com o anel de seis membros, diferenciando-se pela posição de um dos hidrogênios. Já para 7N apenas uma dessas duas foi identificada.

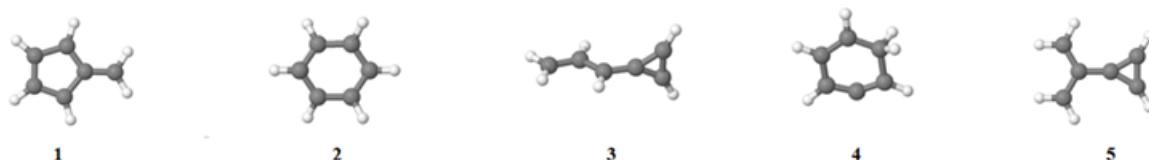


Figura 19 – Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/3-21G, 5N .

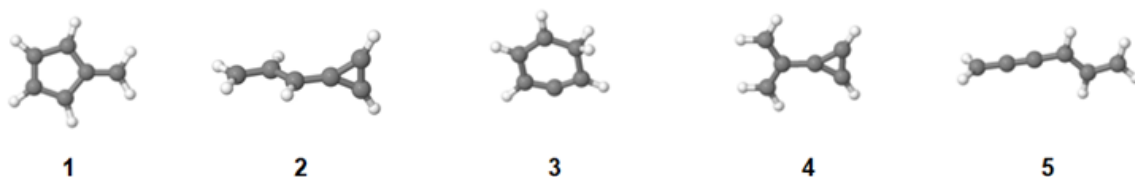


Figura 20 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/3-21G, 7N

Com a base SDDAll, Figura 20, realizou-se apenas os cálculos partindo de 7N indivíduos, encontrando-se a mesma estrutura de mínimo da base 3-21G.

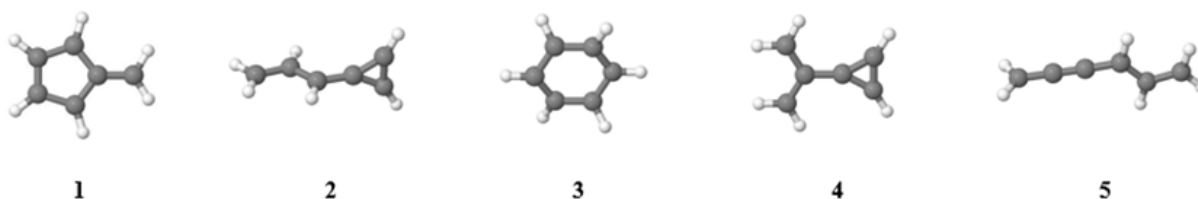


Figura 21 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/SDDAll, 7N

Na base 6-31G(d) e população inicial de 5N (Figura 21) todas as cinco estruturas de menor energia possuíam pelo menos uma parte cíclica em sua cadeia. Partindo-se de 7N (Figura 22) foi possível obter boa parte das estruturas desejadas, tendo como a de menor energia a pirâmide de base pentagonal que é a estrutura conhecida do mínimo global.

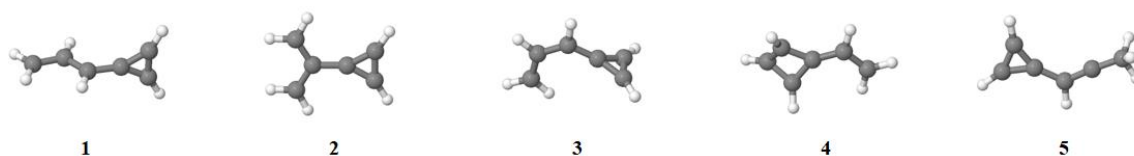


Figura 22 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/6-31G(d), 5N

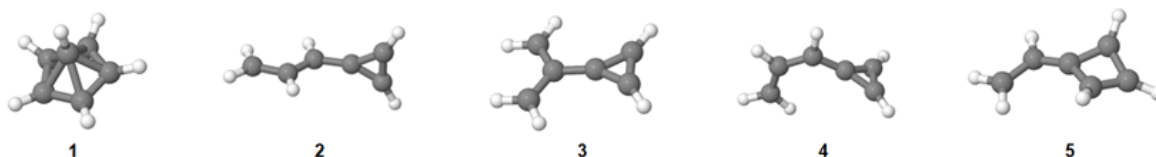


Figura 23 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ nas condições PBE0/6-31G(d), 7N

Assim, pode-se assegurar a capacidade do programa AUTOMATON de encontrar as estruturas de menor energia e o mínimo global. Porém, os parâmetros iniciais diferem daqueles indicados no artigo original. É preciso realizar a busca na base 6-31G(d) partindo de 7N de população inicial.

4.2. Energias Relativas e Geometrias de Todos os Fragmentos Metaestáveis

Observou-se que para a molécula de $C_6H_6^{+2}$, 6.1 da Figura 23, a geometria mais estável foi confirmada como a pirâmide de base pentagonal, onde o carbono do topo apresenta hexacoordenação (FANTUZZI; DE SOUSA; CHAER NASCIMENTO, 2017). Utilizando teoria de ligação de valência moderna, a ligação do grupo CH com o anel C_5H_5 foi caracterizada como uma ligação de doador-aceptor do ânion $C_5H_5^-$ para o tricátion CH^{3+} (FANTUZZI; DE SOUSA; CHAER NASCIMENTO, 2017). Houve apenas modificação na quinta estrutura, 6.5, em relação a última da Figura 22. Esta foi rearranjado de forma que, o ciclo presente, passasse de quatro para três carbonos, aumentando a cadeia linear. As estruturas 6.2 e 6.5 variam devido a transferência do hidrogênio do segundo carbono linear para o último, dando uma diferença de $8,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$

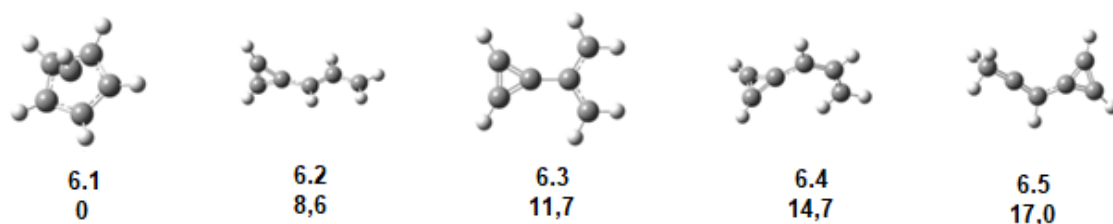


Figura 24 - Estruturas do $C_6H_6^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP)

No $C_6H_5^{+2}$, Figura 24, a estrutura de mínimo encontrada, 5.1, é formada por um ciclopropano adicionado a uma cadeia linear. Variando a posição de um dos átomos de hidrogênio é possível obter as estruturas 5.3 e 5.5, com energias relativas de 6,8 kcal.mol⁻¹ e 11,6 kcal.mol⁻¹, respectivamente. A segunda mais estável, 5.2, apresenta uma cadeia totalmente linear, porém com uma torção no segundo carbono e energia de 6,3 kcal.mol⁻¹. A geometria 5.3 se assemelha à 6.5, porém sem nenhuma torção e energia 6,8 kcal.mol⁻¹. Além disso, a diferença de energia entre 5.2 e 5.3 é de apenas 0,5 kcal.mol⁻¹, levando a crer que o fragmento $C_6H_5^{2+}$ tende a se rearranjar de forma que pelo menos parte de sua cadeia cíclica. Em 5.4, constata-se a única estrutura com um anel de seis membros, corroborando a ideia de conservação de cadeia cíclica, e energia relativa de 8,8 kcal.mol⁻¹, ou seja, próximo dos outros dois isômeros.

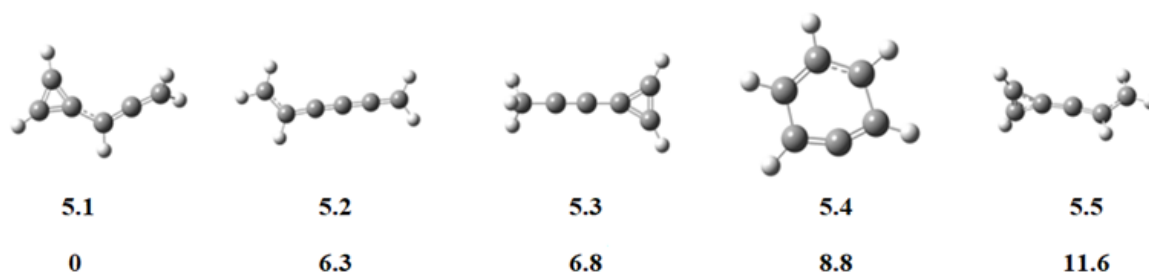


Figura 25 - Estruturas do $C_6H_5^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP)

No $C_6H_4^{+2}$, Figura 25, a estrutura mais estável obtida é composta por dois ciclopropenila, $(C_3H_2)_2^{+2}$, não coplanares. A diferença entre 4.2 e 4.4 está no arranjo dos hidrogênios e configuração da cadeia principal, dando uma considerável diferença entre as energias relativas de 18,3 kcal.mol⁻¹ e 31,4 kcal.mol⁻¹, respectivamente. Dentre os isômeros presentes, apenas 4.3 é totalmente linear e sem nenhuma torção da cadeia. Todavia, sua energia relativa é de 24,5 kcal.mol⁻¹, mostrando que a repulsão coulombiana entre as cargas positivas não é o fator de maior importância durante o rearranjo da estrutura inicial. Além disso, o isômero 4.5 possui um ciclobutano acoplado a um acetileno.

Esses resultados estão de acordo, de forma qualitativa, com cálculos anteriores reportados na literatura (LAMMERTSMA; SCHLEYER, 1988). Neste artigo, para o $C_6H_4^{2+}$, as reotimizações na base 6-31G* das estruturas encontradas na base 3-21G (6-31G*/3-21G), indicaram como mais estável, dentre as lineares, a mesma geometria 4.3, ou seja, aquela com os planos contendo os hidrogênios das pontas perpendiculares. Já o mínimo encontrado também foi a 4.1, com as duas ciclopropenilas em planos diferentes. Por outro lado, constatou-se que a mesma estrutura planar, possui energia próxima. Para as geometrias formadas pelo ciclopropenila unidas a cadeia linear, notou-se que a 4.2 é mais estável quando comparada a 4.4, com uma diferença de energia de 11,9 kcal/mol. Os nossos resultados apresentaram 13,1 kcal/mol entre as duas, essa diferença é consequência dos diferentes níveis de cálculo. Por fim, corroborou-se a conformação da geometria 4.5, onde a conformação não linear é mais estável em ambos os estudos. Em relação a dissociação, a repulsão coulombiana é compensada pela energia das ligações e estabilização interna, evitando a sua quebra para cátions simples.

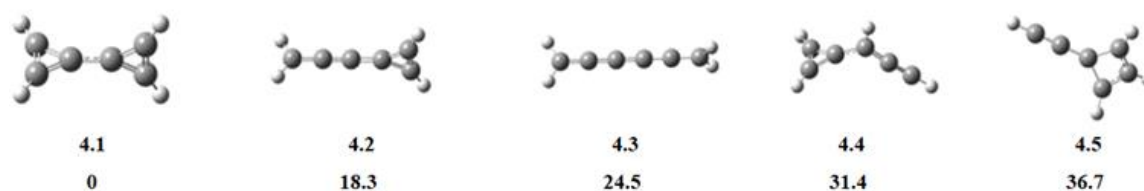


Figura 26 - Estruturas do $C_6H_4^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP)

Por último, temos o $C_6H_3^{+2}$, Figura 26, que apresenta o único fragmento com uma cadeia linear como candidato ao mínimo global, 3.1. Entretanto, neste nível de cálculo, não se consegue confirmar realmente qual é o mínimo, 3.1 ou 3.2. A mesma estrutura ainda aparece, em 3.4, diferenciando-se disposição de um átomo de hidrogênio e na torção do terceiro carbono da cadeia, levando a um aumento de 23,1 kcal.mol⁻¹. Tendo isso em vista, e observando os demais resultados, pode-se verificar a preferência de todos os fragmentos até o momento por cadeias não lineares. 3.2 e 3.5 possuem estruturas similares, apenas com o rearranjo de um dos átomos de hidrogênios, com energia relativa de 1,1 kcal.mol⁻¹ e 26,8 kcal.mol⁻¹, respectivamente. A geometria encontrada em 3.3 é similar a 4.1 após desidrogenação, apresentando energia relativa de 9,7 kcal.mol⁻¹.

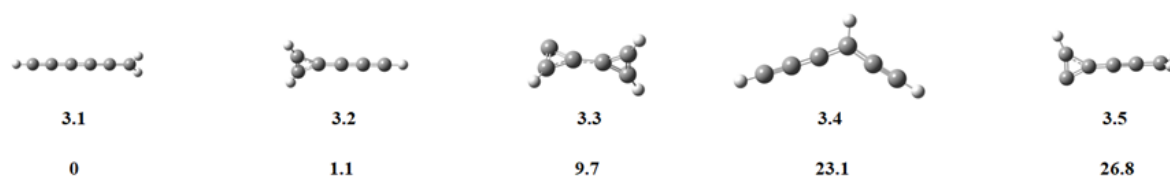


Figura 27 - Estruturas do $C_6H_3^{2+}$ (PBE0/def2-TZVPP)

A atribuição das cargas sobre os átomos assim como um perfil aproximado de ligação química dos dicátions de baixa energia está no ANEXO III.

4.3. Espectros Teóricos de Infravermelho

Os espectros de infravermelho, em escala de intensidade relativa por número de onda (cm^{-1}), foram simulados para as estruturas 6.1, 5.1, 4.1 e 3.1 representando os fragmentos $C_6H_6^{2+}$, $C_6H_5^{2+}$, $C_6H_4^{2+}$ e $C_6H_3^{2+}$, respectivamente. Para exemplificar cada uma das bandas, reuniu-se as imagens contendo o vetor de deslocamento do modo normal (azul) de cada átomo e o vetor momento de dipolo elétrico (laranja).

Para a molécula $C_6H_6^{2+}$, o espectro, Figura 27, e modos vibracionais, Figura 28, são mostrados a seguir.

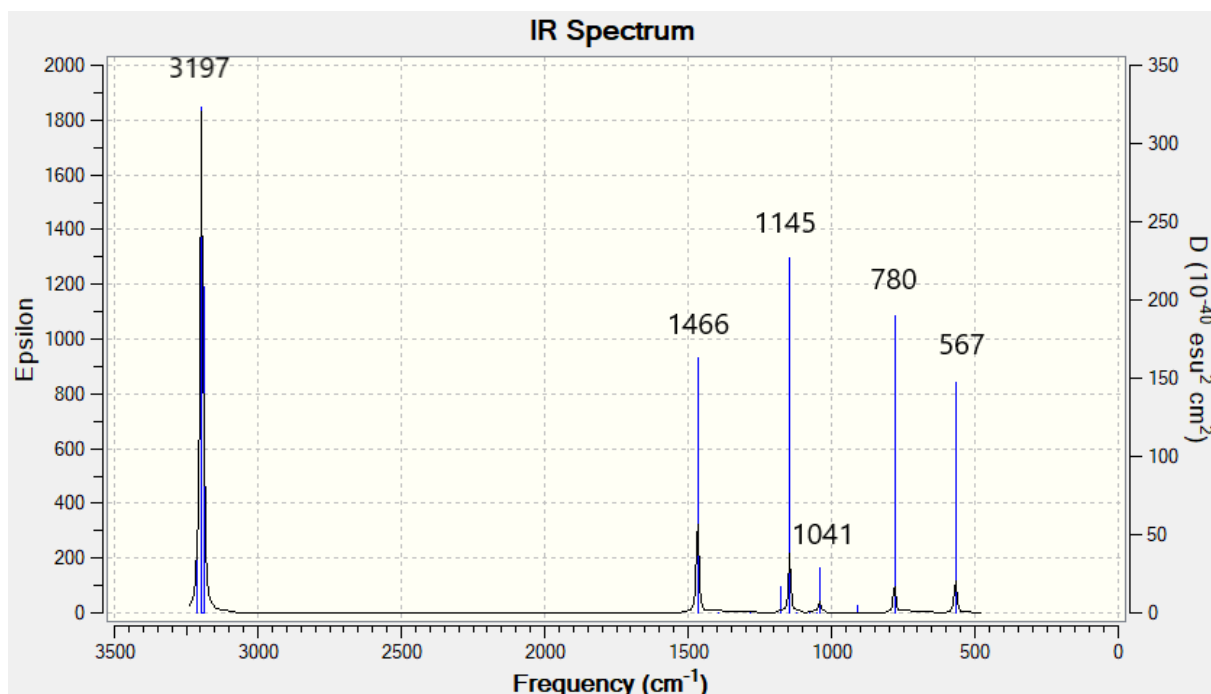


Figura 28 - Espectro IV do $C_6H_6^{2+}$

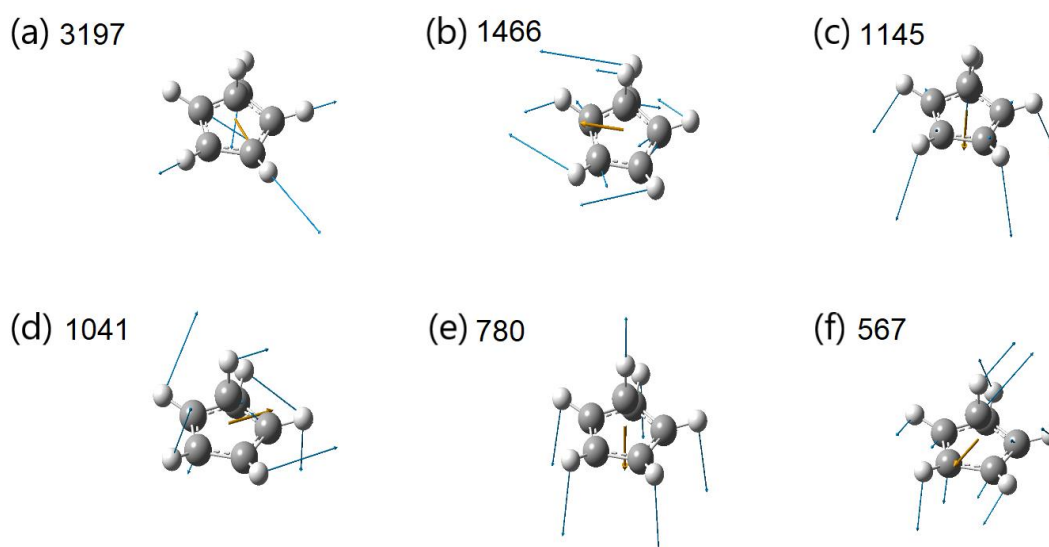


Figura 29 - Vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3197 cm^{-1} , (b) 1466 cm^{-1} , (c) 1145 cm^{-1} , (d) 1041 cm^{-1} , (e) 780 cm^{-1} e (f) 567 cm^{-1} .

Em (a) temos estiramento axial das ligações C-H que compõe a base pentagonal. Como não há vibração nos átomos do topo da estrutura, o vetor momento de dipolo se mantém no mesmo plano da base. Já em (b), há a deformação angular C-H e estiramento das ligações C-C. Em (c), todas as ligações do anel de 5 membros executam deformações angulares simétricas fora do plano, onde os vetores movimento do carbono possuem sentido para cima e dos hidrogênios para baixo. Já os dois átomos do topo executam estiramentos axiais simétricos no mesmo sentido e direção do vetor momento de dipolo, vertical para baixo. Na banda (d), todas as ligações tanto C-H quanto C-C realizam deformações angulares. No caso dos hidrogênios da base, as distorções angulares são simétricas para fora do plano, onde os vetores deslocamentos contém componentes tanto na horizontal quanto vertical. O modo de vibração (e) apresenta movimentos semelhante à (c) em relação às deformações angulares dos hidrogênios da base e o vetor momento de dipolo. As distorções angulares dos carbonos do pentágono são diferentes, pois, enquanto em (c) o anel se expandia, aqui ocorre a retração. Além disso, os vetores de deslocamento do carbono e hidrogênio do topo exibem mesma direção do dipolo, mas sentido oposto. Por último temos (f), onde há apenas distorções angulares. No caso dos átomos da base, essas vibrações são simétricas para fora do plano no mesmo sentido de rotação. Já o hidrogênio e carbono do topo executam o movimento angular simétrico no eixo, porém no sentido oposto das demais.

Já na Figura 29 temos os espectros IRPD de duas cores experimental (a-c) do $C_6H_6^{2+}$. (JAŠÍK; GERLICH; ROITHOVÁ, 2015).

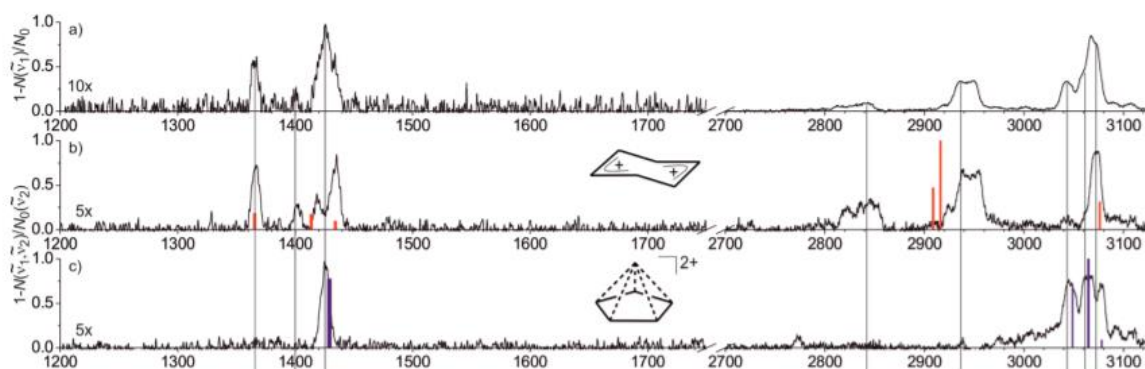


Figura 30 - Espectros infravermelho de duas cores para o $C_6H_6^{2+}$ (a) experimental, (b) emissão de radiação $\nu = 3040\text{ cm}^{-1}$ e (c) emissão de radiação $\nu = 2940\text{ cm}^{-1}$

Adaptado de: Jašík (2015).

Graças a esse método, no qual emitia radiação nos complexos de dicátions já formados com um número de onda específico, eliminando um dos isômeros e, conseqüentemente, separando-os, foi possível produzir o espectro experimental individual do isômero piramidal de base pentagonal. No espectro (c), temos em 1427 cm^{-1} o pico referente ao alongamento da ligação C-C do anel. As demais bandas nesta faixa relacionam-se com a geometria na conformação “cadeira”. A banda em 2940 cm^{-1} remete ao complexo formado entre esta última geometria e o átomo de hélio. Os picos acima de 3000 cm^{-1} , relativos aos estiramentos axiais C-H do anel, associam-se a um conjunto de bandas sobrepostas dos dois isômeros mostrados em (b) e (c), onde o primeiro contém um maior número.

Ao comparar o espectro (c) da Figura 29 com o obtido neste trabalho, vemos diferenças perceptíveis. Inicialmente, em número de onda mais elevados, os dados experimentais captaram três bandas, a mais elevada próxima de 3070 cm^{-1} , enquanto calculamos duas sobrepostas, perto de 3197 cm^{-1} . Esta última alusiva ao estiramento axial de todas as ligações C-H e não apenas aquelas do anel. O outro pico relevante, mencionado anteriormente, é aquele em 1429 cm^{-1} que no espectro teórico, além de conter distorção axial das ligações C-C do anel, abrange também deformações angulares C-H contidas tanto no anel quanto do pico. Em concordância com os dados experimentais, não se obteve banda próxima de 2940 cm^{-1} , relacionada com o outro isômero. Por fim, não se pode confirmar a existência de modos vibracionais menores que 1200 cm^{-1} , pois o espectro se limitou até esse número de onda.

A seguir, apresentamos o espectro os modos normais do fragmento $C_6H_5^{2+}$ nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

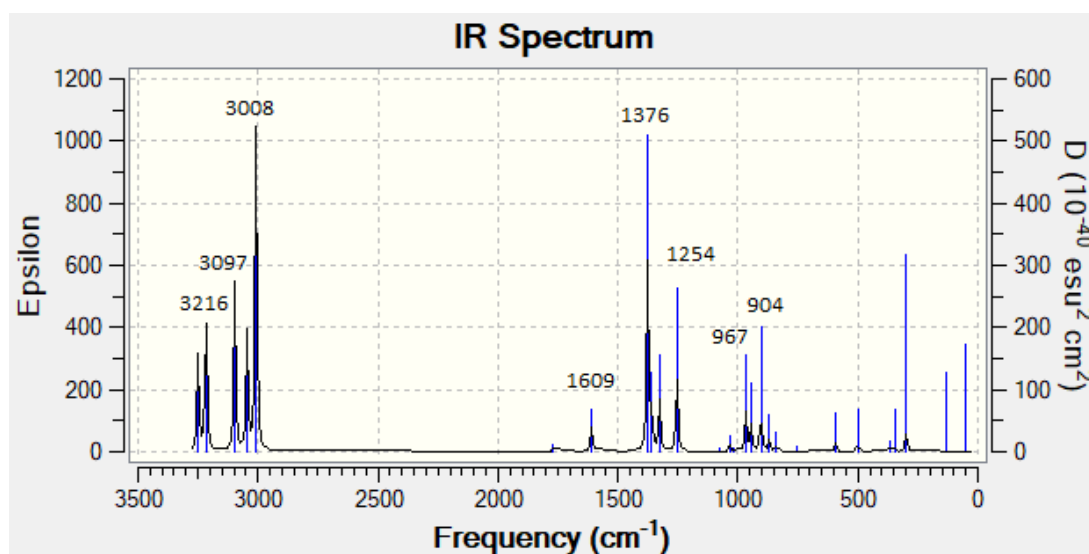


Figura 31 - Espectro IV do $C_6H_5^{2+}$

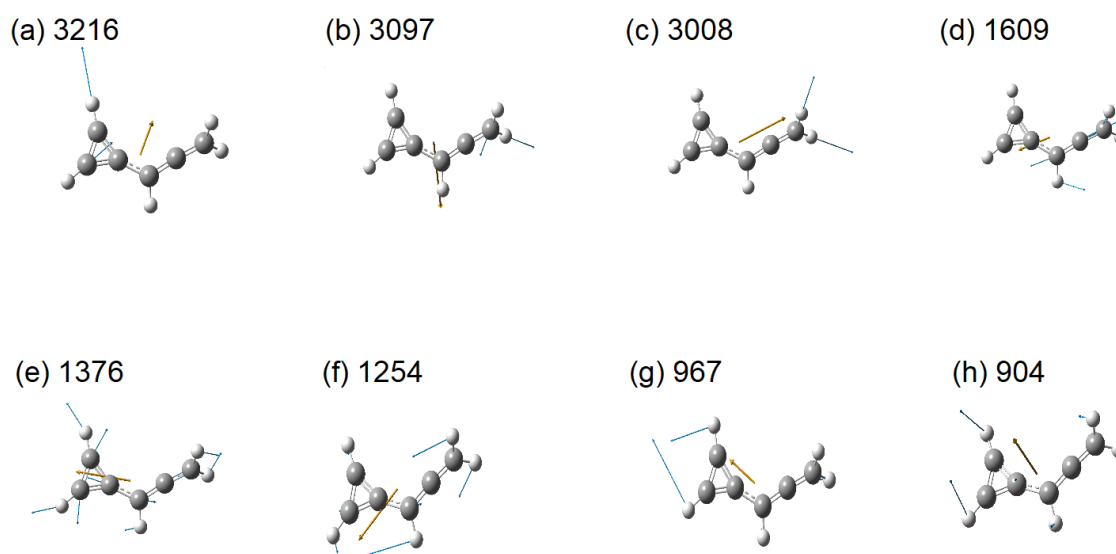


Figura 32 - Vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3216 cm^{-1} , (b) 3097 cm^{-1} , (c) 3008 cm^{-1} , (d) 1609 cm^{-1} , (e) 1376 cm^{-1} , (f) 1254 cm^{-1} , (g) 967 cm^{-1} e (h) 904 cm^{-1} .

Nas bandas (a), (b) e (c) temos estiramentos axiais de ligações C-H. Tanto em (a) quanto em (b), essas deformações são assimétricas realizadas pelos dois átomos de hidrogênios do ciclopropil em (a) da cadeia linear em (b). Além disso, em (b), a dupla ligação C=C do final da cadeia executa uma leve rotação. Já em (c), os três estiramentos estão localizados nas ligações C-H da parte linear da molécula. Nos dois hidrogênios da ponta o movimento é simétrico com aumento da ligação. O do terceiro carbono possui uma magnitude inferior e realiza-se de forma assimétrica. Em (d), todas as ligações C-H executam deformações angulares, assim como os

carbonos da parte cíclica. Porém, os estiramentos axiais dos quatro carbonos da cadeia linear são mais intensos. Em (e), as ligações C-H continuam efetuando deformações angulares, ressaltando o movimento simétrico no plano realizado pelos hidrogênios no carbono da ponta (modo tesoura). Há o estiramento axial em todas as ligações entre carbonos, com destaque a rotação entre os dois últimos que compõe a cadeia linear. Na banda (f), não há estiramentos axiais, apenas deformações angulares de todos os átomos e rotação da ligação dos dois últimos carbonos da cadeia. Nas duas últimas bandas, (g) e (h), ocorre deformações angulares em diferentes sentidos, com destaque para a distorção assimétrica para fora do plano do ciclopropil em (h). Além disso, a rotação da ligação dupla C=C em ambos os casos nos dois últimos carbonos da cadeia linear.

Em seguida temos a análise dos resultados referentes ao $C_6H_4^{2+}$, Figuras 32 e 33, respectivamente.

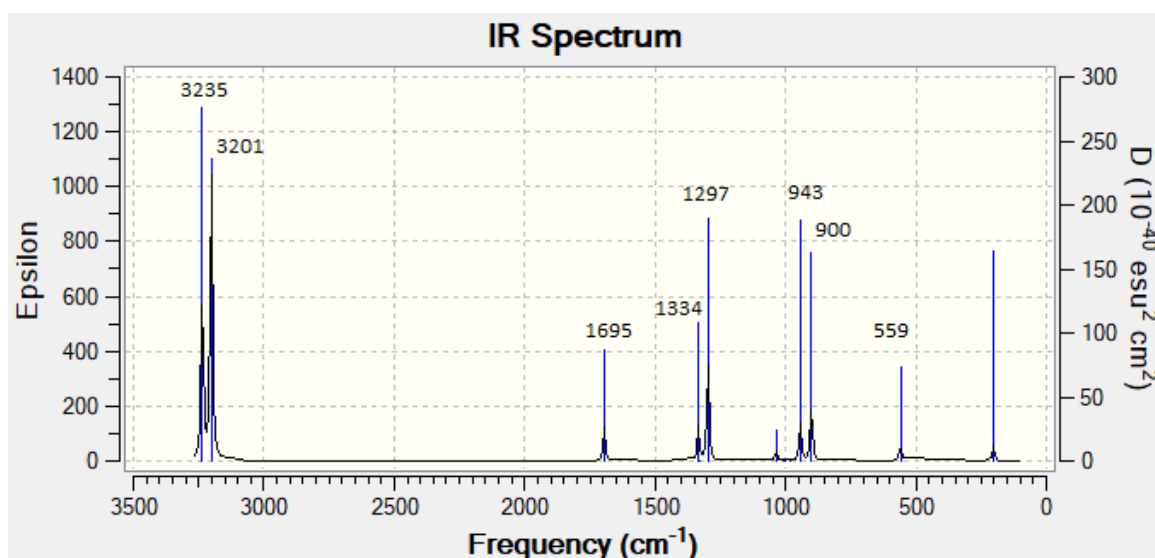


Figura 33 - Espectro IV do $C_6H_4^{2+}$

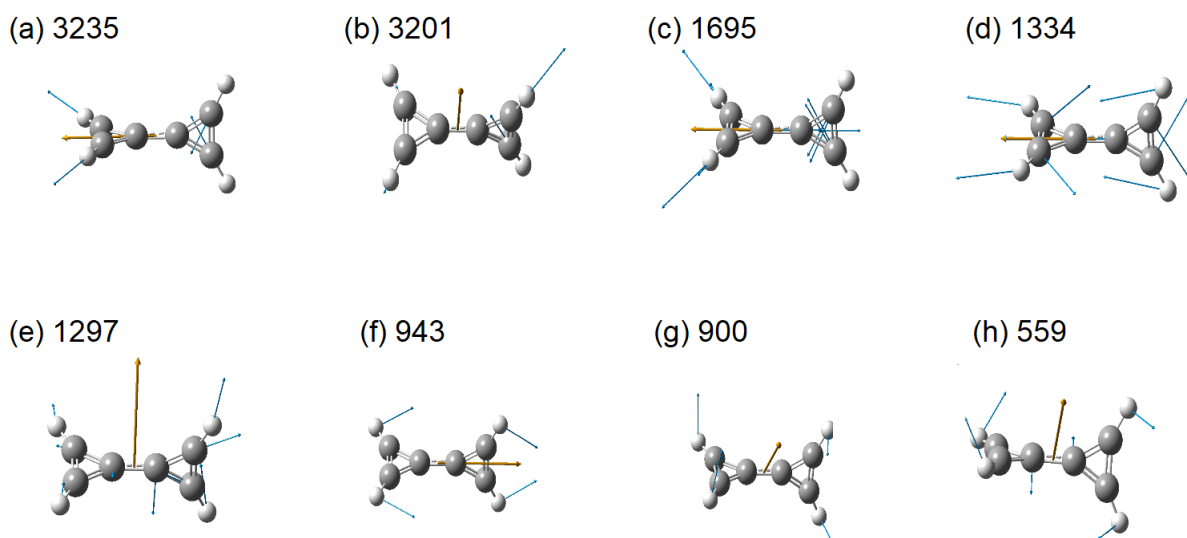


Figura 34 - Vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3235 cm^{-1} , (b) 3201 cm^{-1} , (c) 1695 cm^{-1} , (d) 1334 cm^{-1} , (e) 1297 cm^{-1} , (f) 943 cm^{-1} , (g) 900 cm^{-1} e (h) 559 cm^{-1} .

Tanto em (a) quanto em (b) verifica-se apenas estiramentos axiais C-H. No primeiro caso, ligações C-H vizinhas realizam deformações simétricas entre si. Em (b), átomos vizinhos executam estiramento axial assimétricos entre si e possuem vetores deslocamento em sentidos opostos. Na banda (c) todas as ligações executam deformações axiais. Apenas o deslocamento C-C que conecta os dois ciclos, contém vetor o deslocamento com sentido oposto aos demais. No pico representado por (d), temos deformações angulares de todas as ligações, tanto C-H quanto C=C. A única exceção é o estiramento axial entre os dois carbonos centrais. Em (e) as deformações mais relevantes acontecem no ciclopropano da direita, onde há estiramentos axiais C=C e deslocamentos angulares C-H permitindo a movimentação desse conjunto verticalmente. Além disso, por mais que a configuração da geometria diminua a liberdade dos átomos, há uma rotação da ligação C-C central. O modo de vibração (f) se limita a deformações angulares C-H sem qualquer movimento aparente dos átomos de carbono. Na banda (g) verifica-se apenas deformações angulares C-H e C=C, onde os vetores movimento de cada ciclopropano da molécula encontram-se perpendiculares entre si. Por último, em (h), ocorrem apenas deformações angulares causando torções assimétricas. Complementando esse conjunto, a ligação central C-C é rotacionada durante o movimento.

O espectro IV e os principais modos de vibrações do fragmento $\text{C}_6\text{H}_3^{2+}$, estão nas Figuras 34 e 35 a seguir.

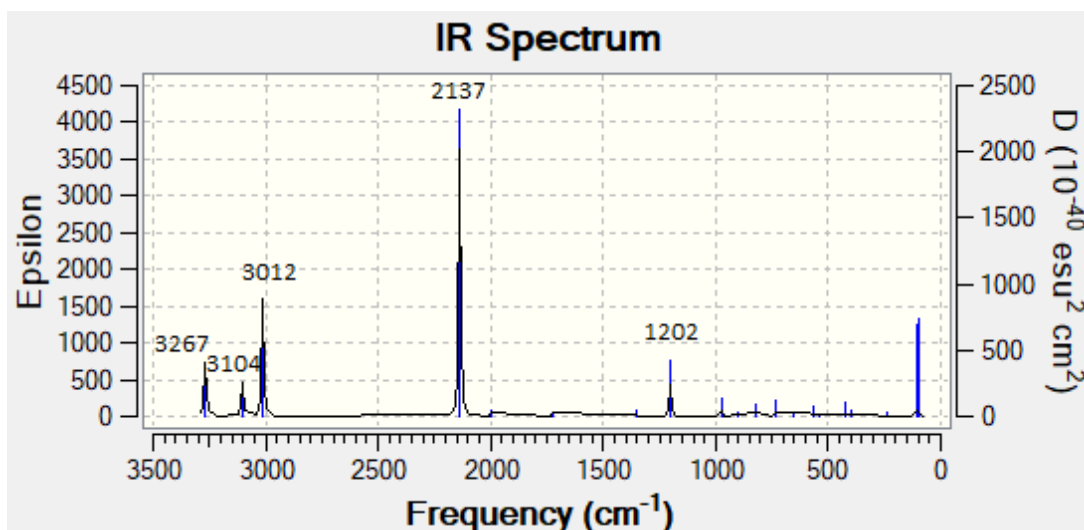


Figura 35 - Espectro IV do $C_6H_3^{2+}$

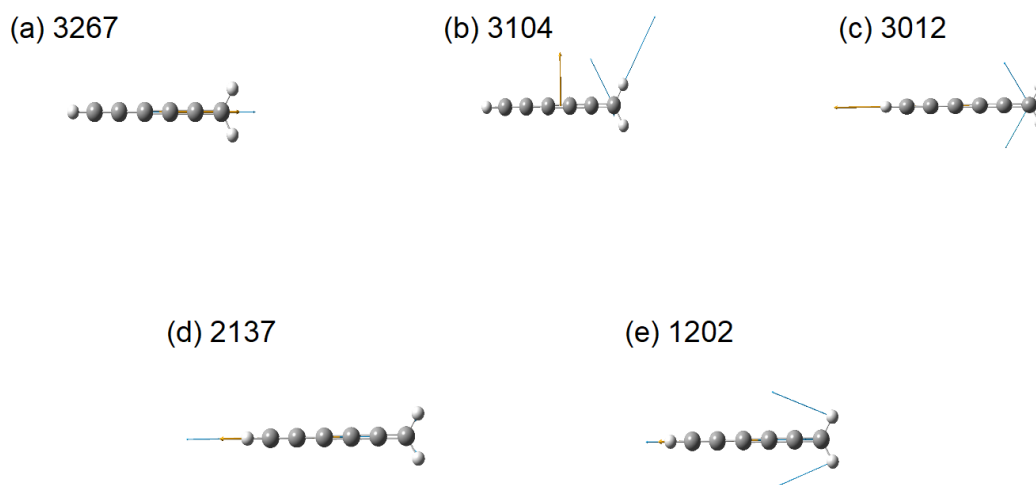


Figura 36 - Modos de vibrações dos átomos referentes as bandas (a) 3267 cm^{-1} , (b) 3104 cm^{-1} , (c) 3012 cm^{-1} , (d) 2137 cm^{-1} e (e) 1202 cm^{-1} .

Em (a) há apenas dois estiramentos axiais, C-H e $C\equiv C$, ambos envolvendo o carbono ligado a apenas um hidrogênio. Os vetores deslocamento desses dois modos tem a mesma direção, porém em sentidos opostos, sendo o primeiro na mesma direção do vetor dipolo. Já na banda (b), ocorrem dois estiramentos assimétricos C-H, um contraindo e outro alongando, e uma deformação angular C=C. O modo vibracional (c) estão localizados todos na ponta da cadeia $=CH_2$. Verificam-se dois estiramentos simétricos C-H, contraindo a ligação e uma deformação axial C=C. Em (d), todas as ligações realizam estiramento axial. Vale destacar que no estiramento C=C, entre o terceiro e quarto carbono, essa deformação é acompanhada de rotação. O mesmo ocorre na ligação $C\equiv C$ entre o

quinto e sexto carbono. O modo vibracional (e) se assemelha a (d), inclusive com o estiramento acompanhado de rotação entre o terceiro e quarto carbono. A única diferença está duas ligações C-H do último carbono, os quais possuem deformações angulares simétricas em vez de axiais.

5. CONCLUSÃO

O AUTOMATON se mostrou um programa extremamente útil, principalmente quando as moléculas possuem um número muito grande de possíveis geometrias iniciais. Entretanto os parâmetros iniciais indicados no artigo original se mostraram insuficientes para convergir estruturas pouco convencionais que fogem da intuição química. Assim, para estruturas mais complexas, necessita-se de uma validação prévia dos padrões com alguma estrutura conhecida.

Com relação as espécies $C_6H_n^{2+}$, $n = 3 - 5$, não se encontrou um padrão para as geometrias de mínimo. Por outro lado, pelos resultados obtidos, é possível observar que boa parte dos isômeros manteve uma parte cíclica em sua cadeia principal. Vale destacar a estrutura formada por um ciclopropil acoplado ao propano que aparece em 6.2, 5.1, 4.2 e 3.2. Já as cadeias totalmente lineares, estão presentes em 5.2, 4.3, 3.1 e 3.2, ou seja, das vinte geometrias calculadas apenas quatro não contém nenhuma parte cíclica. Desse modo, durante o processo de fragmentação e rearranjo dos átomos, a repulsão coulombiana das cargas positivas não é o fator que mais influência na reorganização e estabilidade.

O espectro de infravermelho simulado do benzeno dicátion apresentou bandas contendo um conjunto tanto de deformações angulares quanto de estiramentos axiais. Algumas deformações apareceram em faixas de número de onda distintas quando comparado com a geometria quase plana do anel de seis membros. Por outro lado, mesmo no espectro obtido experimentalmente para a estrutura de mínimo desta espécie, a comparação mostrou a existência de diferenças claras, seja nas deformações de um mesmo modo até a inexistência de bandas.

Os dicátions $C_6H_5^{2+}$ e $C_6H_4^{2+}$, ou seja, aqueles com geometrias de mínimo contendo pelo menos um ciclopropil, uma diversidade de distorções apresentaram deformações tanto axiais quanto angulares, para um mesmo modo vibracional. Esse conjunto pode estar ligado com possíveis distorções causadas pela proximidade das cargas positivas. Já no fragmento $C_6H_3^{2+}$, para um mesmo modo vibracional, havia uma equidade entre os deslocamentos dos modos vibracionais, que na maioria dos casos era majoritariamente composto por estiramento axial. A deformação angular foi observada apenas pelas ligações C-H fora do plano. Os resultados indicam que,

a princípio é possível detectar esses diferentes dicátions por espectroscopia na região do infravermelho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANAND, S.; SCHLEGEL, H. B. Dissociation of benzene dication $[C_6H_6]^{2+}$: Exploring the potential energy surface. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 50, p. 11551–11559, 2005.

BOHME, D. K. PAH and Fullerene Ions and Ion/Molecule Reactions in Interstellar and Circumstellar Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 7, p. 1487–1508, 1992.

DEMTRÖDER, W. **Atoms, Molecules and Photons**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.

FANTUZZI, F.; DE SOUSA, D. W. O.; CHAER NASCIMENTO, M. A. Chemical bonding in the pentagonal-pyramidal benzene dication and analogous isoelectronic hexa-coordinate species. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1116, p. 225–233, 2017.

GRIGORYAN, V. G.; ALAMANOVA, D.; SPRINGBORG, M. Structure and energetics of nickel, copper, and gold clusters. **European Physical Journal D**, v. 34, n. 1–3, p. 187–190, 2005.

GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Structure and energetics of Ni clusters with up to 150 atoms. **Chemical Physics Letters**, v. 375, n. 1–2, p. 219–226, 2003.

GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Structural and energetic properties of nickel clusters: $2 \leq N \leq 150$. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 20, p. 18–22, 2004.

GROSS, J. H. **Mass Spectrometry**. Second Edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

HAYATSU, R. et al. Origin of organic matter in the early solar system-VII. The organic polymer in carbonaceous chondrites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, n. 9, p. 1325–1339, 1977.

HUSTRULID, A.; KUSCH, P.; TATE, J. T. The dissociation of benzene (C_6H_6), pyridine (C_5H_5N) and cyclohexane (C_6H_{12}) by electron impact. **Physical Review**, v. 54, n. 12, p. 1037–1044, 1938.

JASÍK, J.; GERLICH, D.; ROITHOVÁ, J. Probing isomers of the benzene dication in a low-temperature trap. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 8, p. 2960–2962, 2014.

JASÍK, J.; GERLICH, D.; ROITHOVÁ, J. Two-color infrared predissociation spectroscopy of C₆H₆²⁺ isomers using helium tagging. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 11, p. 2532–2542, 2015.

JOHNSTON, R. L. Genetic algorithms for optimising cluster geometries. **Dalton Trans.**, v. 22, p. 4193–4207, 2003.

KANTERS, R. P. F.; DONALD, K. J. CLUSTER: Searching for unique low energy minima of structures using a novel implementation of a genetic algorithm. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 12, p. 5729–5737, 2014.

KROGH-JESPERSEN, K. Ab Initio Electronic Structure Calculations on the Benzene Dication and Other C₆H₆²⁺ Isomers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 2, p. 417–423, 1991.

LAMMERTSMA, K.; SCHLEYER, P. V. R. Structures and energies of isomeric carbocations (C₅H₄²⁺ and C₆H₄²⁺). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 4, p. 881–886, 1 fev. 1988.

LAWAL, A. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. **Cogent Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 1–89, 2017.

MALISCHEWSKI, M.; SEPPELT, K. Crystal Structure Determination of the Pentagonal-Pyramidal Hexamethylbenzene Dication C₆(CH₃)₆²⁺. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 1, p. 368–370, 2017.

MONFREDINI, T. et al. Single and Double Photoionization and Photodissociation of Toluene By Soft X-Rays in a Circumstellar Environment. **The Astrophysical Journal**, v. 821, n. 1, p. 4, 2016.

OLAH, G. A. Superelectrophiles. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 32, n. 6, p. 767–788, jun. 1993.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic

hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.

ROGAN, J. et al. How relevant is the choice of classical potentials in finding minimal energy cluster conformations? **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1021, p. 155–163, 2013.

ROITHOVÁ, J. et al. Structural aspects of long-lived C₇H₈²⁺ dications generated by the electron ionization of toluene. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 9, p. 2970–2978, 2006.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 169–195, 2007.

TIELENS, A. G. G. M. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 46, n. July, p. 289–337, 2008.

YANEZ, O. et al. AUTOMATON: A Program That Combines a Probabilistic Cellular Automata and a Genetic Algorithm for Global Minimum Search of Clusters and Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2019.

ANEXO I

• Espectroscopia de Massas Por Tempo de Voo (MS-TOF)

Existem diferentes tipos de espectrômetros de massas por tempo de voo (MS-TOF), linear de simples e duplo estágio, tipo reflectron, de quadrupolo e de octopolo. O princípio de operação se baseia no tempo que o íon leva para viajar da zona onde foi gerado até o detector. A seleção do espectrômetro depende da resolução temporal necessária para medição e identificação das espécies iônicas com distintas razões m/q .

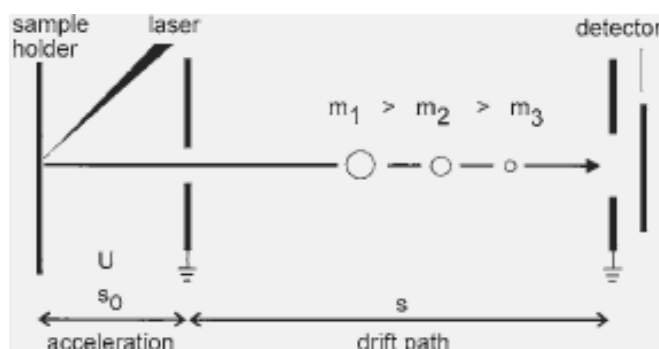


Figura 37 - Esquema de funcionamento do TOF-MS linear

Adaptado de: (GROSS, 2011, p. 124).

Primeiramente, ioniza-se a molécula mediante um agente ionizante, um feixe de partículas leves, elétrons, ou pesadas, prótons ou outros. O íon de massa m e carga q , submetido a diferença de potencial elétrico U , adquire uma energia potencial dada por eqU . Conforme esta é acelerada, esta energia potencial é convertida em cinética,

$$\text{Energia cinética} = qeU = \frac{1}{2}m \times v^2 \quad (7)$$

Portanto, todos os íons gerados recebem o mesmo acréscimo de energia cinética durante o processo de extração e aceleração. Porém, a velocidade adquirida, ao sair dessa região de aceleração, corresponde a:

$$v = \sqrt{\frac{2eqU}{m}} \quad (8)$$

Onde,

e = carga eletrônica

$q = 1, 2, \dots$ número inteiro

Após esta etapa, o íon percorre uma região, também de tamanho conhecido, s , onde não há campo elétrico atuante, até alcançar o detector. Nessa região ocorre a separação dos íons em tempo de voo devido a diferença de massa e carga entre

eles. Ao alcançar o detector, gera-se um pulso elétrico referente aquele evento, o qual é amplificado pelo multiplicador de elétrons. Estes são processados através de sinal eletrônicos e reunidos nos espectros. Para cada evento de ionização, o sinal de partida (sinal start), referente a emissão do elétron, serve como marcador de tempo. Ao atingir o detector, produz-se um sinal de chegada (sinal stop) e gera-se o tempo de voo do íon, como mostrado nas Figuras 37 e 38.

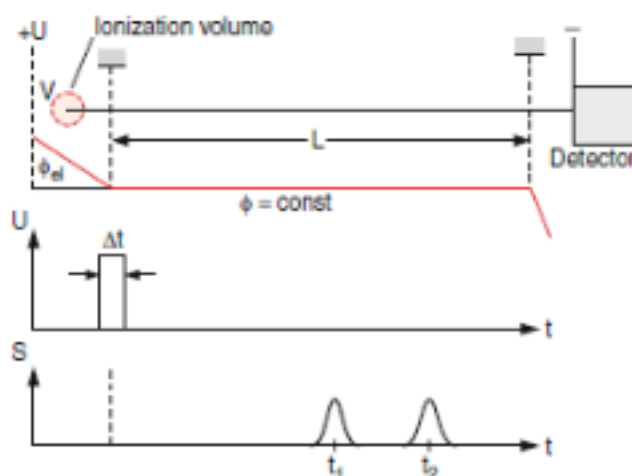


Figura 38 - Geração do pulso elétrico do íon pelo tempo de voo

Adaptado de: (DEMTRÖDER, 2010, p. 59)

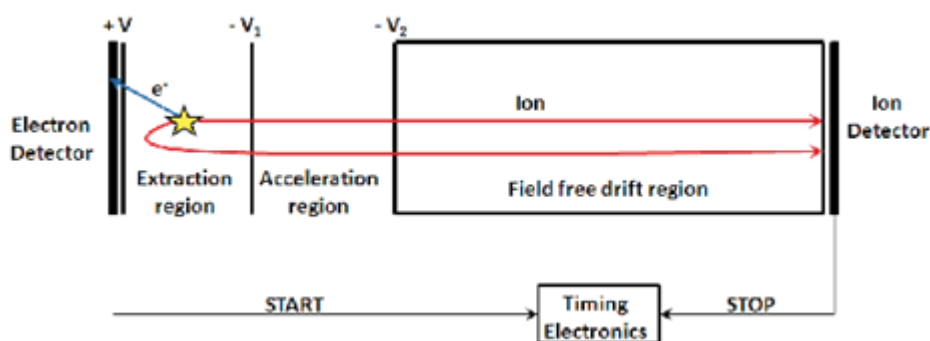


Figura 39 - Representação dos momentos que se iniciam e finalizam a marcação do tempo

Adaptado de: (DEMTRÖDER, 2010, p. 59)

Por exemplo, comparando-se dois íons de mesma carga, mas massas diferentes, o menor move-se com uma velocidade maior e, conseqüentemente, atinge o detector primeiro. O tempo total de voo, como mostrado a seguir na Equação (9), é diretamente proporcional a massa e inversamente a velocidade.

$$t = \frac{s}{v} = \frac{s}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (9)$$

As moléculas ionizadas, que se fragmentam em processos ultrarrápidos, formam espécies iônicas e neutras cujos fragmentos iônicos são detectados em momentos diferentes graças a velocidade na qual foram acelerados. Já os íons

metaestáveis, com longos tempos de vida e eventual fragmentação durante a trajetória no tubo de tempo de voo, são identificados ao mesmo tempo do íon que o gerou. Isso ocorre pois, ao se fragmentar nesta região, como não há campo atuante, verifica-se uma variação da massa, mas não da velocidade na qual a partícula percorre o tubo.

O espectrômetro TOF-MS linear é utilizado para analisar fragmentos simples ou pesados, até uma certa razão massa/carga, tendo em vista que a resolução temporal depende inversamente da razão das espécies geradas.

- **Espectroscopia de Massas Por Tempo de Voo Reflectron (MS-TOF Reflectron)**

Para a medição e identificação de íons com razões massa/carga que resultam em números não inteiros, na maioria dos casos estão associados a íons moleculares metaestáveis com tempos de vida de μs , é necessário utilizar espectrômetros com uma resolução temporal maior, como o espectrômetro tipo reflectron. Este é um dispositivo eletrostático que compensa a distribuição de energias cinéticas iniciais dos íons.

Dois íons com a mesma razão m/z , mas com energias cinéticas diferentes, chegam ao detector em uma janela de tempo muito próxima. Um reflectron é adicionado a uma configuração linear no final da região livre de campo e atua como um espelho de foco. Ele compreende duas zonas. Na primeira, mais curta, os íons são fortemente desacelerados e depois, na segunda, adquirem uma velocidade no sentido oposto a trajetória de entrada. A tensão de reflexão, U_r é ajustada para cerca de 1,1 vezes a tensão de aceleração, U , garantindo a reflexão de todos os fragmentos iônicos em direção ao detector. Um íon que entra com uma grande energia cinética terá uma distância de deslocamento mais longa dentro do refletor do que um com uma baixa pois, o tempo de passagem através do espelho é inversamente proporcional à raiz quadrada da energia da partícula. Os íons mais lentos alcançam os mais rápidos exatamente na posição do detector devido a uma variação no caminho de cada partícula graças a energia cinética, mostrado Equação (8). Na Figura 39, temos de forma simplificada, como funciona este equipamento.

$$t = \frac{s}{v} = \frac{s}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{q}} + \frac{2s_r}{eU_r} \sqrt{2eU} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (8)$$

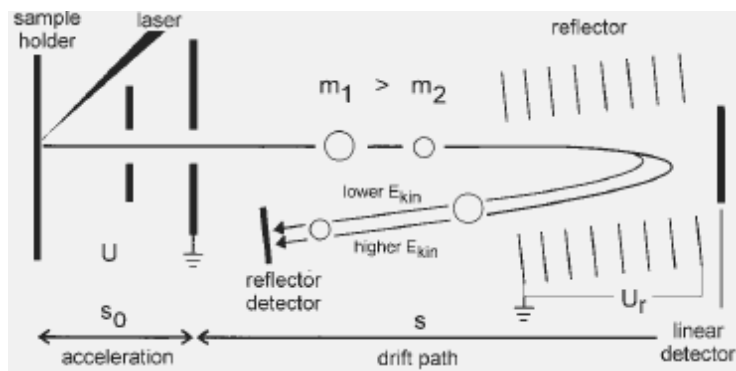


Figura 40 - Esquema de funcionamento do TOF-MS reflectron

Adaptado de: (GROSS, 2011, p. 126).

A resolução é substancialmente aumentada ao ampliar a distância de voo livre.

No cenário da fragmentação metaestável, se esta ocorrer entre a fonte de íons e o reflectron, a partícula é perdida devido a mudança da energia cinética no campo retardante. Por outro lado, caso transcorra entre o reflectron e o detector, o tratamento é similar ao TOF-MS linear pois a velocidade não se altera. Além disso, para analitos muito instáveis, não é vantajoso que se tenha uma trajetória de voo muito longa em razão do maior tempo para fragmentação dos mesmos.

As medidas empregaram esta técnica de espectrometria de massas por tempo de voo, apresentado na Figura 40, sendo realizadas no laboratório do Physikalisch-Technisch Bundesanstalt, PTB, (Instituto Nacional de Metrologia da Alemanha) da Divisão de Radiação Ionizante.

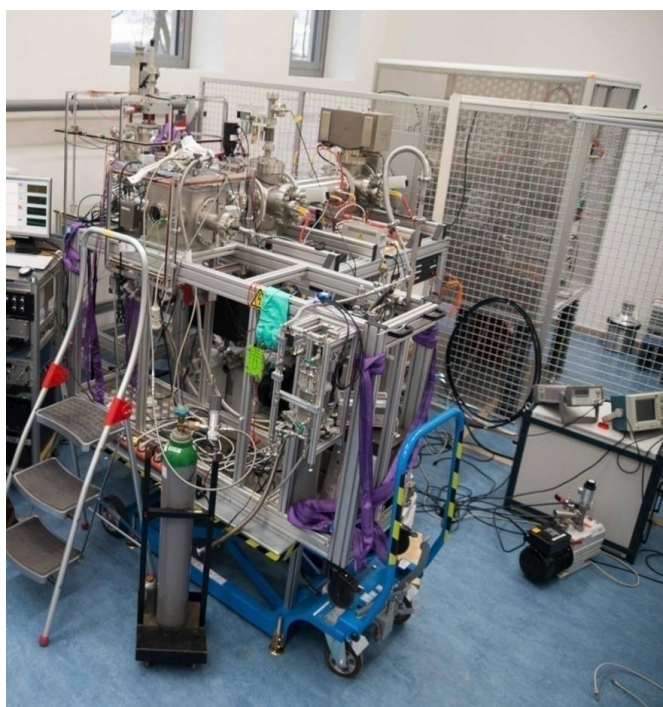


Figura 41 - TOF-MS reflectron utilizado nos experimentos

ANEXO II

• Análise dos Espectros de Massa

A análise dos picos é feita utilizando o programa Origin (OriginLab Corporation, 2010) e ocorre em três etapas. Na primeira, realizaram-se as calibrações, empregando-se os espectros de massas por impacto de elétrons teórico presente no banco de dados do site NIST (National Institute of Standards and Technology, 2021). Assim, além de converter o espectro que apresenta, no eixo das abscissas, tempo de voo por razão massa/carga pode-se verificar a localização e existência dos fragmentos duplamente ionizados.

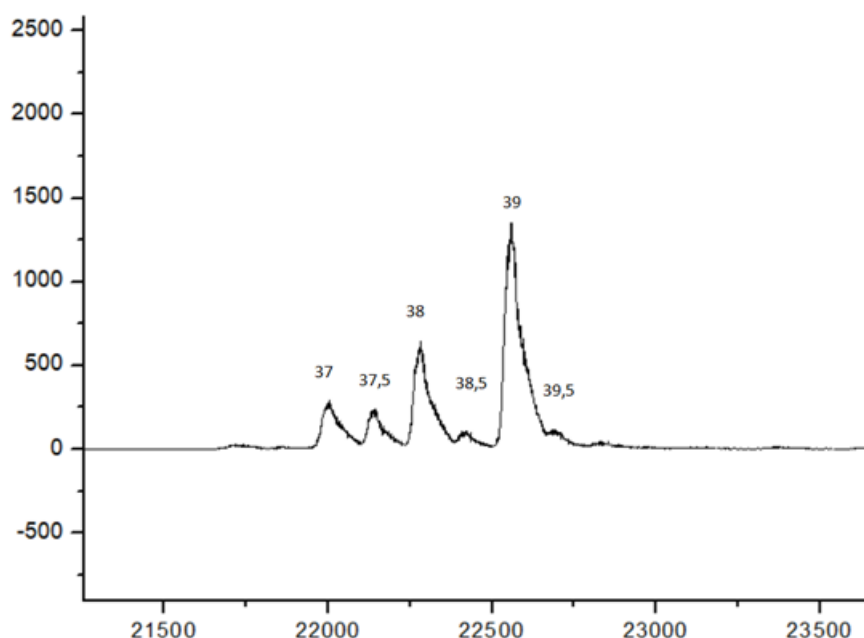


Figura 42 - Parcela do espectro do Benzeno em 150 eV que contém os fragmentos duplamente ionizados

Após, os picos de interesse, no caso m/z 39,5; 39; 38,5; 38; 37,5 e 37, foram integrados individualmente e normalizados em relação ao íon molecular, mostrados nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

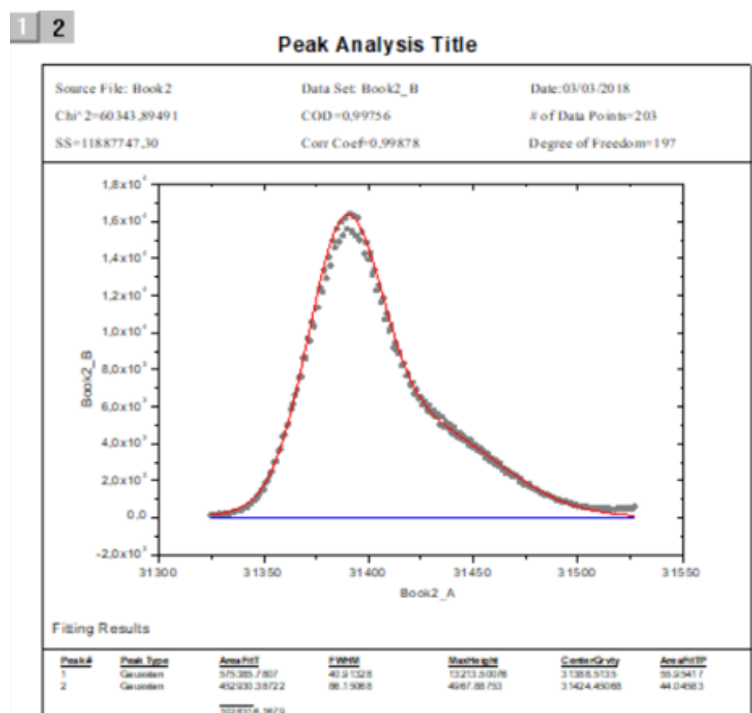


Figura 43 - Integração da área do íon molecular do Benzeno, m/z 78, em 100 eV

	A(X)	B(Y)	C(Y)
Long Name			
Units			
Comments			
1	39,5	4474,9	0,00435
2	38,5	4728,7	0,0046
3	37,5	13407,2	0,01304
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			

Figura 44 - Tabela contendo razão m/z, área de cada pico e razões das intensidades normalizadas, respectivamente

A normalização é necessária pois visa a redução do erro sistemático e avaliação da intensidade, mesmo que baixa, dos íons duplamente ionizados por um longo período e larga faixa de energia dos elétrons.

ANEXO III

Nas Figuras 45, 46, 47 e 48, temos os isômeros, com a indicação das possíveis posições das cargas positivas, do $C_6H_6^{2+}$, $C_6H_5^{2+}$, $C_6H_4^{2+}$ e $C_6H_3^{2+}$, respectivamente. Vale destacar que, aquelas estruturas contendo uma ciclopropenila, C_3H_2 , em sua cadeia, reterão uma das cargas positivas no seu anel aromático de três membros.

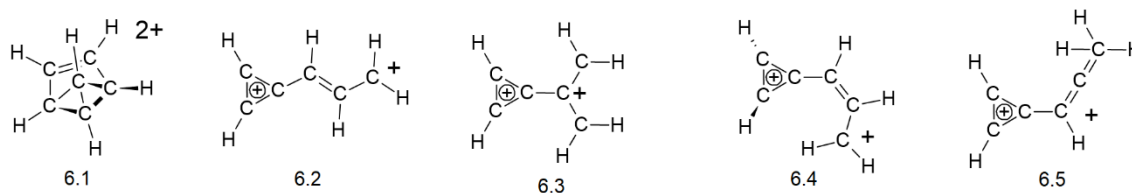


Figura 45 - Determinação da distribuição de cargas dos isômeros do $C_6H_6^{2+}$.

No benzeno dicátion, 6.1 dispõe das duas cargas distribuídas por toda a estrutura piramidal. Já nas demais, a segunda é estabilizada pelo carbocátion alílico.

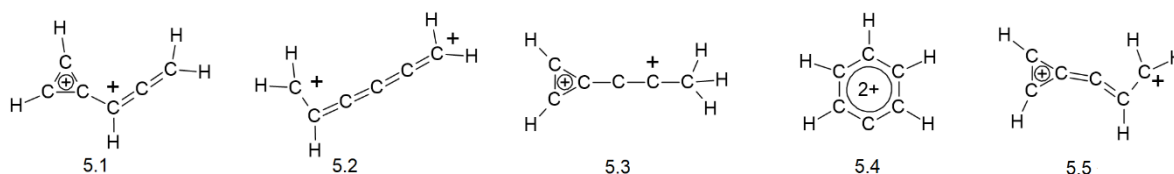


Figura 46 - Determinação da distribuição de cargas dos isômeros do $C_6H_5^{2+}$.

Para a estrutura mais estável do $C_6H_5^{2+}$, vemos que a proximidade entre as cargas do ciclopropenila e do grupo alílico, não desestabiliza a molécula. Por outro lado, apenas a mudança do grupo alílico estabilizador em 5.5, elevou consideravelmente sua energia. Em 5.3, a segunda carga localiza-se na parte da cadeia carbônica onde há sua estabilização nos orbitais p do sistema. Por fim, em 5.4, ambas as cargas estão contidas dentro do anel de seis membros, porém o mais distante possível.

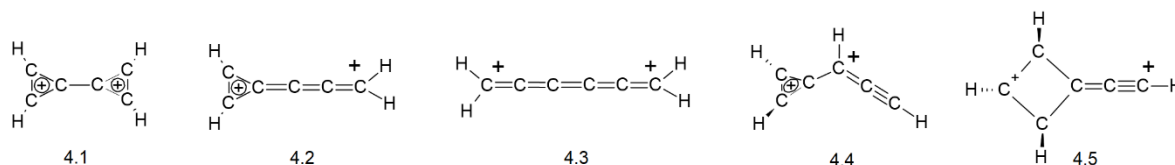


Figura 47 - Determinação da distribuição de cargas dos isômeros do $C_6H_4^{2+}$.

4.1 cada uma das cargas encontra-se em um dos ciclopropenilas. A geometria 4.3, as cargas estão o mais distante possível. E, por fim, em 4.5, uma se encontra no carbono do acetileno enquanto a outra no anel de quatro membros.

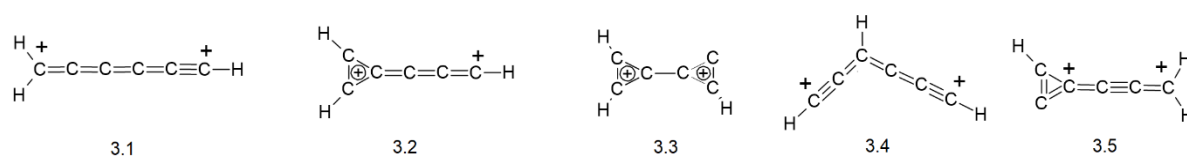


Figura 48 - Determinação da distribuição de cargas dos isômeros do $C_6H_3^{2+}$.

Neste íon vale salientar as estruturas 3.3 que, similar a 4.1, mantém as cargas em cada um dos ciclos de três membros, porém, aquele com apenas um hidrogênio, não é mais aromático.