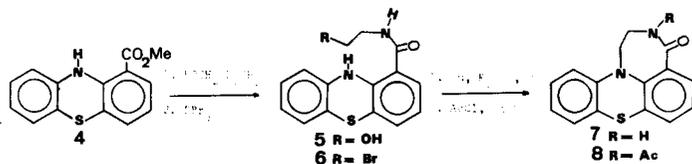


As sínteses descritas na literatura para fenotiazinas com um anel ligando as posições 1 e 10 são todas, sem exceção, resultantes da alquilação do átomo de nitrogênio do sistema tricíclico seguida de ciclização em condições de Friedel-Crafts.<sup>7-9</sup>

Neste trabalho apresentamos a síntese de um novo sistema heterocíclico incorporando uma ponte entre as posições 1 e 10 do núcleo fenotiazínico: 5-oxo-1,2,3,4-tetraidro-[1,4]-azepin-[6,7,1-k]-fenotiazina (7), a partir de 1-carbometoxi-fenotiazina (4)<sup>10</sup>, o que constitui uma nova estratégia para obtenção desses sistemas.



Condensação de (4) com etanolamina em etanol seco, sob refluxo, forneceu a amida (5) como único produto de reação, em 93% de rendimento ( $C=O$  em  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $O-H$  em  $3250\text{ cm}^{-1}$ ).

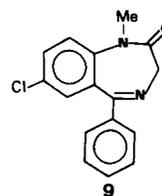
Tratamento de (5) com tribrometo de fósforo, em benzeno, originou o brometo (6) em 95% de rendimento, o qual, depois de isolado e sem qualquer purificação foi convertido em (7) (84%), na presença de cobre-bronze, dimetilformamida e carbonato de potássio.

O espectro de  $mn^1H$  de (7) apresentou um sinal simples largo, trocável com  $D_2O$ , em  $3,4\delta$  (N-H), um padrão  $A_2B_2$  entre  $3,98$  e  $4,42\delta$  relativo aos metilenos do núcleo azepino, um sinal múltiplo complexo entre  $6,43$  e  $7,02\delta$  (6H, Ar-H) e um duplo dubleto em  $7,40\delta$  (1H,  $J = 7,5$  e  $2,5\text{ Hz}$ , Ar-H). Esses dados espectrais confirmam a estrutura (7).

Acetilação de (7) com cloreto de acetila na presença de trietilamina levou à formação de (8).

Este novo sistema heterocíclico apresenta como particularidade estrutural a incorporação ao núcleo fenotiazínico da parte azepino, semelhante à estrutura dos benzodia-

zepínicos (9), substâncias reconhecidamente depressoras do S.N.C.<sup>6</sup>



#### Agradecimentos

Agradecemos à FINEP, CNPq, PICD-CAPES e CEPG-UFRJ pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

#### Bibliografia

- 1 A. C. Pinto, P. Schirch e R. A. Hollins, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 467 (1983).
- 2 Numeração utilizada pelo Chemical Abstracts.
- 3 M. Gordon, "Psychopharmacological Agents", Academic Press, London, Vol II (1967).
- 4 R. A. Hollins e A. C. Pinto, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 711 (1978).
- 5 R. T. Gampe, Jr., G. E. Martin, A. C. Pinto e R. A. Hollins, *ibid.*, **18**, 155 (1981).
- 6 L. S. Goodman e A. Gilman, "The Pharmacological Basis of Therapeutics" Macmillan Publishing Co., Fifth Edition, N. Y. (1975).
- 7 S. P. Massie, *Chem. Rev.*, **54**, 797 (1954).
- 8 S. H. Kim e A.R. Martin, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 1503 (1978), *ibid.* **15**, 1507 (1978).
- 9 C. J. Grol, D. Dijkstra, W. Schunselar, B. H. C. Westerink e A. R. Martin, *J. Med. Chem.*, **25**, 5 (1982).
- 10 V. Boekelheide e R. A. Hollins, *J. Org. Chem.*, **36**, 2437 (1971).

#### NOTA TÉCNICA

#### TÉCNICA ESPECIAL DE ESPECTROMETRIA DE MASSA APLICADA A PESTICIDAS≠

Roberto S. Camargo, Antonio C. H. Braga, Marçal Q. Paulo,  
Maria H. Sarragiotto e Concetta Kascheres\*

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas – S.P. Brasil – C.P. 6154 – CEP. 13.100*

(Recebido em 25/03/83)

#### INTRODUÇÃO

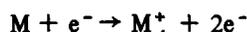
A espectrometria de massa tem sofrido um grande desenvolvimento, seja na utilização desta técnica como ferr-

menta na determinação estrutural de uma substância, seja no desenvolvimento de métodos para análise de misturas complexas. No espectrômetro de massa, a amostra a ser analisada pode ser introduzida numa câmara de ionização na

≠ A execução deste trabalho fez parte de um curso de pós-graduação avançado de Aplicações de Espectrometria de Massas, ministrado por C. Kascheres, que envolveu uma parte teórica e uma parte experimental.

\* Autor a quem dirigir correspondência.

qual são produzidos íons característicos das moléculas analisadas. Uma maneira de produzir estes íons é através de impacto de elétrons. Aquecendo-se o filamento de tungstênio ou rênio ocorre emissão de elétrons cujas energias cinéticas são variadas simplesmente por variação da diferença de potencial entre o filamento e a câmara de ionização. Estes elétrons com alta energia se chocam com as moléculas vaporizadas causando a seguinte reação:



Os íons moleculares,  $M^+$ , formados com excesso de energia podem se decompor formando fragmentos iônicos e neutros. O espectro de massas registra as intensidades dos picos correspondentes aos íons formados vs. massa/carga ( $m/z$ ) destes íons. A maneira de separar os íons por  $m/z$  varia com o tipo de aparelho. Aqui consideramos aparelhos com analisadores magnéticos.

Neste tipo de aparelho os íons são acelerados na fonte iônica, através de uma voltagem de aceleração ( $V$ ). Considerando íons de massa  $m$  e carga  $z$ , e supondo que suas energias cinéticas iniciais são desprezíveis, as suas energias cinéticas, depois da aceleração até velocidade  $v$  serão iguais a energia eletrostática adquirida devido a voltagem de aceleração ( $V$ ).

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV \text{ ou } v^2 = \frac{2zV}{m} \quad (1)$$

Para analisar este feixe de íons que sai da região de aceleração, é necessário separá-lo através da massa, o que pode ser feito através de um campo magnético. Em um campo magnético de intensidade  $B$ , um íon de massa  $m$ , carga  $z$  e velocidade  $v$  sofrerá uma força  $Bzv$ , produzindo uma aceleração  $v^2/r$  num caminho circular de raio  $r$ . Pela segunda lei de Newton

$$Bzv = \frac{mv^2}{r} \text{ ou } v = \frac{Bzr}{m} \quad (2)$$

Através das equações (1) e (2) obtemos

$$\frac{m}{z} = \frac{Br^2}{2V}$$

Vemos então que para um ímã de geometria fixa ( $r$  constante), e para uma voltagem de aceleração ( $V$ ) constante, podemos selecionar íons variando a intensidade do campo magnético. A variação do campo magnético permitirá a separação das correntes iônicas de acordo com a relação  $m/z$  dos íons produzidos na fonte de ionização. As intensidades dos picos refletem as estabilidades relativas dos íons formados. Através da análise dos fragmentos formados obtemos informações fundamentais para a elucidação da estrutura desejada. O espectro de massas obtido desta maneira mostra praticamente todos os picos referentes aos íons formados na fonte de ionização. Alguns destes íons todavia, podem se fragmentar em qualquer outro ponto do espectrômetro de massa não chegando a serem detectados.

Os íons que se fragmentam fora da fonte iônica são denominados íons metaestáveis; eles são suficientemente estáveis para deixar a câmara de ionização, mas se decompõem antes de chegar ao detector. A análise da decomposição destes íons é muito útil para elucidar seus mecanismos de decomposição.

Uma das técnicas utilizadas para estas determinações é aquela que analisa a decomposição dos íons metaestáveis quando esta ocorre na segunda região livre do campo ( $c$ , Fig. 1) em um espectrômetro de massa de dupla focalização (setores magnético e elétrico) e de geometria Nier-Johnson invertida (Fig. 1).

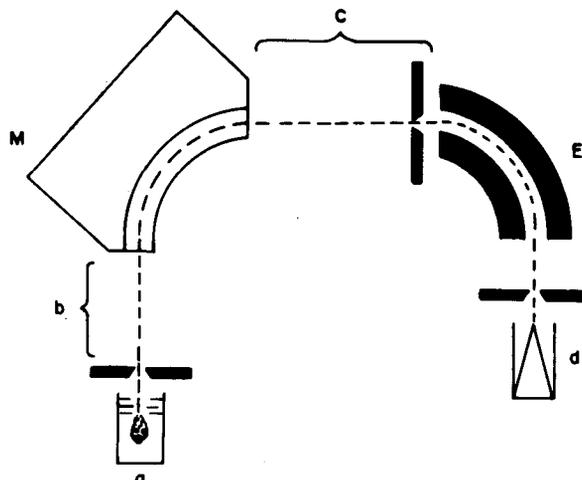


Fig. 1 Estrutura esquemática de um espectrômetro de massa de dupla focalização e geometria Nier-Johnson invertida:

- a - fonte de íons
- b - primeira região livre de campo
- M - analisador magnético
- c - segunda região livre de campo
- E - analisador elétrico
- d - detector

Os íons metaestáveis que se decompõem nas regiões onde há um campo magnético ou elétrico, colidem com as paredes do aparelho, e não chegam até ao detector. Porém, se a fragmentação ocorrer nas regiões livres de campo, os produtos dos íons metaestáveis serão influenciados igualmente pelo próximo campo, e estes íons podem ser focalizados no detector, formando os picos metaestáveis. A segunda região livre de campo não contém todos os íons formados e acelerados na fonte, mas só aqueles que já passaram pelo campo magnético. Um íon com qualquer relação  $m/z$  pode ser isolado pelo campo magnético e suas fragmentações subsequentes estudadas por uma varredura do campo elétrico.

Na posição normal (potencial  $E_1$  do campo elétrico), o íon precursor  $m_1^+$  passa pelo campo elétrico com energia cinética  $m_1 \cdot v^2/2$ . Quando a decomposição ocorre, a energia cinética divide-se entre o íon produto  $m_2^+$  e a partícula neutra. Portanto, o íon produto passa pelo campo elétrico num campo menos intenso  $E_2$ . Através da relação (3) determi-

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{E_2}{E_1} \quad (3)$$

na-se a massa deste íon produto. Varrendo a região inteira de energia, tem-se a determinação de todos os íons produzidos pelo precursor, e desta maneira obtém-se o espectro de energia cinética de íons já analisados por massa, MIKES (Mass-analysed Ion Kinetic Energy Spectra).<sup>2-10</sup>

Para obter os espectros de MIKE, é necessário usar um voltímetro para medir a voltagem  $E_1$  dos íons precursores e as voltagens  $E_2$  dos íons produtos. Sendo que MIKES mostra a relação direta entre o íon precursor e o íon produto, uma aplicação do método é a elucidação da fragmentação de uma molécula, além da análise de misturas e diferenciação de compostos isoméricos.

A técnica de MIKES aplicada aos pesticidas clorados DDT, metoxi-chlor e DDE é um bom exemplo de sua utilidade na elucidação de mecanismos de decomposição.

## EXPERIMENTAL

Os espectros de massa de baixa resolução e MIKE foram obtidos com um espectrômetro de massa Varian MAT 311A de dupla focalização e geometria Nier-Johnson invertida. As amostras foram introduzidas na fonte iônica por meio de uma sonda para sólidos, a temperaturas convenientes para obtenção de um feixe iônico constante. Os MIKES foram obtidos através de varredura automática de voltagem do campo elétrico e posterior varredura manual para a determinação das voltagens exatas. As amostras utilizadas são padrões analíticos, adquiridos da Polyscience Corporation.

## DISCUSSÃO

Os espectros de massa de baixa resolução de DDE, DDT e metoxichlor estão apresentados na Figura 2. Estes espec-

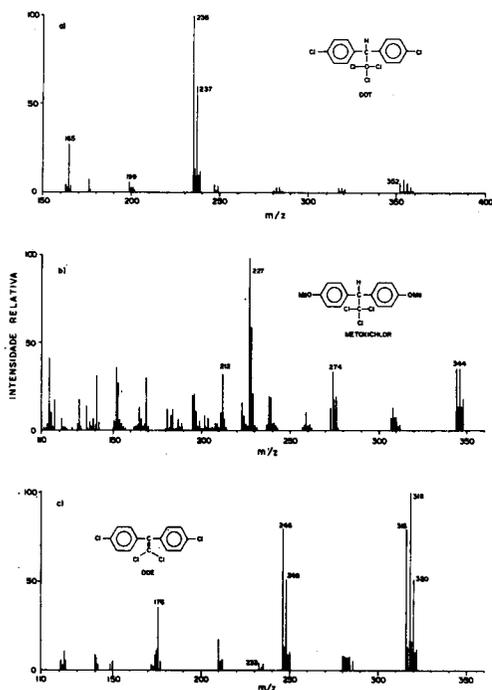


Fig. 2 Espectros de massa de baixa resolução de:  
a - DDT  
b - Metoxichlor  
c - DDE

tros são caracterizados por grupos de picos intensos para os íons moleculares e outros fragmentos devido a presença de cloro cuja abundância isotópica natural de  $^{35}\text{Cl}$ :  $^{37}\text{Cl}$  é de 3:1.

Escolhendo os íons moleculares que só têm  $^{35}\text{Cl}$  para o DDT e o metoxichlor, i.e. os íons de  $m/z$  352 e 344 respectivamente, e tirando espectros de MIKE destes dois íons (Figura 3a, b) podemos ver pela utilização da equação 3 que a fragmentação principal dos íons moleculares destes dois compostos ocorre pela perda direta de  $\text{CCl}_3$  formando os fragmentos de  $m/z$  235 no caso de DDT e  $m/z$  227 no caso de metoxichlor.

$$M_2 = \frac{E_2}{E_1} \cdot M_1$$

DDT

$$M_2 = 0,668 \times 352$$

$$M_2 = 235$$

Metoxichlor

$$M_2 = 0,660 \times 344$$

$$M_2 = 227$$

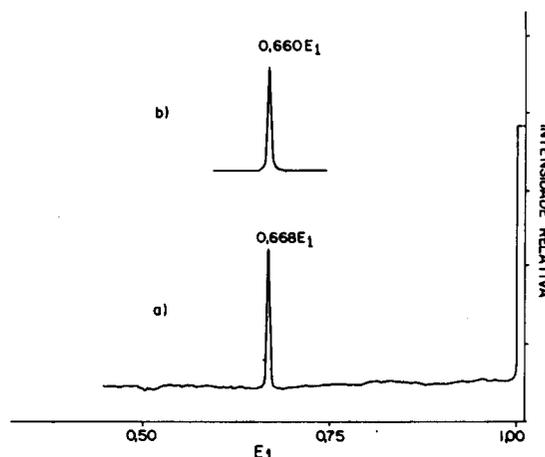
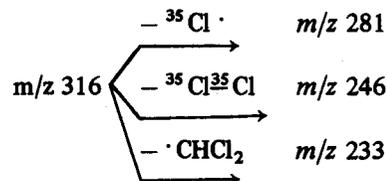


Fig. 3 Espectros de MIKE dos íons moleculares de:  
a) - DDT,  $M_1 = 352$   
b) - Metoxichlor,  $M_1 = 344$

No caso do DDE, escolheu-se os íons moleculares contendo só  $^{35}\text{Cl}$  ( $m/z$  316) e aqueles contendo um átomo de  $^{37}\text{Cl}$  e três átomos de  $^{35}\text{Cl}$  ( $m/z$  318). Podemos ver que os espectros de MIKE refletiram esta diferença (Figura 4a, b). Assim os íons de  $m/z$  316 mostram três picos em  $0,890 E_1$ ,  $0,778 E_1$  e  $0,737 E_1$  que correspondem à transições:



Os íons de  $m/z$  318 mostraram estas mesmas transições exceto que agora temos picos correspondendo à saída de  $^{37}\text{Cl} \cdot$  também em  $0,886 E_1$ ,  $0,775 E_1$  e  $0,734 E_1$ .

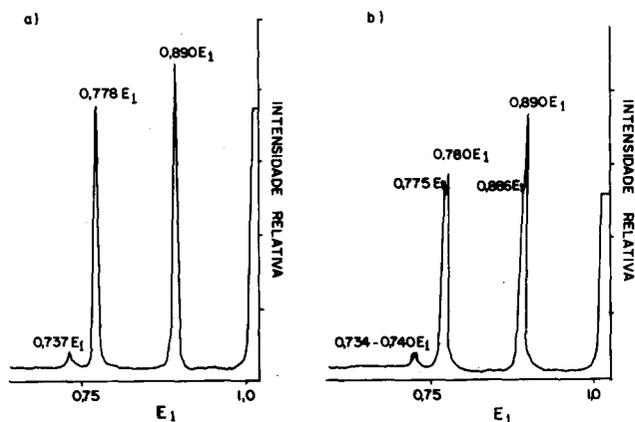
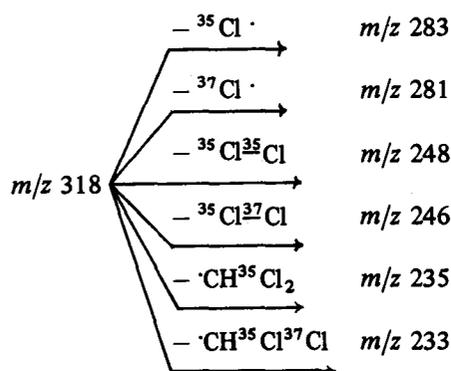


Fig. 4 Espectros de MIKE dos íons moleculares de DDE:  
a) -  $M_1 = 316$   
b) -  $M_1 = 318$



Verificamos este mesmo comportamento nos fragmentos de  $m/z$  235 e 237 do DDT (Figura 5) e nos fragmentos de  $m/z$  246 e 248 do DDE (Figura 6). Assim os íons de  $m/z$  235 do DDT e de  $m/z$  246 do DDE fragmentam pela perda de  $^{35}\text{Cl} \cdot$  e  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  enquanto que os íons de  $m/z$  237 e  $m/z$  248 dos mesmos fragmentam pela perda de  $^{35}\text{Cl} \cdot$ ,  $^{37}\text{Cl} \cdot$  e  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ .

## CONCLUSÃO

Estes exemplos mostram o poder da técnica de "Mass-analysed ion Kinetic energy spectroscopy" (MIKES). Tra-

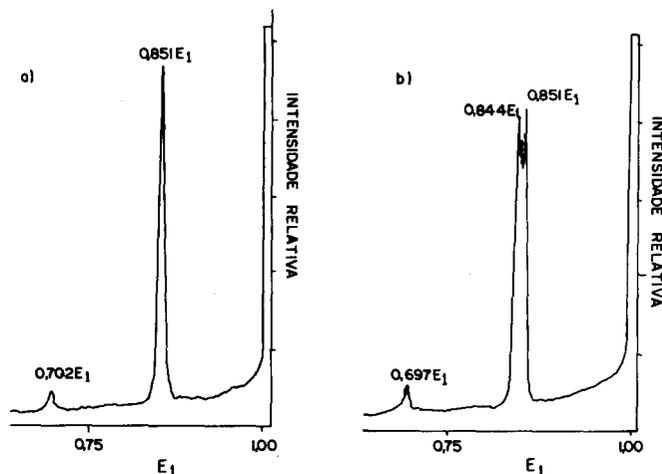


Fig. 5 Espectros de MIKE dos fragmentos  $(M - \text{CCl}_3)^+$  de DDT:  
a) -  $M_1 = 235$   
b) -  $M_1 = 237$

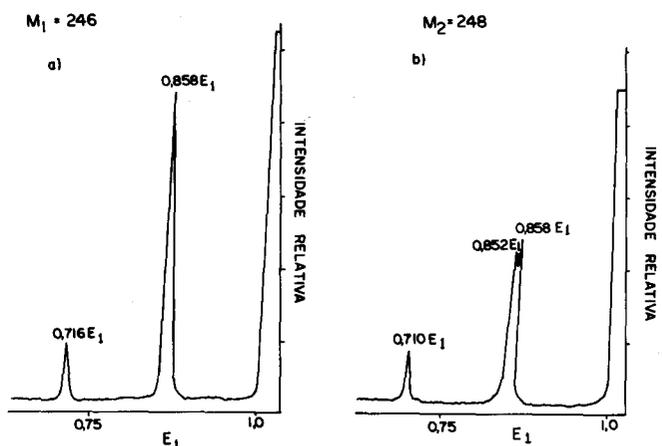


Fig. 6 Espectros de MIKE dos fragmentos  $(M - \text{Cl}_2)^+$  de DDE:  
a) -  $M_1 = 246$   
b) -  $M_1 = 248$

ta-se de uma maneira de estabelecer a fragmentação de íons que são separados pela relação  $m/z$  pelo setor magnético do espectrômetro de massas e com isto podemos observar detalhes informativos de fragmentação que não são possíveis pela análise do espectro de massas.

## ARTIGO

### MOBILIDADE DIFERENCIAL EM PLASMA

Shantappa S. Jewur  
Departamento de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
59000 - Natal - RN - Brasil

(Recebido 24/03/83)

A análise das substâncias químicas é geralmente feita usando cromatografia de gás<sup>1</sup>, cromatografia de líquido<sup>2</sup> e cromatografia de camada delgada<sup>3</sup>. Nos casos onde é difí-

cil identificar e quantificar os compostos químicos com técnicas cromatográficas, a combinação de cromatografia de gás e espectrometria de massa (CG-EM)<sup>4</sup> é frequentemente