LUCIANO A. XAVIER

QUÍMICA IÔNICA EM FASE GASOSA DE SUBSTÂNCIAS RELEVANTES EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Orientador: Prof. Dr. José Manuel Riveros.

Abril de 2003
São Paulo

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005346

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

X3q

Xavier, Luciano Aparecido

Química iônica em fase gasosa de substâncias relevantes em
ciência dos materiais / Luciano Aparecido Xavier. -- São
Paulo, 2003.
181p.

Tese (doutorado) -- Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Riveros, José Manuel

1. Físico química : Orgânica 2. Fotoquímica 3. Espectrometria
de massa : Química Analítica I. T. II. Riveros, José Manuel,
orientador.

547.13 CDD

“Química Iônica em Fase Gasosa de Substâncias Relevantes em Ciência dos Materiais”

LUCIANO APARECIDO XAVIER

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. JOSE MANUEL RIVEROS NIGRA
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. GERARDO GERSON BEZERRA DE SOUZA
UFRJ

Profa. Dra. IONE IGA
UFSCar

Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON
IQ – UNICAMP

Prof. Dr. JOSÉ FERNANDO GREGORI FAIGLE
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
28 DE ABRIL 2003.

**Dedicado a meus pais,
Irineu e Lucia**

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. José Manuel Riveros, pelo seu incentivo e empenho na realização deste trabalho, e a sua grande contribuição para o meu desenvolvimento profissional.

Ao Sr. Jair João Menegon, um profissional que além de estar sempre envolvido com todas as atividades científicas do laboratório, também contribui de forma valiosa com discussões e sugestões para a realização das atividades pesquisa.

Aos professores Harrauld Linnert, Peter Tiedemann e Keiko Takashima, com os quais tive diversas oportunidades de aprender.

A todos os colegas do grupo de pesquisa: Tatiana, Prof. Augusto Gesteira, Sofia (*in memoriam*), Marcelo, Malu. Todos são responsáveis por tornar o ambiente de trabalho extremamente agradável e estimulante.

Aos professores doutores Nelson H. Morgon e Josefredo R. Pliego Jr., pela participação neste trabalho através de sugestões e discussões e também por terem realizado a parte de cálculos teóricos deste trabalho.

Aos amigos: Melina Kayko I. Hara, pelas discussões, amizade e apoio; J.P. Mota, Marcelo Gomes, Lucia Helena, Renato, Adriana, Ivan, Neide, Daniela e Ester.

A Ivana P. Sanches, por todos estes anos de amizade incondicional, apoio, respeito e confiança. Sua clareza e entusiasmo são exemplos de um comportamento a ser seguido e admirado.

A Prof. Dra. Ione Iga, com quem tudo começou, agradeço por seus ensinamentos que foram muito importantes para o meu desenvolvimento profissional, pelo incentivo, e sua amizade que tanto estimo, sinceramente muito obrigado.

Ao apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

SUMÁRIO

Resumo
Abstract

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1.1	Introdução Geral.....	1
1.2	Referências.....	5

CAPÍTULO II: INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1	Introdução.....	6
2.2	Instrumentação.....	6
2.2.1	<i>Princípios Gerais</i>	6
2.2.2	<i>Movimento Ciclotrônico</i>	7
2.2.3	<i>Frequência Ciclotrônica</i>	7
2.2.4	<i>A Ressonância Ciclotrônica de Íons e a Espectrometria de Massas</i>	8
2.2.5	<i>Potencial de Aprisionamento e o Movimento Ciclotrônico dos íons</i>	8
2.2.6	<i>A Detecção dos Íons em Ressonância Ciclotrônica</i>	8
2.2.7	<i>Excitação dos Íons</i>	10
2.2.8	<i>Excitação dos Íons em Ressonância Ciclotrônica por Impulso</i>	10
2.2.9	<i>Excitação dos Íons em Ressonância Ciclotrônica por Varredura de Frequência</i> ...	10
2.2.10	<i>Instrumento Utilizado</i>	11
2.3	Procedimento Experimental.....	12
2.3.1	<i>Introdução de Amostras</i>	12
2.3.2	<i>Experiências</i>	13
2.4	Referências.....	17

CAPÍTULO III: REAÇÕES ÍON-MOLÉCULA DE FRAGMENTOS IÔNICOS OBTIDOS DA HEXAMETILDISSILAZANA (HMDS)

3.1	Introdução.....	19
3.2	Revisão da Literatura e Fundamentos Teóricos.....	19
3.3	Objetivos.....	23
3.4	Métodos e Materiais.....	23
3.5	Resultados e Discussões.....	25
3.5.1	<i>Espectrometria de Massa e Reatividade dos Fragmentos Iônicos da HMDS</i>	25

3.5.2	Reações com o Íon $\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$	29
3.5.2.1	Reações com H_2O	29
3.5.2.2	Reações com Álcoois.....	34
3.5.2.3	Reações com Outros Substratos Simples Contendo um Átomo de Oxigênio.....	38
3.5.2.4	Reações com Amônia e Aminas.....	41
3.6	Conclusões.....	42
3.7	Referências.....	43

CAPÍTULO IV: REATIVIDADE DE CÁTIÕES R_3M^+ (M = Ge, Sn e Ti)

4.1	Introdução.....	46
4.2	Revisão da Literatura e Fundamentos Teóricos.....	47
4.3	Objetivos.....	50
4.4	Método, Procedimento Experimental e Material	51
4.5	Resultados e Discussões.....	52
4.5.1	Reações com Íons do Tipo $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{M}^+$ (M= Si e Ge).....	52
4.5.1.1	Reações Entre o Íon $(\text{MeO})_3\text{Si}^+$ e.....	52
4.5.1.1.1	Tetrametóxido de Germânio.....	52
4.5.1.1.2	Borato de Metila.....	53
4.5.1.1.3	Tetrametil de Germânio ou Silício.....	54
4.5.1.2	Reações Entre o Íon $(\text{MeO})_3\text{Ge}^+$ e.....	56
4.5.1.2.1	Tetrametóxido de Silício..	56
4.5.1.2.2	Borato de Metila.....	56
4.5.1.2.3	Tetrametil de Germânio ou Silício.....	57
4.5.2	Reações com Íons do Tipo $(\text{CH}_3)_3\text{M}^+$ (M= Si e Ge) e.....	57
4.5.2.1	Tetrametil de Germânio ou de Silício.....	57
4.5.2.2	Tetrametóxido de Germânio e Silício.....	58
4.5.3	Outras Reações com Íons R_3M^+ (M= Si e Ge)	63
4.5.3.1	Tributilmetóxido de Estanho.....	63
4.5.3.2	Tetraisopropóxido de Titânio.....	64
4.5.4	Reações Entre Íons do Tipo $(\text{CH}_3)_3\text{M}^+$ com Bases Orgânicas.....	66
4.5.4.1	Os Íons $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^+$ (M= Si ou Ge e n = 1 ou 2).....	66
4.5.4.2	O Íon Bu_3Sn^+	68
4.5.4.3	Os Íons $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{M}^+$ (M = Si ou Ge).....	68
4.6	Conclusões.....	70
4.7	Referências	70

CAPÍTULO V: ESPECTROMETRIA DE MASSAS E REATIVIDADE DOS FRAGMENTOS IÔNICOS DE $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ e Bu_3SnOMe .

5.1	Introdução.....	73
5.2	Revisão da Literatura.....	73
5.3	Objetivos.....	77
5.4	Método, Procedimento Experimental e Material.....	77
5.5	Resultados e Discussões	78
5.5.1	<i>Fragmentação do Tetraisopropóxido de Titânio</i>	78
5.5.2	<i>Reações Entre o Fragmento de m/z 269 e o Precursor Neutro</i>	79
5.5.3	<i>Fragmentação do Tributilestanho Metóxido</i>	82
5.5.4	<i>Reações Entre o Fragmento de m/z 291 e o Precursor Neutro</i>	85
5.6	Conclusões.....	85
5.4	Referências.....	85

CAPÍTULO VI: FORMAÇÃO, ESTRUTURA E TERMOQUÍMICA DE COMPOSTOS HIPERVALENTES DE Ge, Ti e Sn EM FASE GASOSA.

6.1	Introdução a Compostos Hipervalentes.....	88
6.2	Objetivo: A Formação de Íons Hipervalentes e Revisão da Literatura	92
6.2.1	<i>Método, Procedimento Experimental e Material</i>	92
6.2.2	<i>Resultados e Discussões</i>	94
6.2.2.1	<i>Reação Entre o Tetraetóxido de Germânio e o Íon Fluoreto</i>	94
6.2.2.2	<i>Reação Entre o Produto $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^+$ e o BF_3</i>	97
6.2.2.3	<i>Reação Entre o Isopropóxido de Titânio e o Íon Fluoreto</i>	99
6.2.2.4	<i>Reação Entre o Produto $[\text{FTi}(\text{OCHMe}_2)_4]^+$ e o BF_3</i>	102
6.2.2.5	<i>Reação Entre o Metóxido Tributilestanho e o Íon Fluoreto</i>	104
6.2.2.6	<i>Reação Entre o Produto $[\text{FBu}_3\text{Sn}(\text{OMe})]^+$ e o BF_3</i>	108
6.2.3	<i>Conclusões</i>	108
6.3	Estrutura e Termoquímica.....	108
6.3.1	<i>Introdução e Objetivos</i>	108
6.3.2	<i>Espectroscopia de Foto-Destacamento de Elétron e Aspectos Teóricos</i>	109
6.3.2.1	<i>Instrumentação</i>	111
6.3.2.1.1	<i>Laser de Nd:YAG</i>	111
6.3.2.1.2	<i>Funcionamento do Laser de Nd:YAG</i>	113

6.3.3	<i>Protocolo Experimental</i>	114
6.3.3.1	<i>Experiências</i>	115
6.3.4	<i>Resultados e Discussões</i>	116
6.3.4.1	<i>Experiências de Fotodestacamento do Ânion $[FSi(OMe)_4]^-$</i>	116
6.3.4.2	<i>Fotodestacamento de Ânions de Germânio</i>	121
6.3.4.2.1	<i>Experiências de Fotodestacamento do Ânion $[FGe(OMe)_4]^-$</i>	122
6.3.4.2.2	<i>Fotodestacamento do Íon $[FGe(H)(OMe)_3]^-$</i>	124
6.3.4.2.3	<i>Fotodestacamento do Íon $(MeO)_3Ge^-$</i>	126
6.3.4.2.4	<i>Fotodestacamento Simultâneo dos Ânions $FGe(H)(OMe)_3]^-$ e $(MeO)_3Ge^-$</i>	128
6.4	<i>Referências</i>	129

CAPÍTULO VII: SÍNTESE DE ÂNIONS ATRAVÉS DA DISSOCIAÇÃO INDUZIDA POR ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

7.1	<i>Introdução a Fotodissociação</i>	134
7.1.1	<i>Aspectos Teóricos da Fotodissociação no Infravermelho</i>	135
7.1.1.1	<i>Dissociação Induzida Pela Absorção de um Único Fóton</i>	135
7.1.1.2	<i>Dissociação Induzida Por Absorção Multifotônica</i>	135
7.1.2	<i>Objetivos: A Fotodissociação como Ferramenta de Análise e Síntese</i>	137
7.2	<i>Método, Procedimento Experimental e Material</i>	136
7.3	<i>Resultados e Discussões</i>	142
7.3.1	<i>Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[FGe(OEt)_4]^-$</i>	142
7.3.1.1	<i>Fotodissociação do Ânion de m/z 179</i>	144
7.3.1.2	<i>Fotodissociação do Ânion de m/z 199</i>	145
7.3.1.3	<i>Fotodissociação do Ânion de m/z 209</i>	146
7.3.1.4	<i>Fotodissociação do Ânion de m/z 225</i>	147
7.3.1.5	<i>Fotodissociação do Ânion de m/z 165</i>	148
7.3.1.6	<i>Conclusões e Outras Discussões</i>	148
7.3.2	<i>Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[FGe(OMe)_4]^-$</i>	152
7.3.2.1	<i>Discussões e Conclusões</i>	152
7.3.3	<i>Discussões Gerais</i>	154
7.3.4	<i>Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[FTi(OCHMe_2)_4]^-$</i>	155
7.3.4.1	<i>Discussões e Conclusões</i>	156
7.3.5	<i>Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[(Bu)_3FSn(OMe)]^-$</i>	158
7.3.6	<i>Análise De Contaminação Da Amostra De $Ge(OEt)_4$</i>	159

7.5	Conclusões Gerais.....	163
7.6	Referências.....	164

CAPÍTULO VIII : DETERMINAÇÃO DA AFINIDADE PROTÔNICA E A REATIVIDADE DE ÂNIONS DERIVADOS DE GERMÂNIO

8.1	Introdução, Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura.....	166
8.2	Objetivos e Método.....	169
8.3	Instrumentação, Procedimento Experimental e Material.....	170
8.3.1	<i>Instrumentação Utilizada</i>	170
8.3.2	<i>Procedimento Experimental e Material</i>	170
8.3.3	<i>Procedimento A</i>	172
8.3.4	<i>Procedimento B</i>	173
8.4	Resultados e Discussões.....	175
8.4.1	<i>Determinação da Afinidade Protônica de Ânions de Germânio</i>	175
8.4.1.1	<i>Resultados obtidos para os produtos de fotodissociação do $[FGe(OEt)_4]^-$</i>	176
8.4.1.2	<i>Resultados obtidos para os produtos de fotodissociação do $[FGe(OMe)_4]^-$</i>	176
8.4.2	<i>Reações entre os produtos de fotodissociação do $[FGe(OEt)_4]^-$ e o H_2S</i>	176
8.5	Conclusões.....	179
8.5	Referências.....	179

Curriculum Vitae

RESUMO

O desenvolvimento desta tese foi direcionado ao estudo da química iônica, em fase gasosa, de alguns compostos organo-metálicos, como: $\text{Ge}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{i-Pro})_4$, Bu_3SnOMe , GeEt_4 , GeMe_4 , SiMe_4 e $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{NH}$. Foram abordados vários aspectos da química iônica destes compostos desde o estudo dos seus processos de fragmentação, a reatividade de cátions e ânions derivados destes compostos, a fotodissociação de espécies hipervalentes formadas a partir de reações de adição, e por último foram obtidos dados sobre a afinidade protônica de ânions derivados de germânio. Além disto, foram promovidas outras investigações experimentais destinadas à obtenção de informações sobre a estrutura de espécies hipervalentes e a análise de substâncias químicas desconhecidas contendo átomos de Ge.

Os resultados obtidos em algumas investigações são conclusivos, e por isto em alguns casos não foi criada uma seção voltada exclusivamente para as conclusões. Mesmo assim, algumas observações podem ser destacadas. De modo geral, os alcóxidos metálicos reagem com íon fluoreto através de reações de adição-eliminação formando complexos pentacoordenados, que no caso dos derivados de germânio e titânio, absorvem radiação infravermelha de um laser de CO_2 , e por absorção multifotônica promovem sucessivos processos de eliminação de espécies neutras simples. O mesmo comportamento não é observado nas alquilas metálicas.

Os cátions derivados destes compostos são poderosos ácidos de Lewis, e sofrem reações de adição-eliminação com diversos substratos neutros, do tipo base de Lewis. O mais surpreendente foi a observação de reações de abstração de ligantes como CH_3^- por alguns destes cátions, e a subsequente formação, em alguns casos, de espécies formadas através de reações de troca de ligantes.

A afinidade protônica de alguns ânions formados através da fotodissociação de espécies hipervalentes, derivadas de germânio, foi obtida por meio de reações de abstração de prótons com substratos de afinidade protônica conhecida. Foi possível caracterizar a acidez dos ácidos conjugados destes ânions como sendo próxima a das mercaptanas.

ABSTRACT

The present thesis describes the study of the gas-phase ion chemistry of a number of organometallic compounds such as $\text{Ge}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{i-Pro})_4$, Bu_3SnOMe , GeEt_4 , GeMe_4 , SiMe_4 and $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{NH}$. Several aspects of the ion chemistry of these compounds were investigated including fragmentation processes in their mass spectra, reactivity of cations and anions obtained from these compounds by electron ionization, photodissociation of hypervalent species formed by nucleophilic addition, and the proton affinity of a number of germanium-containing anions. Additional experimental investigations were carried out to characterize the structure of hypervalent studies and to explore analytical applications of unknown germanium-containing substrates. The results in several cases are sufficiently conclusive such that a general section of conclusions was considered unnecessary. For example, the metal alkoxides studied in this work react with fluoride ion in the gas-phase by an addition-elimination mechanism that initially results in the formation of a pentacoordinated species. The germanium and titanium pentacoordinated species absorb readily infrared radiation from a CO_2 laser and undergo successive elimination of simple neutrals by sequential multiphoton absorption. This behavior is not observed for the metal alkyls.

Cations derived from these compounds are powerful Lewis acids and are capable of promoting addition-elimination reactions with several neutral substrates that can act as Lewis bases. The most surprising reactions have been the abstraction of methide (formally a CH_3^- ion) by some of these cations followed, in the case of some Si- and Ge-containing ions, by a ligand exchange reaction.

The proton affinity of Ge-containing anions obtained from the photodissociation of hypervalent precursors was established using the bracketing technique by studying the proton abstraction reaction with a number of substrates of well-known proton affinities. The absolute values derived for the proton affinities of these species, and the corresponding gas-phase acidities of the conjugate acids are close to the values of similar mercaptans.

CAPÍTULO I

1.1 – INTRODUÇÃO GERAL

Os estudos de processos químicos em ambientes de alto vácuo, caracterizados através de espectrometria de massas, são desenvolvidos em condições experimentais particularmente privilegiadas. A variedade de recursos disponíveis pelas diferentes técnicas de espectrometria de massas (Watson 1997) permitem, através de comandos eletrônicos simples, resolver e controlar problemas experimentais que dificilmente poderiam ser resolvidos em sistemas experimentais comuns, montados em fase condensada. Estas condições experimentais privilegiadas, até pouco tempo atrás, eram muito diferentes daquelas praticadas em laboratórios e nas linhas de produção industrial. Entretanto, estudos em alto vácuo, atualmente já fazem parte da realidade destes setores, sendo utilizadas, principalmente, pelas indústrias de micro-eletrônica (Campbell 1996) e as de desenvolvimento e aplicação de novos materiais.

A necessidade de diminuir custos e ainda melhorar a qualidade e desempenho dos seus produtos, tem motivado as indústrias a modernizarem, cada vez mais, suas linhas de produção. Esta modernização é a responsável pela implantação de métodos e procedimentos de trabalho, dentro da linha de produção, que necessitam condições de operação semelhantes àquelas encontrada no interior de um sistema de alto vácuo (Campbell 1996).

Desta forma, as investigações científicas realizadas em condições experimentais privilegiadas, no interior de um sistema de alto vácuo e caracterizadas através de uma das técnicas de espectrometria de massas, poderão ser, cada vez mais, correlacionadas a processos industriais utilizados pela indústria moderna. Poderão, também, ser criados paralelos entre os resultados destas investigações e o comportamento dos sistemas químicos

envolvidos em processos industriais, auxiliando no aperfeiçoamento e compreensão destes processos.

As investigações científicas sobre a química iônica em fase gasosa, de compostos utilizados pelas indústrias e a ciência de novos materiais, têm sido motivadas pela provável ocorrência de reações íon-molécula, e a formação de espécies ativas e reativas em muitos destes processos industriais (Campbell 1996).

O estudo de reações íon-molécula vem se beneficiando do desenvolvimento de novas metodologias, e do avanço da espectrometria de massas (Watson 1997) (Riveros & Takashima 2002). A capacidade de aprisionar íons durante tempos variáveis, em armadilhas eletrostáticas, permite a realização de estudos cinéticos de reações químicas variando o tempo de aprisionamento. Este mesmo princípio possibilita o estudo de caminhos de reação e a determinação das constantes de velocidade de reações em fase gasosa. Este princípio constitui uma das características mais importantes dos espectrômetros de massas por transformada de Fourier associados à técnica de ressonância ciclotrônica de íons, e é responsável pelo grande uso destes equipamentos na caracterização de reações íon-molécula.

É possível obter os caminhos de reação de íons, em fase gasosa, isolando-se cada um dos íons, de intensidade expressiva, formados num sistema escolhido, e a seguir acompanhando suas reações com as substâncias neutras escolhidas previamente. Estas características associadas a outras técnicas experimentais, permitem realizar diversas investigações distintas, sobre as espécies produzidas através de reações íon-molécula (Xavier & Riveros 1998).

Os íons podem ser formados através de várias técnicas. O método mais tradicional de ionização, e ainda o mais utilizado em espectrometria de massas com aplicação analítica é a ionização eletrônica. Utilizasse neste caso elétrons

com energia cinética de 70 eV (Watson 1997) e através de processos de impacto eletrônico (sobre a molécula neutra) são produzidos íons positivos. Esta energia cinética eletrônica é utilizada por duas razões básicas, mesmo sabendo que a energia de ionização das moléculas orgânicas se situa, quase sempre, no intervalo de 7 a 12 eV. A primeira é o fato de que a seção de choque de ionização destas moléculas é mais elevada e mais independente da energia na faixa de 70 eV, permitindo assim maior sensibilidade e precisão nas análises. A segunda razão é o fato de que nesta condição é observada uma ampla fragmentação do íon molecular formado. Esta fragmentação ocorrida nos processos de ionização é fundamental em aplicações analíticas nas quais o espectro de massas é utilizado como ferramenta de identificação de substâncias, já que sem ela a única informação obtida seria a massa molecular do composto analisado. Já para obter íons negativos, a ionização eletrônica ocorre através de processos de captura eletrônica. Nestes casos a energia dos elétrons incidente sobre a molécula neutra é na maioria das vezes menor do que 6 eV.

Existem casos, entretanto, nos quais a fragmentação ocorrida durante o processo de ionização não produz toda a informação desejada sobre a molécula que esta sendo estudada. As informações adicionais desejadas podem ir além do conhecimento da estrutura, ou da conectividade, do composto. Por exemplo, obter informações sobre processos dissociativos e reativos, além da termoquímica envolvida nestes processos, ou determinar a seqüência de eventos que levam a formação de alguns fragmentos iônicos. Nestes casos recorre-se a técnicas de dissociação e de outras, voltadas para obtenção de parâmetros termoquímicos, que devem ser implementadas através da espectrometria de massas.

Atualmente é conhecido que reações íon-molécula podem participar direta ou indiretamente de diversos processos empregados na indústria (Watson 1997). Assim, em muitos casos, conforme foi discutido anteriormente, torna-se

importante o estudo prévio destas reações, para o desenvolvimento destes processos. Entre outros podemos citar:

- 1- Deposição Química por Camada de Vapor, para geração de filmes sólidos amorfos, utilizados em revestimentos de superfícies de aplicações diversas.
- 2- Sistemas sol-gel, utilizados na fabricação de vidros de alta pureza.
- 3- Processos de radiólise, também utilizados na produção de filmes de sólidos amorfos.

Para todos estes processos, o conhecimento prévio do comportamento reacional dos precursores é fundamental para o aperfeiçoamento da metodologia, e eventualmente a melhora do produto final. É importante ressaltar de que a participação das reações íon-molécula em todos estes processos, ainda desperta a curiosidade e dúvidas entre pesquisadores da área. Os compostos mais utilizados nestes processos são os organo-metálicos, derivados de elementos do grupo 14 e de alguns outros grupos próximos a este.

1.2 – OBJETIVOS

Baseando-se em todos os aspectos apresentados, esta tese foi desenvolvida, justamente, visando caracterizar a química iônica em fase gasosa de compostos do tipo organo-metálico derivados de Si, Ge, Ti e Sn. Estes compostos são amplamente utilizados pela ciência de novos materiais. Esta tese não foi direcionada apenas para investigações de processos reativos envolvendo íons derivados destes compostos (Xavier, Ambra, et al. 2002) (Morgon, Xavier, et al. 2000). Vários outros aspectos foram abordados, desde a determinação de parâmetros termoquímicos (Xavier, Morgon, et al. 2002) até a investigação de processos de dissociação, induzidos por absorção multifotônica (Tonner & McMahon 1997). Todas os aspectos abordados serão apresentados e discutidos ao longo dos capítulos que compõem esta tese.

1.3 – REFERÊNCIAS

WATSON, J. T. Introduction to Mass Spectrometry *Ed.3* Lippincott - Raven 1997

RIVEROS, J. M. AND TAKASHIMA, K. The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds *Ed.1* John Wiley & Sons, Ltd 2002
Cap.5 359-397

MORGON, N. H., XAVIER, L. A., and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic Reactions Of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$: Experimental and Computational Characterization of Pentacoordinated Ge Anions *International Journal of Mass Spectrometry* 196, 363-375 2000

CAMPBELL, S. A. The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication *Ed.1* Oxford University Press 1996

TONNER, D. S. and MCMAHON, T. B. Consecutive Infrared Multiphoton Dissociations in a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer *Analytical Chemistry* 69, 4735-4740 1997

XAVIER, L. A., AMBRA, S., and RIVEROS, J. M. Gas-phase ion chemistry of silyl cations obtained from hexamethyldisilazane *Quimica Nova* 25, 766-771 2002

XAVIER, L. A., MORGON, N. H., MENEGON, J. J., and RIVEROS, J. M. Photodetachment of $\text{FSi}(\text{OMe})_4(-)$ and $\text{FGe}(\text{OMe})_4(-)$ Anions: an Experimental and Theoretical Study of Gas-Phase Hypervalent Si and Ge Species *International Journal of Mass Spectrometry* 219, 485-495 2002

XAVIER, L. A. and RIVEROS, J. M. Gas-phase Ion Chemistry of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ *International Journal of Mass Spectrometry* 180, 223-230 1998

CAPÍTULO II

INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

2.1 - INTRODUÇÃO

A habilidade em identificar e separar íons, em fase gasosa, de acordo com sua relação massa/carga é a principal característica da espectrometria de massas. Esta tem sido amplamente explorada em diversas áreas, principalmente, no campo analítico, onde o reconhecimento de substâncias químicas é feito através dos fragmentos iônicos formados a partir da ionização de uma amostra em fase gasosa.

A maneira através da qual os íons são separados e analisados em espectrometria de massas, tem sido objeto de considerável desenvolvimento. Diversos arranjos experimentais, baseados em princípios físicos diferentes, são utilizados para estas finalidades, entretanto a escolha do tipo de espectrômetro de massas deve ser feita considerando o tipo de informação almejada.

Os processos iônicos em fase gasosa, relatados nesta tese, foram estudados através da técnica de ressonância ciclotrônica de íons associada a um espectrômetro de massas por transformada de Fourier (Marshall, Hendrickson, et al. 1998). Em algumas experiências este espectrômetro foi utilizado em interface com diferentes lasers, ampliando as possibilidades de atuação deste sistema.

2.2 – INSTRUMENTAÇÃO

2.2.1 - Princípios Gerais

A espectrometria de massas por transformada de Fourier, associada à técnica de ressonância ciclotrônica de íons, envolve a formação de cátions ou ânions a partir de substâncias químicas a pressões da ordem de 10^{-8} Torr. Após serem formados os íons são aprisionados no interior de uma armadilha eletrostática montada dentro de um campo magnético. Esta armadilha consiste de um arranjo de seis eletrodos dispostos na forma cúbica, retangular ou cilíndrica.

Neste caso, o arranjo utilizado possui forma cúbica (veja a Figura 1). A este arranjo de eletrodos dá-se o nome de cela, e sua configuração corresponde a um campo elétrico quadrupolar.

2.2.2 - Movimento Ciclotrônico

Os íons produzidos no interior, deste arranjo, descrevem uma órbita circular em um plano (XY) perpendicular as linhas do campo magnético direcionadas ao longo do eixo (Z) do sistema cartesiano (veja a Figura 1). A este movimento dá-se o nome de movimento ciclotrônico. Para prevenir que os íons sejam levados pelas linhas de campo em direção aos pólos do eletroímã, aplica-se uma pequena voltagem positiva ou negativa (que depende da polaridade do íon que esta sendo investigado) sob as placas de aprisionamento, que correspondem aos eletrodos da cela que são perpendiculares às linhas do campo magnético (veja a Figura 1). Desta forma, os íons são mantidos confinados no interior da cela durante longos intervalos de tempo. Esta é a principal característica deste instrumento, que permite acompanhar às mudanças que ocorrem no interior da cela através da obtenção de espectros massas, variando o tempo de detecção ou confinamento do íon (ou seja, a resolução temporal). Esta característica permite que a reatividade de um íon seja acompanhada ao longo do tempo, a qual torna esta técnica ideal para o estudo de reações íon-molécula, em fase gasosa.

2.2.3 - Frequência Ciclotrônica

O movimento circular, perpendicular às linhas de um campo magnético, descrito por um íon no interior de um do campo magnético, ocorre com uma frequência característica que é inversamente proporcional a massa do íon. Esta é conhecida como frequência ciclotrônica (ν_C), e é definida pela equação a seguir.

$$\nu_C = \omega_C / 2\pi = qB/2\pi m$$

onde: ω_C é a velocidade angular deste movimento.

m e q são a massa e a carga do íon respectivamente.

B é a intensidade do campo magnético.

2.2.4 - A ressonância Ciclotrônica de Íons e a Espectrometria de Massas

Os princípios, que descrevem o movimento circular de um íon ao redor de um campo magnético, podem ser utilizados, diretamente, em espectrometria de massas. Esta afirmação é baseada no fato de que a relação m/z , de um determinado íon, pode ser obtida a partir da sua frequência ciclotrônica. Assim, um sistema eletrônico de detecção capaz de operar em ressonância com a frequência ciclotrônica dos íons pode ser utilizado como método de espectrometria de massa, uma vez que a frequência de ressonância ciclotrônica é inversamente proporcional à relação m/z de um determinado íon.

2.2.5 - Potencial de Aprisionamento e Movimento Ciclotrônico dos Íons

O potencial aplicado sobre as placas de aprisionamento, cuja finalidade é evitar que os íons sejam levados em direção aos pólos do eletroímã, introduz campos elétricos no interior da cela que causam distorções no movimento ciclotrônico. Estas distorções ocorrem paralelamente às linhas do campo magnético, direcionadas ao longo eixo (Z), na forma de movimentos oscilatórios. A frequência, destas oscilações, pode ser calcular através da equação a seguir.

$$v_{ap} = (1/2\pi) \{ [4V_l q / m d^2] \}^{1/2}$$

onde: V_l é o potencial de aprisionamento.

m e q são a massa e a carga do íon respectivamente.

d é o comprimento da cela.

A repulsão entre a carga dos íons, aprisionados no centro da cela, também contribui para estas oscilações. Esta contribuição é feita através de mudança na geometria e densidade da nuvem de íons, ao longo do tempo de aprisionamento.

2.2.6 - A Detecção dos Íons em Ressonância Ciclotrônica

A detecção dos íons, que se encontram em movimento ciclotrônico, ocorre em várias etapas. Na primeira etapa a expansão do raio da órbita circular descrita

para cada íon é promovida através da excitação do movimento ciclotrônico. Esta excitação é provocada por um pulso de radiofrequência ressonante com a frequência ciclotrônica dos íons e cuja amplitude e duração deve ser menor do que a necessária para expulsar o íon do interior da cela. Este pulso é aplicado sobre dois eletrodos opostos, nos planos XZ ou YZ. Estes dois eletrodos são conhecidos como placas de transmissão (veja a Figura 1).

É importante destacar que esta excitação provoca um movimento coerente dos íons, ou seja, os íons de relação m/z equivalentes descrevem uma mesma órbita (de raio expandido), e em fase. Esta última característica é fundamental para o processo de detecção dos íons. Este movimento, enquanto ordenado, gera uma corrente induzida sobre os outros dois eletrodos opostos restantes, no plano YZ, ou XZ, e perpendiculares ao plano (XY) onde ocorre o movimento ciclotrônico dos íons. Estes dois eletrodos são conhecidos como placas de detecção (veja a Figura 1), e esta corrente varia com o tempo. O decaimento exponencial, desta corrente em função do tempo, está relacionado com a perda da coerência do movimento ciclotrônico, visto que a perda desta coerência faz com que a corrente deixe de ser induzida nas placas de detecção. A perda de coerência do movimento ciclotrônico é causada por vários fatores como: falta de homogeneidade dos campos elétricos, falta de homogeneidade local do campo magnético, interações coulômbicas entre íons, e choques entre os íons e as moléculas neutras presentes na cela e outras. Este último fator é o responsável pela necessidade de se utilizar baixas pressões, nestes equipamentos.

O sinal obtido nas placas de detecção corresponde às correntes induzidas nestas placas, que variam em função do tempo. Em seguida estas correntes são transformadas em tensão, amplificadas, digitalizadas e analisadas. Esta análise é feita através de um algoritmo de transformada de Fourier para converter o sinal que varia no domínio do tempo para um sinal no domínio de frequência e assim obter posteriormente um espectro de massas. Deste modo, o espectro de massas de uma substância, pode ser obtido numa única experiência.

2.2.7 - Excitação dos Íons

O aumento do raio da órbita de um íon ocorre na condição denominada de ressonância ciclotrônica. Esta é determinada pelo poder de absorção de pulsos de radio frequência ressonantes com a frequência ciclotrônica do íon. O novo raio obtido por esta excitação aumenta linearmente com a amplitude e largura do pulso. Deve-se destacar que dependendo da largura e amplitude do pulso utilizado sob o íon, pode ocorrer a chamada ejeção do íon da cela, comumente utilizada para retirar íons indesejáveis do interior da cela. Este fenômeno é observado quando o raio do movimento circular dos íons se torna maior do que as dimensões da cela. Já para a detecção dos íons foram utilizados dois modelos distintos de excitação que, de modo geral, se distinguem justamente pelo formato do pulso.

2.2.8 - Excitação dos Íons em Ressonância Ciclotrônica por Impulso

Na excitação por impulso, utiliza-se um pulso de com cerca de $1\mu s$ de largura e de amplitude constante entre 1000 e 1500 V. Este pulso deve conter todas as frequências situadas no intervalo de 20KHz a 4MHz (o que equivale ao intervalo de massas de 1000 a 20 u).

2.2.9 - Excitação dos Íons em Ressonância Ciclotrônica por Varredura de Frequências

A excitação através da varredura de frequência é utilizada nos casos onde é necessário promover a excitação de uma ampla banda de frequências ciclotrônicas, ou seja, para grandes intervalos de massas. Nestes casos utiliza-se um sintetizador de frequências, o qual é programado digitalmente para gerar uma forma de onda senoidal cuja frequência é variada, por exemplo, de 1kHz a 4 MHz, em 2,4 milisegundos. Esta varredura excita de maneira coerente e simultânea todos os íons de frequência ciclotrônica situada neste intervalo. Esta varredura de frequências é chamada de chirp (na língua inglesa). Na língua portuguesa corresponde a emitir frequências (ou notas musicais) alternadamente de forma rápida.

Figura 1: Disposição espacial das seis eletrodos (ou placas) que compõem a cela do espectrômetro de massas utilizado.

2.2.10 - Instrumento Utilizado

O espectrômetro de massas por transformada de Fourier utilizado foi desenvolvido no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) (Isolani, Kida-Tinone, et al. 1992).

De modo geral, o equipamento é constituído de uma cela cúbica de 2,5 cm de aresta, representada na Figura 1. Esta se encontra no interior de uma câmara retangular de alto vácuo (de dimensões 26,6 x 8,0 x 4,5 cm). Esta câmara está localizada entre os pólos de um eletroímã, que em funcionamento produz um campo magnético de até 1,25 T. O vácuo no interior da câmara é mantido por uma bomba turbo molecular (240 l/s). A pressão final atingida no interior da câmara é de $6,0 \times 10^{-9}$ Torr. Três janelas laterais dispostas entre si a 90° e 180° , permitem a entrada de luz laser diretamente ao centro da cela, através de pequenos orifícios feitos no centro de três dos seis eletrodos que compõem a cela.

As amostras são inseridas no interior do espectrômetro através de quatro entradas, sendo que cada entrada possui três válvulas (veja a Figura 2). A entrada de amostras é regulada através de uma válvula de controle fino de vazão. Além destas, há uma outra entrada conectada a uma válvula cuja ação de abrir e fechar é controlada por um sistema eletrônico (esta é conhecida como válvula

pulsada). Este controle eletrônico permite escolher o momento exato no qual o reagente é inserido no interior do espectrômetro (veja a Figura 2). Todas as válvulas, do sistema de entrada de amostra, permanecem sob bombeamento constante, que é interrompido apenas nas entradas quando alguma amostra está sendo inserida no espectrômetro. Esta interrupção é feita através de uma das três válvulas que compõem cada uma das entradas de amostra (veja a Figura 2).

Este espectrômetro está em interface com um sistema de aquisição de dados de transformada de Fourier da IonSpec Corporation. Este sistema permite a excitação dos íons por varredura em frequência ou através de um impulso de tensão elevada, e assim analisar os íons presentes no interior do espectrômetro.

Figura 2: Sistema de vácuo do espectrômetro de massas utilizado nas experiências.

2.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 - Introdução de Amostra

Praticamente todos os reagentes utilizados nesta tese são líquidos, na temperatura ambiente. Amostras destes compostos foram transferidas para um conjunto de armazenagem de amostra, constituído por uma válvula acoplada a um

tubo, ambos de vidro, e apropriados para serem submetidos a condições de baixa pressão. Esta amostra, antes de ser inserida no espectrômetro deve estar livre da presença de ar e umidade. Isto se deve ao fato dos compostos, utilizados, serem muito sensíveis a presença de umidade. Além disto, é importante evitar a presença de outras substâncias, por que podem contaminar o espectrômetro de massas.

O ar e a umidade são bombeados, do interior do tubo de armazenagem de amostra, através do sistema de bombeamento da linha de entrada do espectrômetro (veja a Figura 2). Conforme foi descrito anteriormente, a linha de entrada de amostra é mantida sob baixas pressões, através de um sistema de bombeamento constante. Desta forma, é possível também reduzir a pressão no interior do tubo conectado ao sistema de entrada, através do mesmo sistema de bombeamento. A pressão no interior deste tubo de armazenagem de amostra pode atingir valores inferiores a 10^{-3} torr. Antes de iniciar o bombeamento, a amostra presente no tubo foi congelada, através de um banho de nitrogênio líquido. Em seguida duas válvulas foram abertas: a do conjunto de armazenagem de amostra e a válvula do sistema de entrada que dá acesso ao sistema de bombeamento. Este procedimento foi repetido por várias vezes.

Alguns compostos gasosos também foram utilizados. Nestes casos os cilindros foram conectados diretamente a uma das entradas de amostra do espectrômetro. A baixa volatilidade de alguns compostos líquidos exigiu mudanças no procedimento de entrada de amostras, que serão apresentadas individualmente ao longo os capítulos desta tese.

2.3.2 – Experiências

O espectrômetro de massas por transformada de Fourier associado à técnica de ressonância ciclotrônica de íons, foi utilizado em varias experiências distintas:

- (1) *estudo de processos de fragmentação.*
- (2) *reações íon-molécula.*

(3) *foto-destacamento de elétrons.*

(4) *fotodissociação de espécies iônicas.*

No caso do estudo do estudo de processos de fragmentação (Xavier & Riveros 1998), a seqüência de eventos programados, que ocorrem no interior da cela, pode ser observada na ilustração a seguir.

No caso do estudo de reações íon / molécula (Xavier, Ambra, et al. 2002), a seqüência de eventos programados, que ocorrem no interior da cela, pode ser observada na ilustração a seguir.

A ilustração anterior foi descrita para o caso de reações (íon-molécula) envolvendo íons positivos. Após a etapa B dentro da cela do espectrômetro, estão presentes todos os produtos da fragmentação do precursor do reagente iônico. Neste momento a etapa C é utilizada justamente para eliminar do interior da cela

todos os demais íons, mantendo apenas aquele que será utilizado como reagente. O número de pulsos utilizados é maior ou igual ao número de íons que se deve retirar da cela. Estes, na verdade, são pulsos de radiofrequência ressonantes com a frequência ciclotrônica do íon a ser eliminado. Os mesmos são aplicados, diretamente, sobre as placas de transmissão (veja a Figura 1).

No caso de reações envolvendo íons negativos (Morgon, Xavier, et al. 2000) alguns parâmetros são variados, primeiro a largura do pulso de elétrons (que deve ser ampliada) e a energia dos elétrons (mantida por volta de 1,5 eV), incididos sobre a amostra neutra. Em segundo lugar deve ser aplicado um pulso de ejeção de elétrons para eliminar elétrons térmicos aprisionados na cela, e evitar efeitos de repulsão coulômbica capazes de comprometer a coerência do movimento de ressonância ciclotrônica dos íons.

No caso do estudo do processo de fotodestacamento de elétrons (Xavier, Morgon, et al. 2002), a sequência de eventos programados, que ocorrem no interior da cela, pode ser observada na ilustração a seguir.

Observe que, neste caso, deve ser gerado primeiramente um ânion no final da etapa C (conforme foi discutido no caso anterior). Em seguida deve-se promover a reação deste íon com um substrato neutro (obtida após a etapa D). A partir deste momento o produto aniônico (cujo processo de fotodestacamento será

acompanhado) é isolado no interior da cela do equipamento (etapa E). Em seguida, após este ânion ter sido gerado e isolado no interior da cela (após a etapa E), ele é submetido a um pulso do laser de Nd/YAG (Menegon & Linnert 1996), que devera promover o destacamento da carga negativa (elétron) desta espécie.

No caso do estudo dos processos de fotodissociação de ânions (Tonner & McMahon 1997), a seqüência de eventos programados, que ocorrem no interior da cela, pode ser observada na ilustração a seguir.

As etapas A e B, correspondem as etapas B e C do caso anterior. Sendo as demais:

C = Pulsos de ejeção de massas indesejáveis.

D = Pulso do laser de CO₂.

E = Pulsos de ejeção para eliminar os produtos de fotodissociação indesejáveis do interior da cela.

F = Outro pulso do laser de CO₂.

G = Detecção.

Embora não tenha sido representado na ilustração acima, este procedimento, assim como os demais, inicia-se com um pulso de limpeza da cela. Semelhante ao caso anterior o íon a ser fotodissociado deve ser produzido a partir de uma reação íon-molécula (entre as etapas B e C), em seguida este ânion (cujos processos de fotodissociação serão estudados) deve ser isolado no interior da cela (etapa C). Logo a seguir aplica-se sobre este íon um pulso do laser de CO₂ (etapa D). Um dos produtos de fotodissociação é novamente isolado (etapa E), e aplica-se um novo pulso de laser sobre este mesmo produto (etapa F). As etapas E e F são repetidas (Tonner & McMahon 1997), para todos os produtos obtidos após a etapa D e F até que todos os caminhos de fotodissociação sejam mapeados.

Em todas as reações íon-molécula realizadas, o reagente neutro pode ser introduzido na região de alto vácuo onde se localiza a cela, seja através das válvulas de ajuste fino (veja a Figura 2), ou se exigido pelas circunstâncias, através da válvula pulsada. Neste caso, é possível escolher o instante exato, na seqüência temporal de umas das cartas apresentadas anteriormente, no qual o reagente é inserido rapidamente na cela do equipamento, e apenas por um tempo curto controlado por um pulso eletrônico de duração típica de 5 ms.

2.4 - REFERÊNCIAS

MARSHALL, A. G., HENDRICKSON, C. L., and JACKSON, G. S. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer *Mass Spectrometry Reviews* 17, 1-35 1998

MENEGON, J. J. and LINNERT, H. V. A synchronization System Between a FT-ICR Mass Spectrometer and a Pulsed Nd:YAG Laser *Quimica Nova* 19, 423-425 1996

MORGON, N. H., XAVIER, L. A., and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic Reactions of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$: Experimental and Computational Characterization of Pentacoordinated Ge Anions *International Journal of Mass Spectrometry* 196, 363-375 2000

ISOLANI, P. C., KIDA-TINONE, M. C., LINNERT, H. V., MENEGON, J. J., RIVEROS, J.M. and TIEDEMANN, P.T., Construção e Desempenho de um Espectrômetro de Massas por Transformada de Fourier *Quimica Nova* 15, 351-354 1992

TONNER, D. S. and MCMAHON, T. B. Consecutive Infrared Multiphoton Dissociations in a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer *Analytical Chemistry* 69, 4735-4740 1997

XAVIER, L. A., AMBRA, S., and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Ion Chemistry of Silyl Cations Obtained from Hexamethyldisilazane *Quimica Nova* 25, 766-771 2002

XAVIER, L. A., MORGON, N. H., MENEGON, J. J., and RIVEROS, J. M. Photodetachment of $\text{FSi}(\text{OMe})_4(-)$ and $\text{FGe}(\text{OMe})_4(-)$ Anions: An Experimental and Theoretical Study of Gas-Phase Hypervalent Si and Ge Species *International Journal of Mass Spectrometry* 219, 485-495 2002

XAVIER, L. A. and RIVEROS, J. M. Gas-phase ion chemistry of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$
International Journal of Mass Spectrometry 180, 223-230 1998

CAPÍTULO III

REAÇÕES ÍON-MOLÉCULA DE FRAGMENTOS IÔNICOS OBTIDOS DA HEXAMETILDISSILAZANA (HMDS)

3.1 - INTRODUÇÃO

A hexametildissilazana, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, simbolizada comumente pelas siglas HMDSN ou HMDS, sendo a última também utilizada por alguns autores para representar a hexametildissilana $(\text{Me}_3\text{Si})_2$, pertence ao grupo dos organometálicos derivados do grupo 14, que se destacam por serem utilizados em processos químicos de grande interesse atual. A hexametildissilazana é conhecida pelo seu baixo custo, um dos motivos que motivaram a realização de vários trabalhos científicos, nos últimos anos, a grande maioria, destinados à adequação e aplicação desta substância em diferentes áreas, da ciência e da indústria.

3.2 – REVISÃO DA LITERATURA

Os primeiros roteiros de síntese da hexametildissilazana se baseiam na reação entre o trimetilclorosilano e amônia em um solvente orgânico apolar. Estes roteiros foram tornando-se inconvenientes ao longo dos anos, principalmente, por utilizarem fluxo de amônia gasosa por um longo período, e pela dificuldade em isolar o produto final, devido a presença de cloreto de amônio, obtido como produto de reação. Recentemente foi desenvolvido um novo roteiro (Chernyak, Yatluk, et al. 2000) para esta síntese, onde no lugar da amônia gasosa utiliza-se um sal de amônio é trietilamina, e como solvente uma mistura formada pela adipodinitrile e um hidrocarboneto saturado.

A importância da hexametildissilazana em processos químicos de síntese, em fase condensada, é destacada pelo expressivo número de trabalhos descritos na literatura, os quais descrevem as diferentes atuações, deste composto, nos processos químicos de síntese. O seu papel de maior destaque está na sua atuação como um dos mais poderosos agentes de trimetilsililação, conhecido na atualidade. Vários compostos, que possuem em comum uma hidroxila em sua estrutura, reagem com a hexametildissilazana em presença de um ácido de Lewis,

como catalisador, para gerar o correspondente trimetilsilil éter, de acordo com relatos publicados na literatura especializada (Kumar, Pais, et al. 1996). É, também, conhecido que estas reações apresentam rendimentos bastante elevados do ponto de vista químico.

Recentemente foi desenvolvido um novo método de trimetilsililação de álcoois acetilênicos e glicóis via tratamento com hexametildissilazana em presença de ácido benzóico como catalisador. Constatou-se, neste caso, que a eficiência do processo diminui no sentido do álcool primário para o terciário, devido ao decréscimo da nucleofilicidade da hidroxila (Demina, Velikanov, et al. 1998).

Outro exemplo bastante expressivo, da atuação deste composto, é a síntese das disiloxanas acíclicas bem como as siloxanas cíclicas, sintetizadas pela reação do respectivo diol com a hexametildisilazana (HMDS), ou ainda através de reação de condensação com cloretos de silício em presença de trietilamina (Elias, Hope, et al. 1994). Da mesma forma, os éteres acíclicos poli- e perfluorados também são sintetizados pela reação de seus respectivos álcoois com a hexametildissilazana (Patel, Chen, et al. 1994).

Uma outra área onde a atuação da hexametildissilazana, também, deve ser destacada, é a da ciência dos materiais. Suas diversas aplicações, dentro desta área, conferem a esta substância uma posição de destaque dentro do desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos materiais.

Recentemente, este composto foi selecionado, como reagente, para o aperfeiçoamento dos processos de deposição química a vapor induzidos por plasma (PECVD, sigla em inglês). Estes processos são utilizados para a preparação de filmes de pequena espessura contendo Si, N, C e O. É importante destacar de que os mecanismos químicos, envolvidos no crescimento de filmes induzidos por plasma, são praticamente desconhecidos. Sabe-se, entretanto, que estes processos envolvem uma seqüência de reações entre neutros e a superfície,

assim como reações íon-molécula em fase gasosa, que devem atuar, principalmente, na formação da espécie que irá ativar o processo de deposição.

O primeiro exemplo do uso de HMDS em processos químicos de crescimento de filmes, foi na formação de filmes amorfos contendo Si, C e H. Atualmente esses filmes estão sendo produzidos por plasmas, através da polimerização da hexametildissilazana, utilizando diferentes frequências de descarga de radio frequência e várias temperaturas. As ligações formadas nestes processos foram identificadas através de espectros de infravermelho. Constatou-se a formação de ligações Si—CH₃, C—H, Si—C e Si—N—Si, e em menor quantidade Si—H, que desaparece com o aumento da intensidade da descarga bem como com o aumento da temperatura do substrato. (Kim & Lee 1997)

Os oxinitretos de silício, cujas formulas químicas genéricas correspondem a SiO_xN_y, são conhecidos por suas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas, e por estas características são de grande importância para a indústria moderna. As suas diversas aplicações serviram de motivação para o desenvolvimento de estudos científicos, nos últimos anos, destinados ao aperfeiçoamento destes filmes. Atualmente há uma opinião consensual de que quando estes filmes são produzidos a partir de fontes líquidas, as suas imperfeições podem ser corrigidas, graças às novas características adquiridas pelo sistema a partir da estrutura do precursor químico (HMDS). Estes filmes são gerados através de deposição química a vapor, enriquecida por plasma (PECVD, sigla em inglês), e a hexametildissilazana esta sendo utilizada, como principal reagente, simultaneamente com diferentes misturas de oxigênio e amônia (Gonzalez-Luna, Rodrigo, et al. 1998).

Atualmente um dos melhores métodos para o crescimento de filmes de dióxido de silício ocorre sobre placas de silício a baixas temperaturas, por plasma, através da decomposição da hexametildissilazana. As análises estruturais e morfológicas realizadas sobre filmes de SiO₂, produzidos por este método, revelam de que estes apresentam um excelente grau de recobrimento e uma espessura extremamente uniforme. Estas características foram atribuídas ao uso

da HMDS como fonte de silícios. Nestes estudos, cabe ainda destacar de que vários parâmetros foram variados inclusive o fluxo de oxigênio sobre o substrato (Pecher, Autran, et al. 1999).

Desvendar o mecanismo responsável pela sililação de placas metálicas é, atualmente, um dos grandes desafios da ciência de novos materiais. Este processo realizado sobre placas de alumínio, sililadas a partir da HMDS, foi estudado sobre vários aspectos. O estudo destes mecanismos é feito através da identificação dos produtos de reação gerados sobre a alumina. De acordo com dados extraídos da literatura a reação da HMDS com a placa de alumínio é um processo seqüencial. Primeiramente, HMDS reage com a superfície para gerar —O—SiMe_3 e —NH—SiMe_3 . Em seguida, a temperaturas elevadas ocorre a eliminação de metano. Da mesma forma a baixas temperaturas ocorre a eliminação de amônia e reações de redução para formar nitrogênio elementar (Slavov, Sanger, et al. 1998).

Seguindo a mesma linha de pesquisa anterior, as reações da hexametildissilazana sobre placas de sílica, também foram abordadas. É conhecido que esta reação ocorre pela adição da HMDS sobre a placa metálica, e em seguida ocorre a oxidação de grupos trimetilsilílicos. A obtenção destes dados foi possível através da metodologia baseada na saturação de reações gás-sólidos (Haukka & Root 1994). Os mecanismos envolvidos, nestes depósitos, são semelhantes àqueles encontrados para as reações sobre placas de alumínio (Slavov, Sanger, et al. 2000).

Outro aspecto que deve ser destacado, sobre os filmes gerados a partir da hexametildissilazana, é a sua foto luminescência. O desempenho máximo obtido em filmes produzidos com a hexametildissilazana, como material de partida, é de 2,75 eV, enquanto que os que utilizam a hexametildissilazana como material de partida apresentam valores próximos a 3,0 eV. Esta melhora de desempenho é atribuída ao aperfeiçoamento da microestrutura dos filmes crescidos a partir destes dois compostos, principalmente da HMDS (Seekamp, Niemann, et al. 2000).

3.3 – OBJETIVOS

Nos últimos anos a química de íons positivos e negativos de substratos como $\text{Si}(\text{OR})_4$ e $\text{Ge}(\text{OR})_4$, tem sido explorada por nosso grupo de pesquisa (da Silva & Riveros 1997)(Morgon, Argenton, et al. 1997)(Morgon, Xavier, et al. 2000)(Xavier & Riveros 1998). A principal motivação para estes estudos tem sido a necessidade de caracterizar reações iônicas elementares que fazem destes substratos únicos em suas aplicações. Nesta tese, os estudos foram estendidos para fragmentos obtidos pela ionização eletrônica da hexametildissilazana ($\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$). Os resultados produziram informações importantes para a química de cátions de silício. Este é um assunto bastante oportuno devido ao crescimento do interesse na reatividade e na estabilidade termodinâmica destas espécies.

3.4 – MÉTODOS E MATERIAIS

As reações ion-molécula em fase gasosa foram estudadas com auxílio do espectrômetro de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR) construído no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), e interfaciado ao sistema de aquisição de dados IonSpec Omega Fourier Transform Data System. As principais características deste espectrômetro foram descritas anteriormente, e maiores detalhes podem ser encontrados no capítulo II. Várias aplicações deste espectrômetro têm sido ilustradas em publicações recentes destes laboratórios (Morgon, Argenton, et al. 1997)(Sena & Riveros 1997) (Xavier & Riveros 1998) (Morgon, Xavier, et al. 2000) (Xavier, Morgon, et al. 2002).

Este espectrômetro opera basicamente com um campo magnético fixo de 1,0T, gerado por um eletroímã da Varian com calotas polares de nove polegadas. A temperatura da cela do espectrômetro, quando operando em condições normais é por volta de $333 \pm 5\text{K}$, medida com um termômetro localizado próximo de uma das placas de transmissão. Esta temperatura se deve ao aquecimento produzido pelo filamento de tungstênio na fonte de ionização.

Nas experiências iniciais, a hexametildissilazana (adquirida da Hoechst) foi inserida no interior do espectrômetro por uma das cinco entradas de amostra, até a pressão nominal, na cela do equipamento, se estabilizar em valores situados entre $3\text{-}6 \times 10^{-8}$ Torr, monitorada por um medidor localizado próximo a entrada da bomba turbomolecular. Em seguida, íons foram gerados, de maneira intermitente, por ionização eletrônica pulsando a tensão aplicada no filamento durante 40 ms entre +10 V e o valor mais apropriado para a experiência (a maioria das vezes por volta - 21 eV).

A reatividade de um determinado íon, com relação m/z característica, foi determinada através da ejeção de todos os outros íons indesejados do interior da cela do espectrômetro pela combinação de pequenos pulsos de rádio frequência que são sintonizados na frequência ciclotrônica dos íons a serem removidos. O comportamento cinético do íon reagente foi determinado através da obtenção de espectros de massas em função do tempo de reação dos íons presentes no interior da cela, com o respectivo substrato neutro. Não foi determinada a constante de velocidade absoluta, para as reações estudadas, devido a grande incerteza associada com a medida de pressão absoluta do substrato $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. O efeito da energia interna sobre a reatividade do íon foi investigado comparando o comportamento cinético de íons isolados 50 ms após a formação, com aqueles que foram resfriados através de pulsos de gás nitrogênio introduzidos no interior da cela por meio de uma válvula pulsada operando com um tempo de abertura próximo de 5 ms.

Pequenos volumes (< 1 mL) de HMDS (Hoechst) foram transferidos para um sistema de armazenagem de amostra, conforme discutido no capítulo II, sobre pressão atmosférica, e este sistema foi conectado diretamente a uma das entradas do espectrômetro de massas. Foram utilizadas amostras novas em cada experimento, desta forma minimizando a interferência de efeitos de hidrólise sobre a HMDS em nossos resultados. Esta amostra foi congelada num banho de

nitrogênio líquido, e sujeita a ciclos de bombeamento, descongelamento e congelamento, antes de ser introduzida na cela do espectrômetro a fim de retirar o ar das amostras.

No estudo das reações íon-molécula de íons provenientes de HMDS com água, álcoois e aminas, a composição elementar de alguns dos produtos iônicos de reação não pôde ser estabelecida pela simples relação nominal m/z devido à coincidência destes valores para íons diferentes. Assim, tornou-se necessário estabelecer protocolos de calibração de massa a fim de obter medidas exatas de m/z . Espectros de massas foram calibrados utilizando dois ou três íons de referência tais como aqueles obtidos diretamente do espectro de massas da HMDS, ou de reações íon-molécula da HMDS. Íons usados para este propósito incluem $C_4H_{12}N^{28}Si_2^+$ (m/z 130,050829), $C_5H_{16}N^{28}Si_2^+$ (m/z 146,082130), $C_6H_{19}N^{28}Si_2^+$ (m/z 161,105610), $C_{10}H_{31}N_2^{28}Si_4^+$ (m/z 291,156450), $C_{11}H_{35}N_2^{28}Si_4^+$ (m/z 307,187740). A composição elementar foi confirmada quando a massa experimental coincide com o valor teórico dentro de 5 ppm. Este critério foi usado já que a resolução ($m/\Delta m$) de nosso espectrômetro em m/z 150 provavelmente não excede 10,000, devido ao campo magnético utilizado e o tipo de cela em uso no espectrômetro.

3.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.5.1- Espectrometria de Massa e Reatividade dos Fragmentos Iônicos da Hexametildissilazana

O processo de ionização da hexametildissilazana, em fase gasosa, foi estudado anteriormente por diversos pesquisadores. Os primeiros trabalhos datam da década de 70, e o seu potencial de ionização foi obtido a partir de medidas de espectroscopia fotoeletrônica. Por exemplo, Ostojast, Dieck, et al. 1974 obtiveram valores próximos a 8,66 eV, enquanto que Harris, Lappert, et al. 1976 encontraram valores próximos a 8,79 eV.

O espectro de massas da hexametildissilazana (HMDS) (veja a Figura 1), obtido no espectrômetro de massas FT-ICR, revela que além da formação do íon

molecular, ocorrem dois processos de ionização seguidos de fragmentação, nos quais ocorre a eliminação de uma espécie neutra e ou de um radical, a partir do íon molecular a 25 eV. O pico que aparece em m/z 161 foi identificado como sendo o íon molecular contendo dois átomos de ^{28}Si (1.a). O fragmento de m/z 146 (1.b) é formado pela perda de um radical metila, enquanto o fragmento de m/z 130 (1.c) corresponde a perda de um radical metila e de metano, conforme esta representado no Esquema 1. Energias de ionização elevadas favorecem o processo de formação do fragmento m/z 130. A atribuição de m/z , em todos os casos, corresponde aos íons com as espécies isotópicas mais abundantes.

Figura 1: Espectro de massas da HMDS obtido com o espectrômetro FT-ICR.

Esquema 1: Processo de ionização da HMDS e os seus dois processos de ionização seguidos de fragmentação identificados com o espectrômetro FT-ICR.

Os mecanismos de eliminação de radicais metila e metano ocorrem, presumivelmente, conforme o mecanismo apresentado no Esquema 2.

Esquema 2: Possíveis mecanismos envolvidos na formação dos fragmentos de m/z 146 e 130.

Os fragmentos iônicos, m/z 146 e 130, reagem lentamente com o precursor neutro através de reações de adição, representadas respectivamente nas reações 3.a e 3.b do Esquema 3.

Esquema 3: Reações íon-molécula observadas para os fragmentos de m/z 146 e 130 com a HMDS neutra.

Por outro lado, o exame preliminar das reações íon-molécula destes íons primários com o precursor neutro HMDS revela que o íon molecular não é reativo mesmo após cerca de 5 s de reação.

Estas reações são características de cátions eletrofílicos de silício, que se adicionam facilmente sobre centros ricos em elétrons. Conseqüentemente, a estrutura dos produtos iônicos tem sido considerada como o equivalente a uma trisilazana protonada. Estes produtos, em nossas experiências, não se mostraram capazes de sofrerem novas reações com o precursor neutro.

As reações 3.a e 3.b se mostraram sensíveis à energia interna dos íons reagentes. De fato, estas reações foram observadas apenas após estes íons terem relaxado a sua energia interna por colisão, com o próprio neutro ou com nitrogênio introduzido através da válvula pulsada, ou ainda pela emissão de radiação durante o tempo de aprisionamento de cerca de 1 segundo (veja a Figura 2). Este efeito pode ser constatado na Figura 2, onde a cinética da reação (3.a) apresenta um período de indução, correspondente ao tempo necessário para relaxamento do íon reagente. Cabe também mencionar de que o íon reagente reage com o precursor neutro (HMDS), através de transferência de próton, para gerar HMDS protonada $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2^+$ (m/z 162), cuja cinética não aparece na Figura 2.

Figura 3: Espectro de massas obtido antes (esquerda) e após um tempo (direita) da reação entre o fragmento m/z 146 e a H_2O .

Esquema 4: Reações entre os cátions de m/z 146 e 147 com H_2O .

A reação 4.b foi observada e descrita anteriormente por Leblanc, Audier, et al. 1998, tratando-se de um poderoso argumento que comprova a real possibilidade da reação 4.a ter como resultado o íon $\text{Me}_3\text{SiOSi}^+\text{Me}_2$ (m/z 147). O fato de que o desaparecimento do íon reagente m/z 146 é acompanhado do crescimento do íon m/z 147 em função do tempo de aprisionamento é uma clara evidência de que o produto m/z 147 resulta de uma reação íon-molécula e não da

hidrólise do precursor neutro no sistema de entrada do espectrômetro. Além disso, se a hidrólise da HMDS neutra tivesse ocorrido significativamente, o cátion m/z 147 deveria aparecer visivelmente nos espectros de massas obtidos no início da reação, e não deveria exibir um comportamento cinético como o que foi mencionado anteriormente.

Uma análise minuciosa dos produtos de reação também revela o aparecimento, em pequenas quantidades, do íon de m/z 148 que eventualmente leva a formação do íon m/z 150. Medidas da massa exata são mais difíceis neste caso, devido à interferência do isótopo ^{29}Si do íon m/z 147. Porém, comparando com os resultados obtidos com álcoois (veja mais adiante) é possível concluir de que há formação de um íon distinto de m/z 148 que é proveniente da reação 5.a, que a seguir reage com H_2O conforme a reação 5.b (ver Esquema 5).

Esquema 5: Reações responsáveis pela formação dos produtos de m/z 148 e 150.

O surgimento de espécies com um átomo ^{29}Si se devêm provavelmente a ejeção incompleta do íon reagente original com ^{29}Si . Duas estruturas possíveis são propostas para os íons m/z 148 na reação 5.a, levando em consideração a facilidade com a qual rearranjos iônicos podem ocorrer a partir da migração de grupos trimetilsilila.

À tempos elevados de reação (geralmente mais de 1 segundo), produtos de reações terciárias (promovidas por íons obtidos a partir das reações 4.b a 5.b) passam a ser observados resultando em reações de transferência de prótons para a hexametildissilazana neutra, produzindo a HMDS protonada como pode-se observar na reação 6.

O mecanismo proposto para reação do íon $\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$ com água considera inicialmente a adição do cátion de silício sobre a molécula de água, a pesar do aduto resultante desta adição não ter sido observado sobre nossas condições experimentais. A reação 4.a constitui um exemplo altamente interessante de como o sistema Si-N-Si pode ser transformado em um sistema Si-O-Si. Este comportamento sugere a tendência da HMDS de sofrer reações de metátese, conforme demonstrado anteriormente por Barton & Parekh 1993, em reações de metátese de ligações Se-O e Si-N que podem ser empregadas em síntese seletiva destinadas a aminação em posições orto. A metátese apresentada na reação 4.a pode ser interpretada através de um mecanismo envolvendo a formação do aduto 1-A seguida pela transferência de próton do oxigênio para o nitrogênio central, produzindo a espécie 2-A. O Esquema geral para o mecanismo das reações está apresentado no Esquema 6.

Esquema 6: Mecanismos propostos para a seqüência de reações iniciadas pelo cátion de m/z 146 e H_2O .

O íon 2-A também pode ser considerado com um complexo íon-dipolo envolvendo Me_3Si^+ e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})(\text{NH}_2)$. A idéia da possível existência de um complexo íon-dipolo que possa mediar a migração do grupo trimetilsilila se baseia nos argumentos apresentados para interpretar os espectros de massa de éteres trimetilsilílicos (Byun, Gross, et al. 1997), e para explicar as reações íon-molécula entre cátions silílicos e cetonas (Leblanc, Audier, et al. 1999). Esta facilidade de migração de cátions metilsilílicos é sustentada por cálculos ab initio preliminares sobre sistemas modelos que revelam que estes rearranjos ocorrem sem a necessidade de qualquer energia de ativação (Pliego, et al, em fase de redação).

O Esquema 6 também descreve o mecanismo que considera a eliminação de metano das reações 4.b e 5.b.

A compreensão das reações do íon $Me_3SiN(H)Si^+Me_2$ com água é extremamente importante por que traços de vapor de água estão sempre presentes em nosso sistema de alto vácuo em quantidades variadas, de acordo com a pressão do sistema, ou mesmo do histórico recente de utilização do equipamento. Neste sentido, estas reações com água podem obscurecer resultados obtidos com outros substratos neutros, particularmente aqueles propensos a absorverem água das paredes do sistema de vácuo.

3.5.2.2 - Reações com Álcoois:

A reação do íon $Me_3SiN(H)Si^+Me_2$ com álcoois, como metanol e etanol, seguem um padrão semelhante. Em ambos os casos, foi observado o produto de adição, (reações 7.a e 7.b), conforme pode ser observado no Esquema 7 e na Figuras 4.

Esquema 7: Reações entre o cátion m/z 146 com metanol e etanol.

Figura 4: Espectro de massas obtido antes (esquerda) e após 2s (direita) da reação entre o cátion m/z 146 e o etanol.

Os principais caminhos de reação, sob nossas condições experimentais, correspondem a:

1 – Adição de uma molécula de álcool seguida pela eliminação de metano para produzir:

- a) um íon de m/z 162,07705 para a reação com metanol, presumivelmente $\text{Me}_3^{28}\text{Si-N(H)}\text{-}^{28}\text{Si(Me)=O}^+\text{Me}$, ou uma espécie isomérica semelhante.
- b) um íon de m/z 176,09270 para a reação com etanol, presumivelmente $\text{Me}_3^{28}\text{Si-O-}^{28}\text{Si(Me)=O}^+\text{Et}$, ou uma espécie isomérica semelhante.

2 – formação de um íon contendo dois átomos de oxigênio e sem átomos de nitrogênio, identificado pela medida de sua massa exata e presumivelmente $\text{Me}_3^{28}\text{Si-O-}^{28}\text{Si(Me)=O}^+\text{Me}$ (m/z 163,06108) na reação com metanol, e $\text{Me}_3^{28}\text{Si-O-}^{28}\text{Si(Me)=O}^+\text{Et}$ (m/z 177,07673) na reação com etanol.

A primeira reação (veja a reação 8) segue um comportamento semelhante àquele observado na reação de metilsilanas (Stone 1997) que resulta na eliminação de metano. Esta reação ocorre a partir de adutos com excesso de energia interna que eliminam um grupo metil ligado ao átomo de silício.

Esquema 8: Representa, de modo geral, o produto da reação entre o cátion de m/z 146 e um álcool (ROH).

Os produtos iônicos descritos no item 2, por serem incomuns, merecem outras considerações, destinadas a explicar a origem de produtos iônicos com dois átomos de oxigênio. Por razões práticas (não há coincidências de m/z nominais), isto pode ser ilustrado para o caso da reação, com o etanol. Entretanto considerações semelhantes podem ser feitas para a reação com o metanol.

A Figura 5 apresenta o comportamento cinético de diferentes produtos iônicos detectados 0,85 segundos após o isolamento do íon $\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$. Á tempos curtos a reação 8 ocorre rapidamente, para produzir o íon m/z 176, sendo esta a principal reação do íon m/z 146 ($\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$). Porém o gráfico da cinética da reação após 0,85 s, indica claramente que o íon m/z 176 reage por transferência de próton com a hexametildissilazana neutra, para produzir a HMDS protonada (m/z 162). Por sua vez, o íon m/z 177 é formado muito mais lentamente e pode ser claramente identificado como produto terciário de reação. Dois possíveis caminhos podem ser considerados para a formação do íon m/z 177: (i) reação do íon aduto (m/z 192) com uma segunda molécula de etanol, reação (9).

Esquema 9: Reação entre o produto catiônico de m/z 192 e o etanol.

ou (ii) reação do íon m/z 176 com etanol, reação (10), similar àquela observada com a água.

Esquema 10: Reação entre cátion de m/z 176 e o etanol.

Estas reações foram confirmadas através de experiências onde os íons m/z 192 e 176 foram isolados individualmente. Entretanto, a reação de transferência de prótons para a hexametildissilazana é o caminho principal de reação seguido por estes íons.

Figura 5: Comportamento cinético, a partir de 0,85 s de reação, dos diferentes produtos iônicos obtidos na reação do cátion m/z 146 com o etanol.

O mecanismo exato para a formação dos produtos iônicos m/z 177 e m/z 163, nas reações com etanol e metanol respectivamente, não está completamente esclarecido devido à competição entre reações terciárias, sendo que a principal é a de protonação da hexametildissilazana. Além do mais, não está totalmente esclarecido se os produtos catiônicos de m/z 176 e 192 têm uma única estrutura, ou ocorrem rearranjo internos para outras formas isoméricas. Infelizmente, tentativas de investigar a estrutura destes íons por meio da dissociação induzida

por colisão (CID) foram malsucedidas em nosso instrumento, por que aparentemente a excitação RF dos íons leva geralmente a ejeção do íon de nossa pequena cela de reação. Porém, é possível especular de que o mecanismo mais provável é semelhante àquele apresentado no Esquema 6 para a reação 4.a, onde $\text{Me}_3\text{Si-O-Si(Me)=O}^+\text{Et}$, na reação do íon $\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$ com etanol, é formado numa reação rápida que ocorre através da eliminação de EtNH_2 .

O estudo das reações do íon $\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$ com álcoois maiores como 1-propanol e 1 butanol provaram ser mais difíceis devido a facilidade com que estes álcoois se ligam a moléculas de água aderidas as paredes do sistema de vácuo. Deste modo, foram observadas reações rápidas semelhantes àsquelas descritas pelas reações 4.a – 5.a, seguida por reações posteriores com álcool ou HMDS. Contudo, a reação principal do íon $\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$ com estes álcoois gera um produto catiônico de m/z 164 que poder atribuído como decorrente da eliminação de uma olefina do aduto inicialmente formado $[\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2 \cdot \text{ROH}]$. Isto se encontra ilustrado na reação (11) para o caso da reação com o propanol.

Esquema 11: Reação entre o cátion de m/z 146 e o propanol.

O produto final da reação 11 foi identificado novamente como sendo um íon onde uma transposição do O e N teria ocorrido como resultado da migração do grupo trimetilsilil. Esta idéia é reforçada pelo fato de que as reações terciárias observadas neste sistema são coerentes com esta estrutura proposta.

3.5.2.3 - Reações com Outros Substratos Simples Contendo um Átomo de Oxigênio.

Uma diferença substancial ocorre no padrão de reatividade quando, o oxigênio presente no substrato neutro não está ligado a um átomo de hidrogênio.

Por exemplo, o íon $\text{Me}_3\text{SiN(H)Si}^+\text{Me}_2$ reage com acetona exclusivamente através de adição (veja a Figura 6) para produzir, como pode ser observado na equação 12, o produto aduto catiônico de m/z 204, que se refere ao íon com dois átomos de silício ^{28}Si .

Figura 6: Espectro de massas obtido antes (esquerda) e durante (direita) a reação entre o cátion m/z 146 e a acetona.

Esquema 12: Reação entre o cátion de m/z 146 e a acetona.

Da mesma forma reações com dietil éter (veja a Figura 7) gera o produto catiônico aduto de m/z 220. Observou-se também em menor quantidade um canal de eliminação e uma reação terciária. A reação global esta representada no Esquema 13.

Figura 7: Espectro de massas obtido durante a reação entre o cátion m/z 146 e o éter dietílico.

Adição

Adição-Eliminação

Reação Terciária

Esquema 13: Reações entre o cátion m/z 146 e o éter dietílico.

Em ambos os casos, também, ha protonação da hexametildissilazana (m/z 162), embora em menor quantidade do que na reação com os álcoois.

3.5.2.4 - Reações com Amônia e Aminas.

Estudar as reações do íon $Me_3SiN(H)Si^+Me_2$ com amônia foi uma tarefa difícil, por que este composto é propenso a liberar água aderida às paredes do sistema de vácuo. Como foi discutido anteriormente, este íon reage rapidamente com água para formar produtos catiônicos de m/z 147 e 149 (veja as reações 4.a e 4.b). Contudo, após extensivo condicionamento do sistema de vácuo, e repetidas experiências, foi possível concluir de que o íon $Me_3SiN(H)Si^+Me_2$ sofre uma reação de adição com o NH_3 para produzir o aduto de m/z 163 (veja a reação 14).

Esquema 14: Representa a reação entre o cátion de m/z 146 e a amônia.

O estudo das reações com $MeNH_2$ e $EtNH_2$ sofrem o mesmo problema, devido aos produtos formados pela reação deste íon com a água, que se encontra inicialmente adsorvida às paredes do sistema de vácuo. Contudo, após muitos esforços, como no caso anterior, foi possível concluir de que nestes casos a reação de adição é seguida pela eliminação ou de CH_4 ou de NH_3 (veja as reações 15.b e 15.c, do Esquema 15).

Adição

Adição-Eliminação

Adição-Eliminação

Esquema 15: Representa, de forma geral, as reações entre o cátion m/z 146 e aminas primárias.

3.6 – CONCLUSÕES

A reatividade do cátion $\text{Me}_3\text{Si-N(H)-SiMe}_2^+$, em fase gasosa, pode ser atribuída ao seu alto caráter eletrofílico, que o leva a submeter-se a reações de adição com bases simples, que possuem oxigênio ou nitrogênio em sua estrutura. O processo de adição é seguido, em muitos casos, pela eliminação de metano quando o substrato neutro não é estabilizado por emissão de radiação. Já, o mais importante aspecto de nosso trabalho é a descoberta da facilidade com a qual este íon submete-se a reações de troca do átomo central de nitrogênio por oxigênio, através de sua reação com bases contendo um átomo de oxigênio ligado a um hidrogênio ácido. O mecanismo destas reações de troca deve envolver a conhecida capacidade de migração do grupo trimetilsilil no complexo de adição formado entre este íon ($\text{Me}_3\text{Si-N(H)-SiMe}_2$) e a base.

3.7 - REFERÊNCIAS

- BARTON, D. H. R. and PAREKH, S. I. Novel Se-O And Si-N Bond Metatheses - Mechanistic Probes, Spectroscopic Studies, and Structural Evidence for Reactive Oligomeric Selenoazyl Intermediates *Journal of the American Chemical Society* 115, 948-955 1993
- BYUN, J., GROSS, M. L., GEORGE, M., PAREES, D. M., KAMZELSKI, A. Z., SWIJTER, D. F. H., and WILLCOX, D. A. Investigation of Group Migration in the Fragmentation of Bis(Trimethylsilyl) Ethers Of Diols Separated by Rigid Groups *Journal of Mass Spectrometry*. 32, 71-80 1997
- CHERNYAK, S. V., YATLUK, Y. G., and SUVOROV, A. L. A Simple Synthesis of Hexamethyldisilazane *Russian Journal Of General Chemistry*. 70, 1313-1313 2000
- DA SILVA, M. L. P. and RIVEROS, J. M. A Comparative Study of Gas-Phase Ion/Molecule Reactions in $\text{Si}(\text{OCH}_3)(4)$ and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(4)$ *International Journal of Mass Spectrometry*. 165, 83-95 1997
- DEMINA, M., VELIKANOV, A., MEDVEDEVA, A., LARINA, L., and VORONKOV, M. Universal Method for Trimethylsilylation of Acetylenic Alcohols and Glycols *Journal of Organometallic Chemistry* 553, 129-133 1998
- ELIAS, A. J., HOPE, H., KIRCHMEIER, R. L., and SHREEVE, J. M. Synthesis and Chemistry of Cyclic And Acyclic Polyfluorosiloxanes of 2,2,3,3-Tetrafluorobutanediol and 2,2,3,3,4,4-Hexafluoropentanediol *Inorganic Chemistry* 33, 415-418 1994
- GONZALEZ-LUNA, R., RODRIGO, M. T., JIMENEZ, C., and MARTINEZ-DUART, J. M. Deposition of Silicon Oxinitride Films from Hexamethyldisilazane (HMDS) by PECVD *Thin Solid Films* 317, 347-350 1998
- HARRIS, D. H., LAPPERT, M. F., PEDLEY, J. B., and SHARP, G. J. Bonding Studies of Compounds of Group-3-5 Elements .18. $\text{He}(1)$ Photoelectron-Spectra of Bivalent Homoleptic Alkyls and Amides, Especially Of Group-4 Elements, And of $\text{Sn}(2)$ Chloride and Bromide *Journal of Chemical Society -Dalton Trans.* 945-950 1976
- HAUKKA, S. and ROOT, A. The Reaction of Hexamethyldisilazane and Subsequent Oxidation of Trimethylsilyl Groups on Silica Studied by Solid-State NMR And FTIR *Journal of Physical Chemistry*. 98, 1695-1703 1994
- KIM, M. T. and LEE, J. Characterization of Amorphous SiC:H Films Deposited from Hexamethyldisilazane *Thin Solid Films* 303, 173-179 1997

KUMAR, P., PAIS, G. C. G., and KESHAVARAJA, A. Yttrium-Based Strong Lewis Acid Catalyst for Silylation of Alcohols With 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane *Journal of Chemical Research-S* 376-377 1996

LEBLANC, D., AUDIER, H. E., and DENHEZ, J. P. Reactions of Silyl Cations With Ketones in the Gas Phase *Journal of Mass Spectrometry* 34, 969-974 1999

LEBLANC, D., AUDIER, H. E., DENHEZ, J. P., and BERTHOMIEU, D. Gas Phase Reactions of Silyl Cations With Water *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie* 1, 195-200 1998

MORGON, N. H., ARGENTON, A. B., DA SILVA, M. L. P., and RIVEROS, J. M. Experimental and Theoretical Characterization of $\text{FSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)(-)$: A Gas Phase Fluoride-Siloxirane Adduct *Journal of the American Chemical Society* 119, 1708-1716 1997

MORGON, N. H., XAVIER, L. A., and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic Reactions Of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$: Experimental and Computational Characterization of Pentacoordinated Ge Anions *International Journal of Mass Spectrometry* 196, 363-375 2000

MORGON, N. H., XAVIER, L. A., and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic Reactions Of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$: Experimental and Computational Characterization of Pentacoordinated Ge Anions *International Journal of Mass Spectrometry* 196, 363-375 2000

OSTOJAST, K. A., DIECK, H. T., and BOCK, H. Photoelectron-Spectra and Molecular-Properties .23. Photoelectron-Spectra of Silicon-Substituted Ylidic Systems *Journal of Organometallic Chemistry* 65, 311-325 1974

PATEL, N. R., CHEN, J. G., ZHANG, Y. F., KIRCHMEIER, R. L., and SHREEVE, J. M. Synthesis and Chemistry of Acyclic Monosiloxanes and Disiloxanes - Useful Precursors to Per- And Polyfluoroethers *Inorganic Chemistry* 33, 5463-5470 1994

PECHEUR, A., AUTRAN, J. L., LAZARRI, J. P., and PINARD, P. Properties of SiO_2 Films Deposited on Silicon At Low Temperatures by Plasma Enhanced Decomposition of Hexamethyldisilazane *Journal of Non-Crystalline Solids* 245, 20-26 1999

SEEKAMP, J., NIEMANN, J., and BAUHOFFER, W. PECVD A-SiC : H Thin Films from Liquid Organosilanes Dependence of Photoluminescence on Starting Material *Journal of Non-Crystalline Solids* 266, 704-707 2000

SENA, M. and RIVEROS, J. M. Thermal Dissociation of Acetophenone Molecular Ions Activated by Infrared Radiation *Journal of Physical Chemistry A* 101, 4384-4391 1997

SLAVOV, S. V., SANGER, A. R., and CHUANG, K. T. Mechanism of Silicic Acid Formation from Silicic Acid of Alumina With Hexamethyldisilazane *Journal of Physical Chemistry* 102, 5475-5482 1998

SLAVOV, S. V., SANGER, A. R., and CHUANG, K. T. Mechanism of Silicic Acid Formation from Silicic Acid of Silica With Hexamethyldisilazane *Journal of Physical Chemistry B* 10, 983-989 2000

STONE, J. A. Gas-Phase Association Reactions of Trimethylsilylium ((CH₃)₃Si⁺) With Organic Bases *Mass Spectrometry Reviews* 16, 25-41 1997

XAVIER, L. A., MORGON, N. H., MENEGON, J. J., and RIVEROS, J. M. Photodetachment Of FSi(OMe)(4)(-) And FGe(OMe)(4)(-) Anions: A Experimental and Theoretical Study of Gas-Phase Hypervalent Si and Ge Species *International Journal of Mass Spectrometry* 219, 485-495 2002

XAVIER, L. A. and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Ion Chemistry of Ge(OCH₃)₄ *International Journal of Mass Spectrometry* 180, 223-231 1998

CAPÍTULO IV

REATIVIDADE DE CÁTIOS R_3M^+ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Si}$)

4.1 - INTRODUÇÃO

Os compostos derivados de germânio, estanho e chumbo, são conhecidos pela sua baixa volatilidade e baixa estabilidade. Estas características e o padrão isotópico destes elementos têm limitado, consideravelmente, o uso da espectrometria de massas como instrumento de análise e pesquisa destes compostos, e conseqüentemente a caracterização da química iônica destas substâncias em fase gasosa.

A atual disponibilidade de várias técnicas de ionização: ionização por impacto eletrônico (EI, sigla em inglês), ionização química (CI, sigla em inglês), bombardeamento com átomos velozes (FAB, sigla em inglês), ionização assistida por matrizes sólidas com laser (MALDI, sigla em inglês) e "electrospray" (ESI, sigla em inglês), e outras, quando associadas à espectrometria de massas, permitem contornar problemas relacionados com a volatilidade e estabilidade destes compostos. Assim a espectrometria de massas pode ser, cada vez mais, utilizada nas investigações científicas envolvendo compostos derivados de Ge, Sn e Pb.

Mesmo com todas as limitações, constatou-se que nas últimas duas décadas houve um crescimento significativo do número de trabalhos dirigidos ao estudo da química, em fase gasosa, de compostos organo-germânio. Este crescimento está relacionado, provavelmente, com a aplicação direta destes compostos nos processos de deposição química a vapor. Atualmente o aperfeiçoamento de filmes formados a partir da deposição química, depende justamente do conhecimento dos mecanismos envolvidos nestes processos de deposição. Neste contexto a caracterização das reações químicas elementares, destes compostos, torna-se indispensável, visto que estas informações podem ser

utilizadas, justamente, para desvendar estes mecanismos de deposição. Esta é uma área pouco explorada e de relevância inquestionável.

4.2 – REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No caso dos aglomerados iônicos de germânio, a caracterização científica destes complexos é de grande interesse para o desenvolvimento de semicondutores (Gingerich, Schmude, et al. 2000). Já os resultados das reações químicas, em fase gasosa, de compostos derivados de estanho e chumbo, são extremamente úteis no mapeamento dos efeitos ambientais destes elementos (Colby, Stewart, et al. 1990) .

Após a consulta de diversos trabalhos científicos direcionados à caracterização química de compostos derivados de germânio, estanho e chumbo, verificou-se uma grande carência de dados termoquímicos como calor de formação, energia de ionização e afinidade eletrônica, para estas espécies. Deste modo esta permanece sendo uma área com um grande potencial de exploração. Naturalmente que o continuo desenvolvimento das técnicas experimentais, assim como as já consolidadas, podem e devem ser utilizadas para suprir estas carências, contribuindo para a caracterização da química em fase gasosa destes compostos. Além disso, cálculos teóricos, também, podem ser utilizados para esta finalidade gerando novas informações ou traçando paralelos com resultados experimentais.

Os aspectos químicos fundamentais de espécies simples derivadas de Ge, Sn e Pb, podem ser compreendidos através de investigações científicas direcionadas a caracterização da reatividade de íons derivados destas espécies. Reações entre íons primários obtidos pela ionização de GeH_4 com o próprio precursor neutro (GeH_4), foram investigadas em duas condições distintas, de baixa e alta pressão, através da espectrometria de massas. respectivamente por Benzi, Operti, et al. 1988 e Northrop & Lampe 1973 . Como exemplo, sob alta

pressão, o cátion H_3Ge^+ submeteu-se a uma reação de condensação, extremamente lenta, para formar os produtos $^+\text{Ge}_2\text{H}_5$ e $^+\text{Ge}_2\text{H}_3$.

Um dos mais importantes parâmetros termoquímicos, a afinidade protônica, pode ser obtida através de reações químicas de abstração de prótons, ver reação a seguir. No caso do GeH_4 , a determinação da afinidade protônica, foi prejudicada pela dificuldade de se observar a espécie $^+\text{GeH}_5$. No artigo publicado por Senzer, Abernathy, et al. 1980 os autores concluíram de que a afinidade protônica do GeH_4 é maior do que a do acetileno (C_2H_2), e ainda que a transferência de próton do cátion H_3S^+ para o GeH_4 é endotérmica. O mais recente trabalho sobre afinidade protônica, desta espécie, recomenda um valor igual a $713,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Hunter & Lias 1998), muito acima daquele obtido por cálculos teóricos de alto nível desenvolvidos por Morgon & Riveros 1998, de 673 kJ mol^{-1} .

Reações íon-molécula mais complexas foram observadas entre íons formados pela ionização do CH_3GeH_3 , com o próprio precursor neutro (CH_3GeH_3). De acordo com os resultados publicados por Operti, Splendore, et al. 1992 e Operti, Splendore, et al. 1993, o cátion CH_3Ge^+ submete-se a reações de condensação para produzir uma espécie do tipo Ge_2H_n^+ ($n = 4-7$ e 9), assim como GeC_2H_7^+ . As estruturas, destes produtos catiônicos, ainda não foram completamente elucidadas. A afinidade protônica do CH_3GeH_3 ainda é desconhecida, entretanto cálculos ab initio, a nível Hartree-Fock, obtiveram para esta espécie um valor de afinidade protônica 22 kJ mol^{-1} maior do que aquele obtido para espécie GeH_4 .

A estrutura dos íons que contém ligações do tipo $\text{Ge}-\text{C}$ desperta curiosidades, pois embora não hajam evidências experimentais, cálculos teóricos (Antoniotti, Benzi, et al. 1993) indicam que para o cátion GeC_2H_5^+ a estrutura de menor energia formada seria aquela onde um átomo de hidrogênio estaria em

uma posição intermediária entre o carbono e o germânio, e ligado a ambos ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{H})\text{Ge}^+$). No caso do cátion GeC_2H_7^+ , a estrutura mais estável deve corresponder a um íon do tipo dimetilgermilico $[\text{CH}_3\text{GeHCH}_3]^+$.

Os cátions R_3M^+ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ e Sn), são eletrófilos fortes e apresentam forte tendência a formarem produtos de adição em reações com bases doadoras de elétrons (Trenerry & Bowie 1981) (Trenerry, Klass, et al. 1980). A força relativa, da ligação formada nestes adutos segue a tendência qualitativa da basicidade, em fase gasosa, das bases doadoras utilizadas, isto é $\text{t-BuOH} > \text{i-PrOH} > \text{EtOH} > \text{MeOH} > \text{H}_2\text{O}$.

A reação entre o cátion Me_3Si^+ e o GeMe_4 foi investigada por Wojtyniak, Li, et al. 1987. Neste trabalho os autores propuseram que esta reação deve ocorrer através da abstração de um grupo $\sim\text{CH}_3$, e assumiram que o mecanismo mais provável, desta reação, deve envolver a formação de um intermediário com um grupo CH_3 ligado simultaneamente aos dois metais, formando o que seria uma ligação de três centros e dois elétrons.

A química iônica observada nas reações entre fragmentos $(\text{MeO})_3\text{M}^+$, obtidos por impacto eletrônico sobre o $\text{M}(\text{OMe})_4$ ($\text{M} = \text{Si}$ ou Ge), com o próprio precursor neutro $\text{M}(\text{OMe})_4$ é bem diferente. As reações ocorrem através da formação do produto de adição seguida da eliminação, de CH_2O e ou MeOH (Xavier & Riveros 1998), no caso onde $\text{M} = \text{Ge}$.

Para M = Si, ocorre a eliminação, de CH₂O e CH₄, ou de Me₂O (da Silva & Riveros 1997).

As estruturas dos produtos formados, nos sistemas onde M = Ge, ainda não foram investigadas, entretanto foi considerada a formação de ligações do tipo Ge-O-Ge. Esta seria formada após o ataque do par de elétrons de um dos oxigênios sobre o Ge do cátion. Por sua vez, a formação de ligações Ge-Ge foi proposta para os produtos formados por eliminações sucessivas (Xavier & Riveros 1998).

4.3 - OBJETIVOS

Neste capítulo, descreve-se o estudo de reações íon-molécula de misturas do tipo R₄M/R'₄X (sendo R = Me, OMe, i-Pro, Et, Bu; X e M = Ge, Si, Sn e Ti, X = M se somente R ≠ R'). Nestes sistemas o cátion pode ser produzido a partir de qualquer um dos compostos neutros presentes na mistura. Entretanto, as reações investigadas são aquelas entre este íon e o outro neutro presente na mistura. Por exemplo, no caso da mistura GeMe₄/SiMe₄, as reações investigadas com o cátion Me₃Ge⁺, gerado a partir da ionização do GeMe₄, seriam entre ele e o SiMe₄. O

sistema inverso também foi investigado. Estas reações foram definidas como reações cruzadas, nas quais os cátions utilizados como reagentes são do tipo R_3M^+ . Nestas misturas, na grande maioria dos casos, os reagentes neutros atuam como base, frente a estes cátions R_3M^+ altamente eletrofílicos. Neste mesmo contexto também foi investigada a reatividade destes íons (R_3M^+), com bases orgânicas simples como álcoois, acetonas, éter, éster e outros. Deste modo a reatividade destes cátions foi investigada sob diversos aspectos contribuindo para aprofundar os conhecimentos sobre a química iônica destas espécies.

Estes estudos foram dirigidos para a investigação dos mecanismos envolvidos na formação de ligações do tipo M-X e M-O-X (sendo X e M = Ge, Si, B, Ti, Sn ; e $X \neq M$), e os possíveis mecanismos de alquilação via íons germílicos, silílicos e outros.

4.4 – MÉTODO, PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MATERIAL

As reações íon-molécula e os processos iônicos estudados, nesta etapa, foram caracterizados pela técnica de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier. A instrumentação e o princípio da técnica para o estudo de íons positivos e negativos foram detalhados anteriormente, no capítulo II.

Nestas experiências, inicialmente obteve-se um espectro de massas de íons positivos de uma mistura do tipo MX_4/NY_4 (M e N = Ge, Si, Ti e Sn; X e Y = OMe, OEt, OCHMe₂, Bu, Me e Et, porém ou $M \neq N$ e $X \neq Y$ ou $M = N$ e $X \neq Y$ ou $M \neq N$ e $X = Y$), com pulsos de detecção disparados cerca de 50 ms após o pulso de formação. Todos os compostos utilizados GeMe₄, GeEt₄, SiMe₄, Ti(OCHMe₂)₄, Bu₃Sn(OMe), Ge(OMe)₄, B(OMe)₃ e Si(OMe)₄ foram adquiridos comercialmente (Strem Chemical e Aldrich).

Os cátions são produzidos por ionização eletrônica (a 21 eV) , e pressões da ordem de $3,5-8,0 \times 10^{-8}$ Torr. Estes íons são aprisionados na armadilha

eletromagnética em movimentos ciclotrônicos. Após o isolamento do cátion de interesse (tipo R_3M^+), o tempo de detecção foi variado continuamente até cerca de 1500 ms, tempo suficiente para que todo íon, isolado, reagisse com os compostos neutros presentes na mistura.

As reações ocorridas entre o cátion e seu precursor neutro foram estudadas previamente (ver introdução). As reações de interesse tratam-se daquelas ocorridas com o outro neutro presente na mistura. Por exemplo, no caso de isolar um cátion, do tipo X_3M^+ , gerado pelo neutro MX_4 a reação a ser estudada é aquela entre este cátion e o NY_4 também presente na mistura inicial.

4.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.5.1 - Reações com Íons do Tipo $(CH_3O)_3M^+$ (M = Si e Ge)

Os íons $(MeO)_3Si^+$ e $(MeO)_3Ge^+$ foram produzidos por impacto eletrônico a partir do $Si(OMe)_4$ e $Ge(OMe)_4$, respectivamente. A reatividade, destes íons com seus respectivos precursores, foi abordada em trabalhos anteriores: da Silva & Riveros 1997 e Xavier & Riveros 1998 respectivamente. Nesta etapa foi investigada a reatividade entre estes íons e diversos substratos neutros.

4.5.1.1 - Reações Entre o Íon $(MeO)_3Si^+$ e:

4.5.1.1.1- Tetrametóxido de Germânio

Os resultados das reações 1 e 2 promovidas com este cátion, reafirmaram a tendência deste de se coordenar a neutros do tipo $(RO)_xM$ (M= semi-metal) e formar o produto de adição, aduto. Este comportamento já havia sido observado no caso das reações deste íon com seu precursor neutro (da Silva & Riveros 1997).

Figura 1: Espectro de massas obtido após 800 ms de reação entre o íon MeO_3Si^+ e o tetrametóxido de germânio.

Além disto, foi observado um produto de m/z 257 (isotopomero com ^{74}Ge), cuja origem foi atribuída à eliminação de CH_2O e CH_3OH pelo aduto. Como a eliminação de CH_2O e CH_3OH é bastante comum na química dos alcóxidos de germânio (Xavier & Riveros 1998), é possível sugerir de que a eliminação ocorre pela perda de dois grupos metóxi, em forma de CH_2O e CH_3OH , ligados originalmente ao Ge. A formação do fragmento de m/z 257 leva a conclusão de que o íon formado seja possivelmente $(\text{MeO})_3\text{Si-Ge}(\text{OMe})_2^+$, com a formação de uma ligação Si-Ge.

4.5.1.1.2 - Borato de Metila

Nesta reação foi observado que além do produto de adição (2) também houve a formação do produto da protonação do $\text{B}(\text{OMe})_3$ (veja a Figura 2). A origem deste íon se deve, provavelmente, a reações rápidas de protonação ocorridas no interior do espectrômetro. Pode se constatar, neste caso, a presença do íon de m/z 179, resultado da eliminação de 46 u (CH_2O e CH_4), típica da química destes compostos de silício [da Silva & Riveros 1997].

Por analogia com o raciocínio anterior, conclui-se que neste caso, o íon produto, possivelmente, deve corresponder ao íon $(\text{MeO})_2\text{B-O-Si}(\text{OMe})_2^+$.

Figura 2: Espectro de massas obtido após 500 ms de reação entre o íon $(\text{MeO})_3\text{Si}^+$ e o $\text{B}(\text{OMe})_3$.

4.5.1.1.3- Tetrametil de Germânio ou Silício

Na reação entre o íon $(\text{MeO})_3\text{Si}^+$ e o GeMe_4 , não foram observados produtos de reação (3). Já no caso da reação entre este íon e o SiMe_4 , uma situação consideravelmente mais complexa foi observada, sobre a qual foram realizadas diversas tentativas a fim de elucidar, corretamente, o seu padrão de reatividade. Nesta reação, observa-se inicialmente a formação rápida de Me_3Si^+ através de uma reação de abstração de Me^- (4). Em seguida ocorrem sucessivas reações (5.b e 5.d) de troca de ligantes, conforme pode ser observado no espectro de massas da Figura 3 obtido depois do isolamento do íon $(\text{MeO})_3\text{Si}^+$, e após cerca de 700 ms de reação a pressões próximas a 10^{-7} .

Figura 3: Espectro de massas obtido após 700 ms de reação entre o íon $(\text{MeO})_3\text{Si}^+$ e o $\text{Si}(\text{Me})_4$.

No espectro, apresentado na Figura 3, é possível observar a presença de vários produtos de adição (5.a, 5.c e 5.e), além dos íons formados pela fragmentação destes produtos de adição, formados com excesso de energia, através da eliminação de CH_4 e CH_2O , ou Me_2O , conforme pode ser observado na reação 6.

4.5.1.2 - Reações Entre o Íon $(\text{MeO})_3\text{Ge}^+$ e:

4.5.1.2.1 - Tetrametóxido de Silício

Semelhante ao cátion equivalente de Si, este íon é capaz de reagir com neutros do tipo $(\text{RO})_x\text{M}$ (M = semi-metal) e formar o produto de adição, aduto (7 e 8). Este comportamento já havia sido observado no caso das reações deste íon com seu precursor neutro (Xavier & Riveros 1998).

Novamente, a presença do germânio neste produto de adição o teria induzido a perder 62 u (formando o íon de m/z 257). Também foi detectado um produto de m/z 288, cuja origem foi atribuída a adição do íon $(\text{MeO})_3\text{GeH}^+$ com o $\text{Si}(\text{OMe})_4$, seguida da eliminação CH_3OH . Neste último caso também a formação do íon de m/z 226, resultado da perda de 62 u, a partir do produto m/z 288. Em ambos não foi possível definir claramente se é formado o produto resultante da perda de 46 u, comum na química iônica do $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

4.5.1.2.2 - Borato de Metila

Neste caso a reação (8) ocorreu de forma semelhante ao sistema anterior, onde além da formação do produto de adição (m/z 271) foi detectado o produto da eliminação de 62 u (formando o íon de m/z 209). Da mesma forma, um produto de m/z 239, cuja origem foi atribuída à adição do íon $(\text{MeO})_3\text{GeH}^+$ sobre o $\text{B}(\text{OMe})_3$, seguida da eliminação CH_3OH . Seguindo a tendência de todas as reações envolvendo $\text{B}(\text{OMe})_3$, apresentadas até o momento, também foi detectado o produto de sua protonação.

4.5.1.2.3 - Tetrametil de Germânio ou de Silício

Não foram observados produtos na reação entre o íon $(\text{MeO})_3\text{Ge}^+$ e o GeMe_4 (9). No caso da reação entre este íon e o SiMe_4 , ocorreu, novamente, uma reação de troca de ligantes, de acordo com a reação 10.

O mecanismo das reações (10.a e 10.b) será discutido posteriormente nas reações (14.a – 14.e).

4.5.2 - Reações com Íons do Tipo $(\text{CH}_3)_3\text{M}^+$ (M = Si e Ge) e:

4.5.2.1 - Tetrametil de Germânio ou de e Silício

Os cátions Me_3Si^+ e Me_3Ge^+ são produzidos diretamente a partir do SiMe_4 e GeMe_4 respectivamente. Estes íons não apresentaram nenhuma reatividade com seus precursores neutros, nas condições experimentais utilizadas (por exemplo, baixas pressões). Utilizando pressões elevadas (10^{-3}), o cátion Me_3Si^+ é capaz de se associar com seu precursor formando o produto catiônico Me_7Si_2^+ , de acordo com os resultados obtidos por WOJTYNIAK, LI, et al. 1987.

As reações estudadas com a mistura $\text{GeMe}_4/\text{SiMe}_4$ revelaram que, nestas condições, o íon Me_3Ge^+ não reage com o SiMe_4 . Já na reação entre o íon Me_3Si^+ e o GeMe_4 (11), este cátion foi capaz de abstrair um grupo $^-\text{CH}_3$ do GeMe_4 .

Esta reação ocorre de forma rápida e espontânea, nas nossas condições experimentais. Esta reação foi estudada anteriormente por GOMZINA, KOCHINA, et al. 1994 e WOJTYNIAK, LI, et al. 1987, que obtiveram para esta reação um $\Delta H^0 = -10,2 \pm 1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, através de medidas de equilíbrio químico. Reações

semelhantes também foram observadas para cátions Me_3C^+ , Me_2CH^+ e Me_2Cl^+ com feniltrimetilgermano por Chiavarino, Crestoni, et al. 1997 .

Em seguida, para compreender a superfície de energia potencial da reação 11 e suas implicações com outras reações envolvendo estes íons, optou-se por realizar cálculos teóricos sobre um modelo de reação envolvendo o cátion H_3Si^+ e o CH_3GeH_3 (12). Estes cálculos foram feitos pelo Dr. Josefredo R. Pliego Jr.

Os resultados destes cálculos revelaram que a reação modelo (12) ocorre através de uma superfície de energia potencial de poço único, onde no ponto de menor energia há a formação de um intermediário, no qual o grupo CH_3 se encontra ligado simultaneamente às espécies GeH_3 e SiH_3 . A exotermicidade calculada é de $-5,4 \text{ Kcal mol}^{-1}$, próximo ao valor medido para a reação 11. A estabilidade prevista de 33 kcal mol^{-1} para este intermediário $[\text{H}_3\text{Si} \cdots \text{Me} \cdots \text{GeH}_3]^+$ pareceria ser um pouco superestimada, se considerarmos que para a espécie Me_7Si_2^+ , a energia de ligação obtida foi de $22,3 \pm 0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (WOJTYNIAK, LI, et al. 1987).

A estrutura que foi calculada para o suposto intermediário da reação (12) revela um arranjo linear entre os átomos mais pesados, isto é $\angle \text{SiCGe} = 180^\circ$. Este resultado está de acordo com interpretação feita para a estrutura semelhante Me_7Si_2^+ (WOJTYNIAK, LI, et al. 1987).

4.5.2.2 - Tetrametóxido de Germânio e Silício

No caso das reações entre cátions Me_3M^+ ($\text{M} = \text{Si}$ e Ge) e alcóxidos derivados de germânio e silício, o principal produto destas reações resulta da associação entre o íon altamente eletrofílico e o par de elétrons não-ligantes de um dos oxigênios presentes na base (alcóxidos), conforme pode ser observado na reação (13).

Nestes sistemas reacionais, esta é a reação mais importante. Uma observação interessante é que nas reações onde o composto alcóxido é o $\text{Si}(\text{OMe})_4$, este produto de adição (13) também mostrou-se capaz de eliminar 46 u, produzindo o íon de m/z 179, conforme discutido anteriormente (da Silva & Riveros 1997). Este comportamento não foi observado para o produto de adição formado pelo composto $\text{Ge}(\text{OMe})_4$, que poderia sofrer a eliminação de 62 u de acordo com as suas características (Xavier & Riveros 1998). Esta divergência de comportamento pode estar relacionada com a ocorrência de reações paralelas competitivas, que serão discutidas logo a seguir, e que foram mais importantes justamente no segundo caso.

As reações mais interessantes observadas nestes sistemas reativos ocorreram entre o íon Me_3Si^+ e $\text{M}(\text{OMe})_4$ (sendo $\text{M} = \text{Ge ou Si}$). Na verdade, são reações de troca de ligantes, entre o neutro e o íon. Reações semelhantes foram observadas nos casos das reações (5b e 5d) e (10.a e 10.b). Da mesma forma, cada íon gerado é capaz de sofrer reação de adição com o alcóxido neutro e formar o produto aduto.

O mais complexo e diversificado conjunto de reações de troca de ligantes foi observado nas reações entre o cátion Me_3Si^+ e o $\text{Ge}(\text{OMe})_4$. Ainda que as reações de associação sejam predominantes, diversos cátion silílicos (MeOSiMe_2^+ e $(\text{MeO})_2\text{SiMe}^+$) e germílicos ($(\text{MeO})_3\text{Ge}^+$, $(\text{MeO})_2\text{GeMe}^+$, MeOGeMe_2^+ e Me_3Ge^+) foram produzidos. Todas as reações obtidas neste sistema estão representadas nas reações 14.a -14.e (veja a Figura 4).

Figura 4: Espectro de massas obtido durante a reação entre o cátion Me_3Si^+ e o $\text{Ge}(\text{OMe})_4$.

Duas observações sobre este sistema devem ser destacadas. Primeiro, além das reações (14.a - 14.e), outras semelhantes a reação 14.b também ocorreram, onde todos os cátions produzidos reagem com o alcóxido presente na mistura ($\text{Ge}(\text{OMe})_4$) no sentido de formar o produto de adição. Em segundo lugar

as reações 14.d e 14.e já haviam sido detectadas anteriormente, quando apenas o sistema formado pela reação 14.c ($(\text{MeO})_3\text{Ge}^+ + \text{SiMe}_4$, reações 10.a e 10.b) foi investigado isoladamente.

Os resultados obtidos por cálculos teóricos para sistemas modelos (Pliego et al, submetido à publicação) foram decisivos para sustentar as nossas propostas para explicar os possíveis mecanismos envolvidos nas reações (14.b) (formação do íon de m/z 89 e m/z 167), 14.c e 11.

No primeiro caso a reação deve ocorrer a partir da formação de um produto de adição semelhante ao que foi descrito para a reação 13. Neste aduto o grupo $(\text{MeO})_3\text{Ge}^+$ migraria de tal maneira a formar um complexo onde o grupo Me (do Si) atua como uma ponte, semelhante àquela atribuída para explicar a reação (11). A quebra deste complexo por clivagem da ligação Si-Me, ou da ligação Ge-Me, explicaria então a formação dos produtos finais. O Esquema1 a seguir ilustra este mecanismo.

Esquema1: Representa os mecanismos de fragmentação do produto de adição formado pela reação entre o cátion Me_3Si^+ e o $\text{Ge}(\text{OMe})_4$.

A seqüência de eventos que ocorre na reação 14.c percorreria o caminho oposto àquele descrito para a reação 14.b. Provavelmente, inicia-se com abstração de um grupo $^-\text{CH}_3$ seguido pela migração de um grupo metóxido conforme pode ser acompanhado no Esquema 2, logo a seguir.

Esquema2: Representa o mecanismo envolvido na reação entre o cátion $(\text{MeO})_3\text{Ge}^+$ e o SiMe_4 .

Uma consideração importante, a ser feita, é que as reações de troca de ligantes foram observadas apenas nos sistemas onde ou o íon Me_3Si^+ ou o neutro (SiMe_4) atuaram como reagentes. Por exemplo:

- A reação entre o cátion Me_3Ge^+ com o Ge(OMe)_4 produz exclusivamente o produto de adição $\text{Me}_3\text{GeO}^+(\text{Me})\text{Ge(OMe)}_3$.
- A reação entre o cátion Me_3Ge^+ com o Si(OMe)_4 produz exclusivamente o produto de adição $\text{Me}_3\text{GeO}^+(\text{Me})\text{Si(OMe)}_4$.
- Não foram detectados produtos na reação entre o cátion $(\text{MeO})_3\text{Si}^+$ com o GeMe_4 .

Estas experiências não foram suficientes para esclarecer se nos casos a e b se produz um intermediário muito mais estável e menos inclinado a sofrer reações de fragmentação. No caso (c) não se sabe se a abstração de ${}^-\text{CH}_3$ é energeticamente desfavorável.

4.5.3 - Outras Reações com Íons $(\text{R})_3\text{M}^+$ (M = Si e Ge, R = Me ou Et) e:

4.5.3.1 - Tributílmétóxido de Estanho

O estanho encontra-se localizado abaixo do germânio no grupo 14. Deste modo, tornou-se indispensável estudar o comportamento reativo de um composto derivado de estanho frente a estes cátions, visto que novas e adicionais informações poderiam ser obtidas com estas experiências, ou simplesmente poderiam confirmar uma tendência de comportamento dentro do grupo 14. De modo geral, nas reações, entre cátions R_3Si^+ e R_3Ge^+ e o $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OMe})$, ocorrem a abstração do grupo metóxido para formarem o cátion Bu_3Sn^+ (16) (veja a Figura 5).

No caso onde M = Si, além da abstração do grupo MeO^- , também ocorrem reações de troca, formando um cátion silílico ($\text{MeOSi}^+\text{Me}_2$). Nestes casos, como nos demais relatados anteriormente, uma conclusão paralela pode ser obtida a partir destas reações de abstração. Por exemplo, de acordo com estes últimos resultados, o cátion Bu_3Sn^+ é mais estável do que os cátions R_3M^+ (M = Si ou Ge, R = Me ou Et), em relação à base CH_3O^- .

Figura 5: Espectro de massas obtido durante a reação entre o íon Me_3Ge^+ e o Bu_3SnOMe .

4.5.3.2 - Tetraisopropóxido de Titânio.

Os cátions Me_3Si^+ e Me_3Ge^+ reagem com o $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ para formarem, preferencialmente, o produto de adição (17). Duas considerações podem ser feitas a respeito dos resultados obtidos. Em primeiro lugar o produto de adição formado pelo cátion MeGe^+ , sofre a eliminação de 42 u (propeno), dando origem a um íon produto, que se revelou capaz de sofrer uma reação secundária. Este comportamento é indicativo da tendência de polimerização destas espécies pela formação de ligações Ti-O-Ti-O-Ti . Estas considerações podem ser visualizadas no Esquema 3 e na Figura 6, a seguir. Nada semelhante foi observado na reação com o cátion Me_3Si^+ .

Esquema3: Representa a sequência de reações obtida após a adição do $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$, sobre o cátion Me_3Ge^+ .

É importante destacar de que no caso da reação entre o cátion Et_3Ge^+ com o $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$, não ocorre nenhum processo eliminação, e obteve-se apenas o produto de adição. Este comportamento pode estar relacionado com a estabilidade do produto de adição formado, que neste caso não teria energia suficiente para promover qualquer processo de eliminação.

Figura 6: Espectro de massas obtido durante a reação entre o cátion $^+\text{GeMe}_3$ e o $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$.

Em segundo lugar, deve-se destacar de que ocorreram reações paralelas entre o cátion Me_3M^+ e o isopropanol, utilizado para estabilizar o composto de titânio, portanto presente na amostra. De modo geral estas reações ocorrem com a adição do álcool sobre o cátion formando o produto de adição (18). Este produto, por sua vez, transfere um próton para o composto de titânio neutro (19) (esta seria uma reação secundária). Por último, o íon protonado reage com o composto de titânio neutro através de uma reação de adição-eliminação (20). No espectro apresentado na Figura 6 pode-se observar os picos referentes aos produtos destas reações secundárias e terciárias.

Nestes casos, não foram observadas reações de troca de ligantes, ou de abstração de ânions.

4.5.4 - Reações Entre Íons do Tipo $(\text{CH}_3)_3\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Si e Ge}$) Com Bases Orgânicas Conhecidas.

A reatividade dos cátions (R_3M^+) foi testada frente a várias bases orgânicas conhecidas (acetona, metanol, etanol, ácido carboxílico, éter dietílico e acetato de etila).

4.5.4.1 - Os Íons $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Si ou Ge}$ e $n = 1$ ou 2) reagem com todas estas bases formando um produto de adição estável (21-26). Produtos de eliminação foram observados somente nos casos em que o reagente neutro é o ácido acético, onde ocorre a eliminação do alceno correspondente ao grupo R (veja a Figura 7).

Na reação (26.b) o mecanismo envolvido na eliminação de um alcano, deve ocorrer através da formação de uma espécie intermediária com um anel de quatro membros, por onde deve ocorrer a eliminação do alcano, conforme pode ser observado no Esquema 4 a seguir.

Esquema 4: Representa o mecanismo de eliminação de alcano a partir do produto de adição formado nas reações com o ácido acético.

Figura 7: Espectro de massas obtido durante a reação do íon Me_3Ge^+ e o ácido acético.

4.5.4.2 - O Íon Bu_3Sn^+ gerado a partir da ionização de MeOSnBu_3 , de modo geral, reage com todas estas bases através de reações de adição (veja a Figura 8). Reações de adição seguidas de eliminação foram observadas apenas no caso em que o acetato de etila foi utilizado como reagente neutro. O produto eliminado foi o butano, proveniente de um dos grupos ligantes do estanho, seguindo a mesma tendência anterior. O mecanismo de eliminação é semelhante àquele apresentado no Esquema 4 anterior. A investigação da reatividade de um íon derivado de um elemento abaixo do germânio dentro do grupo 14, teve como objetivo atestar a tendência reativa dentro deste grupo, que foi comprovada com estes resultados.

Figura 8: Espectro de massas obtido durante a reação do cátion Bu_3Sn^+ e a acetona.

4.5.4.3 - Os Íons $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Si}$ ou Ge) reagem com todas estas bases através de reações de adição formando um produto aduto estável (27, 28, 29, 30.a, 31.a, 32.a). Estas reações devem ocorrer, como nos casos anteriores, a partir do ataque do par de elétrons de oxigênio da base sobre a carga positiva do íon, formando o produto de adição.

Nestes casos, foram observadas varias reações de eliminação (30.b, 31.b, 32.b) (veja a Figura 9), estas eliminações devem ocorrer a partir do aduto. Deste modo, estas reações podem ser caracterizadas como reações de adição-eliminação. A reação 30.c foi definida como uma reação secundaria de adição seguida de eliminação sobre o produto da reação 30.b. As eliminações de metanol devêm ocorrer através da formação de uma espécie intermediária com um anel de quatro membros, semelhante ao caso anterior, nas reações com os cátions R_3M^+ . No caso da eliminação de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ deve haver também a formação de uma espécie intermediaria com um anel de quatro membros, que pode ser visualizada no Esquema 5 a seguir.

Esquema5: Representa o mecanismo de eliminação de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ a partir do aduto formado pela adição do acetato de etila sobre o cátion $(\text{MeO})_3\text{M}^+$.

Figura 10: Espectro de massas obtido durante a reação entre o íon $(\text{MeO})_3\text{Si}^+$ e a acetona.

4.6 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho foram decisivos para traçar o perfil reativo de cátions derivados de elementos do grupo 14. Estes cátions (ácidos de Lewis) reagem com compostos neutros (bases de Lewis) através de reações de adição-eliminação. De modo geral, nos casos onde o composto neutro não é uma base de Lewis, não ocorrem reações de adição-eliminação. O que de mais importante foi revelado por este trabalho foram as reações de abstração de grupos $\text{Me}^\cdot$ e $\text{MeO}^\cdot$, e ainda as reações de troca de ligantes observadas em praticamente todos os sistemas onde o SiMe_4 esteve presente na mistura. Outro aspecto interessante é fato do $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OMe})$ se submeter apenas a reações de abstração de $\text{MeO}^\cdot$ com cátions Me_3M^+ ($\text{M} = \text{Ge}$ e Si).

4.7 - REFERÊNCIAS

ANTONIOTTI, P., BENZI, P., GRANDINETTI, F., and VOLPE, P. Structure And Stability of Various $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}^+$ Ions - An Abinitio Molecular-Orbital Study *Journal of Physical Chemistry* 97, 4945-4950 1993

- BARANOVA, I. A., FELDMAN, V. I., and BELEVSKII, V. N. Electronic Processes During Diethyl-Ether Radiolysis At 77- Degrees-K *High Energy Chemistry* 20, 299-302 1986
- BASCHKY, M. C. and KASS, S. R. Temperature And Pressure Effects on the Elimination Reactions of Diethyl Ether With Hydroxide and Amide Ions *International Journal of Mass Spectrometry* 196, 411-418 2000
- BAUERFELDT, G. F., DE ALBUQUERQUE, L. M. M., ARBILLA, G., and DA SILVA, E. C. Unimolecular Reactions on Formaldehyde SOPES *Theochem-Journal of Molecular Structure.* 580, 147-160 2002
- BENZI, P., OPERTI, L., VAGLIO, G. A., VOLPE, P., SPERANZA, M., and GABRIELLI, R. Gas-Phase Ion-Molecule Reactions of Monogermane With Oxygen and Ammonia *Journal of Organometallic Chemistry* 354, 39-50 1988
- BONNET, P. and BARRIOL, J. Definition and Calculation of Molecular Shape Anisotropy Coefficient - Application to Theory of Permittivity - Case of Diethyl-Ether Molecule Being Treated as an Example *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* 286, 447-451 1978
- BOTTER, R., PECHINE, J. M., and ROSENSTOCK, H. M. Photoionization of Dimethyl Ether and Diethyl-Ether *International Journal Mass Spectrometry Ion Process.* 25, 7-25 1977
- CHIAVARINO, B., CRESTONI, M. E., and FORNARINI, S. Gas Phase Alkylation of Phenyltrimethylgermanes *Journal of Organometallic Chemistry* 546, 45-51 1997
- COLBY, S. M., STEWART, M., and REILLY, J. P. Laser Ionization Gas-Chromatography Mass-Spectrometry of Tetraethyltin *Analytical Chemistry* 62, 2400-2403 1990
- DA SILVA, M. L. P. and RIVEROS, J. M. A Comparative Study of Gas-Phase Ion/Molecule Reactions In $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ *International Journal of Mass Spectrometry* 165, 83-95 1997
- GINGERICH, K. A., SCHMUDE, R. W., BABA, M. S., and MELONI, G. Atomization Enthalpies and Enthalpies of Formation of the Germanium Clusters, Ge-5, Ge-6, Ge-7, And Ge-8 By Knudsen Effusion Mass Spectrometry *Journal of Chemical Physics* 112, 7443-7448 2000
- GOMZINA, N. A., KOCHINA, T. A., NEFEDOV, V. D., SINOTOVA, E. N., and VRAZHNOV, D. V. Study of Gas-Phase Reactions of Alkyl-Anions Break-Off From Organoelement Derivatives of IV-A-Group .1. Break-Off of Methyl-Anion

From Silicon, Germanium and Tin Derivatives *Zhurnal Obshchei Khimii* 64, 443-446 1994

HUNTER, E. P. L. and LIAS, S. G. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 27, 413 1998

MORGON, N. H. and RIVEROS, J. M. Calculation of the Proton and Electron Affinity of Simple Ge-Containing Species Using Density Functional Theory *Journal of Physical Chemistry A* 102, 10399-10403 1998

NORTHROP, J. K. and LAMPE, F. W. Ion-Molecule Reactions In Monogermane *Journal of Physical Chemistry* 77, 30-35 1973

OPERTI, L., SPLENDORE, M., VAGLIO, G. A., and VOLPE, P. Gas-Phase Ion-Molecule Reactions of Methylsilane and Methylgermane by Ion-Trap Mass-Spectrometry *Organometallics* 12, 4509-4515 1993

OPERTI, L., SPLENDORE, M., VAGLIO, G. A., VOLPE, P., SPERANZA, M., and OCCHIUCCI, G. Gas-Phase Ion-Molecule Reactions In Methylgermane Oxygen, Ammonia, and Unsaturated Hydrocarbon Systems *Journal of Organometallic Chemistry* 433, 35-48 1992

SENZER, S. N., ABERNATHY, R. N., and LAMPE, F. W. GEH_5^+ And The Proton Affinity of Monogermane *Journal of Physical Chemistry* 84, 3066-3067 1980

XAVIER, L. A. and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Ion Chemistry of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ *International Journal of Mass Spectrometry* 180, 223-230 1998

CAPÍTULO V

ESPECTROMETRIA DE MASSA E REATIVIDADE DOS FRAGMENTOS IÔNICOS DE $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ E Bu_3SnOMe

5.1 - INTRODUÇÃO

As investigações dos processos subseqüentes de ionização e fragmentação, monitorados através da espectrometria de massas, têm contribuído de forma valiosa para o mapeamento químico e termoquímico de diversos compostos químicos. As informações extraídas de um espectro de massas simples podem ser utilizadas para definir tendências de comportamento (por exemplo, caminhos de fragmentação, energias de ionização), de compostos químicos de uma mesma classe. Atualmente as diferentes técnicas de injeção de amostras, de ionização, e de espectrometria de massas disponíveis, permitem não apenas realizar os mais diversos estudos, como também trabalhar com substâncias de peso molecular elevado, e até mesmo, com amostras sólidas.

A seguir apresentamos alguns exemplos de resultados obtidos a partir de espectros de massas, de compostos simples derivados de elementos do grupo 14, que podem fornecer uma visão geral sobre o comportamento destes compostos, quando submetidos a processos de ionização e fragmentação.

5.2 – REVISÃO DA LITERATURA

Os primeiros estudos com hidretos de Ge, Sn e Pb, utilizando a espectrometria de massas, ocorreram por volta da década de cinqüenta, (Neuert & Clasen 1952), e foram destinados a obter os valores das energias de ionização e de ligação destes hidretos. Para estes três exemplos, os espectros massas obtidos a 60 eV revelaram que praticamente não há formação do íon molecular, MH_4^+ . Além disto foi observado que semelhante ao SiH_4 , os íons formados preferencialmente são do tipo MH_3^+ e MH_2^+ .

A determinação, de valores confiáveis, das energias de ionização destes hidretos foi uma tarefa experimentalmente difícil. Primeiro, a quantidade do íon molecular formado é muito pequena; em segundo lugar, acredita-se que a geometria final do íon molecular deveria ser diferente da original, devido às distorções provocadas pelo efeito Jahn-Teller, de acordo com as investigações promovidas por Kudo & Nagase 1989 e Kudo & Nagase 1988, gerando dúvidas se a energia de ionização obtida nestas experiências realmente se refere a transição adiabática. Para o GeH_4 obteve-se, através de experiências de foto-ionização, um valor para a energia de ionização $E_i \leq 10,53 \text{ eV}$ (RUSCIC, SCHWARZ, et al. 1990). Porém o valor utilizado atualmente é de 10,44 eV. Para o SnH_4 foi encontrado o valor de $E_i = 10,75 \text{ eV}$, obtido através da espectroscopia de foto-elétron (Potts & Price 1972). Não ha valores disponíveis para o PbH_4 .

O espectro de massas de alguns hidretos maiores como Ge_2H_6 , Ge_3H_8 e Sn_2H_6 foram também objeto de estudos de Saalfeld & Svec 1966. Ao contrário do GeH_4 o espectro de massas do Ge_2H_6 exibe uma quantidade razoável do íon molecular. Para os compostos Ge_2H_6 e Sn_2H_6 , o pico base corresponde ao íon M_2H_2^+ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), resultado da eliminação de duas moléculas de H_2 .

Os compostos tri- e tetra-alquila derivados de Ge, Sn e Pb, são os mais estudados por espectrometria de massas. A análise dos resultados obtidos, para compostos do tipo tetra-alquila, fornece uma visão geral sobre os processos de ionização e fragmentação destes compostos organometálicos. Os espectros de massas dos compostos GeMe_4 , SnMe_4 , PbMe_4 revelam que o fragmento Me_3M^+ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn} \text{ e } \text{Pb}$), é formado preferencialmente, conforme foi observado inicialmente por Dibeler 1952, Hobrock & Kiser 1962 e Hobrock & Kiser 1961. Em segundo lugar aparece o fragmento MeM^+ , enquanto que a formação do fragmento Me_2M^+ é pouco favorecida. Por último deve-se destacar de que a quantidade do íon molecular, detectada, também foi desprezível, semelhante ao comportamento dos hidretos derivados destes mesmos elementos.

A energia de ionização (EI), juntamente com estimativas do calor de formação do precursor neutro, é utilizada para estimar o calor de formação dos diferentes íons Me_nM^+ ($n = 0 - 3$). A energia de ionização da série Me_4M , decresce no sentido do Ge para o Pb, embora ainda haja algumas discrepâncias com relação aos resultados obtidos para o PbMe_4 . Esta constatação foi feita a partir de dados obtidos através de ionização eletrônica, que foram relatados por Lappert, Pedley, et al. 1971 e por espectroscopia de foto-elétron relatados por Evans, Green, et al. 1972.

Os espectros de massas dos compostos similares de etila (Et_4M , sendo $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ e Pb), revelam que nestes casos, também, ocorre a formação preferencial do íon Et_3M^+ , e como nos casos anteriores a formação do íon molecular é muito pouco favorecida. Para os casos onde $\text{M} = \text{Ge}$ e Sn , sucessivas perdas de etileno a partir do Et_3M^+ produzem picos relativamente intensos, correspondentes aos cátions Et_2MH^+ e EtMH_2^+ (Bursey, Bursey, et al. 1973). No caso do Pb, o caminho de fragmentação preferencial é caracterizado por perdas sucessivas de Et, através da quebra de ligações Pb-C.

Diferente dos espectros de massas obtidos por ionização eletrônica, espectros obtidos por ionização de campo, para uma série de compostos (tetra e tri-alquila) derivados de estanho, revelaram a formação quase que exclusiva, do íon molecular (R_4M^+) e fragmentação através da perda de um grupo alquila (Weber, Visel, et al. 1980).

A fragmentação de compostos do tipo Ar_4Sn (onde $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ com $\text{X} = \text{H}$ ou haletos) foi investigada através da espectrometria de massas por ionização eletrônica. Em todos os casos os íons Ar_3Sn^+ , Ar_2Sn^+ e ArSn^+ foram formados preferencialmente, e a quantidade do íon molecular detectado nestes casos também é desprezível. Estes resultados revelam que o comportamento encontrado para outros ligantes (hidrogênio, alquilas) foi mantido nestes sistemas, nos casos de ionização eletrônica.

Nos sistemas onde os ligantes, ligados ao metal, são do tipo ArX (X = halogênio), ou melhor, onde o grupo aromático é substituído ou na posição *m*- ou *p*-, por um halogênio, os espectros de massas obtidos indicam a formação de um íon Sn(halogênio)⁺. Segundo os resultados obtidos por Miller, Luo, et al. 1997 e Miller & Wharf 1987, este íon se origina da migração de um haleto no processo de fragmentação descrito pela equação a seguir.

Este íon também foi observado nos espectros de massas do (*p*-, ou *m*-CF₃C₆H₄)₄Sn. Além disto é o íon de maior evidência no espectro do (C₆F₅)₄Sn. Esta migração de fluoreto foi caracterizada em termos da teoria de ácidos duros e moles, considerando o Sn⁺² como um ácido duro que favorece a transferência de fluoreto (Miller, Jones, et al. 1979).

Os alcóxidos de germânio, apresentam um comportamento um pouco diferente de acordo com seus espectros de massas. No caso Ge(OMe)₄ foram encontrados dois caminhos de fragmentação (Xavier & Riveros 1998). O primeiro ocorre via perda de CH₂O para formar o íon [HGe(OMe)₃]⁺, o segundo envolve a perda de um radical CH₃O[·]. Em ambos os casos a clivagem ocorre, justamente, na ligação Ge-O.

Para efeitos de comparação, nos espectros de massas do composto similar de silício além da perda, predominante, de um radical CH₃O[·], também apresentam a perda de um radical [·]CH₃. Deste modo são observados produtos da clivagem de ligações Si-O e O-C. No caso do (EtO)₄Si, as fragmentações de maior destaque ocorrem pela clivagem de ligações do tipo Si-O e C-C (da Silva & Riveros 1997).

5.3 - OBJETIVOS

Como parte dos objetivos desta tese foram investigados os processos de fragmentação do tetrakisopropóxido de titânio e do tributilestanho metóxido. De modo geral, não foram encontradas referências sobre os espectros de massas destas substâncias, exceto por uma menção para o caso do $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ (Damo, Lam, et al. 2000). Este composto foi escolhido por se tratar do mais volátil dos alcóxidos de titânio. Testes realizados com outros compostos como $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ e $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, não foram bem sucedidos.

5.4 – MÉTODO, PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MATERIAL

Dentre todos os procedimentos praticados durante o desenvolvimento desta tese, sem dúvida a obtenção de espectros de massas é o mais simples de todos. Envolve basicamente a injeção de amostra no espectrômetro, a ionização por um feixe de elétrons pulsado, e após um tempo curto de aprisionamento dos íons, os produtos da ionização e fragmentação são detectados (veja a seção 2.3).

Nos casos aqui investigados as amostras foram injetadas no equipamento até uma pressão próxima a $6,5 \times 10^{-8}$ Torr, partindo de uma pressão de fundo igual a $5,9 \times 10^{-9}$ Torr. Entretanto em ambos os casos ($\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ (Strem Chemicals) e $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OMe})$ (Aldrich)), aqui estudados, foi necessário manter a linha, de entrada de amostra, sob aquecimento constante. Isto se deve principalmente ao fato destes compostos serem muito pouco voláteis, e a tendência destes compostos se adsorverem nas paredes do sistema de entrada de amostra.

Os pulsos de elétrons aplicados sobre o composto neutro tiveram 50 ms de largura, e a energia eletrônica foi mantida, em média, cerca de 21 eV. Após cerca de 70 ms os produtos são detectados. Este intervalo de tempo é dado para que ocorra o ordenamento do movimento ciclotrônico dos íons no interior da cela do equipamento.

A reatividade dos fragmentos foi estudada isolando o íon de interesse, e aumentando progressivamente o tempo entre a seleção e o pulso de detecção responsável pela aquisição do espectro de massas em função do tempo de reação (veja a seção 2.3).

5.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.5.1 - Fragmentação do Tetraisopropóxido de Titânio $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$

Nos espectros de massas obtidos para o $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$, foram observados dois conjuntos de picos (veja a Figura 1). Cada conjunto de picos detectado se refere a um único íon. Deve-se lembrar que o titânio possui cinco isótopos (veja a Figura 2). Embora a relação entre estes picos esteja um pouco diferente daquilo que era esperado, o que é perfeitamente justificável pelo excesso de íons no interior do equipamento, não há dúvidas de que se tratam de íons derivados de titânio. Esta asserção é atestada, nestas condições experimentais, pelo fato destes resultados serem altamente reproduzíveis.

Figura 1: Espectro de massas do $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ obtido a 20 eV

O espectro indica a formação de um único fragmento cujo pico base é de m/z 269 (corresponde ao ^{48}Ti), que é formado pela eliminação de um radical metila ($\cdot\text{CH}_3$), do íon molecular (M^+). Deve-se destacar de que o íon molecular não foi detectado neste espectro, entretanto obteve-se o produto de reação íon-molécula

centrado em m/z 285 e identificado como sendo $([M+H]^+$ ou $[HTi(OCHMe_2)_4]^+$), resultante da protonação da molécula neutra.

Figura 2: Distribuição isotópica do átomo de titânio.

O espectro de massas, apresentado na Figura 1, obtido para o $Ti(OCHMe_2)_4$ é bastante interessante, pelo fato de que o único processo de fragmentação observado ocorre através da cisão de uma ligação C-C, ao contrário dos alcóxidos derivados de elementos do grupo 14, onde predomina a quebra da ligação metal-oxigênio, e a formação de um íon ML_3^+ muito estável, responsável pelas reações eletrofílicas, relatadas nos capítulos III e IV desta tese. Além do mais não foi encontrada nenhuma referência sobre espectros de massa de alcóxidos de Ti, a pesar destes compostos serem amplamente utilizados em processos sol-gel.

5.5.2 - Reações Entre o Fragmento de m/z 269 e o Precursor Neutro.

A reatividade do fragmento $([(MeCHO)Ti(OCHMe_2)_3]^+)$ perante o precursor neutro, foi acompanhada em função do tempo de aprisionamento dos íons, após este fragmento ter sido isolado no interior da cela do espectrômetro. A primeira constatação feita foi a de que este fragmento é responsável pela protonação do composto neutro (veja a Figura 3), esta reação é responsável pela formação do produto de m/z 285, conforme apresentado em (1). O tempo de aprisionamento do íon, correspondente ao tempo de reação, foi variado até cerca de 3000 ms.

Figura 3: Espectro de massas obtido após 1,5 s de reação entre o fragmento m/z 269 e o $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$.

Nestas condições experimentais nenhuma outra reação foi observada. Após se inserir uma quantidade maior de $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ no espectrômetro, conseqüentemente elevando a pressão do sistema até valores próximos a 10^{-7} Torr, foi possível observar dois novos produtos de reação (veja a Figura 4). O primeiro é resultado de uma reação de adição-eliminação (2), na qual o composto neutro se adiciona ao fragmento de m/z 269 em seguida elimina acetona, produzindo o íon com o pico base de m/z 495 (referente ao ^{48}Ti). O segundo produto é formado por uma reação semelhante (adição-eliminação) (3), entretanto trata-se de uma reação terciária na qual o produto de reação de m/z 285 é adicionado ao precursor neutro, que em seguida sofre a eliminação de isopropanol, formando o produto com pico base em m/z 509 (pico base referente ao ^{48}Ti). O último produto já havia sido detectado anteriormente por (Damo, Lam, et al. 2000), através da técnica de ionização por dessorção química associada à espectrometria de massa (DCI-MS, sigla em inglês). Entretanto os autores atribuíram a sua origem a existência da forma dímera deste composto. Esta forma poderia estar presente em amostras líquidas, deste composto, mesmo na temperatura ambiente, de acordo com o relato dos autores.

Figura 4: Espectro de massas obtido após 2400 ms de reação entre o fragmento m/z 269 e o $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$.

Os mecanismos envolvidos nas reações (2 e 3), podem ser visualizados no Esquema 1, a seguir.

Esquema 1: Representa os mecanismos envolvidos nas reações iniciadas a partir da adição do $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ sobre o cátion de m/z 269.

Na formação dos produtos de m/z 509 e 495, como se pode observar, as reações de adição-eliminação são de caráter diferente. Enquanto na formação do íon de m/z 509 a eliminação de isopropanol pode ser caracterizada como uma reação de um íon nascente de $Ti(OCHMe_2)_3^+$, a formação íon produto de m/z 495 resultando na eliminação de acetona sugere um mecanismo cíclico bastante interessante e original.

5.5.3 - Fragmentação do Tributilestanho Metóxido (Bu_3SnOMe)

Nos espectros de massas obtidos após a fragmentação do (Bu_3SnOMe), por impacto eletrônico, foram observados quatro conjuntos de picos (veja a Figura 5). Destes apenas um contém sete picos referentes a cada um dos sete isótopos do estanho (veja a Figura 6), justamente o mais intenso de pico base centrados em m/z 291 (correspondente ao ^{120}Sn). Nos outros conjuntos de picos do espectro constatou-se, através da análise da distribuição isotópica ideal para um íon que contenha apenas um átomo de estanho, que existem dois íons distintos em cada um destes conjuntos de picos.

Figura 5: Espectro de massas obtido após a fragmentação do $Bu_3Sn(OMe)$, por impacto eletrônico.

Foram identificados dois caminhos distintos de fragmentação: a) perda de um radical metóxido, $(M-31)^+$, com o isótopo mais intenso em $m/z = 291$; b) perda

de um radical butila, $(M-57)^+$, com o isótopo mais intenso em $m/z = 265$. Estes dois caminhos de fragmentação do íon molecular geram íons do tipo SnR_3^+ que devem apresentar estabilidade semelhante àquela observada para cátions de Si e Ge. Concluiu-se que a formação dos fragmentos de $m/z = 233, 235, 177$ e 179 , ocorre através de perdas alternadas de buteno, metanol e butano. No espectro é possível também observar a presença de um fragmento de $m/z 269$ (identificado como Bu_2Sn^+Cl), cuja formação foi atribuída a impurezas do precursor Bu_3SnCl usado na preparação deste composto de estanho (Bu_3SnOMe).

Figurar 6: Distribuição isotópica do átomo de estanho.

Os mais prováveis caminhos de fragmentação, e suas respectivas eliminações, encontram-se representados no Esquema 2.

Através destes resultados, constatou-se de que as fragmentações seguem, em geral, o padrão já conhecido para derivados alquílicos de Sn. Isto por que estas ocorrem através do rompimento de ligações M-C. Já a formação dos íons cíclicos (com o pico base centrado em $m/z 233$ e 177) se deve as características dos grupos butilas. As mais prováveis estruturas, dos íons presentes no espectro de fragmentação deste composto (Bu_3SnOMe) (apresentadas no Esquema 2), foram atestadas através da simulação teórica de um espectro de massas contendo todas as espécies catiônicas propostas no Esquema 2, e o resultado pode ser observado na Figura 7.

Esquema 2: Representa os mais prováveis caminhos de fragmentação do $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OMe})$.

Figura 7: Espectro de massas simulado para todos os íons presentes no Esquema de fragmentação do Bu_3SnOMe .

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 5 e 7, pode-se verificar que ha uma grande semelhança entre estes resultados. Deste modo, é possível concluir de que a estrutura de cada um dos íons obtidos pela fragmentação do Bu_3SnOMe , apresentada no Esquema anterior, está correta.

5.5.4 - Reações Entre o Fragmento de m/z 291 e o Precursor Neutro.

Neste caso, não foram observadas reações íons/molécula entre os fragmentos e o precursor neutro. A simples elevação do tempo de reação, ou da pressão do sistema até valores próximo a 4×10^{-7} Torr, não foi suficiente para que produtos desta reação fossem detectados.

5.6 – CONCLUSÕES

O processo ionização-fragmentação dos compostos $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ e $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OMe})$, ocorre com a formação do íon molecular seguida de eliminações. No primeiro caso ($\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$) observou-se apenas a eliminação de $\text{Me}^\cdot$, através a cisão de uma ligação C—C, diferente do que ocorre com os organo-metálicos derivados de elementos do grupo 14 onde, geralmente, há cisão de uma ligação entre o metal e carbono (M—C) ou metal oxigênio (M—O) conforme, também, foi observado no caso ($\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OMe})$). Outro aspecto a ser destacado é a expressiva capacidade de polimerização deste composto de titânio, que se mostrou capaz de sofrer reações sucessivas através da formação de ligações Ti-O-Ti-O-Ti.

5.7 - REFERÊNCIAS

BURSEY, J. T., BURSEY, M. M., and KINGSTON, D. G. Intramolecular Hydrogen Transfer In Mass-Spectra .1. Rearrangements in Aliphatic Hydrocarbons and Aromatic-Compounds *Chemical Reviews* 73, 191-234 1973

CHENG, Y.-H., ZHAO, X., SONG, K.-S., LIU, L., and GUO, Q.-X. Remote Substituent Effects on Bond Dissociation Energies of Para-Substituted Aromatic Silanes *Journal of Organic Chemistry* 67, 6638-6645 2002

DA SILVA, M. L. P. and RIVEROS, J. M. A Comparative Study of Gas-Phase Ion/Molecule Reactions in $\text{Si}(\text{OCH}_3)(4)$ and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(4)$ *International Journal of Mass Spectrometry* 165, 83-95 1997

DAMRAUER, R., BURGRAFF, L. W., DAVIS, L. P., and GORDON, M. S. Gas-Phase and Computational Studies of Pentacoordinate Silicon *Journal of the American Chemical Society* 110, 6601-6612 1988

DIBELER, V. H. Mass Spectra of The Tetramethyl Compounds of Carbon, Silicon, Germanium, Tin, And Lead *Analytical Chemistry* 24, 600-600 1952

HOBROCK, B. G. and KISER, R. W. Electron Impact Spectroscopy of Tetramethylsilicon, -Tin And - Lead *Journal of Physical Chemistry* 65, 2186-& 1961

HOBROCK, B. G. and KISER, R. W. Electron Impact Spectroscopy of Tetramethylgermanium, Trimethylsilane and Dimethylmercury *Journal of Physical Chemistry* 66, 155-& 1962

KUDO, T. and NAGASE, S. The GeH_4^+ Radical Cation - An Abinitio Study of Its Ground- State Structure and Kinetic Stability *Chemical Physics Letters* 148, 73-78 1988

KUDO, T. and NAGASE, S. Jahn Teller Distortions in SnH_4^+ and PbH_4^+ *Chemical Physics Letters* 156, 289-295 1989

LAPPERT, M. F., PEDLEY, J. B., SIMPSON, J., and SPALDING, T. R. Bonding Studies of Compounds of Boron and Group-IV Elements .6. Mass Spectrometric Studies on Compounds Me_4M and $\text{Me}_3\text{M}-\text{M}'\text{Me}_3$ (M And $\text{M}'=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{And Pb}$) - Thermochemical Data *Journal of Organometallic Chemistry* 29, 195-& 1971

MILLER, J. M., JONES, T. R. B., and DEACON, G. B. HSAB Theory Applied to Rearrangements in the Mass-Spectra of Organometallic Compounds *Inorganica Chimica Acta* 32, L75-L76 1979

MILLER, J. M., LUO, Y. C., and WHARF, I. Studies In Aryltin Chemistry .11. The Effects of Substituent Type and Position on the Disintegration Patterns in the Mass Spectra of Ar_4Sn And Ar_3SnX Compounds *Journal of Organometallic Chemistry* 542, 89-98 1997

MILLER, J. M. and WHARF, I. Studies in Aryl Tin Chemistry .2. A Fast-Atom-Bombardment and Electron-Impact Mass-Spectrometric Study of Tris (Para-Chlorophenyl) and Tris(Para-Fluorophenyl)Tin Halides and Their Hexamethylphosphoramide Adducts *Canadian Journal of Spectroscopy* 32, 1-6 1987

RUSCIC, B., SCHWARZ, M., and BERKOWITZ, J. Photoionization Studies of GeH_n ($n=2-4$) *Journal of Chemical Physics* 92, 1865-1875 1990

SAALFELD, F. E. and SVEC, H. J. Mass Spectra of Volatile Hydrides .4. Silylgermane *Journal of Physical Chemistry* 70, 1753-1755 1966

SPLITTER, J. S. and CALVIN, M. On the Mechanism of the Keto-Enol Tautomerism in Radical Cations and Gas-Phase Closed-Shell Systems *Journal of the American Chemical Society* 101, 7329-7332 1979

WEBER, R., VISEL, F., and LEVSEN, K. Field-Ionization and Field Desorption for Collisional Activation Mass-Spectrometric Determination of Organic Tin- Compounds *Analytical Chemistry* 52, 2299-2304 1980

WESSEL, J., BEHRENS, U., LORK, E., BORRMANN, T., STOHRER, W.-D., and MEWS, R. Tris(dimethylamino)oxosulfonium Difluorotrimethylsilicate, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SO}^+\text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ (TAOS Fluoride) *Inorganic Chemistry* 41, 4715-4721 2002

XAVIER, L. A. and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Ion Chemistry of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ *International Journal of Mass Spectrometry Ion Processes* 179/180, 223-230 1998

CAPÍTULO VI

FORMAÇÃO, ESTRUTURA E TERMOQUÍMICA DE COMPOSTOS HIPERVALENTES DE Ge, Ti e Sn EM FASE GASOSA

6.1 - INTRODUÇÃO A COMPOSTOS HIPERVALENTES e REVISÃO DA LITERATURA

Aspectos gerais relacionados com a formação, estabilidade, termoquímica e aplicações de moléculas ou íons hipervalentes, têm despertado interesses e gerado controvérsias devido às características de suas ligações químicas. Caracteriza-se uma molécula como sendo hipervalente àquela que possui, dentre os elementos químicos que a compõem, um ou mais átomos coordenados a um número de ligantes acima do que seria permitido pela regra do octeto. O assunto tem sido objeto de diversos trabalhos ao longo dos anos, cabendo aqui salientar àqueles destinados, especificamente, a investigação de estruturas penta- e hexacoordenadas, derivadas de elementos do grupo 14. Assim, podemos destacar revisões recentes sobre compostos orgânicos hipervalentes de Si (Evans, Green, et al. 1972) e de Ge, Sn, e Pb (Riveros 2003).

O crescente aumento do interesse por espécies hipervalentes derivadas de elementos da família 14 se deve a suas estruturas características e alta reatividade. Estes compostos também podem ser úteis para estudos de dinâmica conformacional e na determinação do mecanismo de reações de substituição nucleofílica sobre o átomo central.

Apesar de que nos últimos anos muitas das peculiaridades estruturais destes compostos hipervalentes tenham sido desvendadas através da técnica de difração de raio-X, a determinação estrutural assim como as propriedades destas espécies hipervalentes permanecem ainda como grandes desafios.

De acordo com o formalismo de Akiba, (Akiba 1999) moléculas hipervalentes, são formadas por um elemento de um grupo principal (1,2, 13-18) contendo um número N de elétrons, maior do que oito, na camada de valência e diretamente associado ao

átomo principal M, o qual se coordena a um número L de ligantes (substituintes). Desta forma foi criada a designação N-M-L para a classificação de moléculas hipervalentes. Para uma geometria correspondendo a uma bipirâmide trigonal (BPT), ou, mais raramente, a uma pirâmide quadrada (PQ), assim bem como um octaedro (Oe), com a posição central ocupada por um átomo semi-metálico (germânio, titânio, estanho, chumbo, etc), a nomenclatura adotada por Akiba para estruturas penta- e hexacoordenada é de 10-M-5 e 12-M-6 respectivamente.

A capacidade dos átomos tetravalentes de germânio, estanho, titânio e chumbo, em receber pares de elétrons em ligações coordenadas dativas, gerando estruturas onde o átomo central encontra-se penta- ou hexacoordenado, é interpretada como sendo resultante não apenas do envolvimento de orbitais atômicos s e p, mais também de orbitais vagos d localizados na camada de valência destes elementos. Elementos da família 14 possuem cinco orbitais atômicos d vagos. Em princípio, estruturas penta- e ou hexacoordenadas podem ser formadas através destes orbitais. Entretanto deve-se considerar de que estes orbitais encontram-se altamente difusos, o que pode impossibilitar sua participação nestas ligações.

Outra representação de estruturas extra-coordenada considera que as espécies hipervalentes são construídas sem a contribuição decisiva de orbitais d. Este conceito é baseado na idéia de ligações do tipo três centros e quatro elétrons, para compostos deficientes em orbitais. Esta idéia foi formulada e apresentada inicialmente por Musher em 1969. Considerando que moléculas hipervalentes são moléculas ou íons derivados tradicionalmente de elementos dos grupos 13 a 15, e com mais de oito elétrons em sua camada de valência, ligações hipervalentes com elementos destes grupos caracterizam-se pelo fato de que nestes casos o par de elétrons da ligação é fornecido exclusivamente pelo ligante.

De acordo com Musher, as estruturas 10-M-5 e 12-M-6, para compostos de germânio, estanho, titânio e chumbo contêm ligações hipervalentes de segunda ordem. Nestas estruturas, o átomo central não possuiria o par de elétrons s^2 isolado. Este

modelo considera que em estruturas do tipo bi-pirâmide trigonal, o átomo central (M) poderia utilizar seu orbital sp^2 para se associar quimicamente a ligantes na posição equatorial para formar ligações de dois centros. O orbital p_z pode ser envolvido na interação com um orbital apropriado do ligante que irá ocupar uma das posições axial da estrutura. Em seguida o par de elétrons isolado de um átomo doador forneceria o par de elétrons necessário para a formação da ligação hipervalente, formando uma ligação de 3c-4e.

As condições necessárias para a ocorrência de uma ligação hipervalente podem ser estabelecidas conforme os seguintes critérios:

- 1) Estas ligações podem ser formadas quando o ligante é mais eletronegativo do que o átomo central M.
- 2) O ligante mais eletronegativo ao redor do átomo central M, deve ocupar a posição axial, no caso de ocorrer à formação de uma bipirâmide trigonal.
- 3) O comprimento das ligações M-X nos arranjos penta- e hexacoordenados devem ser maiores do que nas respectivas estruturas tetracoordenadas.

Ligações hipervalentes em estruturas octaédricas são formadas de forma semelhante: quatro ligações equatoriais (duas de 3c-4e), e, neste caso, estas ligações são maiores e mais polares do que as axiais. Diferente do que foi observado para o silício, cujo número de compostos conhecidos aumentou rapidamente nos últimos anos, muito pouco se conhece a respeito de estruturas hipervalentes de germânio, apesar deste ser mais hipervalente do que o silício.

A determinação de parâmetros termoquímicos de neutros e ânions é um assunto que desperta muito interesse, considerando-se a reduzida disponibilidade, destas informações, na literatura especializada. O mesmo ocorre no caso de espécies hipervalentes. Embora a importância destas espécies vem sendo ressaltada com grande frequência, poucos trabalhos foram feitos com o intuito de reverter este quadro. A seguir um pequeno sumário onde se descreve as diversas atuações e características destas estruturas hipervalentes.

Espécies hipervalentes de silícios têm atraído um grande interesse nas últimas décadas, devido à reatividade característica destas espécies e por serem intermediárias de um grande número de reações nucleofílicas. Muito do que se conhece sobre estas espécies é devido ao pioneiro trabalho de Corriu e seus colaboradores, o qual foi descrito de forma brilhante e de maneira abrangente num artigo de revisão (Chuit, Corriu, et al. 1993).

Nos últimos anos muitos trabalhos foram destinados a obter informações sobre a estrutura de diversas espécies, em fase condensada, através da ressonância magnética nuclear (RMN), raio-X e cristalografia (Bearpark, McGrady, et al. 2001)(Bassindale, Borbaruah, et al. 2000) (Kinrade, Del Nin, et al. 1999) (Kolomeitsev, Bissky, et al. 1999); (Corriu, Guerin, et al. 1991). Comparativamente se conhece menos sobre espécies correspondentes de germânio embora também admite-se que diversas reações nucleofílicas ocorrem através da formação de estruturas intermediárias hipervalentes de germânio (Chippenfield & Prince 1963)(Cleland, Fieldhou.SA, et al. 1971)(Riviere, Castel, et al. 1982).

Em fase gasosa, foram identificados diversos ânions pentacoordenados, como produtos de reações íon-molécula entre nucleófilos simples de organosilanos(Depuy, Bierbaum, et al. 1980)(Sullivan, Depuy, et al. 1981)(Hajdasz, HO, et al. 1994). A estrutura e estabilidade destas espécies, também foram investigadas através de cálculos ab initio (Damrauer, Burggraf, et al. 1988).

Nos últimos anos este grupo de pesquisa tem dedicado grandes esforços no desenvolvimento de estudos sobre a química em fase gasosa de alcóxidos silício e germânio, com o intuito de elucidar mecanismos de reações, que são de suprema importância na preparação de importantes materiais de silício (Hench & West 1990) e germânio (Corriu, Guerin, et al. 1991) através de processos sol-gel.

Diversas espécies pentacoordenadas obtidas nestes e em estudos anteriores são particularmente interessantes por estarem diretamente relacionadas com problemas químicos encontrados em fase condensada. Por exemplo, $\text{Si}(\text{OMe})_5^-$, o principal produto da reação íon-molécula entre o MeO^- e o $\text{Si}(\text{OMe})_4$ (Silva & Riveros 1995) esta sendo utilizado como um modelo para determinar a importância de intermediários pentacoordenados em reações relacionadas a hidrólise e formação de gel (Corriu, Guerin, et al. 1991). Da mesma forma, o $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$ observado anteriormente em fase gasosa (Silva & Riveros 1995) é considerado uma espécie relevante na ativação de ligações Si-O catalisada por F^- (Chuit, Corriu, et al. 1988). Embora algumas informações estruturais estejam disponíveis para ânions pentacoordenados de silício contendo flúor (Schomburg 1981) (Johnson, Deiters, et al. 1989), muito pouco ainda é conhecido a respeito da energia destas espécies, em particular aquelas envolvendo alcóxidos derivados de Si e Ge.

6.2 – OBJETIVO: A FORMAÇÃO DE ÍONS HIPERVALENTES

Nesta primeira parte do capítulo VI relata-se a observação de complexos pentacoordenados de Ge, Sn, e Ti, em fase gasosa. Estes foram obtidos através da reação entre o íon fluoreto (F^-) com compostos organometálicos contendo elementos dos grupos 4 e 14. O íon fluoreto foi produzido por captura eletrônica dissociativa a partir do NF_3 , usando elétrons de baixa energia. Os alcóxidos utilizados são tetraetóxido de germânio, tetraisopropóxido de titânio, tributilmetóxido de estanho.

6.2.1 – Método, Procedimento Experimental e Material

As reações íon-molécula e os processos iônicos estudados nesta etapa foram caracterizados pela técnica de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier. A instrumentação, os princípios da técnica para o estudo de íons positivos e negativos e de reações íon-molécula, foram detalhados no capítulo II (veja as seções 2.2 e 2.3).

Nestas experiências, obteve-se inicialmente um espectro típico de íons negativos do NF_3 , adquirido comercialmente (Ozark-Mahoning), a uma energia eletrônica de

aproximadamente 1,5 eV, a pressões da ordem de $3,8 \times 10^{-8}$ Torr, e com os pulsos de detecção disparados logo após (~ 30 ms) do pulso de formação. O espectro resultante, só apresenta o íon F^- (m/z 19). Os ânions (F^-), produzidos por captura eletrônica dissociativa, não reagem com o precursor neutro quando aprisionados na cela do espectrômetro durante tempos prolongados.

A seguir o reagente utilizado para gerar as espécies hipervalentes foi adicionado até a pressão total, da mistura NF_3 /reagente organometálico, atingir valores próximos a 9×10^{-8} , $6,8 \times 10^{-8}$ e 5×10^{-8} Torr, para o isopropóxido de titânio (adquirido da Strem Chemicals), metóxido tributilestano (adquirido da Aldrich) e tetraetóxido de germânio (adquirido da Aldrich) respectivamente. Após o isolamento do íon reagente F^- , o tempo de detecção foi elevado continuamente até cerca de 1500 ms, tempo suficiente para que todo íon fluoreto reagisse com o composto neutro, nestas condições experimentais.

É importante se destacar de que nas reações com isopropóxido de titânio e metóxido tributilestano, foi necessário manter a linha de entrada de amostra do equipamento sob aquecimento constante a 60° e $90^\circ C$ respectivamente, com o objetivo de evitar a adsorção destes compostos nas paredes de aço da linha de entrada do espectrômetro. Nos casos em que há dificuldade para inserir o vapor da amostra no espectrômetro, protocolos distintos são adotados a fim de contornar este problema. Neste caso, o aquecimento da linha de entrada foi suficiente para permitir a entrada destes compostos no espectrômetro.

Cabe destacar a importância do pulso de ejeção de elétrons nas paredes de aprisionamento da cela para retirar os elétrons térmicos (~ 0 eV) que podem gerar continuamente íons F^- , e contribuem ao mesmo tempo para aumentar o problema de carga espacial responsável pela diminuição na capacidade de armazenamento dos íons na cela do espectrômetro.

6.2.2 – Resultados e Discussões

De modo geral, as experiências foram realizadas variando o tempo de reação entre 150 e 1500 ms e revelaram a ocorrência de reações rápidas entre o íon F^- e MX_4 . Os resultados obtidos para cada reação serão apresentados e discutidos separadamente.

6.2.2.1 - Reação Entre o Tetraetóxido de Germânio, $Ge(OEt)_4$, e o Íon Fluoreto.

Conforme pode ser observado no espectro de massas da Figura 1, a única reação observada é resultado da adição do nucleófilo F^- sobre o composto de germânio e corresponde a formação de um aduto. Este aduto (m/z 273 para o isótopo principal) é aparentemente bastante estável, e presumivelmente apresenta uma estrutura com o Ge pentacoordenado. Nenhum outro produto ($> 3\%$) foi observado.

Figura 1: Espectros de massas obtido após 700ms de reação entre o íon F^- e o $Ge(OEt)_4$.

A formação do íon $[FGe(OEt)_4]^-$ revela um comportamento semelhante aos íons hipervalentes observados anteriormente com $Si(OR)_4$ e $Ge(OMe)_4$ (Morgon, Argenton, et al. 1997) (Morgon, Xavier, et al. 2000). A baixa resolução do espectro apresentado na Figura 1, caracterizada pela superposição considerável entre os picos isotopoméricos que compõem este produto aniônico, é provavelmente ocasionada por uma série de fatores: excesso de íons existentes na cela do espectrômetro, utilização de pressões elevadas, mas acima de tudo pela baixa homogeneidade dos campos eletrostáticos

usados para aprisionar os íons (diversos furos nas placas da cela) e o valor relativamente baixo do campo magnético utilizado nas experiências.

A distribuição isotópica esperada para este produto aniônico pode ser observada na Figura 2.

Figura 2: Distribuição isotópica esperada, para a espécie $[FGGe(OEt)_4]^-$.

O pico mais intenso é atribuído ao germânio 74 ($[^{74}Ge(OEt)_4F]^-$). Observando a distribuição isotópica, deste produto, na Figura 1, e comparando com a simulação teórica, apresentada na Figura 2, é possível comprovar uma discreta concordância entre ambos resultados.

O aduto resultante da adição do íon F^- sobre o $Ge(OEt)_4$, pode produzir quatro estruturas isoméricas representadas na Esquema 1, conforme discutido na introdução sobre geometrias características de elementos hipervalentes. Os isômeros podem ter uma estrutura (I e II) de bipirâmide trigonal ou piramidal quadrada, e podem também ser distinguidos pela posição (A e B) ocupada pelo fluoreto ao redor do átomo central de germânio.

Estrutura I-A
Bipirâmide Trigonal

Estrutura I-B
Bipirâmide Trigonal

Estrutura II-A
Piramidal

Estrutura II-B
Piramidal

Esquema 1: Possíveis isômeros obtidos pela adição de (F⁻) sobre o Tetraetóxido de Germânio.

Dentre todas as possíveis estruturas apresentadas no Esquema 1, a de menor energia, portanto a mais estável e formada preferencialmente, deve se apresentar de uma forma um pouco distorcida. Isto deve ocorrer entre os ligantes equatoriais, que passam a não ocupar o mesmo plano. Fatores como o grande volume dos grupos ligantes e a presença de um ligante mais eletronegativo, seriam os responsáveis por estas distorções.

Resultados de cálculos teóricos feitos a nível bastante elevado para a estrutura [FGe(OH)₄]⁻, (Morgon, Xavier, et al. 2000) , revelam de que a estrutura bipirâmide trigonal é energeticamente mais estável do que a piramidal. A formação da estrutura bipiramidal resulta numa afinidade de F⁻ para o Ge(OH)₄ aproximadamente 4 Kcal mol⁻¹ maior do que na formação da estrutura piramidal. Por último, estudos anteriores sobre estruturas pentacoordenadas de silício revelam que na adição de ligantes mais eletronegativos em compostos do tipo SiR₄, este deve, preferencialmente ocupar a posição axial formando uma estrutura cerca de 3 kcal/mol mais estável. Com base nestas considerações acredita-se que no presente estudo a estrutura preferencialmente formada seja a I-A, apresentada no Esquema 1.

6.2.2.2 - Reação Entre o Produto $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ e o BF_3 .

Trabalhos anteriores, entre íons $[\text{FSi}(\text{OMe})_4]^-$ e $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$ com BF_3 revelaram uma sequência de reações que resultam na troca de grupos alcóxidos por F, ou simplesmente reações de troca de ligantes de acordo com Morgon, Argenton, et al. 1997 e Morgon, Xavier, et al. 2000 respectivamente. Assim, tornou-se importante estabelecer se o mesmo processo ocorre com íons semelhantes variando o tipo de alcóxido.

Foi estudada a reação entre o produto aniônico $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ e BF_3 . Utilizou-se as mesmas condições experimentais da etapa anterior, adicionando-se traços de BF_3 . A expressão traços de BF_3 é usada no sentido de que o efeito do BF_3 torna-se visível antes sequer de ser possível detectar uma mudança significativa na pressão total medida na válvula de ionização. As pressões elevadas de BF_3 reações muito mais complicadas podem ser observadas (Morgon, Xavier, et al. 2000) e ainda não foram elucidadas totalmente. O tempo de reação do íon $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ com BF_3 foi elevado até valores próximos a 2600 ms, tempo suficiente para que cessem as transformações apresentadas pelo sistema.

Os resultados obtidos não deixam dúvidas de que neste caso ocorre apenas a troca de apenas um dos ligantes etóxidos por um átomo de flúor. Este comportamento levou à formação do produto $[(\text{EtO})_3\text{GeF}_2]^-$ (m/z 247), conforme pode ser observado no espectro de massas obtido durante esta reação, e apresentado na Figura 3. Entretanto, outros produtos aniônicos (m/z 225 e 199) também foram detectados, ambos identificados como sendo resultantes da eliminação de $\text{HF} + \text{CH}_2\text{CH}_2$ dos ânions $[(\text{EtO})_4\text{GeF}]^-$ e $[(\text{EtO})_3\text{GeF}_2]^-$ respectivamente. O mecanismo responsável por este tipo de eliminação é discutido no próximo capítulo sobre dissociação induzida por absorção multifotônica vibracional. O fato do íon $[(\text{EtO})_4\text{GeF}]^-$ formado diretamente por adição de F^- não apresentar este tipo de eliminação na ausência de BF_3 , sugere que o BF_3 atua quimicamente num processo de decomposição química ativada por colisão. O mecanismo exato do processo ainda não foi esclarecido devido às dificuldades

encontradas em trabalhar num baixo regime de pressão de BF_3 que evite a formação de íons derivados do BF_3 .

Figura 3: Espectro de massas obtido após 700 ms de reação do íon $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ com BF_3 .

Com base nestes resultados, foi possível construir um Esquema representativo das reações ocorridas entre o produto aniônico $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ e o BF_3 . Este Esquema pode ser observado no Esquema 2, a seguir.

Esquema 2: Reação, mecanismo e estrutura química dos íons formados pelas reações sucessivas do produto de adição $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ com BF_3 .

A substituição de um dos grupos etóxidos por um segundo átomo de flúor resulta, provavelmente, em uma estrutura bipirâmide trigonal. Os possíveis isômeros formados podem ser observados no Esquema 3. A disposição diaxial, dos dois átomos de flúor, deve gerar uma estrutura algumas kcal/mol mais estável do que àquela formada pela disposição axial-equatorial, destes átomos (veja a Esquema 3).

Esquema 3: Representa os possíveis isômeros formados a partir da substituição de um grupo etoxi por um átomo de flúor.

Estas reações também foram utilizadas, anteriormente, para determinar a afinidade relativa por fluoreto (F^-), para um grande numero de substratos através da determinação da constante de equilíbrio de reações de troca de fluoreto ou simplesmente determinando o sentido, mais favorável, para a transferência de fluoreto (Murphy & Beauchamp 1977) (Larson & McMahon 1985). Estes procedimentos foram adotados para substratos com alta afinidade por fluoreto, já que, existem poucos compostos que podem ser usados como ponto de referência.

6.2.2.3 - Reação Entre o Isopropóxido de Titânio e o Íon Fluoreto:

Nesta etapa foi realizado o estudo da reação entre o isopropóxido de titânio e o íon fluoreto. Este sistema foi escolhido para fins de comparação com os estudos realizados anteriormente, com alcóxidos de Ge e Si. Conforme pode ser observado no espectro apresentado na Figura 4, a única reação observada corresponde à formação de um aduto bastante estável, resultante da adição do nucleófilo (F^-) sobre o composto de titânio. Este complexo pode ser representado por uma estrutura pentacoordenada (m/z 303 para o isótopo principal).

Figura 4: Espectros de massas obtido após 1100ms de reação entre o íon F^- e o $Ti(OCHMe_2)_4$.

A formação do íon $[FTi(OCHMe_2)_4]^-$ revela um comportamento semelhante aos íons hipervalentes observados anteriormente com $Si(OR)_4$ e $Ge(OR)_4$. A distribuição isotópica esperada para este produto aniônico pode ser observada no Figura 5 apresentada a seguir.

Figura 5: Distribuição isotópica, esperada, para a espécie $[FTi(OCHMe_2)_4]^-$.

Comparando as Figuras (4 e 5) é possível constatar o mesmo numero de picos correspondentes aos cinco isótopos de titânio (^{46}Ti ^{47}Ti ^{48}Ti ^{49}Ti ^{50}Ti). O pico mais intenso é atribuído ao titânio 48 ($[^{48}Ti(OCHMe)F]^-$). Entretanto ambas se diferenciam apenas quanto à intensidade relativa destes picos. Comparando o resultado da simulação teórica da Figura 5 com o experimental da Figura 4, verifica-se que as espécies isotopoméricas de menor abundância, foram detectadas com intensidade relativa, abaixo do esperado. Utilizando os mesmos argumentos usados anteriormente,

é possível afirmar que estas distorções nas intensidades relativas se devem possivelmente à transformada de Fourier ter sido feita sobre um transiente relativamente curto e cuja queda exponencial não pode ser otimizada. Entretanto, esta situação não afeta as observações e as conclusões neste estudo.

A adição do íon F^- sobre o $Ti(OCHMe_2)_4$ pode produzir quatro estruturas isoméricas, representadas no Esquema 4. Os isômeros diferenciam tanto pela estrutura, bipirâmide trigonal (I) ou piramidal (II), como pela posição ocupada pelo fluoreto ao redor do átomo central de titânio.

Esquema 4: Possíveis isômeros formados a partir da adição do íon fluoreto sobre o Tetraisopropóxido de Titânio.

Conforme foi discutido anteriormente, entre as quatro estruturas apresentadas, a de menor energia, portanto mais estável, e formada preferencialmente, deve se apresentar de forma um pouco distorcida. Isto deve ocorrer certamente entre os ligantes equatoriais, que passam a não ocupar o mesmo plano. Os responsáveis por este comportamento, seriam fatores como o grande volume dos grupos ligantes e o ligante mais eletronegativo ligado ao átomo central (no caso o flúor).

De acordo com a previsão dos cálculos teóricos para $[\text{FGe}(\text{OH})_4]^-$ (Morgon et al., 1999), pressupõe-se que a estrutura de bi-pirâmide trigonal também é energeticamente mais estável do que a piramidal quadrada, também, para o caso do Ti. Na estrutura de bipirâmide trigonal, e de acordo com os princípios estabelecidos para espécies hipervalentes de ligantes mais eletronegativos que ocupam preferencialmente a posição axial, e estudos anteriores (Mark S.Gordon, Larry P.Davis, et al. 1992), sobre estruturas pentacoordenadas de silício, é possível propor que a estrutura mais estável para esta espécie de Ti corresponda a I-A, apresentada na Figura 8.

6.2.2.4 - Reação Entre o Produto $[\text{FTi}(\text{OCHMe}_2)_4]^-$ e o BF_3 .

Para este caso, também foi estudada a reação entre o produto aniônico $[\text{FTi}(\text{OCHMe}_2)_4]^-$ e o BF_3 , para verificar novamente o efeito do elemento central e da complexidade do grupo alcóxido. A reação foi estudada nas mesmas condições experimentais do que no caso do $\text{Ge}(\text{OEt})_4$, adicionando traços de BF_3 . Apenas insistindo, a expressão traços de BF_3 é usada no sentido de que o efeito do BF_3 , no processo reativo, torna-se visível antes sequer de haver uma mudança significativa na pressão total. As pressões elevadas de BF_3 reações muito mais complicadas podem ser observadas e ainda não foram elucidadas totalmente. O tempo de reação do íon $[\text{FTi}(\text{OCHMe}_2)_4]^-$ com BF_3 foi elevado até valores próximos a 3700 ms, tempo suficiente para que cessem as transformações apresentadas pelo sistema.

Os resultados obtidos não deixam dúvidas de que ocorrem trocas sucessivas dos ligantes isopropóxidos por átomos de flúor. Foram observadas no total quatro trocas, até a formação do produto TiF_5^- (m/z 143). As trocas sucessivas podem ser visualizadas de forma marcante no Esquema 5 e na Figura 6.

Esquema 5: Representa as reações sucessivas dos íons $[F_{n+1}Ti(OCHMe_2)_4]^-$ ($n = 0-4$) com BF_3 e estrutura química proposta para os ânions formados.

Figura 6: Espectro de massas obtido após 2000 ms de reação do íon $[FTi(OCHMe_2)_4]^-$ com BF_3 .

O espectro de massas, apresentado na Figura 6, foi obtido após um tempo de reação suficiente para observar a presença de todos os produtos de trocas até a formação do íon TiF_5^- (m/z 143), com uma intensidade relativa de 50%, se comparado

ao íon mais intenso. No final da reação, o íon TiF_5^- se apresenta como o mais abundante. A partir do comportamento cinético dos diversos íons pentacoordenados é possível concluir de que as trocas ocorrem sucessivamente, isto é, o produto da segunda troca ocorre sobre o da primeira troca e assim sucessivamente.

A substituição de um dos grupos isopropóxidos por um segundo átomo de flúor resulta, provavelmente, em uma estrutura bipirâmide trigonal. Os possíveis isômeros formados podem ser observados no Esquema 6. A disposição diaxial, dos dois átomos de flúor, deve gerar uma estrutura algumas kcal/mol mais estável do que àquela formada pela disposição axial-equatorial, destes átomos (veja o Esquema 6). A substituição de um segundo grupo isopropoxido por um átomo de flúor deve gerar, também, uma estrutura bipiramidal com dois átomos de flúor ocupando as posições axiais e um terceiro ocupando uma das posições equatorial. Estas suposições foram feitas de acordo com resultados de cálculos teóricos para sistemas semelhantes ($\text{F}_3\text{Ge}(\text{OH})_2^-$) (Morgon, Xavier, et al. 2000).

Esquema 6: Possíveis isômeros formados pela substituição de um dos grupos isopropóxidos por um segundo átomo de flúor, na reação de $[\text{FTi}(\text{OCHMe}_2)_4]^-$ com BF_3 .

6.2.2.5 - Reação Entre o Metóxido Tributilestanho e o Íon Fluoreto:

A reação entre o íon (F^-) e o Bu_3SnOMe ocorre, rapidamente, com a formação do aduto pentacoordenado (isotopomero mais abundante, m/z 341), resultado da adição do íon fluoreto sobre o composto de estanho. Neste caso, outras massas (m/z 311 e 291) também foram detectadas, pressupõem-se de que sejam resultantes da dissociação do aduto pentacoordenado (m/z 341). Esta reação está ilustrada no espectro abaixo registrado após o ânion (F^-) ter sido consumido totalmente pela reação.

Figura 7: Espectro de massas obtido após a reação do íon F^- com o Bu_3SnOMe . Devido a um problema de calibração na escala de massa, a mesma aparece deslocada por uma unidade de massa.

Os conjuntos de picos, do espectro apresentado na Figura 7, cujos picos base são m/z 341, 311 e 291, foram identificados como sendo resultantes da reação entre o íon fluoreto e o tributímetóxido de estanho. As estruturas e os mecanismos de formação destes produtos aniônicos estão representados no Esquema 7.

Neste espectro há também outros conjuntos de picos (picos base em m/z 329, 345 e 361) que inicialmente despertaram dúvidas sobre suas origens. Com repetidas análises das massas obtidas e da distribuição isotópica de cada conjunto de picos, concluiu-se de que o produto de m/z 329 seria $[F_2Bu_3Sn]^-$, cujo processo de formação se encontra representado no Esquema 8. O processo de formação deste íon foi caracterizado como sendo proveniente da adição do fluoreto sobre a espécie $FSnBu_3$, formada aparentemente por uma reação, ainda no sistema de vácuo, entre NF_3 e Bu_3SnOMe , ambos neutros. Esse comportamento nos leva a concluir de que este composto de estanho apresenta uma afinidade por flúor bastante elevada, levando em conta que esta reação não foi observada em nenhum dos outros alcóxidos derivados de semimetais do grupo 14 ou 4.

MECANISMOS DE ELIMINAÇÃO DE:

H_2CO

HF

Esquema 7: Representa os produtos obtidos na reação entre o ânion F^- e o $[\text{Bu}_3\text{SnOMe}]^-$, e os mecanismos das eliminações identificadas.

Esquema 8: Representa a sequência de reações químicas propostas para explicar a formação do ânion $[\text{F}_2\text{SnBu}_3]^-$.

A presença do produto $m/z \text{ 345}$ está aparentemente relacionada com a presença de Bu_3SnCl na amostra utilizada, normalmente precursor no processo de síntese de Bu_3SnOMe . Este produto aniônico $[\text{FBu}_3\text{SnCl}]^-$ $m/z \text{ 345}$ foi considerado como sendo resultado da adição do íon fluoreto (F^-) sobre o Bu_3SnCl , conforme o Esquema 9.

Esquema 9: Esta equação representa a reação química envolvida na formação do ânion $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{F})\text{Cl}]^-$.

A detecção do ânion $m/z \text{ 361}$, também estaria relacionada com a presença do Bu_3SnCl , que presumidamente teria se coordenado a outro átomo de cloro formando $[\text{Bu}_3\text{SnCl}_2]^-$. Esta reação deve ocorrer provavelmente em fase condensada dentro da

amostra adquirida, utilizada nestas experiências. Este por sua vez apresenta características que o tornam capaz de promover processos de captura de eletrônica, a partir de elétrons com baixa energia, produzindo a espécie carregada $[\text{Bu}_3\text{SnCl}_2]^-$ m/z 361.

As estruturas propostas para estas três massas (m/z 329, 345 e 361), além daquelas que foram consideradas como produtos da reação direta do íon fluoreto com o tritílmtoxidoestanho (m/z 341, 311 e 291), puderam ainda ser confirmadas através da simulação da distribuição isotópica destes íons, e normalizando as proporções com aquelas obtidas e apresentadas no espectro da Figura 7. Com esta finalidade, este espectro foi simulado considerando a composição química proposta para os seis produtos aniônicos presentes. O resultado obtido pode ser observado na Figura 8. Trata-se de um trabalho extenso considerando o número de picos existente para cada íon (cerca de 10).

Figura 8: Este gráfico representa a distribuição isotópica dos ânions presentes no espectro da Figura 7, considerando as composições químicas, sugeridas, dos seis produtos aniônicos detectados.

Comparando as distribuições isotópicas do espectro de massas da Figura 7, com os resultados apresentados na Figura 8, concluiu-se de que ha boa concordância entre os resultados experimentais e os teóricos.

6.2.2.6 - Reação Entre o Produto $[\text{FBu}_3\text{SnOMe}]^-$ e o BF_3 :

Neste caso este sistema não foi investigado devido á presença de um único grupo metóxido ligado ao estanho e as outras posições serem ocupadas por grupos alquilas. Por outro lado, a facilidade aparente com que a reação de troca entre o grupo metóxido e F ocorrem já com os compostos neutros dificulta um estudo mais aprofundado.

6.2.3 – Conclusões

Os alcóxidos, aqui investigados, reagem com ânion fluoreto (F^-), através de reações de adição, levando a formação de um produto aduto. Em alguns casos a reação de adição pode ser seguida de eliminação. Alguns dos adutos formados mostraram-se capazes de se submeterem a reações de troca de ligantes com o BF_3 , indicativo da estabilidade relativa destas espécies.

6.3 – ESTRUTURA e TERMOQUÍMICA

6.3.1 – Introdução e Objetivos

A obtenção de informações sobre a estrutura e parâmetros termoquímicos de neutros e ânions é um assunto que desperta muito interesse. Considerando à reduzida disponibilidade, destas informações, na literatura especializada.

Nesta segunda parte do capítulo VI encontra-se descritos os resultados obtidos de experiências de fotodestacamento realizadas em nosso espectrômetro, com objetivo de determinar características estruturais e energéticas das espécies $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$, $\text{FGe}(\text{OMe})_4^-$ e ânions de germânio. O fotodestacamento de elétrons é uma técnica utilizada para a determinação da afinidade eletrônica de neutros e ou radicais (Wetzel & Brauman 1987), e esta técnica também pode gerar informações sobre a estrutura de ions complexos(Moylan, Dodd, et al. 1987). Em um trabalho anterior (Yang, Linnert, et

al. 1997) o limiar energético de fotodestacamento obtido experimentalmente em conjunção com cálculos ab initio (Morgon & Riveros 2001) foram utilizados para determinar a energia de ligação de íons complexos semelhantes a $X^-(HOR)$ sendo $X^- = F, Cl, Br, I$.

6.3.2 - Espectroscopia de Fotodestacamento de Elétron e Aspectos Teóricos

A retirada de um elétron de um anion em fase gasosa, por colisão com um fóton suficientemente energético, constitui o princípio básico da espectroscopia de fotodestacamento (Wetzel & Brauman 1987) .

Neste tipo de espectroscopia, monitora-se a variação da abundância do sinal do ânion em espectros de massas obtidos sem e sob a influência de uma fonte de radiação visível, ou ultravioleta, sintonizável. Ao contrário da espectroscopia de fotoelétrons, a energia cinética do elétron ejetado não é medida experimentalmente.

Em princípio, a espectroscopia de fotodestacamento de elétrons pode ser usada para determinar a afinidade eletrônica do fotoproduto neutro gerado. De fato, a afinidade eletrônica de A (eq. 1) corresponde ao mínimo de energia necessário para remover um elétron com energia cinética nula, a partir do ânion no nível fundamental vibracional, rotacional e eletrônico. No espectro de fotodestacamento observa-se comumente um sinal intenso correspondente a uma transição eletrônica vertical entre o ânion e o neutro. A energia desta transição define a afinidade eletrônica vertical. Quando existe uma mudança expressiva entre a geometria do ânion e a do neutro, a transição correspondente à transição adiabática não é a mais intensa no espectro de fotodestacamento, e o valor obtido a partir do limiar em frequência para fotodestacamento representará um valor superior a afinidade eletrônica verdadeira. Esta técnica tem sido utilizada em anos anteriores para obter estimativas da afinidade eletrônica de diversos radicais, entre eles o $\cdot GeH_3$ e o $\cdot GeMe_3$ (Reed & Brauman 1974) (Brinkman, Salomon, et al. 1995).

A determinação dos valores de afinidade eletrônica molecular e da afinidade protônica de ânions torna também possível a dedução de energias de dissociação homolíticas via um ciclo termoquímico. Por exemplo, a energia de dissociação homolítica do ácido conjugado HA pode ser obtida a partir da relação,

$$D^{\circ}(A-H) = AE(A\cdot) + AP(A^{-}) - PI(H)$$

D° = Energia de dissociação homolítica

AE = Afinidade eletrônica

AP = Afinidade protônica

PI = Energia de Ionização

Outra aplicação importante da técnica de fotodestacamento é a possibilidade de se obter energias de ligação em adutos iônicos em fase gasosa. Esta experiência pode ser ilustrada para o caso dos íons $[FHOR]^{-}$ em fase gasosa, cuja estrutura pode ser representada como sendo um ânion solvatado $[ROH \cdots F]^{-}$, ou $[RO \cdots FH]^{-}$, dependendo da afinidade protônica de RO^{-} e F^{-} .

Diagrama de energia de fotodestacamento para a transição do ânion solvatado para o complexo neutro no processo de fotodestacamento. O processo indicado por X não é favorecido devido a mudança de geometria do ânion para o neutro.

O limiar para um processo de fotodestacamento dissociativo, tal como,

permite obter a energia de ligação do aduto através da relação,

$$h\nu_{\text{limiar}} = \text{AE}(\text{F}^-) + D_0(\text{ROH}\cdots\text{F}^-)$$

6.3.2.1 - Instrumentação.

Nestas experiências utilizou-se um laser pulsado de Nd:YAG, modelo GCR-3 da Spectra Physics, que pode ser utilizado para bombear um laser de corante, e cujos detalhes serão apresentados a seguir. Este laser foi utilizado de forma sincronizado com o espectrômetro de FT-ICR nas experiências descritas neste capítulo.

6.3.2.1.1 - Laser de Nd:YAG

Este laser é capaz de operar na linha fundamental em 1066 nm, ou em uma das três linhas harmônicas em 532 (2ª), 355 (3ª) e 266 (4ª) nm, correspondente a energias por fóton de 2,33 eV, 3,49eV, e 4,66 eV respectivamente. Estas linhas podem ser utilizadas diretamente, ou podem ser utilizadas para bombear um laser de corantes sintonizável.

Esquema 10: Laser de Nd:YAG utilizado nas experiências.

O Esquema 10 anterior fornece uma idéia geral do sistema do sistema do laser, incluindo o laser de corantes, e o Esquema 11 uma breve descrição do procedimento experimental.

Esquema 11: Etapas envolvidas na sintonização do laser de Nd:YAG.

Os prismas separadores das harmônicas e os elementos ópticos que definem o caminho a ser percorrido pelo laser devem ser ajustados cuidadosamente para obter um feixe com a potencia desejada. Existem três caminhos ópticos possíveis no laser de corantes PDL-3.

- 1) Utilizado apenas para a obtenção da linha fundamental e as harmônicas.
- 2) Utilizado apenas na utilização do corante rodamina 590, que gera luz entre 553 e 577 nm, usando como excitação a harmônica de 532 nm.
- 3) Utilizado para todos os demais corantes.

Os caminhos 2 e 3 são os mais difíceis de serem ajustados e exigem um tempo considerável para serem otimizados. Uma avaria (na peça que sustenta o elemento m do sistema óptico numero 3, e a dificuldade em se adquirir uma peça equivalente) impediu o funcionamento deste caminho. Assim, o único corante que pôde ser utilizado foi a rodamina 590, além das linhas obtidas diretamente do laser de Nd:YAG.

Esquema 12: Caminhos ópticos possíveis no laser de corantes PDL-3.

6.3.2.1.2 - Funcionamento do Laser de Nd:YAG.

O laser de Nd:YAG é acionado por lâmpadas de descarga que operam com uma taxa de repetição de 10 Hz. O pulso do feixe do laser é controlado pelo modulador eletro-óptico de saída (Q-switch), o qual foi disparado externamente, nos casos aqui relatados, a fim de coincidir com o tempo desejado na experiência. O mecanismo básico para este tipo de operação já foi descrito anteriormente (Menegon & Linnert 1996) e a montagem experimental pode ser vista no Esquema 13.

Após a otimização do feixe de laser, este feixe foi dirigido para o interior da cela de reação do espectrômetro, através de um arranjo óptico, utilizando 2 prismas que permitiram o ajuste vertical e horizontal do feixe do laser.

A última etapa envolve o controle do disparo do laser nos tempos desejados dentro da seqüência de eventos da experiência de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier.

Êsquema 13: Arranjo experimental para acionamento e controle do laser de Nd:YAG acoplado ao espectrômetro de massa.

6.3.3 - Protocolo Experimental:

O protocolo experimental utilizado nas experiências de fotodestacamento, detalhado no capítulo 2 (veja a seção 2.3), pode ser resumido da seguinte forma:

- 1) acionamento do espectrômetro de massas de FT-ICR;
- 2) geração da espécie a ser foto-dissociada no interior do espectrômetro por reações íon-molécula descritas na primeira parte deste capítulo;

- 3) acionamento do laser Quanta-Ray GCR-3 de Nd:YAG e sintonização da linha do laser a ser utilizada;
- 4) otimização do feixe de laser, e alinhamento do feixe com a nuvem de íons na cela do espectrômetro de massas;
- 5) ajuste do pulso de gatilho do modulador eletro-ótico para disparar o laser após seleção do íon a ser caracterizado por espectroscopia de fotodestacamento.

6.3.3.1 - Experiências

As experiências, de forma geral, foram realizadas utilizando-se as três linhas harmônicas do laser de Nd:YAG. Também foi possível utilizar a linha gerada pelo corante rodamina 590, cuja frequência também pôde ser dobrada utilizando um dobrador de frequência para gerar o comprimento de onda de 280 nm.

Alguns dos ânions sintetizados em outras experiências foram submetidos a processos de fotodestacamento, onde fótons (de energia variável) gerados pelo laser de Nd:YAG (descrito anteriormente) foram incididos sobre estes íons. Os ânions investigados foram: $[\text{FSi}(\text{OMe})_4]^-$ (Morgon, Argenton, et al. 1997), $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$, $[\text{FGe}(\text{H})(\text{OMe})_3]^-$ e $^-\text{Ge}(\text{OMe})_3$, os últimos três foram apresentados anteriormente no trabalho de Morgon, Xavier, et al. 2000 .

Todos os ânions acima foram investigados em vários comprimentos de onda, começando com a linha de 532 nm do laser, e posteriormente com as harmônicas de 355 e 266 nm. O fotodestacamento é constatado através da observação da queda de intensidade do sinal do íon detectado pelo espectrômetro de massa. Cada experiência foi repetida varias vezes e outros comprimentos de onda são testados com intuito de se averiguar possíveis variações de comportamento.

6.3.4 - Resultados e Discussões

6.3.4.1 - Experiências de Fotodestacamento do Ânion $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$

Reações íon-molécula entre o íon F^- e $\text{Si}(\text{OMe})_4$ foram previamente descritas (Depuy, Bierbaum, et al. 1980)(Silva & Riveros 1995). O ânion $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$ (m/z 171) é o mais importante produto de reação obtido neste sistema. Experimentos utilizando inicialmente a 2ª (532 nm) ou 3ª (355 nm) harmônica do laser de Nd:Yag revelaram que não ocorre fotodissociação ou fotodestacamento nestes comprimentos de onda. Embora as primeiras estimativas indicavam de que o processo de fotodestacamento para este ânion deveria ocorrer a comprimentos de onda abaixo de 355 nm, estas experiências foram importantes para se estabelecer um protocolo experimental e eliminar duvidas quanto à exata focalização do laser, e possíveis efeitos causados pela incidência de laser sobre as paredes da cela do espectrômetro.

Uma situação muito diferente foi observada quando os íons foram irradiados com o 4ª harmônico do laser de Nd:YAG em 266 nm. Neste comprimento de onda, foi observado um decréscimo substancial da intensidade do sinal do íon isolado $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$ (veja as Figuras 9 e 10). Este decréscimo na intensidade deste ânion foi interpretado como indicativo de um processo de fotodestacamento uma vez que nenhum produto aniônico de fotodissociação foi detectado.

O decréscimo foi constatado comparando a relação sinal/ruído dos espectros de massas apresentados nas Figura 9 e 10, o alargamento apresentado por esta linha na Figura 10 é justamente consequência da diminuição da intensidade do sinal detectado pelo espectrômetro de massas.

O processo de fotodestacamento também foi observado no comprimento de onda 285 nm obtido através da duplicação da saída do laser de corante com Rodamina. Infelizmente não foi possível investigar comprimentos de onda maiores devido aos problemas existentes com a operação do caminho 3 do laser de corantes.

Figura 9: Espectro de massas obtido após isolamento do produto de adição (m/z 171) formado na reação de $\text{F}^- + \text{Si}(\text{OMe})_4$.

Figura 10: Espectro de massas obtido após irradiação do íon de m/z 171 com pulsos de laser de 266 nm de 5 mJ de energia.

Ao contrário de algumas experiências recentes de espectroscopia de coincidência de fotodestacamento – fotodissociação, onde elétrons e fragmentos neutros foram identificados (Clements, Luong, et al. 2001), a interpretação de nossos resultados experimentais requer algumas considerações no que diz respeito à natureza do(s) produto(s) neutro(s) formados no processo de fotodestacamento. A primeira alternativa para o fotodestacamento do produto aniônico $[\text{FSi}(\text{OMe})_4]^-$ seria a formação do radical correspondente, de acordo com a equação 3.

Inicialmente cabe indagar se o radical hipervalente de silício acima seria uma espécie estável. Por enquanto, não foi possível encontrar na literatura nenhuma evidência experimental da existência deste tipo de espécie radicalar em fase gasosa, ou em fase condensada. Por outra parte, cálculos teóricos sobre a espécie radicalar hipervalente $\text{SiF}_5^\cdot$, não são totalmente conclusivos no que se refere à estabilidade desta espécie. Estes cálculos revelam que espécies desta natureza, ou são instáveis, ou possuem, no máximo, energia ligação menor do que 10 Kcal/mol (GUTSEV 1993) (King, Galbraith, et al. 1996). Deste modo, foi assumido que o fenômeno mais provável nestes experimentos corresponde a um fotodestacamento dissociativo, no qual poderia se imaginar a formação transiente da espécie $[\text{FSi}(\text{OMe})_4]^\cdot$. A partir destas considerações, duas possibilidades devem ser contempladas para um processo de fotodestacamento dissociativo.

(a) Dissociação por quebra da ligação Si-F

Se este for o caminho, a energia do fóton deveria ser maior do que a soma da energia de dissociação do $[\text{FSi}(\text{OMe})_4]^-$, aqui definida com $D[\text{F}^\cdot \cdots \text{Si}(\text{OMe})_4]$, e da afinidade eletrônica do flúor (AE).

$$h\nu_{\text{laser}} > D[\text{F}^\cdot \cdots \text{Si}(\text{OMe})_4] + \text{AE}(\text{F})$$

(b) Dissociação através da quebra da ligação Si-OMe:

Se este for o caminho, a energia do fóton deveria ser maior do que a soma da energia de dissociação do $[\text{FSi}(\text{OMe})_4]^-$, aqui definida como $D[\text{MeO}^\cdot \cdots \text{Si}(\text{F})(\text{OMe})_3]$, e da afinidade eletrônica do $\text{MeO}^\cdot$:

$$h\nu_{\text{laser}} > D[\text{MeO}^\cdot \cdots \text{SiF}(\text{OMe})_3] + \text{AE}(\text{MeO}^\cdot)$$

Cálculos ab initio anteriores exploraram a ânion $[\text{FSi}(\text{OMe})_4]^-$ de forma preliminar sem utilizar um nível de teoria muito elevado (Morgon, Argenton, et al. 1997). Os resultados destes cálculos deixaram dúvidas se um ou outro, ou ambos, processos de fotodestacamento dissociativo seriam possíveis com fótons de 266 nm. Portanto tornou-se importante estabelecer se o processo observado ocorre por absorção de um ou dois fótons. O fotodestacamento promovido por absorção de dois fótons, e através de um estado eletrônico excitado não dissociativo do ânion, tem sido observado em alguns casos de compostos substituídos com grupos poli-ciano (Brinkman, Gunther, et al. 1994). Para um processo de dois fótons, a fração de decaimento (FD) do íon devido ao foto-estacamento, pode ser representada neste caso pela equação:

$$\text{FD} = 1 - \exp[- (\sigma_1 \sigma_2 I^2 t) / (k + \sigma_2 I)] \quad (6)$$

Na equação (6), I representa a intensidade da irradiação incidente sobre o ânion, σ_1 e σ_2 a seção de choque para a primeira e segunda absorção respectivamente, t a largura do pulso de laser (~ 8 ns), e k a soma das constantes de velocidade de relaxação do estado excitado. Esta expressão sugere claramente, de que com baixas intensidades de laser a FD deve ter um comportamento não linear com a intensidade.

A Figura 11 apresenta o comportamento da fração de decaimento observada para o $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$ em função da energia do laser a 266 nm, medida na saída do laser. Cabe esclarecer de que a energia real no centro da cela é difícil de ser determinada, e

certamente é menor do que aquela medida na saída do laser devida ao sistema de colimação utilizado na frente da janela de entrada da radiação.

$$FD = (I_0 - I_{\text{laser}}) / I_0 \quad (7)$$

Figura 11: Fração de decréscimo do sinal do ânion $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$, em função da intensidade do laser.

A partir deste gráfico, é possível concluir de que não há nenhuma indicação de que o processo de fotodestacamento ocorre através da absorção de dois fótons. A grandeza FD é essencialmente linear a baixa intensidade do laser. Em valores elevados de FD, o gráfico apresenta uma curvatura característica que pode ser atribuída a um efeito de saturação causado pelo fato de que nem todos íons detectados pelo espectrômetro estão na área definida pelo diâmetro do feixe de laser.

Partindo do fotodestacamento observado em 285 nm (onde cada foton possui cerca de 4,35 eV o equivalente a 100 kcal/mol), e usando os valores conhecidos de

3,40 eV (equivalente a 78 kcal/mol) para a afinidade eletrônica do F, o processo descrito pela reação (4) pode ser desconsiderado, já que implicaria em ter um $D[F^{\cdot-} \cdots Si(OMe)_4]$ abaixo de 22 kcal mol⁻¹. Este valor é muito baixo se comparado com os valores de afinidade de organosilanos por fluoreto, cujos valores são da ordem de 40 kcal mol⁻¹ em média (Sullivan, Depuy, et al. 1981) (Larson & McMahon 1987)(Larson & McMahon 1985).

Por outro lado, considerando o valor conhecido da afinidade eletrônica para o radical MeO[•], 1,57 eV (equivalente a 36 kcal/mol), e do fato do fotodestacamento ter sido observado a 285nm (onde cada foton possui cerca de 4,35 eV o equivalente a 100 kcal/mol) e não a 355nm (onde cada foton possui cerca de 3,5 eV o equivalente a 80,4 kcal/mol), leva a conclusão de que o processo descrito pela reação (5) é possível, desde que $44 \text{ kcal mol}^{-1} < D[MeO^{\cdot-} \cdots FSi(OMe)_3] < 64 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este é um intervalo razoável para a afinidade de organosilanos por metóxidos, embora estes dados não sejam conhecidos na literatura.

6.3.4.2 - Fotodestacamento de Ânions de Germânio.

A reação íon-molécula entre o íon F⁻ com Ge(OMe)₄ foi descrita anteriormente (Morgon, Xavier, et al. 2000), sendo FGe(OMe)₄⁻ o produto principal desta reação, e Ge(OMe)₃⁻ e FGe(H)(OMe)₃⁻ produtos também importantes (veja a Figura 12).

Figura 12: Espectro de massas obtido durante a reação entre o íon F⁻ e o Ge(OMe)₄.

As características do fotodestacamento destes ânions foram, também, estudadas seguindo o procedimento esboçado anteriormente. Utilizando a linha 355 nm (onde cada foton possui cerca de 3,5 eV o equivalente a 80,4 kcal/mol), o fotodestacamento foi observado somente para o íon $\text{Ge}(\text{OMe})_3^-$. Esta observação é consistente com estimativas teóricas da afinidade eletrônica do $\text{Ge}(\text{OMe})_3^-$ de 2,32 eV (equivalente a 53 kcal/mol) (Morgon & Riveros 2001). Por outro lado, similar ao que foi escrito para o íon correspondente $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$, o fotodestacamento dos ânions $\text{FGe}(\text{OMe})_4^-$, $\text{FGe}(\text{H})(\text{OMe})_3^-$, só foi observado em 266 nm e 285 nm (onde cada foton possui cerca de 4,6 eV (106 kcal/mol) e 4,35 eV (100 kcal/mol) respectivamente).

6.3.4.2.1 - Experiências de Fotodestacamento do Ânion $\text{FGe}(\text{OMe})_4^-$

O fotodestacamento dos ânions $\text{FGe}(\text{OMe})_4^-$ foi observado tanto em 266 nm (veja as Figuras 13 e 14) quanto em 285 nm, de maneira semelhante àquela relatada para o íon correspondente $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$.

Figura 13. Espectro de massas obtido após isolamento do produto de adição (m/z 217) formado na reação: $\text{F}^- + \text{Ge}(\text{OMe})_4$.

Figura 14: Espectro de massas obtido após irradiação do íon de m/z 217 com pulsos de laser de 266 nm de 3,5 mJ de energia.

Por analogia com o $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$, o fotodestacamento observado para o $\text{FGe}(\text{OMe})_4^-$, foi interpretado como sendo decorrente de um processo dissociativo, que envolveria a clivagem de uma ligação $\text{Ge}\cdots\text{F}$ ou $\text{Ge}\cdots\text{OMe}$. Cálculos teóricos recentes, sobre a espécie radical hipervalente $\text{GeF}_5^\cdot$, não são totalmente conclusivos sobre a estabilidade desta espécie. Assim, os resultados obtidos nestas experiências podem ser representados pelas reações (8), ou (9), a seguir.

De acordo com cálculos teóricos sobre sistemas de germânio, a afinidade por fluoreto da espécie modelo $\text{Ge}(\text{OH})_4$ é da ordem de 60 Kcal mol⁻¹. Este valor elimina claramente a possibilidade da eliminação de flúor neste processo de fotodestacamento, representado pela reação (9). Sabendo que a afinidade eletrônica do flúor é de 3,40 eV (equivalente a 78 kcal/mol) e cada que fóton da linha 266 nm possui cerca de 4,6 eV (equivalente a 106 kcal/mol).

6.3.4.2.2 - Fotodestacamento do Íon $[\text{FGe}(\text{H})(\text{OMe})_3]^-$

O fotodestacamento do ânion $\text{FGe}(\text{H})(\text{OMe})_3^-$, foi observado tanto em 266 nm (onde cada fóton possui cerca 106 kcal/mol) quanto em 285 nm (onde cada fóton possui cerca 100 kcal/mol) (Figura 15 e 16). Semelhante ao que foi obtido para os íons $\text{FM}(\text{OMe})_4^-$ (M = Si ou Ge).

Figura 15: Espectro de massas obtido após isolamento do produto de m/z 187, formado na reação: $\text{F}^- + \text{Ge}(\text{OMe})_4$, por fragmentação do produto de adição.

Figura 16: Espectro de massas obtido após irradiação do íon de m/z 187 com pulsos de laser de 266 nm de 5 mJ de energia.

Os resultados obtidos com este aduto pentacoordenado, FGe(H)(OMe)_3^- , são muito interessantes. No arranjo geométrico formado acredita-se que o átomo de hidrogênio deva ocupar a posição equatorial da bipirâmide trigonal formada conforme as regras estabelecidas para compostos hipervalentes. Este comportamento estaria também de acordo com os resultados de cálculos teóricos feitos sobre uma espécie semelhante HGe(OH)_4^- (Morgon & Riveros 2001), e com constatações anteriores de que ligantes mais eletronegativos dentro de uma estrutura bipirâmide trigonal, preferem a posição axial. A partir do conhecido valor da afinidade eletrônica do H, que é de 0,754 eV (equivalente 17,2 kcal/mol), e usando argumentos similares a aqueles utilizados na comparação das equações 4 e 5, foi possível obter as seguintes conclusões sobre a não observação de fotodestacamento em 355 nm (onde cada fóton possui cerca 3,5 eV o equivalente 80,4 kcal/mol).

Desta forma:

Desta forma:

Estas conclusões devem ser vistas de maneira conservadora. Isto se deve ao fato de não estar totalmente claro se o limiar energético para o fotodestacamento pode ser determinado para estas espécies hipervalentes, onde o produto neutro possui um caráter dissociativo. Assim, a transição adiabática necessária para estabelecer o verdadeiro valor para a energia de dissociação poder ser dificultada pelo baixo valor do fator de Franck-Condon.

A segunda alternativa (reação 11) é consistente com o que foi observado nos sistemas de silício, porém a primeira conclusão necessita de uma consideração mais cuidadosa. O valor estimado para a afinidade por hidreto, ocupando uma das posições equatoriais, é de cerca de 60 kcal mol^{-1} . Este valor está muito próximo ao limite estabelecido pela reação (10).

Cálculos realizados sobre a espécie $\text{FGe}(\text{OH})_4$ (Morgon & Riveros 2001) (Morgon, Xavier, et al. 2000) revelam uma grande semelhança com os resultados obtidos para o $\text{FSi}(\text{OMe})_4^-$. Em ambos os casos, a posição axial é preferencialmente ocupada pelo átomo de flúor e a carga negativa encontra-se distribuída entre o fluoreto e o oxigênio.

6.3.4.2.3 - Fotodestacamento do Íon $^-\text{Ge}(\text{OMe})_3$.

Após ter-se testado por várias vezes a linha 532 nm (onde cada fóton possui cerca 2,32 eV o equivalente a 53 kcal/mol) sem sucesso, observou-se o fotodestacamento do íon $\text{Ge}(\text{OMe})_3^-$ utilizando a linha de 355 nm (onde cada fóton possui cerca 3,5 eV o equivalente 80,4 kcal/mol), conforme pode ser observado nas Figuras 17 e 18.

Esta observação é consistente com estimativas teóricas da afinidade eletrônica do $\text{Ge}(\text{OMe})_3^-$ de 2,32 eV (equivalente a 53 kcal/mol) (Morgon & Riveros 2001). Deste modo, a linha 532 nm teria exatamente a energia suficiente (53 kcal/mol) para promover este processo. Entretanto este valor é atribuído a transição adiabática, que neste caso pode ser dificultada pelo não favorecimento do fator de Franck-Condon. Variações no comprimento de ligações e conseqüentemente na geometria no neutro formado, desfavorecem o fator de Franck-Condon.

Figura 17: Espectro de massas obtido após isolamento do produto de m/z 167 formado na reação: $\text{F}^- + \text{Ge}(\text{OMe})_4$, por fragmentação do produto de adição.

Figura 18: Espectro de massas obtido após irradiação do íon de m/z 167 com pulsos de laser de 355 nm de 4 mJ de energia.

6.3.4.2.4 - Fotodestacamento Simultâneo dos Ânions $[\text{FGe}(\text{H})(\text{OMe})_3]^-$ e $^-\text{Ge}(\text{OMe})_3$

Com a finalidade de averiguar a eficiência do protocolo experimental utilizado, realizou-se uma experiência complementar e comparativa, isolando simultaneamente $\text{Ge}(\text{OMe})_3^-$ e $[\text{FGeH}(\text{OMe})_3]^-$ no interior da cela (veja a Figura 19). Em seguida, estes íons foram irradiados com pulsos de laser da linha de 355 nm. Em acordo com os resultados apresentados anteriormente, foi constatado que apenas o ânion $\text{Ge}(\text{OMe})_3^-$ sofre fotodestacamento (veja a Figura 20). Esta constatação é feita comparando as Figuras 19 e 20 onde se observa o decréscimo do sinal do íon m/z 167 ao ponto que a sua intensidade se equipara a do íon m/z 187, o qual não sofre perdas de sinal após irradiação com laser.

Esta experiência é bastante ilustrativa, por que permite acompanhar o decréscimo de sinal, não pela diminuição do sinal no espectro de massa obtido, mas sim pela comparação da variação de intensidade do íon que sofre fotodestacamento em relação a outro cuja intensidade se mantém constante.

Figura 19: Espectro de massas obtido após isolamento dos íons m/z 167 e 187 produzidos na reação: $\text{F}^- + \text{Ge}(\text{OMe})_4$.

Figura 20: Espectro de massas obtido após irradiação dos íons de m/z 167 e 187 com pulsos de laser de 355 nm de 4 mJ de energia.

6.4 - REFERÊNCIAS

ADACHI, M., MOCHIDA, K., WAKASA, M., and HAYASHI, H. Reactions of Organogermynes Generated by Photolysis Of 7-Germanorbornadienes and Cyclohexagermanes with Organic Halides and Trimethyltin Chloride *Main Group Metal Chemistry* 22, 227-230 1999

Akiba, K.-Y. Chemistry of Hypervalent Compounds 1999 Cap.1 1-8.

BABCOCK, L. M. and STREIT, G. E. Negative Ion-Molecule Reactions of SF_4 *Journal of Chemical Physics* 75, 3864-3870 1981

BARRAU, J., ESCUDIE, J., and SATGE, J. Multiply Bonded Germanium Species - Recent Developments *Chemical Reviews* 90, 283-319 1990

BARRAU, J., RIMA, G., and CASSANO, V. Recent Developments in the Chemistry of Organogermynated Polynuclear Heterocycles with Ge-Pt Bonds *Main Group Metal Chemistry* 19, 283-299 1996

BARRAU, J., RIMA, G., and ELAMRAOUI, T. New Bivalent Germanium, Tin and Lead Compounds with M-O Bond *Inorganica Chimica Acta* 241, 9-10 1996

BECERRA, R., BOGANOV, S. E., EGOROV, M. P., LEE, V. Y., NEFEDOV, O. M., and WALSH, R. First Gas-Phase Detection of Dimethylgermylene and Time-Resolved Study of Some of Its Reactions *Chemical Physics Letters* 250, 111-119 1996

BECERRA, R., BOGANOV, S. E., EGOROV, M. P., NEFEDOV, O. M., and WALSH, R. Direct Time-Resolved Study of the Kinetics of the Gas Phase Reaction of Germylene with Triethylgermane: A Negative Activation Energy for the Ge-H Insertion Process *Mendeleev Communications* 87-88 1997

CHRISTE, K. O., DIXON, D. A., SANDERS, J. C. P., SCHROBILGEN, and WILSON, W. W. Hydrolysis and Methanolysis of PF_4^- and Nuclear Magnetic Resonance and Vibrational Spectra of the POF_2^- and HPO_2F^- *Inorganic Chemistry* 33, 4911-4919 1994

CLEMENTS, T. G., LOUNG, A. K., DEYERL, H. J. and CONTINETTI, R. E., Dissociative Photodetachment of $\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$, and the Deuterated Isotopomers: Energetics and Three-Body Dissociation *Journal of Chemical Physics* 93, 1371-1448 2001

EVANS, S., GREEN, J. C., MAIER, J. P., TURNER, D. W., JOACHIM, P. J., and ORCHARD, A. F. Electronic-Structures of Group IVB Tetramethyls by Helium(I) Photoelectron Spectroscopy *Journal of The Chemical Society-Faraday Transactions II* 68, 905-& 1972

GAR, T. K., VIKTOROV, N. A., GURKOVA, S. N., GUSEV, A. I., and ALEKSEEV, N. V. Crystal and Molecular-Structure of the Complex of Germanium Dibromide with 1,4-Dioxane *Journal of Structural Chemistry* 28, 143-145 1987

GRABOWSKI, J. J. and LUM, R. C. Selectivity as a Function of anionic Base Properties in the Gas-Phase Reactions of Dimethyl Sulfite *Journal of the American Chemical Society* 117, 607-620 1990

GUN'KO, V. M. A Quantum-Chemical Study of The Spectroscopic and Electronic Characteristics of Donor-Acceptor and Ionic-Covalent Silicon-Fluorine Bonds *Zh. Neorg. Khim. (Russian Journal of Inorganic Chemistry)* 34, 1940 (1103)-1945 (1106) 1989

GURKOVA, S. N., GUSEV, A. I., ALEKSEEV, N. V., FESHIN, V. P., LAZAREV, I. M., DOLGUSHIN, G. V., and VORONKOV, M. G. Crystal and Molecular-Structure of (2,6- Dimethoxyphenyl)Trichlorostannane *Journal of Structural Chemistry* 28, 621-623 1987

GURKOVA, S. N., GUSEV, A. I., ALEKSEEV, N. V., GAR, T. K., KHROMOVA, N. Y., and VIKTOROV, N. A. Crystal And Molecular-Structure of 2 Germanium Derivatives of Triethanolamine *Journal of Structural Chemistry* 25, 458-462 1984

HAAS, G. W., GIBLIN, D. E., and GROSS, M. L. The Mechanism and Thermodynamics of Transesterification of Acetate-Ester Enolates in the Gas Phase *International Journal of Mass Spectrometry Ion Processes* 172, 25-46 1998

HAYES, R. N., SHELDON, J. C., and BOWIE, J. H. A Comparison of the Reactivity of Alkoxide and Alkoxide-Alkanol Negative Ions with alkyl- and Alkoxiboranes in the Gas Phase. an Ion Cyclotron Resonance and Ab Initio Study *Organometallics* 5, 162-167 1986

JONAS, V., FRENKING, G., and REETZ, M. T. Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , and SO_2 *Journal of the American Chemical Society* 116, 8741-8753 1994

KIPLINGER, J. P., CROWDER, C. A., SORENSEN, D. N., and BARTMESS, J. E. Gas-Phase Ion-Molecule Chemistry of Borate and Boronate Esters *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 5, 169-176 1994

LARSON, J. W. and MCMAHON, T. B. Fluoride and Chloride Affinities of Main Group Oxides, Fluorides, Oxofluorides, and Alkyls - Quantitative Scales of Lewis Acidities from Ion-Cyclotron Resonance Halide-Exchange Equilibria *Journal of the American Chemical Society* 107, 766-773 1985

LAZRAQ, M., COURET, C., DECLERCQ, J. P., DUBOURG, A., ESCUDIE, J., and RIVIEREBAUDET, M. From Germines to Transient Germanimines *Organometallics* 9, 845-848 1990

LAZRAQ, M., COURET, C., ESCUDIE, J., SATGE, J., and SOUFIAOUI, M. New Stable Germines *Polyhedron* 10, 1153-1161 1991

LESZCZYNSKI, J., HUANG, J. Q., SCHREINER, P. R., VACEK, G., KAPP, J., SCHLEYER, P. V., and SCHAEFER, H. F. Molecular Geometries of Disilane, Silylgermane and Digermane - Is there a Discrepancy Between Experiment and Theory *Chemical Physics Letters* 244, 252-257 1995

Mark S.Gordon, Larry P.Davis, and Larry W.Burggraf Theoretical Studies of Hypervalent *Ed.1* Jai Press Inc. 1992 p.203-223

MARSHALL, A. G. Ion Cyclotron Resonance and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies: Magnetic Partners for Elucidation of Molecular Structure and Reactivity *Accounts Of Chemical Research* 29, 307-316 1996

MITZEL, N. W., SMART, B. A., BLAKE, A. J., PARSONS, S., and RANKIN, D. W. H. Two Different Co-Ordination Modes of Hydrazide Ligands in Silicon and Germanium Compounds *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 2095-2100 1996

MOCHIDA, K., KUWANO, N., NAGAO, H., SEKI, S., YOSHIDA, Y., and TAGAWA, S. Radical Cation of Octaisopropylcyclotetragermane Generated by Pulse Radiolysis *Inorganic Chemistry Communications* 2, 238-240 1999

MORGON, N. H., ARGENTON, A. B., DASILVA, M. L. P., and RIVEROS, J. M. Experimental and Theoretical Characterization of $\text{FSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)^{-}$: A Gas Phase Fluoride-Siloxirane Adduct *Journal of the American Chemical Society* 119, 1708-1716 1997

MORGON, N. H. and RIVEROS, J. M. Electron Affinity of $\text{X}_n\text{Ge}(\text{Ome})(3-\text{N})$ Radicals ($\text{X} = \text{H}, \text{F}; \text{N}=0-2$) And The Ge-H Bond Dissociation Energy *International Journal of Mass Spectrometry* 210, 173-180 2001

MORGON, N. H., XAVIER, L. A., and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic Reactions of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$: Experimental and Computational Characterization of Pentacoordinated Ge Anions *International Journal of Mass Spectrometry* 196, 363-375 2000

MURPHY, M. K. and BEAUCHAMP, J. L. Fluorine and Alkyl Substituent Effects on Gas-Phase Lewis Acidities of Boranes By Ion-Cyclotron Resonance Spectroscopy *Inorganic Chemistry* 16, 2437-2443 1977

RANAIVONJATOVO, H., ESCUDIE, J., COURET, C., SATGE, J., and DRAGER, M. New Stable Germaphosphenes *New Journal of Chemistry* 13, 389-397 1989

Riveros, J. M. Gas-Phase Chemistry and Mass Spectrometry of Ge-, Sn- and Pb-Containing Compounds *Ed. John Wiley & Sons, Ltd* 2003 *Cap.5* 359-397

RIVIERE, P., RIVIERE, B. M., COURET, C., and SATGE, J. Syntheses of Dialkyl(Organohydrogermyl)Amines and Dialkyl(Organohydrogermyl)Phosphines Via Exchange-Reactions *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 4, 295-307 1974

SAPSE, A. M., OSORIO, L., and SNYDER, G. Ab Initio Studies of Negative Ion-Molecule(s) Clusters Present in the Atmosphere. II. $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ for $n = 0, 2, 3, 4$ *International Journal Quantum Chemistry* 26, 223-230 1984

SCHLEYER, P. V. and KAPP, J. Hypermetallation Is Ubiquitous: $\text{MX}(6)$ Molecules ($\text{M}=\text{C-Pb}, \text{X}=\text{Li-K}$) *Chemical Physics Letters* 255, 363-366 1996

SILVA, M. L. P. and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic Reactions in Tetralkoxysilanes *Journal of Mass Spectrom.* 30, 733-740 1995

VEITH, M., KAFER, D., KOCH, J., MAY, P., STAHL, L., and HUCH, V. Alkoxygermanates(Ii), Alkoxystannates(Ii), and Alkoxyplumbates(Ii) of Divalent Metal-Ions .2. Compounds of the Formula $\text{M}_2\text{EL}_2(\text{OtBu})_8$ *Chemische Berichte-Recueil* 125, 1033-1042 1992

YOKOYAMA, Y. and MOCHIDA, K. Chemoselective Syntheses of Various Cyanofluoromethylene Compounds from Organic Bromides by Use of Sodium

Triethylgermanate(IV) and Its Mechanistic Studies *Synthesis-Stuttgart* 676-682 1999

YOKOYAMA, Y. and MOCHIDA, K. The First Effective Syntheses of Cyanofluoromethylated Amides, Thioamides, and Phosphorus Compounds Using 2-Cyano-2-Fluoro-2-Phenylacetonitrile And Et₃GeNa *Synthesis-Stuttgart* 1319-1324 1999

ZEWAIL, A. H. Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States *Journal Physical Chemistry* 100, 12701-12724 1996

CAPÍTULO VII

SÍNTESE DE ÂNIONS ATRAVÉS DA DISSOCIAÇÃO INDUZIDA POR ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

7.1 – INTRODUÇÃO A FOTODISSOCIAÇÃO

O estudo da absorção da radiação de fótons infravermelhos sobre íons, em fase gasosa, é uma ferramenta versátil para investigações espectroscópicas de espécies iônicas, e para determinar a energia de dissociação destes íons. Neste capítulo, iremos ilustrar a habilidade desta técnica como método de síntese de íons em fase gasosa.

A investigação de processos de dissociação de íons é uma das áreas mais importantes da espectrometria de massas. Estes estudos são, freqüentemente, empregados na elucidação da estrutura química de cátions e ânions. Através destes estudos é, também, possível obter estimativas de dados termoquímicos de precursores e fragmentos iônicos. Estas informações são extraídas a partir de experiências de espectrometria de massas seqüencial, do tipo EM^n (MS^n , sigla em inglês). Nestas experiências íons previamente selecionados são ativados, por aumento da sua energia interna, e a reação de dissociação é monitorada através da detecção dos produtos. Estes produtos podem ser individualmente selecionados e também ativados, e este procedimento pode ser repedido até que processos de dissociação não sejam mais observados.

Dentre os diversos métodos utilizados para ativar íons, a excitação a estados eletrônicos e vibracionais mais elevados através da absorção de fótons é uma metodologia que se destaca das demais, devido as suas características particulares. Diferente dos outros métodos de ativação de íons, o processo de fotodissociação está diretamente relacionado com a existência de uma banda de absorção adequada. Desta forma, experiências, desta natureza, podem gerar não apenas informações sobre a dinâmica e a energia envolvida em reações de dissociação, mas também revelar dados sobre as características espectrais do íon estudado.

Através de medidas de fotodissociação em função do comprimento de onda, na região do infravermelho, é possível obter o espectro vibracional de um íon. Desta forma, o estudo dos processos de fotodissociação no infravermelho possibilita investigar desde a estrutura, até as ligações químicas de íons em fase gasosa.

Nos últimos anos esta técnica está sendo utilizada pelo nosso grupo de pesquisa como uma ferramenta para elucidar a estrutura de produtos de reações íon-molécula, a termoquímica de íons, e a espectroscopia infravermelha de íons (Riveros, Sena, et al. 1998). No caso dos íons positivos de $\text{Ge}(\text{OMe})_4$ (Xavier & Riveros 1998), esta técnica foi utilizada para distinguir dois íons distintos de Ge, que diferem entre si por apenas uma unidade de massa (um quadro complicado se considerarmos a presença de cinco isótopos abundantes de germânio). Neste caso, apenas um dos íons absorve a radiação laser e sofre fotofragmentação, o que permitiu isolar a espécie não dissociada, e promover estudos dirigidos a este íon isolado.

7.1.1 - Aspectos Teóricos da Fotodissociação no Infravermelho

Duas categorias distintas de fotodissociação no infravermelho podem ocorrer de acordo com as seguintes características:

- a) Dissociação induzida pela absorção de um único fóton.
- b) Dissociação promovida pela absorção de vários fótons.

7.1.1.1 - Dissociação Induzida pela Absorção de um Único Fóton (IR)

A absorção de um único fóton no infravermelho, no intervalo de 1000 a 3600 cm^{-1} , em alguns casos, pode fornecer energia interna suficiente (12 a 43 kJmol^{-1} , para o intervalo de frequência de onda indicado) para conduzir os íons a um estado energético acima da energia de dissociação de ligações químicas fracas. A fotodissociação induzida pela absorção de um único fóton no infravermelho é comumente utilizada na obtenção do espectro vibracional de agrupamentos iônicos, também conhecidos como clusters iônicos (termo em inglês). Nestes casos ligações responsáveis por estes agrupamentos são

frequentemente fracas e proporcionam um caminho de fragmentação de baixa energia. A adição de H_2 ou Ar aos "clusters", entre outros, é utilizada para facilitar os processos de dissociação como ilustrado para $H_3O^+(H_2O)_n(H_2)$ (Okumura, Yeh, et al. 1990) e $Br^-(H_2O)_3(Ar_3)$ (Ayotte, Weddle, et al. 1999).

7.1.1.2 - Dissociação induzida por absorção multifotônica

Atualmente é conhecido que moléculas podem ser excitadas a estados vibracionais mais elevados pela absorção sequencial de vários fótons. Nestes casos quando a energia interna do íon se torna superior ao limiar energético de dissociação, o processo de dissociação passa a competir com o de ativação. Este método é diferente daquele utilizado, frequentemente, em espectrometria de massas, a dissociação induzida por colisão (CID em inglês), onde íons com energia translacional elevada se fragmentam após colisão com uma molécula neutra e conversão eficaz de energia translacional em energia interna. Embora a informação obtida por ambos métodos é frequentemente semelhante, a dissociação induzida por colisão resulta, em geral, em vários produtos devido ao conteúdo energético do íon ser bem maior do que a energia de dissociação do canal mais favorável.

A análise do processo de absorção multifotônica promovido por um laser de baixa potência, ou por radiação do corpo negro, permite concluir de que a dissociação de íons deve ocorrer apenas pelo canal de menor energia. Isto se deve ao fato do processo sequencial de excitação ser lento com relação ao processo de dissociação (Dunbar 1991) (Jockusch, Paech, et al. 2000). Em muitos casos, é possível obter o mínimo de energia necessário para que ocorram reações unimoleculares (dissociação ou eliminação) através um processo envolvendo a absorção sequencial de vários fótons. Para os casos mais comuns em espectrometria de massa, onde íons são excitados com um laser de CO_2 , o pré-requisito necessário para ocorrerem processos de fotodissociação no infravermelho é a existência de uma forte banda de absorção dentro da região coberta por uma das linhas sintonizadas do laser (aproximadamente, entre 900 e

1100 cm^{-1}).

Íons armazenados, durante centenas de milissegundos ou alguns segundos sob baixas pressões ($<10^{-8}$ Torr), no interior da cela de um espectrômetro de massa por transformada de Fourier, podem ser ativados por excitação multifotônica usando um simples laser contínuo de CO_2 de baixa potência. Nestas pressões, o tempo de colisão entre o íon e o neutro pode ser maior do que 3 s, e portanto o processo seqüencial de absorção ocorre sem relaxação por colisões. O processo de fotofragmentação que ocorre quando a energia interna do íon supera o limiar da energia de dissociação ocorre então sem colisões entre neutros e íons. Cabe acrescentar de que energias de dissociação encontrada para íons, geralmente, são menor do que aqueles encontrados para moléculas neutras e assim menos fótons são necessários para se alcançar à energia de dissociação. Estes aspectos favoráveis têm sido responsáveis pelo crescimento desta técnica na química de íons em fase gasosa e na espectrometria de massas.

7.1.2 – Objetivos, A Fotodissociação como Ferramenta de Análise e Síntese

A técnica de dissociação induzida por laser foi utilizada nesta tese com o objetivo de elucidar os caminhos de dissociação de diferentes íons pentacoordenados, como por exemplo o íon $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^+$, produto da reação íon-molécula entre F^+ e $\text{Ge}(\text{OEt})_4$. Como no caso relatado para $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^+$ (Morgon, Xavier, et al. 2000), a dissociação induzida por laser de CO_2 é um processo fácil, decorrente possivelmente da forte absorção no infravermelho das ligações C-O na região entre 1000 e 1100 cm^{-1} . Graças a diversidade das espécies iônicas, desconhecidas, geradas com estas experiências, esta técnica passou a ser citada como um poderoso método de síntese de novas espécies iônicas em fase gasosa. A seguir relatamos os resultados obtidos para os caminhos de dissociação dos íons $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^+$, $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^+$, $[\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4]^+$ e $[\text{FBu}_3\text{SnOMe}]^+$. As estruturas propostas (para cada fragmento iônico formado) foram formuladas com base nos resultados experimentais obtidos.

7.2 – Método, Procedimento Experimental e Material

Estas experiências foram caracterizadas através do espectrômetro de massas por transformada de Fourier, cujos princípios básicos foram descritos e discutidos no capítulo II. Nestes casos, os íons estudados foram gerados a partir de reações íon-molécula entre o íon fluoreto e um organo-metalico. Em seguida foram aprisionados durante tempos variáveis (frações de segundos até dezenas de segundos), pela ação conjunta de um campo elétrico aproximadamente quadrupolar e um campo magnético homogêneo. Cabe enfatizar o fato de que nesta técnica todos os íons são detectados *simultaneamente* no processo de detecção. Foi acoplado, a este espectrômetro, um sistema responsável pela irradiação de fótons no infravermelho, e a operação de ambos foi sincronizada conforme as necessidades de cada experiência.

O sistema de irradiação é constituído por um laser contínuo sintonizável de CO₂ de 10 W (potência máxima) da Synrad, modelo 48G-1. O feixe do laser atravessa o sistema de vácuo, dotado de duas janelas de SeZn, e a cela do espectrômetro, e atinge um medidor de potência instalado depois da janela de saída. Este medidor permite alinhar o laser e medir a potência efetiva que atravessa a cela. O tempo de irradiação dos íons é delimitado por um sistema de dois obturadores eletromecânicos controlados por um gerador de pulsos HP modelo 8003 A. As linhas utilizadas foram àquelas correspondentes a 1038 e a 1047 cm⁻¹, que correspondem ao centro da banda de absorção vibracional das alcóxigermanas na região de 1000 a 1100 cm⁻¹. A potencia típica medida na janela de saída é da ordem de 2,5 a 3 W. A abertura dos obturadores mecânicos é acionada somente após seleção prévia dos íons a serem investigados removendo as demais espécies através da aplicação de pulsos de radiofrequência na frequência ciclotrônica das massas indesejadas. O tempo de irradiação utilizado foi tipicamente de 300 ms.

Com o intuito de ilustrar as situações nas quais a técnica de dissociação induzida por laser foi utilizada nos últimos anos, por este grupo de pesquisa, e

qual a seqüência de eventos experimentais introduzidos, o Esquema apresentado a seguir (veja o Esquema 1) representa uma sinopse do protocolo experimental. O procedimento experimental utilizado trata-se de um dos mais elaborados dentre todos utilizados no desenvolvimento desta tese. O grande avanço experimental, empregado nestas experiências de fotofragmentação, consiste na possibilidade de se realizar etapas consecutivas de isolamento de íons e fotodissociação (Tonner & McMahon 1997).

A seqüência temporal dos eventos e comandos eletrônicos necessários para realizarmos o curso C do Esquema I, é apresentada a seguir, para o caso da fotofragmentação do íon FGe(OMe)_4^- , m/z 217, considerando que neste caso os ânions m/z 167, 137 e 107, são os produtos da fotodissociação do íon m/z 217.

Início

Realizando-se esse procedimento pode-se determinar a origem de todos os produtos provenientes da dissociação de uma estrutura maior.

Realizando-se esse procedimento pode-se determinar a origem de todos os produtos provenientes da dissociação de uma estrutura maior.

Isola-se um dos produtos obtidos e o submete a um segundo pulso de laser

Resultado após sua interação com o primeiro pulso de laser

Isola-se a estrutura a ser fotodissociada.

ANTES

APÓS

Sua cinética de fotodissociação pode ser obtida variando seu tempo de exposição ao laser.

Esse gráfico é uma ilustração da sua possível cinética de fotodissociação que sugere a formação se-quencial das massas m/z 167, 137 e 107.

CURSO A

Substância introduzida no interior do EMTF-ICR.

A radiação laser pode ser utilizada para separar ion de massas próximas

CURSO B

Produtos de reação podem ter sua origem investigada através da obtenção do seu mecanismo de dissociação, como no exemplo seguinte.

Esse procedimento permite acompanhar, isoladamente a reatividade desses e outros fragmentos gerados a partir do TMeOGe.

Nesse caso os fragmentos gerados pela dissociação do produto m/z 301 são os mesmos que formam esse produto através de reações de reações ion/molécula com o precursor neutro.

Esquema I: Representação das aplicações da técnica de dissociação induzida por laser e ilustração das novas experiências realizadas nesse período.

A partir do Esquema I é possível compreender como foram determinados o produto terciário da fotodissociação do ânion $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$ a partir do íon m/z 137. Este procedimento foi utilizado para determinar outros produtos secundários a partir dos íons m/z 167 e 107. Quando necessários, produtos terciários, quaternários e assim por diante também podem ser determinados a partir deste procedimento experimental.

Durante as análises dos processos de fotodissociação de diferentes espécies aniônicas, as condições gerais de operação do espectrômetro de massas não foram variadas. Variáveis como corrente de emissão do filamento ($0,9\mu\text{A}$), tensão no filamento (1,5 eV), pressão total do sistema de reação (7,5 a $9,0 \cdot 10^{-8}$ Torr), tensão de aprisionamento dos íons (-1,80 V), permaneceram praticamente inalteradas durante a realização de todas as experiências. Outras variáveis como, por exemplo, a temperatura do sistema de entrada de amostras no espectrômetro, que foi variada conforme surgiu dificuldade de inserir alguns dos substratos neutros no interior do espectrômetro. Outro parâmetro variado ao longo das experiências foi a largura dos pulsos de irradiação de luz laser sobre cada um dos ânions. O primeiro pulso, utilizado para obter os produtos primários de fotodissociação de cada íon são mais largos, na expectativa de que todos estes íons sejam fotofragmentados, e assim gerar produtos em abundância suficiente para que os produtos secundários, terciários e assim por diante, possam ser mapeados. Nestes casos, a largura do pulso de irradiação pôde ser reduzida gradativamente.

A largura dos pulsos de irradiação é uma variável que além de estar diretamente relacionada à finalidade acima discutida, também está intimamente relacionada com as condições de funcionamento momentâneo do laser de CO_2 utilizado como fonte de irradiação. Análises feitas em dias diferentes exigiram, às vezes, larguras diferentes dos pulsos de irradiação devido a oscilações na potência do laser.

7.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES:

7.3.1 - Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$.

De acordo com a discussão anterior, esta etapa foi iniciada a partir do estudo da fotodissociação do produto de adição do íon fluoreto sobre o tetraetóxido de germânio ($[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, pentacoordenado), apresentado no capítulo VI. A estabilidade desta espécie (m/z 273 para o isotopomero com ^{74}Ge , gerado pela reação abaixo), de certa forma facilitou a realização destes estudos, principalmente, pelo fato de não ter havido a necessidade de aplicar pulsos de ejeção para eliminar outras massas indesejáveis do interior da cela do equipamento. Este procedimento, muitas vezes, pode comprometer o sinal do íon de interesse, causando interferências destrutivas no sinal detectado. Nos casos estudados anteriormente nas reações entre o íon F^- com o $\text{Ge}(\text{OMe})_4$ (Morgon, Xavier, et al. 2000), e com $\text{Si}(\text{OEt})_4$, vários outros produtos foram observados e puderam ser identificados como decorrentes da fragmentação do íon pentacoordenado, formado com excesso de energia interna. O comportamento observado para a reação $\text{F}^-/\text{Ge}(\text{OEt})_4$ sugere que o aumento de graus de liberdade vibracional promovido pela troca de grupos metila por etila é suficiente para promover uma eficiente redistribuição e relaxamento da energia interna. Estes dois processos, provavelmente, são os responsáveis pelo fato do produto de adição desta reação ($[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$) não sofrer nenhuma eliminação após a sua formação, caracterizando a ocorrência de uma reação de adição que não é seguida de eliminação.

A fotodissociação do ânion $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ (m/z 273) revelou a formação de vários produtos de fotodissociação:

Figura 1: Relação massa carga dos produtos aniônicos (contendo ^{74}Ge) obtidos após a fotodissociação do ânion $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$.

As experiências realizadas variando o tempo de irradiação e realizando cinéticas de fotodissociação (Gaumann, Zhu, et al. 1991) sugerem de que alguns dos íons são produzidos através de uma fotodissociação consecutiva. Entretanto surgem várias dúvidas: a) quais são os caminhos exatos de fotodissociação?; b) quais são as estruturas dos íons formados?; c) quais os mecanismos capazes de explicar os processos de formação de cada íon?. Estas perguntas puderam ser respondidas utilizando o protocolo experimental detalhado na seção anterior.

Na tentativa de responder a primeira questão cada um dos conjuntos de íons isotopoméricos, identificados pela relação m/z da espécie com ^{74}Ge na Figura 1, foi isolado. Em seguida aplicou-se um novo pulso de laser. Desta forma, foi possível identificar exatamente quais os produtos de fotodissociação de cada íon e obter um mapeamento detalhado da sequência de processos iniciados pela fotodissociação do íon $\text{FGe}(\text{OEt})_4^-$, m/z 273.

Os resultados obtidos após a aplicação do segundo pulso de laser sobre cada um dos íons identificados na Figura 1 são apresentados a seguir.

7.3.1.1 – Fotodissociação do ânion de m/z 179

Inicialmente isolado, este íon é capaz de se dissociar por excitação vibracional produzindo o íon m/z 151.

Figura 2: Espectro de massas de um dos produtos (m/z 179) de fotodissociação de $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, isolado no interior da cela de reação.

Figura 3: Espectro obtido após a fotodissociação do íon de m/z 179.

7.3.1.2 – Fotodissociação do ânion de m/z 199

Isolado inicialmente, este produto se dissocia por excitação vibracional formando o um fragmento de m/z 153.

Figura 4: Espectro de massas de um dos produtos (m/z 199) da fotodissociação de $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, isolado no interior da cela de reação.

Figura 5: Espectro de massas obtido após a fotodissociação do ion de m/z 199.

7.3.1.3 – Fotodissociação do ânion de m/z 209

Após seu isolamento, este íon se dissocia formando o íon m/z 165, como pode ser observado nas Figuras abaixo.

Figura 6: Espectro de massas de um dos produtos (m/z 209) da fotodissociação de $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, isolado no interior da cela de reação.

Figura 7: Espectro de massas obtido após a fotodissociação do íon de m/z 209.

7.3.1.4 – Fotodissociação do ânion de m/z 225

Este fragmento isolado, mostrou ser capaz de gerar os íons de m/z 179 e 151 por excitação vibracional.

Figura 8: Espectro de massas de um dos produtos (m/z 225) da fotodissociação de $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, isolado no interior da cela de reação.

Figura 9: Espectro de massas obtido após a fotodissociação do íon de m/z 225.

7.3.1.5 – Fotodissociação do ânion de m/z 165

Este íon foi isolado e após sua interação com o pulso de laser pode-se constatar de que este íon não se dissocia em outro fragmento menor. (veja a Figura 10).

Figura 10: Espectro de massa obtido após a tentativa de fotodissociar o íon de m/z 165.

7.3.1.6 – Conclusões e Outras Discussões

Com base nestes resultados (Figuras 2 a 10) foi possível concluir de que os íons com m/z 225, 209 e 199 são formados diretamente por dissociação da espécie pentacoordenada $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, e portanto são considerados como produtos primários da fotodissociação deste ânion. Constatou-se, também, de que os íons com m/z 179, 165 e 153 são produtos secundários dessa fotodissociação, por serem formados a partir da fotofragmentação dos produtos primários m/z 225, 209 e 199 respectivamente. Por último o fragmento de relação m/z 151 foi considerado como um produto terciário de fotodissociação, por ser gerado a partir da fotodissociação do íon m/z 179, o qual foi identificado como um produto secundário de fotodissociação em um dos caminhos de dissociação do produto aniônico $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$.

A partir dessas conclusões tornou-se possível construir o Esquema 2, que representa, justamente, os caminhos de fotodissociação obtidos para o produto aniônico $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ (m/z 273).

Esquema 2: As rotas de fotodissociação da espécie $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ conforme os resultados obtidos em nossas experiências.

A seguir, na tentativa de responder a segunda questão foram considerados os possíveis produtos neutros que poderiam ser eliminados nestes processos de fotodissociação. A análise dos resultados apresentados por da Silva & Riveros 1997 e Murthy & Miller 1994, as reações químicas observadas para os íons positivos (da Silva & Riveros 1997) do $\text{Si}(\text{OEt})_4$, e o comportamento do íon $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OEt})_3^-$, espécie pentacoordenada (Morgon, Argenton, et al. 1997) relacionada com estes íons, nos leva a concluir de que os processos de eliminação envolvem de maneira preferencial, ou exclusiva, apenas C_2H_4 , H_2O , HF , CH_3CHO e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Este mesmo raciocínio se aplicaria aos fragmentos menores. A partir dessas considerações, tornou-se possível desenvolver o Esquema 3 substituindo cada uma das relações m/z , apresentadas no Esquema 2,

pela sua estrutura química mais provável. As estruturas propostas correspondem às espécies aniônicas que deveriam apresentar estabilidade apreciável.

Esquema 3: Representa as estruturas propostas para os íons formados a partir da fotodissociação do $[FGe(OEt)_4]^-$.

Os mecanismos responsáveis por cada uma das diferentes eliminações representadas no Esquema 3, foram representados, separadamente, nos Esquemas 4 a 6. Por último pode-se concluir de que a determinação do caminho primário de fotodissociação do íon $[FGe(OEt)_4]^-$ foi de extrema importância para a determinação da estrutura dos íons formados e na elaboração do Esquema 3. Como por exemplo, o produto de dissociação de relação m/z 179 que segundo nossa análise inicial poderia se tratar de um carbanion, ou seja, uma estrutura com uma carga negativa situada sobre o átomo de carbono. Entretanto, esta estrutura era bastante improvável, e em decorrência destas novas experiências foi possível definir a origem deste ânion e a sua estrutura mais provável.

Esquema 4: Mecanismo provável para a eliminação de eteno e HF a partir de $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$.

Esquema 5: Mecanismo provável da eliminação de eteno e etanol a partir de $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$.

Esquema 6: Mecanismo provável para a eliminação de CH_3CHO e HF a partir de $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$.

7.3.2 - Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$.

Nesta seção encontra-se descrito os resultados do estudo da fotodissociação do produto de adição do íon fluoreto sobre o tetrametóxido de germânio ($[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$, pentacoordenado), esta reação foi acompanhada pela primeira vez durante o mestrado, em seguida foi discutida no trabalho de Morgon, Xavier, et al. 2000. De acordo com estes resultados, além do produto pentacoordenado ($[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$) foram detectados dois outros produtos $[\text{HGeF}(\text{OMe})_3]^-$ e $[\text{Ge}(\text{OMe})_3]^-$ (m/z 187 e 167 respectivamente). Desta forma foram aplicados pulsos de ejeção para eliminar estes produtos indesejáveis (reações 2 e 3) do interior da cela do equipamento. Apenas para ilustração, a seguir as reações de síntese destes produtos aniônicos.

A fotodissociação do ânion $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$ (m/z 217) revelou a formação de alguns produtos de fotodissociação aniônicos:

Figura 11: Relação massa carga dos produtos aniônicos obtidos após a fotodissociação do ânion $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$.

7.3.2.1 – Discussões e Conclusões

Através da mesma metodologia utilizada para o produto aniônico $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, discutida anteriormente, foi desvendado o único caminho de dissociação, por absorção multifotônica do produto similar $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$, tornando possível diferenciar o produto primário, secundário e terciário gerados pela

fotofragmentação deste ânion. Deste modo foi possível construir o Esquema 7 apresentado, a seguir.

Esquema 7: Rota da fotodissociação consecutiva do íon $[FGe(OMe)_4]^-$ e estrutura química dos íons obtidos.

Observe que a formação de cada íon produto envolve inicialmente a perda de HF e ou CH_2O , o que é muito comum na química dos alcóxidos de germânio, de acordo com os resultados de alguns nossos trabalhos anteriores (Riveros, Sena, et al. 1998)(Morgon, Xavier, et al. 2000), que envolvem este composto.

Os mecanismos responsáveis por cada uma das eliminações identificadas, foram apresentados, separadamente, nos Esquemas 8 e 9, a seguir.

Esquemas 8: Representa o mecanismo mais provável de eliminação de CH_2O e HF a partir do $[FGe(OMe)_4]^-$.

Esquema 9: Representa o mecanismo mais provável da eliminação de CH_2O a partir de $[MeO]_2Ge(OMe)^-$.

7.3.3 – Discussões Gerais

Existem vários aspectos que merecem ser destacados nos resultados apresentados. Em primeiro lugar, o comportamento dos ânions de Ge, perante a fotodissociação induzida por excitação multifotônica vibracional, é bastante significativa. É conhecido que o processo de excitação vibracional com laser contínuo de CO₂ de baixa potência é um processo de excitação relativamente lento, fazendo com que a dissociação ocorra através do caminho de menor energia de dissociação. O fato de que três processos diferentes terem sido observados no caso do [FGe(OEt)₄]⁻, como processos primários, sugere de que as energias de ativação para estes 3 processos são aproximadamente semelhantes (uma estimativa grosseira considera que estas energias diferem entre si em ± 2 kcal mol⁻¹). Embora esta questão possa ser abordada através de cálculos *ab initio*, o cálculo não é simples, considerando a presença dos possíveis isômeros conformacionais dos grupos etóxi, e a dificuldade em lidar com um átomo da terceira fileira da tabela periódica e por último o caráter aniônico possivelmente delocalizado para estes estados de transição.

Em segundo lugar, cabe salientar de que estes processos de fotodissociação são extremamente fáceis e eficientes tanto para FGe(OMe)₄⁻ como para FGe(OEt)₄⁻. É importante mencionar que estes processos de fotodissociação não foram observados com ânions homólogos de Si. Como esta diferença de comportamento pode ser observada tanto para íons positivos como negativos é possível que a diferença esteja relacionada com a absorção inicial do primeiro fóton ou a fotofísica do processo.

Em terceiro lugar, cabe apontar que nos mecanismos apresentados anteriormente, os processos de eliminação são favorecidos pelo fato das abstrações de próton serem promovidas possivelmente por F⁻, EtO⁻ e MeO⁻,

lembrando que na estrutura FGe(OR)_4^- a carga se encontra delocalizada no sistema podendo se representada como uma mistura de uma espécie pentacoordenada com carga formal no Ge, ou como um aduto nas formas $\text{F}^- \text{Ge(OR)}_4$ ou $\text{FGe(OR)}_3 \cdots \text{OR}$.

Por último comparando os diferentes resultados obtidos para estes dois íons (FGe(OEt)_4^- e FGe(OMe)_4^-), é possível concluir de que graças a presença de grupos etilas a estrutura FGe(OEt)_4^- mostrou-se capaz de sofrer diferentes caminhos de dissociação (três no total), provavelmente, devido a maior mobilidade conferida a estrutura pelos grupos etilas, diferente do foi obtido para a estrutura FGe(OMe)_4^- onde apenas um caminhos de dissociação foi observado.

7.3.4 - Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[\text{FTi(OCHMe}_2)_4]^-$

A reação entre o íon fluoreto e o tetraisopropóxido de titânio, leva a formação do aduto pentacoordenado m/z 303. Este produto quando submetido à interação com a radiação laser, mostrou-se capaz de sofrer diferentes processos de dissociação. A relação m/z de cada ânion, proveniente de alguns destes processos, pode ser observada na Figura 12.

Figura 12: Relação massa carga dos produtos aniônicos obtidos após a fotodissociação do ânion ($[\text{FTi(OCHMe}_2)_4]^-$).

7.3.4.1 – Discussões e Conclusões

Estes resultados atestam, novamente, a grande habilidade desta técnica para sintetizar espécies iônicas desconhecidas, visto que o numero de produtos detectado é bastante elevado. Na tentativa de explicar os possíveis caminhos de fotodissociação deste íon, cada uma destas massas foi isolada e submetida a um novo pulso de laser, este procedimento foi repetido para cada um dos íons detectados, como nos casos anteriores. Desta forma foi possível distinguir os caminhos de dissociação deste íon $[\text{FTi}(\text{OCHMe}_2)_4]^-$. No Esquema 10, pode-se observar os resultados obtidos com estas experiências, juntamente com a estrutura sugerida para cada uma das massas detectadas.

FOTODISSOCIAÇÃO DO PRODUTO PENTACOORDENADO

Esquema 10: Caminhos observados para a fotodissociação sequencial a partir do íon $[\text{FTi}(\text{OMe})_4]^-$, e estruturas químicas prováveis dos íons.

A exemplo do que aconteceu com o íon de germânio ($[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^+$), apresentado anteriormente (veja a seção 7.3.1.6), a dissociação deste íon de titânio ocorreu via dois caminhos distintos. Estes resultados indicam novamente de que as energias, de ativação, envolvidas nestes processos competitivos, provavelmente são muito próximas. Cabe acrescentar de que a primeira etapa da fotodissociação do íon pentacoordenado envolve a competição entre a eliminação de HF e de *i*-PrOH. A distribuição de produtos a partir da fragmentação do ânion pentacoordenado não reflete necessariamente um critério puramente termodinâmico, como ocorre no método cinético usado para determinação de afinidades iônicas relativas. No caso em particular, e pressupondo de que os íons formados na decomposição sejam alcóxidos, $(i\text{-PrO})_3\text{TiCMe}_2\text{O}^-$ e $\text{F}(i\text{-PrO})_2\text{TiCMe}_2\text{O}^-$, ao invés de ânions contendo um oxa(titana)ciclopropano, torna-se difícil estimar, sem auxílio de cálculos confiáveis, a diferença de acidez dos álcoois correspondentes. Contudo, os efeitos entrópicos associados nos processos de eliminação de HF e de *i*-PrOH podem ser substancialmente diferentes, e estes efeitos entrópicos devem ser considerados para uma interpretação termodinâmica correta.

O Esquema 10 apresentado descreve os processos e mecanismos da sucessiva fragmentação dos ânions de Ti. A estrutura proposta é apenas indicativa já que se espera poder confirmar algumas destas estruturas com base em cálculos teóricos de sistemas mais simples.

Deve-se destacar, por último, de que a formação da grande maioria dos fragmentos envolve a perda de propeno, após as fragmentações iniciais que ocorrem por perda de HF ou de HOCHMe_2 . Este comportamento repetitivo e comum a ambos caminhos distintos de dissociação é bastante interessante.

7.3.5 - Dissociação por Absorção Multifotônica do Ânion $[(\text{Bu})_3\text{FSn}(\text{OMe})]^-$.

De acordo com os resultados apresentados, no capítulo VII, o produto da adição do íon fluoreto sobre o tribultmetoxido de estanho $[(\text{Bu})_3\text{FSn}(\text{OMe})]^-$, não sofreu nenhuma transformação após ser submetido à técnica de dissociação induzida por radiação laser.

Uma das razões para este comportamento pode estar relacionada à premissa de que para os íons serem excitados e dissociados com um laser de CO_2 , é necessária a existência de uma forte banda de absorção, dentro da região coberta por uma das linhas sintonizadas do laser (aproximadamente, entre 900 e 1100 cm^{-1}). Esta banda, presumidamente, trata-se da forte absorção no infravermelho das ligações C-O na região entre 1000 e 1100 cm^{-1} . Porém neste caso, a presença de uma única ligação C-O deve diminuir, consideravelmente, esta capacidade de absorção, visto que nos outros casos existiam quatro ligações semelhantes. A baixa potencia do laser de CO_2 , utilizado, não permitiu investigar esta hipótese.

Este resultado reforça a observação de um outro sistema. Mesmo não tendo sido apresentada anteriormente a reação entre o íon fluoreto e o tetraetil de germânio leva a formação do produto de adição $[\text{FGe}(\text{Et})_4]^-$ o qual não possui ligações C-O, e também não sofreu transformações ao ser submetido a técnica de dissociação induzida por laser. Este comportamento é drasticamente diferente do que foi observado para o íon similar $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$, que foi capaz de sofrer vários processos de dissociação, nas mesmas condições experimentais. A diferença entre estes dois íons é a ausência de ligações C-O, no primeiro caso.

7.3.6 - Análise de Contaminação da Amostra De $\text{Ge}(\text{OEt})_4$.

Ao serem iniciadas as experiências de fotodissociação, descritas no capítulo VII, um fato despertou grande curiosidade. Alguns íons negativos detectados seriam formados, diretamente, pela captura de elétrons a partir do $\text{TE}(\text{OGe})_4$ inserido no EM-RCI (veja a Figura 13).

Figura 13: Espectro de massas, de íons negativos, obtido após a injeção de $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ contaminado, no espectrômetro de massas, obtido a 1.3 eV.

Este resultado não era esperado, tendo em vista que esta substância, na sua forma pura, não é capaz de gerar íons negativos. Foram detectados quatro conjuntos de íons cujo pico central, de cada conjunto, se localiza em m/z 234, 189, 179 e 144. Esta observação aliada ao fato de que o espectro de massas de íons positivos, desta amostra, mostrou-se extremamente complexo, permitiu concluir de que esta amostra apresentava alguma contaminação, capaz de fornecer novas características a este composto, tornando-o capaz de gerar íons negativos por captura de elétrons, de baixa energia ($\sim 1,0$ eV).

Um espectro de massas obtido quase que nas mesmas condições daquele apresentado na Figura 13, encontra-se exposto na Figura 14. Durante a sua obtenção, apenas a pressão do sistema foi elevada. Observe que o conjunto isotópico centrado em m/z 179 aumenta com a pressão, um forte indicativo de

que este íon trata-se de um produto de reação. O mesmo acontece com o conjunto isotópico cujo pico principal esta em m/z 189.

Figura 14: Espectro de massas, de íons negativos, obtido após a injeção de $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ contaminado, no espectrômetro de massas, obtido a 1.3 eV, com pressões elevada para favorecer a formação das massas m/z 189, 188 e 179.

Após os espectros apresentados nas Figuras 13 e 14 terem sido observados, constatou-se de que a distribuição isotópica dos isótopos de germânio esta alterada. Na tentativa de descobrir qual seria a contaminação responsável por estas alterações, foi realizado o isolamento deste íon (m/z 234) em seguida aplicou-se sobre ele um pulso de laser (1048 cm^{-1}) e verificou-se a formação de alguns conjuntos de íons cujos componentes isotópicos mais intensos correspondem a m/z 189, 188, 179 e 144, sendo o pico correspondente a m/z 189 o mais intenso, e os demais menos intensos conforme pode ser observado nos espectros de massas da Figura 15.

Figura 15: Espectros de massas obtido com o íon, de m/z 234, isolado no interior da cela, e após ele ser irradiado com um pulso de laser.

É possível observar que a composição isotópica ainda se encontra alterada nos fragmentos m/z 189 e 188. Esta observação indica que a substância causadora da contaminação ainda encontra-se inserida na estrutura desse íon. Em seguida estes íons (m/z 189 e 188) foram isolados novamente e submetidos a um novo processo de excitação através de pulso do laser infravermelho. Observou-se a formação evidente de m/z 35 e 37, identificados facilmente como resultantes da formação de $^{35}\text{Cl}^-$ e $^{37}\text{Cl}^-$, e concluiu-se de que os íons iniciais devem conter átomos de Cl na sua composição (veja a Figura 16).

Figura 7: Espectros de massas obtidos com os íons, de m/z 189 e 188, isolados no interior da cela, e após eles serem irradiados com um pulso de laser.

O próximo passo foi verificar se a distribuição isotópica detectada para os produtos m/z 234, 189 e 179 corresponde a uma combinação de germânio, grupos etóxidos e cloro. Inicialmente foram definidas, as possíveis, estruturas para os íons de relação m/z 189, 188, 179 e 144 e por exclusão foram escolhidas as seguintes estruturas: $[\text{}^{35}\text{Cl}_2\text{}^{74}\text{Ge}(\text{OEt})_2]^-$ (m/z 234), $[\text{}^{35}\text{Cl}_2\text{}^{74}\text{Ge}(\text{OEt})]^-$ (m/z 189), $[\text{}^{35}\text{Cl}_2\text{}^{74}\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_4)]^-$ (m/z 188), e por último $[\text{}^{35}\text{Cl}_3\text{}^{74}\text{Ge}]^-$ (m/z 179) e $[\text{}^{35}\text{Cl}_2\text{}^{74}\text{Ge}]^-$ (m/z 144). A seguir foi realizada a simulação para definir qual a distribuição isotópica esperada para cada uma destas estruturas. Os resultados estão expostos nas ilustrações a seguir:

ILUSTRAÇÃO A: Perfil da distribuição isotópica esperada para a estrutura $[\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{OEt})_2]^+$

ILUSTRAÇÃO C: Perfil da distribuição isotópica esperada para a estrutura $[\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)]^+$

ILUSTRAÇÃO B: Perfil da distribuição isotópica esperada para a estrutura $[\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{OEt})]^+$

ILUSTRAÇÃO D: Perfil da distribuição isotópica esperada para a estrutura $[\text{Cl}_2\text{Ge}]^+$

Após ilustrações A e D terem sido comparadas com os resultados apresentados nas Figuras 13 e 14, constatou-se uma grande semelhança entre ambas. No caso dos fragmentos de m/z 189 e 188 (Ilustrações B e C) a situação é idêntica, porém a visualização é dificultada pela necessidade de fazer uma somatória com as abundancias relativas de cada íon. A partir destes dados, é possível concluir de que a contaminação se deve a presença de $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{OEt})_2$, não detectada anteriormente e talvez proveniente da alcoolise incompleta de GeCl_4 no processo de preparação do $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ da Aldrich. Cabe também acrescentar que embora os dados sejam consistentes com a composição química do íon de m/z 188, não foi possível estabelecer a conectividade exata para este íon. Devido à

coincidência com outros isótopos do íon vizinho e tendo sido um problema encontrado de maneira acidental, esta estrutura não foi investigada detalhadamente.

Os resultados destas experiências são fortes argüentes de que a técnica de dissociação induzida por laser, associada à espectrometria de massas, é uma poderosa ferramenta para análises qualitativas de amostras pouco conhecidas. A única restrição a sua aplicação, é que o composto químico presente na amostra, dever ser capaz de absorver luz na região do infravermelho, e em seguida se submeter a algum processo de dissociação.

7.4 – CONCLUSÕES GERAIS

Destes resultados podemos concluir de que os alcóxidos derivados de Germânio e Titânio, aqui estudados, se submetem a processos de fotodissociação a partir da absorção de fótons gerados por um laser de CO₂ de baixa potência. Estes processos ocorrem através da eliminação de espécies neutras simples como CH₂O (no caso do [FGe(OMe)₄]⁻); C₂H₄, EtOH e C₂H₂O (no caso do [FGe(OEt)₄]⁻); C₃H₆ e i-PrOH (no caso do [FTi(OCHMe₂)₄]⁻) e HF em todos os casos. A absorção dos fótons deve ocorrer através da ligação C-O, visto que ânions semelhantes que não apresentam este tipo de ligação em sua estrutura (como é o caso do [FGeEt₄]⁻) ou possui um número reduzido deste tipo de ligação (como é o caso do [FBu₃SnOMe]⁻), não foram capazes de sofrer fotodissociação, nas condições experimentais utilizadas. A técnica de fotodissociação utilizada, além de ter se revelado como uma excelente ferramenta para síntese de espécies iônicas desconhecidas, em fase gasosa (tendo em vista o número de produtos de fotodissociação obtidos nestas experiências), também revelou sua habilidade para analisar amostras pouco conhecidas.

7.5 – REFERÊNCIAS

- AYOTTE, P., WEDDLE, G. H., and JOHNSON, M. A. An Infrared Study of the Competition Between Hydrogen-Bond Networking and Ionic Solvation: Halide-Dependent Distortions of the Water Trimer in the X-Center Dot(H₂O)(3), (X = Cl, Br, I) Systems *Journal of Chemical Physics* 110, 7129-7132 1999
- BACHRACH, S. M. and MULHEARN, D. C. Nucleophilic Substitution at Sulfur: S_N2 or Addition-Elimination? *Journal of Physical Chemistry* 100, 3535-3540 1996
- DA SILVA, M. L. P. and RIVEROS, J. M. A Comparative Study of Gas-Phase Ion/Molecule Reactions in Si(OCH₃)(4) and Si(OC₂H₅)(4) *International Journal of Mass Spectrometry* 165, 83-95 1997
- DUNBAR, R. C. Kinetics of Low-Intensity Infrared-Laser Photodissociation - the Thermal-Model and Application of the Tolman Theorem *Journal of Chemical Physics* 95, 2537-2548 1991
- JOCKUSCH, R. A., PAECH, K., and WILLIAMS, E. R. Energetics from Slow Infrared Multiphoton Dissociation of Biomolecules *Journal of Physical Chemistry A* 104, 3188-3196 2000
- MORGON, N. H., ARGENTON, A. B., DASILVA, M. L. P., and RIVEROS, J. M. Experimental and Theoretical Characterization of FSi(OCH₃)(2)(OCH₂)(-): A Gas Phase Fluoride-Siloxirane Adduct *Journal of the American Chemical Society* 119, 1708-1716 1997
- MORGON, N. H., XAVIER, L. A., and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic Reactions of Ge(OCH₃)(4): Experimental and Computational Characterization of Pentacoordinated Ge Anions *International Journal of Mass Spectrometry* 196, 363-375 2000
- MURTHY, V. S. and MILLER, J. M. Formation of Pentavalent Silicon Anions, (CH₃O)₂Si(OET)3(-) and CH₃OSiH(OET)3(-), in the Gas-Phase *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 8, 698-700 1994
- OKUMURA, M., YEH, L. I., MYERS, J. D., and LEE, Y. T. Infrared-Spectra of the Solvated Hydronium Ion - Vibrational Predissociation Spectroscopy of Mass-Selected H₃O⁺.(H₂O)_N.(H₂)_M *Journal of Physical Chemistry* 94, 3416-3427 1990
- RIVEROS, J. M., SENA, M., GUEDES, G. H., XAVIER, L. A., and SLEPETYS, R. Recent Advances in the Energetics and Mechanisms of Gas-Phase Ionic Reactions *Pure and Applied Chemistry* 70, 1969-1976 1998

TONNER, D. S. and MCMAHON, T. B. Consecutive Infrared Multiphoton Dissociations in a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer *Analytical Chemistry* 69, 4735-4740 1997

VEITH, M., KAFER, D., KOCH, J., MAY, P., STAHL, L., and HUCH, V. Alkoxygermanates(II), Alkoxystannates(II), and Alkoxyplumbates(II) of Divalent Metal-Ions .2. Compounds of the Formula $M_2EL_2(OTBU)_8$ *Chemische Berichte-Recueil* 125, 1033-1042 1992

XAVIER, L. A. and RIVEROS, J. M. Gas-Phase Ion Chemistry of $Ge(OCH_3)_4$ *International Journal of Mass Spectrometry* 180, 223-230 1998

CAPÍTULO VIII

DETERMINAÇÃO DA AFINIDADE PROTÔNICA E REATIVIDADE DE ÂNIONS DERIVADOS DE GERMÂNIO

8.1 – INTRODUÇÃO, ASPECTOS TEÓRICOS e REVISÃO DA LITERATURA

No capítulo VII foi descrita uma nova metodologia para a obtenção de diversos oxi-ânions de Ge e Ti em fase gasosa. Estes ânions possuem um interesse potencial por serem espécies desconhecidas em fase condensada, mas que podem atuar como espécies transientes em processos sol-gel. Assim, o estudo da reatividade e termoquímica destes ânions representa uma contribuição importante para a caracterização dos mesmos.

Uma das grandezas mais importantes na caracterização de ânions em fase gasosa é a afinidade protônica (AP). Esta grandeza é definida de acordo com a equação (1), para um ânion A^- , e está diretamente relacionada com a entalpia da dissociação ácida ($\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$) em fase gasosa do ácido conjugado HA.

$$AP(A^-) = \Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_{\text{ácido}}(AH)$$

Os aspectos fundamentais associados com a acidez intrínseca de substâncias químicas podem ser compreendidos através da determinação da sua afinidade protônica. A dissociação heterolítica de um ácido HA em fase gasosa (reação 1) é endotérmica, e para a grande maioria das substâncias conhecidas a entalpia de dissociação se situa na faixa de 300 a 400 kcal mol⁻¹. O ΔH°_{298} desta dissociação está diretamente relacionado a energia de ionização do átomo (EI) de H, a afinidade eletrônica (AE) de A, e a energia de ligação H-A, $DH^\circ(A-H)$, através de um ciclo termoquímico, representado a seguir.

Do ponto de vista entálpico, quanto menor o valor do $\Delta\text{H}_{\text{acido}}^{\circ}$ do composto HA, ou da afinidade protônica do anion $\text{A}^{\cdot}$, mais ácido se torna o composto (HA) em fase gasosa. Assim, nos casos onde a ligação A—H é fraca e a espécie $\text{A}^{\cdot}$ tem um valor elevado de afinidade eletrônica, tem-se um ácido forte.

No ciclo termoquímico apresentado acima, a energia de ionização do átomo de H é bem conhecida, portanto a determinação experimental de uma das outras três grandezas permite obter ou o valor da afinidade protônica do ânion $\text{A}^{\cdot}$, ou a energia de ligação A-H, ou a afinidade eletrônica do radical A. Atualmente o grande avanço das técnicas de fotodestacamento e da espectroscopia fotoelétrons de íons negativos, tem tornado possível obter valores confiáveis de afinidade eletrônica (Rienstra-Kiracofe, Tschumper, et al. 2002). Assim, a determinação de um dos outros três parâmetros deste ciclo termoquímico é muito importante para se obter a caracterização termoquímica de ácidos em fase gasosa.

É importante destacar de que a partir do $\Delta\text{H}_{\text{acido}}^{\circ}$ e de estimativas do $\Delta\text{S}_{\text{acido}}^{\circ}$ é possível obter a acidez ($\Delta\text{G}_{\text{acido}}^{\circ}$) de um determinado composto através da relação ($\Delta\text{G}_{\text{acido}}^{\circ} = \Delta\text{H}_{\text{acido}}^{\circ} - T \Delta\text{S}_{\text{acido}}^{\circ}$). Deve-se frisar que o termo entrópico é praticamente constante, e muito menor do que a contribuição entálpica para estes casos, sendo que $T \Delta\text{S}_{\text{acido}}^{\circ}$ a temperatura ambiente se situa tipicamente na faixa de $7 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Valores absolutos de acidez, em fase gasosa, são difíceis de serem obtidos diretamente, devido a dificuldade em medir experimentalmente valores confiáveis de energias de ligação (Berkowitz, Ellison, et al. 1994) ou de $\Delta\text{H}_{\text{acido}}^{\circ}$. Entretanto, valores de acidez relativa ($\delta\Delta\text{G}_{\text{acido}}^{\circ}$) em fase gasosa são freqüentemente utilizados para obter a acidez absoluta ($\Delta\text{G}_{\text{acido}}^{\circ}$) de um ácido, através da

determinação da constante de equilíbrio de uma reação de transferência de próton entre um ácido de acidez absoluta conhecida e uma base (B^-) cuja afinidade protônica é desconhecida.

A determinação da constante de equilíbrio da reação (2) fornece então:

$$\delta\Delta G^\circ_{\text{ácido}} = -RT \ln K, \text{ e}$$

$$\delta\Delta G^\circ_{\text{ácido}} = \Delta G^\circ_{\text{ácido}}(AH) - \Delta G^\circ_{\text{ácido}}(BH).$$

Medidas de constante de equilíbrio têm sido feitas através da espectrometria de massas de alta pressão (HPMS, sigla em inglês), e a ressonância ciclotrônica de íon (ICR-MS, sigla em inglês) (Bartmess & Mciver 1979) utilizando como ácidos de referência aqueles atualmente tabelados na literatura (Linstrom & Mallard, 2003).

Outros dois métodos podem ser utilizados para se obter valores relativos de acidez em fase gasosa, e eventualmente gerar valores absolutos de acidez. Nos casos onde não é possível determinar a constante de equilíbrio da reação (2), seja pela dificuldade em obter o ácido AH para promover a reação, ou pela ocorrência de reações competitivas com a de abstração de próton, utiliza-se um protocolo simples no qual o íon negativo de interesse, B^- , é submetido a uma série de reações com ácidos AH de acidez absoluta conhecida. Como as reações exotérmicas de abstração de próton em fase gasosa ocorrem com eficiência praticamente unitária, ou seja, com constantes de velocidade próximas daquelas previstas pela teoria das colisões, a observação de um decréscimo significativo na constante de velocidade, ou a não observação da abstração de próton, permitem situar a afinidade protônica de B^- num intervalo tipicamente de $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ delimitado pela acidez dos ácidos onde a transferência de próton ocorre eficientemente e onde não se observa esta abstração de próton. Esta técnica tem sido amplamente utilizada e é conhecida na literatura como "bracketing" (Gal, Maria, et al. 2001).

Outra metodologia que tem gerado bons resultados, utiliza o método cinético em espectrometria de massa (Cooks, Koskinen, et al. 1999), no qual a espécie formada pela associação das duas bases, $[AHB]^-$, é submetida a uma dissociação e a proporção relativa obtida de A^- e B^- representa uma medida da afinidade protônica relativa de A^- e B^- . Um exemplo recente foi ilustrado para álcoois num espectrômetro de ressonância ciclôtrônica de íons, onde a irradiação de luz laser, produzida por um laser de CO_2 , foi utilizada como método de dissociação (Wong 2002).

8.2 – OBJETIVOS e MÉTODO

Nesta etapa, foram realizadas investigações direcionadas a determinar o intervalo de $\Delta H^{\circ}_{\text{ácido}}$, dos ácidos correspondentes às bases conjugadas de Ge (ânions) obtidas através da foto-dissociação de espécies hipervalentes. A determinação destes intervalos de $\Delta H^{\circ}_{\text{ácido}}$ se baseia na observação ou não da reação de abstração de próton (3), através da técnica conhecida na literatura como "bracketing" (Gal, Maria, et al. 2001).

Nesta reação, A^- representa um dos produtos (aniônicos) de fotodissociação do ânion FMR_4^- ($M = Ge$ e $R = OMe$ e OEt), e HX representa um substrato cujo $\Delta H^{\circ}_{\text{ácido}}$, em fase gasosa, é conhecido. No caso da reação ocorrer facilmente, pode-se dizer que o ácido HA é mais fraco do que o HX , ou que A^- possui uma afinidade protônica maior do que X^- . Da mesma forma nos casos onde a reação não ocorre, o raciocínio inverso é válido. É de se esperar que estas reações tornem-se sensivelmente mais lentas, nos casos onde os valores de acidez de HX e HA são próximos.

É necessário destacar de que a obtenção dos intervalos de $\Delta H^{\circ}_{\text{ácido}}$, destes ânions, é particularmente importantes uma vez que apenas a acidez de algumas germanas são conhecidas em fase gasosa, (Decouzon, Gal, et al. 1993) (Gal, Decouzon, et al. 2001)

8.3 – INSTRUMENTAÇÃO, PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAL e MATERIAL

8.3.1 - Instrumentação Utilizada

O sistema experimental utilizado é composto basicamente de um espectrômetro de massas por transformada de Fourier cujos princípios básicos foram descritos no capítulo II desta tese. Os procedimentos de formação e fotodissociação, das espécies hiper-valentes, foram descritos nas seções 6.2.1 e 7.2 respectivamente, desta tese. As linhas utilizadas correspondem a 1038 e 1047 cm^{-1} . A potência medida é da ordem de 2,5 a 3 W. A abertura do obturador mecânico (responsável por permitir a entrada da radiação laser no interior da cela do espectrômetro) é feita somente após seleção prévia do íon que será investigado, removendo as demais espécies através da aplicação de pulsos de radiofrequência na frequência ciclotrônica das massas indesejadas. O tempo de irradiação utilizado foi tipicamente de 800 ms.

8.3.2 - Procedimento Experimental e Material

As experiências, neste caso, consistem na síntese e isolamento, em fase gasosa, do íon de interesse (A^-), cuja afinidade protônica (AP) é desconhecida, e posteriormente a observação de sua reatividade em reações de abstração de próton, com compostos neutros (HX) de acidez absoluta ($\Delta G^{\circ}_{\text{ácido}}$) e $\Delta H^{\circ}_{\text{ácido}}$ conhecidos. A comparação entre os resultados obtidos com diversos compostos permite, em princípio, estabelecer uma faixa para o $\Delta H^{\circ}_{\text{ácido}}$ em fase gasosa do ácido conjugado do íon (A^-).

Inicialmente, foi necessário desenvolver uma metodologia ou um protocolo experimental adequado. Para este fim, foram utilizados vários compostos de acidez conhecida, mas a baixa volatilidade de vários destes compostos gerou a necessidade de classifica-los em três classes distintas (veja a Tabela 1):

- 1) *Compostos que podem ser introduzidos facilmente através da válvula pulsada.*
- 2) *Compostos que apresentam grande dificuldade para serem introduzidos através da válvula pulsada.*
- 3) *Compostos que não podem ser introduzidos via válvula pulsada.*

Tabela 1: Principais compostos neutros de acidez absoluta conhecida (± 2 Kcal/mol), que foram utilizados nestas experiências, todos adquiridos comercialmente da Acros, Matheson e Aldrich.

NOME (Clase)	FÓRMULA	ACIDEZ ($\Delta G^{\circ}_{\text{acido}}$) kcal mol ⁻¹	($\Delta H^{\circ}_{\text{acido}}$) kcal mol ⁻¹
Acetilacetona (1)	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	337	344
Ácido Acético (1)	C ₂ H ₄ O ₂	341	348
o-Cresol (2)	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	342	349
Dietil Malonato (3)	CH ₂ (CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	342	348
p- Cresol (3)	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	343	350
Fenil Acetonitrila (2)	C ₆ H ₅ CH ₂ CN	344	351
Sulfeto de Hidrogênio (1)	H ₂ S	345	351
4-Aminofenol (3)	H ₂ NC ₆ H ₄ OH	346	352
Nitrobenzeno (3)	C ₆ H ₅ NO ₂	347	354
2-Cicloexanona (2)	C ₆ H ₈ O	350	357

Devido à classificação, apresentada anteriormente, foi necessário desenvolver, dois procedimentos experimentais (A e B), aplicáveis a:

A- *Reações que utilizam compostos nas classes 1 e 2.*

B- *Reações que utilizam compostos da classe 3*

8.3.2.1 - Procedimento A:

Neste caso as experiências, foram realizadas da seguinte maneira:

O procedimento de síntese e reatividade, ambos mencionados anteriormente, inicia-se com a formação do íon F^- ($NF_3 + e^- (1,5 \text{ eV})$) (etapa 1), seguida da reação entre este ânion e o MR_4 ($M = \text{Ge}$ e $R = \text{OMe}$ ou OEt) ($F^- + MR_4 \rightarrow [FMR_4]^-$) (etapa 2). Alguns pulsos de ejeção são aplicados para manter no interior da cela apenas o ânion pentacoordenado ($[FMR_4]^-$) produzido (etapa 3). Após o isolamento deste íon, aplica-se um pulso de laser para promover a fotodissociação do íon pentacoordenado em ânions de massas menores, cujas afinidades protônicas se deseja determinar (etapa 4). A seguir foram aplicados novos pulsos de radiofrequência para isolar no interior da cela apenas um dos ânions de interesse (etapa 5), o qual em seguida é submetido a uma reação de abstração de próton com um composto neutro de acidez absoluta conhecida, introduzido no sistema através da válvula pulsada (etapa 6). O produto da reação é detectado logo a seguir (etapa 7). As etapas 1-5 foram descritas em detalhe nas seções 6.2.1 e 7.2 desta tese.

A etapa 5 foi reproduzida para cada um dos ânions obtidos por fotodissociação. A sequência temporal dos eventos descritos anteriormente é apresentada no esquema 1, a seguir.

De modo geral, é possível afirmar de que se trata de um procedimento bastante refinado que permite escolher o momento exato da introdução, no espectrômetro, do composto neutro de acidez conhecida (etapa 6). Nestas experiências, torna-se necessário utilizar um tempo de espera entre aquisições sucessivas de espectros (cerca 20 s) para permitir o bombeamento do reagente introduzido pela válvula pulsada (etapa 8).

Esquema 1: Sequência temporal do procedimento experimental A.

8.3.2.2 - Procedimento B:

Este procedimento foi desenvolvido para ser usado nos casos onde foram utilizados os compostos neutros (de acidez absoluta conhecida) da classe 3, que não podem ser admitidos na cela do espectrômetro através da válvula pulsada. Nestes casos o composto neutro foi inserido por uma das entradas normais junto com os demais reagentes. Este procedimento tem a desvantagem de que o íon fluoreto (F^-) possui afinidade protônica (AP) superior a das bases conjugadas dos compostos neutros utilizados (HX), e portanto espera-se que a reação de abstração de próton (do HX) pelo íon fluoreto (F^-) seja bastante favorável, em detrimento do seu papel de reagente nucleofílico perante os compostos MR_4 utilizados nestas experiências.

Para contornar esta situação adotou-se o seguinte procedimento: o composto neutro de referência foi introduzido até uma determinada pressão

parcial, para a qual apenas 50% do fluoreto foi capaz de reagir por abstração de próton num intervalo de tempo predeterminado, conforme ilustrado no espectro de massas apresentado na figura 1.

Figura 1: Espectro de massas obtido após 1000ms de reação entre o íon fluoreto e o cianeto de benzila.

Figura 2: Espectro de massas obtido após 1000ms de reação entre o íon fluoreto e o cianeto de benzila, após a eliminação do principal produto do interior da cela.

Após ter estabelecido a condição de pressão e tempo apresentado na figura 1, e garantir a presença do composto neutro de afinidade protônica conhecida sem impedir que as etapas posteriores do procedimento possam ser concluídas, a próxima etapa foi utilizar um pulso de ejeção para eliminar do interior da cela qualquer espécie que não seja o íon fluoreto (no caso acima, o ânion m/z 116), conforme pode ser observado na figura 2. A seguir, o composto de germânio foi introduzido através de uma das válvulas de ajuste fino até uma determinada pressão parcial, tal que no mesmo intervalo de tempo (1 s) todo o íon F^- restante reage por adição nucleofílica com o composto de germânio para gerar o produto iônico pentacoordenado. Daí em diante, segue-se às etapas 5 e 7 do esquema 1, enquanto que a etapa 6 não é utilizada. Por sua vez, o pulso de destruição dos íons (etapa 8) é posicionado no início do ciclo experimental e antes da ionização, o que tornou a execução do procedimento B mais rápida do que a do procedimento A, descrito anteriormente.

Uma vez detalhado os dois procedimentos experimentais, torna-se possível destacar algumas características de cada um. No caso do procedimento A, o

composto neutro de acidez conhecida é introduzido no equipamento apenas num determinado momento da experiência. Já no caso do procedimento B, esse composto permanece no meio reacional durante todo o tempo. No primeiro caso, o sistema reacional é mais limpo e livre de interferências, mas o tempo de cada ciclo é elevado. O raciocínio inverso pode ser feito para o procedimento B.

8.4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.4.1 – Determinação da Afinidade Protônica de Ânions de Germânio

Os produtos de fotodissociação apresentados nas seções 7.3.1 e 7.3.2 foram submetidos a reações de abstração de próton, com alguns dos reagentes apresentados na tabela 1. O fotoproduto $(\text{EtO})_2\text{GeFO}^-$ formado a partir da fotodissociação do produto aniônico $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ (veja a seção 7.3.1), revelou-se capaz de abstrair um próton do dietil malonato (veja a Figura 3).

Figura 3: Espectro de massas obtido antes (A) e durante (B) a reação do íon $(\text{EtO})_2\text{GeFO}^-$ com o Dietil Malonato.

Este comportamento foi repetido quando o composto neutro (de $\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ conhecido) utilizado foi o p-cresol, entretanto no caso da fenil acetonitrila esta reação não foi observada. Deste modo, conclui-se (de acordo com os dados da tabela 1) de que o ânion $(\text{EtO})_2\text{GeFO}^-$ possui um valor de afinidade protônica situado dentro do intervalo 350 - 351 kcal mol⁻¹. Da mesma forma pode-se dizer que seu ácido conjugado $(\text{EtO})_2\text{GeFOH}$ possui um valor de acidez situado dentro do intervalo de 343 - 344 kcal mol⁻¹.

De modo geral, todos os fotoprodutos aniônicos gerados a partir da fotodissociação do produto pentacoordenado ($[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$), apresentados na seção 7.3.1 e 7.3.2, foram submetidos ao mesmo procedimento e os resultados foram analisados de forma semelhante ao que foi descrito no parágrafo anterior. Desta forma, foram obtidos os intervalos de $\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$, onde se situa cada um dos ácidos conjugados de todos estes fotoprodutos aniônicos.

8.4.1.1 - Resultados obtidos para os produtos de fotodissociação do $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$

348 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $\text{HGe}(\text{OEt})_3$	< 350 kcal/mol
348 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $\text{HGe}(\text{OEt})_3$	< 350 kcal/mol
348 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $(\text{EtO})_2\text{GeH}_2$	< 350 kcal/mol
348 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $(\text{EtO})_2\text{GeFOH}$	< 350 kcal/mol
350 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $(\text{EtO})\text{GeH}(\text{OH})_2$	< 351 kcal/mol
350 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $\text{C}_2\text{H}_3\text{OGeHF}(\text{OH})$	< 351 kcal/mol
350 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $(\text{EtO})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{GeHOH}$	< 351 kcal/mol

8.4.1.2 - Resultados obtidos para os produtos de fotodissociação do $[\text{FGe}(\text{OMe})_4]^-$

348 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $\text{HGe}(\text{OMe})_3$	< 350 kcal/mol
351 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $\text{H}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$	< 353 kcal/mol
351 kcal/mol <	$\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ do $\text{H}_3\text{Ge}(\text{OMe})$	< 353 kcal/mol

8.4.2 - Reações entre os produtos de fotodissociação do $[\text{FGe}(\text{OEt})_4]^-$ e o H_2S

Em todos os estudos relatados acima, a única observação importante foi a ocorrência, ou não, de uma reação de abstração de próton (veja a reação 3). Entretanto, no caso de H_2S cujo valor de $\Delta H^\circ_{\text{ácido}} = 351$ kcal/mol está ligeiramente acima do limite superior da afinidade protônica de vários ânions pesquisados, foram observadas reações de metátese que resultam na incorporação de um átomo de enxofre, reações 4 a 11.

Alguns dos resultados obtidos podem ser visualizados nas figuras 1 e 2, que apresentam os espectros de massas obtidos antes (A) e durante (B) as reações 4,5 e 7 respectivamente.

Figura 1: Espectros de massas obtidos antes (A) e após (B) a reação dos ânions m/z 225 com o H_2S .

Figura 2: Espectros de massas obtidos antes (A) e após (B) a reação dos ânions m/z 199 com o H_2S .

No início foi questionado se todos, ou parte, destes produtos não poderiam ser resultados da reação do tetraetóxido de germânio com o HS^- , que por algum problema de ejeção pudesse ainda permanecer no interior da cela do espectrômetro. Esta questão foi descartada, logo a seguir, já que a reação do íon (HS^-) com o $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ foi estudada e o espectro de massas obtido durante esta reação pode ser observado na figura 3.

Figura 3: Espectro de massas obtidos durante a reação dos ânions HS^- m/z 33 com o $\text{Ge}(\text{OEt})_4$.

Através do espectro apresentado na figura 3 foi constatado de que na reação entre o HS^- e o $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ ocorre a formação exclusiva de um produto de m/z 239, diferente de todos aqueles apresentados nas reação 2 a 9. Entretanto, a relação das intensidades relativas não obedece àquela esperada para um íon simples contendo um átomo de Ge, e experiências adicionais seriam necessárias para elucidar este aspecto.

Cabe destacar de que as reações observadas com H_2S podem ser explicadas pela abstração de um próton do H_2S no complexo de colisão ($[(\text{RO})_x\text{XGe}\cdots\text{H}\cdots\text{SH}]$), onde a endotermicidade do processo é superada pela energia de associação do complexo ion-molécula neutra. Este complexo é capaz então de eliminar uma molécula neutra para formar um íon mais estável já que é possível afirmar de que a afinidade protônica do $(\text{EtO})_3\text{GeS}^-$ deve ser inferior àquela

do íon $(\text{EtO})_3\text{GeO}^-$, conforme a tendência simples observada para íons alcóxidos e tioalcóxidos. De modo geral estes resultados atestam a diversificação do comportamento reacional dos ânions de germânio em fase gasosa (Squires, Bierbaum, et al. 1983) (Grabowski, DePuy, et al. 1983) (Squires, DePuy, et al. 1981) (STEWART, Shapiro, et al. 1977) (DePuy, Bierbaum, et al. 1978).

8.5 - CONCLUSÕES

Os valores de acidez obtidos são semelhantes aos das mercaptanas, e nos permite dizer que estas espécies são ácidos mais fortes do que GeH_4 e SiH_4 . A diversidade de ligantes não permite grandes conclusões sobre o efeito destes ligantes na acidez destas espécies. Em geral, quanto maior o numero de grupos alcóxidos ligados ao átomo central, mais ácido se torna o composto de Ge (os valores de $\Delta H^\circ_{\text{ácido}}$ diminuem) mas as diferenças são surpreendentemente pequenas.

8.6 – REFERÊNCIAS

BERKOWITZ, J., ELLISON, G. B., and GUTMAN, D. 3 Methods to Measure RH Bond-Energies *Journal of Physical Chemistry* 98, 2744-2765 1994

COOKS, R. G., KOSKINEN, J. T., and THOMAS, P. D. Special feature: Commentary - The Kinetic Method of Making Thermochemical Determinations *Journal of Mass Spectrometry* 34, 85-92 1999

DECOUZON, M., GAL, J. F., GAYRAUD, J., MARIA, P. C., VAGLIO, G. A., and VOLPE, P. Fourier Transform-Ion Cyclotron-Resonance Study of the Gas- Phase Acidities of Germane and Methylgermane - Bond- Dissociation Energy of Germane *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 4, 54-57 1993

DEPUY, C. H., BIERBAUM, V. M., KING, G. K., and SHAPIRO, R. H. Hydrogen-Deuterium Exchange-Reactions of Carbanions With Deuterated Alcohols in Gas-Phase *Journal of the American Chemical Society* 100, 2921-2922 1978

GAL, J. F., MARIA, P. C., and RACZYNSKA, E. D. Thermochemical Aspects of Proton Transfer in the Gas Phase (vol 36, pg 699, 2001) *Journal of Mass Spectrometry* 36, 1074-1074 2001

GAL, J. F., DECOUZON, M., MARIA, P. C., Gonzalez, A. I., Mo, O., Yanez, M., El Chaouch, S. and Guillemin, J. C. Acidity Trends in Alpha,Beta-Unsaturated Alkanes, Silanes, Germanes, and Stannanes *Journal of the American Chemical Society* 123, 6353-6359 2001

GEORGIU, S. and HILLENKAMP, F. Introduction: Laser Ablation of Molecular Substrates *Chemical Reviews* 103, 317-319 2003

GRABOWSKI, J. J., DEPUY, C. H., and BIERBAUM, V. M. Gas-Phase Hydrogen-Deuterium Exchange-Reactions of HO- And DO- With Weakly Acidic Neutrals *Journal of the American Chemical Society* 105, 2565-2571 1983

John E.Bartmess and Robert T.Mciver Jr Gas Phase Ion Chemistry Ed. Academic Press 1979 Cap.11 87-121

LINSTROM, P.J. AND W.G. MALLARD, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

ISOLANI, P. C., KIDA-TINONE, M. C., LINNERT, H. V., MENEGON, J. J., RIVEROS, J. M. and TIEDEMANN, P. W. Construção e Desempenho de um Espectrômetro de Massas por Transformada de Fourier *Química Nova* 15, 351-354 1992

RIENSTRA-KIRACOFFE, J. C., TSCHUMPER, G. S., SCHAEFER III, H. F., NANDI, S., and ELLISON, G. B. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations *Chemical Reviews* 102, 231-282 2002

SQUIRES, R. R., BIERBAUM, V. M., GRABOWSKI, J. J., and DEPUY, C. H. Multiple Proton Transfers Within Long-Lived Ion-Molecule Complexes *Journal of the American Chemical Society* 105, 5185-5192 1983

SQUIRES, R. R., DEPUY, C. H., and BIERBAUM, V. M. Gas-Phase Hydrogen-Deuterium Exchange-Reactions in Carbanions - Exchange of Vinyl and Aryl Protons by D₂O *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 181, 205-ORGN 1981

STEWART, J. H., SHAPIRO, R. H., DEPUY, C. H., and BIERBAUM, V. M. Hydrogen-Deuterium Exchange-Reactions of Carbanions With D₂O in Gas-Phase *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 174, 84-84 1977

Wong, J., Walthall, D. A. and Brauman, J. I., Determination of The Acidity of Long Chain Alcohols Using Infrared Multiple Photon Dissociation *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 12299-12304 2002