UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

THIAGO DIAMOND REIS FIRMINO

REAÇÕES DE SOLVÓLISE EM FASE GASOSA DO CÁTION $^{+}SiCl_3$: EXPERIMENTO E TEORIA

São Paulo
2010

Data do Depósito na SPG:
03/05/2010

THIAGO DIAMOND REIS FIRMINO

REAÇÕES DE SOLVÓLISE EM FASE GASOSA DO CÁTION $^{+}SiCl_3$: EXPERIMENTO E TEORIA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. José Manuel Riveros

São Paulo

2010

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

Firmino, Thiago Diamond Reis
F525r Reações de solvólise em fase gasosa do cátion $^{+}SiCl_3$: experimento e teoria / Thiago Diamond Reis Firmino. -- São Paulo, 2010.
145p.

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

1. Reações : Íon-molécula : Físico-química 2.Espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons 3. Solvólise : Mecanismo : Química orgânica 4. Cinética química : Físico-química 5. Termoquímica : Físico-química I. T. II. Riveros, José Manuel, orientador.

541.39 CDD

Thiago Diamond Reis Firmino

Reações de solvólise em fase gasosa do cátion $^{+}SiCl_3$: Experimento e Teoria

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. José Manuel Riveros pela cuidadosa, atenciosa e precisa orientação, tornando a execução desse trabalho muito prazerosa ao longo desses dois anos.

Ao Jair João Menegon pelo suporte técnico concedido nos momentos cruciais aos equipamentos do laboratório e pelas conversas agradáveis tanto científicas como não científicas durante os cafés da tarde.

Ao Thiago Carita Correra pelas importantes e calorosas discussões científicas e pela ajuda em diversas situações.

Aos colegas do laboratório que direta ou indiretamente tiveram alguma participação no desenvolvimento desse trabalho: Camila Bacellar, Daniel Chaves Claudino e Noriberto Araújo Pradie.

Aos meus pais, minha irmã e Patrícia Confessori que sempre me incentivaram tornando o caminho menos tortuoso.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À AFOSR (Air Force Office of Scientific Research), à FAPESP, ao IMMC-CNPq (Instituto do Milênio de Materiais Complexos, fase 2 CNPq), ao INOMAT (Instituto Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação de Materiais Funcionais) pelo recurso financeiro concedido ao grupo de pesquisa.

“Conte-me e eu vou esquecer,
mostre-me e eu vou lembrar,
envolva-me e eu vou entender.”

Confúcio

RESUMO

Firmino, T. D. R. **Reações de solvólise em fase gasosa do cátion $^{+}SiCl_3$: Experimento e Teoria**. 2010. 145p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Íons polihalogenados de Si, X_3Si^+ (X = F, Cl), são fragmentos facilmente gerados em espectrometria de massas por ionização eletrônica de compostos de silício polihalogenados. Estes cátions possuem um elevado caráter eletrofílico e desempenham um papel importante como intermediários em processos de corrosão auxiliados por plasma utilizados na fabricação de dispositivos em microeletrônica.

Esta dissertação apresenta um estudo sobre a reatividade dos íons $^{+}SiCl_3$, em fase gasosa, perante uma série de substratos neutros simples como água, alcoóis, amônia, aminas e algumas bases doadoras de elétrons π. As reações íon-molécula em fase gasosa foram caracterizadas do ponto de vista experimental por espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FTICR) a pressões da ordem de 10^{-8} Torr. As reações foram acompanhadas em função do tempo de reação na cela do espectrômetro, o que permitiu a elucidação de uma série de reações sequenciais. O perfil de energia das reações e as estruturas dos íons silicênios formados nestas reações foram também caracterizados por métodos de química computacional, usando métodos *ab initio* e métodos baseados na teoria do funcional da densidade, a fim de elucidar o mecanismo das reações.

Observou-se que o cátion $^{+}SiCl_3$ reage rapidamente em fase gasosa com os diversos substratos neutros através de processos semelhantes a

reações de solvólise que resultam na adição do neutro seguida de eliminação de HCl. Em vários dos casos, foi possível observar a solvólise total do cátion com substituição dos três átomos de cloro. Os cálculos revelam que estas reações se processam inicialmente pela adição do eletrófilo aos centros ricos em densidade eletrônica dos substratos neutros e que estes adutos são mais estáveis que os reagentes isolados. O estado de transição destas reações envolve uma migração 1,3 de um hidrogênio e a energia calculada para o estado de transição é consideravelmente menor que a energia dos reagentes, fato este comum para reações rápidas íon/molécula em fase gasosa. Os cálculos para a espécie correspondente $^{+}CCl_3$ revelam que este tipo de reação não é favorável para os cátions metílicos substituídos e experimentalmente reações semelhantes não são observadas para $^{+}CCl_3$.

No caso dos íons $Cl_nSi(OH)_{3-n}^{+}$ (n=1, 2 e 3), oriundos das reações de hidrólise do íon $^{+}SiCl_3$, observou-se reações secundárias de condensação com $SiCl_4$ que levam a formação de espécies iônicas com ligações tipo siloxanas (-Si-O-Si-). Os cálculos teóricos sugerem que estas reações se processam inicialmente através de um intermediário tipo clorônio, R_1-Cl^{+}-R_2 seguida de uma transferência formal de um átomo de Cl e rearranjo para uma estrutura tipo siloxana.

Palavras-chave: cátions silicênios, reações íon/molécula, solvólise, fase gasosa, ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier, química computacional.

ABSTRACT

Firmino, T. D. R. **Solvolysis reactions of cation $^{+}SiCl_3$: Experiment and Theory.** 2010. 145p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Polyhalogenated silicenium ions, X_3Si^+ (X = F, Cl), are common fragment ions in the mass spectra of polyhalogenated silanes obtained by electron ionization. These ions are powerful electrophiles and are believed to play a role in plasma enhanced corrosion processes and plasma enhanced chemical vapour deposition processes.

In this dissertation, we present some new results on the gas-phase reactivity of the $^{+}SiCl_3$ ion with a number of simple n electron donor bases such as water, alcohols, ammonia, amines and some π electron donor bases. Ion-molecule reactions were characterized experimentally by Fourier transform *ion cyclotron resonance mass spectrometry* (FTICR) at pressures in the 10^{-8} Torr range. Reactions were followed as a function of trapping time of the ions in the cell of the spectrometer and this allowed for the identification of subsequent reactions of the primary product ions. The energy diagram and structure of the different silicenium ions were also characterized by computational chemistry using both *ab initio* and density functional theory methods in order to understand the mechanism of these reactions.

$^{+}SiCl_3$ reacts rapidly in gas phase with various neutral substrates through processes similar to solvolysis in which the neutral substrate adds onto the silicenium ion followed by elimination of HCl. In some cases, complete solvolysis is observed with substitution of all three chlorine atoms. The calculations show that reactions proceed by initial addition of the electrophile onto the electron center of the neutral substrates giving rise to

stable adducts. The transition state for these reactions involve a 1,3 hydrogen migration and the calculated energy for these transition states is less than the energy of the isolated reactants, a fact that is common to fast gas-phase ion-molecule reactions. Similar calculations for $^{+}CCl_3$ reveal similar solvolysis reactions to be energetically unfavourable, and in fact these reactions are not observed experimentally.

Secondary reactions have been observed for the product ions $Cl_nSi(OH)_{3-n}^{+}$ (n = 1, 2 and 3), obtained from successive hydrolysis of $^{+}SiCl_3$, with the parent $SiCl_4$ neutral. These secondary condensation reactions yield ionic species containing a siloxane type linkage (-Si-O-Si-). The theoretical calculations suggest that is that these secondary condensation reactions initially proceed via chloronium ion intermediate, R_1-Cl^{+}-R_2, followed by formal Cl transfer and rearrangement to a siloxane type structure.

Keywords: silicenium cations, ion/molecule reactions, solvolysis*,* gas-phase*, Fourier transform ion cyclotron resonance* mass spectrometry, computational chemistry.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: A QUÍMICA DE ÍONS R_3Si^+ EM FASE GASOSA

1.1 Introdução *1*

1.2 A química iônica de organossilanas e de íons R_3Si^+ *4*

1.3 A química iônica de íons F_3Si^+ em fase gasosa *11*

1.4 Objetivos e escopo da dissertação *15*

1.5 Referências *18*

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL E TEÓRICA

2.1 Espectrometria de massas por transformada de Fourier *24*

2.2 Princípios gerais de ressonância ciclotrônica de íons *26*

2.3 Metodologia experimental *30*

2.4 Estudo das reações íon-molécula *31*

2.5 Espectro de massas do tetracloreto de silício *32*

2.6 Substratos neutros *34*

2.7 Metodologia teórica *35*

2.8 Referências *38*

CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

3.1 Introdução *42*

3.2 Reações entre Cl_3Si^+ e água *48*

3.3 Reações entre Cl_3Si^+ e metanol *68*

3.4 Reações entre Cl_3Si^+ e etanol *83*

3.5 Reações entre Cl_3Si^+ e *n*-propanol *86*

3.6 Reações entre Cl_3Si^+ e amônia *90*

3.7 Reações entre Cl_3Si^+ e metilamina *109*

3.8 Reações entre Cl_3Si^+ e etilamina *117*

3.9 Reações entre Cl_3Si^+ e *n*-propilamina *124*

3.10 Reações entre Cl_3Si^+ e propileno *126*

3.11 Reações entre Cl_3Si^+ e metilacetileno *136*

3.12 Conclusões *141*

3.13 Referências *143*

CAPÍTULO 1

A QUÍMICA DE ÍONS R_3Si^+ EM FASE GASOSA

1.1 Introdução

A participação de espécies iônicas em reações químicas seja como reagentes, intermediários ou catalisadores, é amplamente conhecida e ilustrada desde os cursos elementares de Química. A contribuição e o papel de íons em processos químicos são particularmente marcantes em meios aquosos, ou na presença de solventes polares, devido à estabilização eletrostática resultante da solvatação das espécies iônicas. No estado sólido, a formação de redes cristalinas e a energia reticular favorecem, em muitos casos, a formação de cátions e ânions, especialmente de espécies inorgânicas, mantidos em posições bem definidas de uma rede cristalina pela combinação de forças eletrostáticas de atração e repulsão. Consequentemente, as propriedades dos íons nestas condições são fortemente influenciadas pela vizinhança, e o comportamento dos íons reflete uma combinação de fatores intrínsecos, fenômenos de solvatação e/ou estrutura cristalina.

A energia associada a solvatação de íons geralmente é significativa, até centenas de kcal mol^{-1} em alguns casos, e modifica profundamente a energética de reações químicas. Assim, fenômenos de solvatação podem facilmente mascarar a reatividade intrínseca tanto de espécies iônicas como a de moléculas neutras. Uma das maneiras mais convenientes de estudar as propriedades intrínsecas de espécies iônicas e neutras, e de elucidar a reatividade de espécies químicas na ausência de fenômenos coletivos, é recriar estes processos em fase gasosa de maneira a eliminar a contribuição do ambiente que os rodeiam. A espectrometria de massas, em todas as suas formas, é uma ferramenta particularmente útil para este fim pelo fato de ser capaz de gerar, identificar e promover processos químicos de íons isolados a baixas pressões sem a presença de moléculas ou íons vizinhos, ambientes estes típicos de processos em fases condensadas ou em sólidos.

Informações importantes sobre a reatividade, estrutura e termoquímica de íons podem ser obtidas a partir de estudos envolvendo reações entre íons e moléculas neutras em fase gasosa. De fato, grande interesse no estudo de reações

íon-molécula em fase gasosa consiste justamente em elucidar mecanismos, caracterizar a energética desses processos iônicos e sintetizar novos produtos iônicos num ambiente isento de solvente.

A extrapolação do comportamento em fase gasosa para o comportamento macroscópico em fases condensadas, embora desejável, não é uma tarefa trivial na maioria dos casos. As mudanças das propriedades termoquímicas, das cinéticas de reação e dos mecanismos em função de efeitos progressivos de solvatação, assim como efeitos devido aos contra-íons, continuam sendo um desafio tanto do ponto de vista experimental como teórico.

Além dos aspectos relacionados com a compreensão das propriedades e reatividade intrínseca de íons e neutros, há outros motivos de interesse mais específicos para compreender a reatividade bimolecular e propriedades de espécies iônicas em fase gasosa. Assim, podemos citar exemplos como: 1) o uso crescente de misturas gasosas ionizadas pela indústria de semicondutores em "corrosão por plasma" (plasma etching) e deposição química a vapor por plasma (PECVD) e por plasma remoto (PECVD); 2) o papel de processos iônicos em ambientes interestelares envolvendo moléculas e íons; e 3) obtenção e caracterização de íons em fase condensada normalmente comuns em espectros de massas.

Uma das etapas mais significativas na fabricação de circuitos integrados (IC), por exemplo, é a litografia, na qual são formados os padrões a serem transferidos para as camadas de materiais que compõe os dispositivos. Numa das etapas da litografia, se faz uso do processo de corrosão, podendo ser por via úmida ou plasma. A corrosão por plasma, processo feito a baixas pressões, tem como principal característica reproduzir com grande fidelidade os padrões da máscara no resiste espesso e também transferir esses padrões do resiste para as camadas inferiores que compõe a estrutura. Na corrosão de alumínio por plasma, é comum o uso de gases clorados como BCl_3, CCl_4, $SiCl_4$, etc [1,2].

Durante a corrosão por plasma, uma superfície é submetida a um fluxo de descarga luminescente contendo uma mistura de gases. A fonte de plasma pode conter íons, radicais e átomos. Durante esse processo, o plasma gera vários produtos voláteis à temperatura ambiente a partir das reações químicas entre as

espécies reativas presentes na fonte de plasma e as substâncias do material gravado (superfície) [2].

Já a compreensão do papel de reações íon-molécula em ambientes extraterrestes está relacionada com a busca incessante para explicações da origem da vida na Terra. Essa questão tem motivado os astroquímicos a caracterizarem a composição química e estudarem os fenômenos químicos que ocorrem no espaço. No ambiente médio interestelar (ISM), por exemplo, foram encontradas aproximadamente 140 moléculas, dentre elas, SiH, SiH_4, SiC, SiN ,SiO, SiS, SiCN, SiNC e etc. As condições físicas desse ambiente são muito diferentes das que ocorrem naturalmente na Terra e são extremamente difíceis de serem reproduzidas num laboratório. A densidade das partículas nesse ambiente (ISM) pode variar entre 10^{-4} moléculas cm^{-3} (regiões difusas) a 10^{5} moléculas cm^{-3} (nuvens densas), essa última correspondendo a uma pressão de 10^{-14} Torr a 100 K. Nestes ambientes, íons podem ser gerados por colisões com outras moléculas, por raios cósmicos ou por intensa radiação UV proveniente da luz estelar. Embora as temperaturas nessas regiões possam variar entre 10 K a 150 K, há um forte indício de que haja uma química bem ativa, com registros de algumas moléculas grandes e complexas [3].

Contudo, e apesar das condições desse ambiente serem desfavoráveis por apresentarem regiões de baixíssima densidade (10^{-4} cm^{-3}) onde a média de colisões íon-molécula pode ser medida por décadas e, por outro lado,regiões mais densas (10^{5} cm^{-3}) com média de colisões podendo ser medida em poucas horas, a constante de velocidade dessas reações íon-molécula é bastante alta. Para o estudo dessas reações envolvendo partículas carregadas, técnicas de espectrometria de massas como a ressonância ciclotrônica de íons (ICR) e a espectrometria de massas por transformada de Fourier (FTMS), tubos de fluxo com seletores iônicos (“selected ion flow tube” ou SIFT) e a técnica de fluxo supersônico a temperaturas baixas, têm sido ferramentas bastante úteis e versáteis [3].

Neste contexto, a caracterização das reações químicas elementares que ocorrem nesses processos torna-se indispensável, visto que estas informações podem ser úteis, justamente, para elucidar estes mecanismos. Estas são áreas que vêm sendo exploradas e de valores inquestionáveis, tanto para o desenvolvimento

de novos semicondutores como para compreensão das condições químicas prebióticas que supostamente deram origem à vida na Terra.

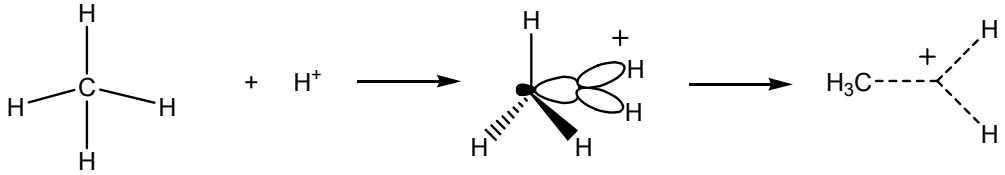
1.2 A química iônica de organossilanas e de íons R_3Si^+

A caracterização da química iônica de organossilanas em fase gasosa tem sido objeto de bastante interesse nos últimos 30 anos pelo uso extenso destes substratos numa variedade de processos químicos. Por exemplo, o uso de alcoxissilanas tais como, tetrametoxissilano (TMOS) e tetraetoxissilano (TEOS), na preparação de materiais a partir de processos sol-gel [4] e deposição química a vapor por plasma [5,6] têm sido muito explorado nos últimos anos. Nesses casos, o aperfeiçoamento dos materiais depende justamente do conhecimento dos mecanismos envolvidos. Com o objetivo de esclarecer o mecanismo das etapas iniciais destes processos, reações íon-molécula envolvendo espécies iônicas de tetrametoxissilano (TMOS) e tetraetoxissilano (TEOS) foram estudadas por espectrometria de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FTICR). Nestes estudos, observou-se uma variedade de reações de polimerização que resultam na formação de espécies contendo ligações tipo siloxanas (-Si-O-Si-) [6].

Um dos aspectos mais interessantes da química iônica de organossilanas em fase gasosa está relacionada com os íons silicênios (R_3Si^+), os quais são fragmentos comuns observados nos espectros de massas de organossilanas. Estas espécies desempenham um papel importante em diversas reações químicas em fase condensada, mas contrariamente ao que ocorre com íons carbênios (R_3C^+) [7], são extremamente difíceis de serem isoladas em fase condensada, devido ao seu alto caráter eletrofílico e tempo de vida efêmero. A comparação com o comportamento dos carbocátions R_3C^+ pode parecer óbvia, mas existem diferenças marcantes na reatividade destas duas espécies.

Olah [7] foi o pioneiro no estudo de métodos de preparação de íons R_3C^+ com longo tempo de vida em solução, permitindo o estudo detalhado da estrutura e reatividade. No caso clássico, utilizou-se a reação entre fluoreto de *terc*-butila e pentafluoreto de antimônio para produzir e caracterizar o cátion *terc*-butila por

ressonância magnética nuclear (RMN) e por espectroscopia no infravermelho (IV). Olah mostrou também que alcanos poderiam agir como bases em sistemas contendo soluções de superácidos, resultando na formanção de íons carbênios. Um exemplo surpreendente desses estudos de alcanos em meios superácidos, foi a protonação do metano numa mistura equimolar de HSO_3F e SbF_5, conhecida como ácido mágico, formando um íon carbônio onde ocorre uma ligação de 3 centros e 2 elétrons, equação (1.1).



(1.1)

Da mesma maneira, a procura por cátions tricoordenados de silício, germânio e estanho em fase condensada têm se estendido por mais de meio século com o objetivo de caracterizar estas espécies que apresentam um alto caráter eletrofílico [8]. Estratégias de síntese baseadas na produção de carbênios (R_3C^+) foram tomadas para tentativa de síntese de íons silicênios (R_3Si^+), como: 1) o uso de contra-íons e solventes de baixa nucleofilicidadade para reduzir a chance de um ataque nucleofílico no silício catiônico; 2) substituintes volumosos no átomo de silício para impedir a aproximação do nucleófilo; 3) estabilização do cátion silicênio através de grupos que apresentam pares de elétrons livres, como NR_2 e SR) que são capazes de preencher o orbital p vazio do silício. Apesar da extensa utilização das três estratégias, a síntese e principalmente a caracterização de cátions silicênios (R_3Si^+) em fase condensada são duvidosas [9].

Kim *et al* evidenciaram a presença de cátions silil (R_3Si^+) em fase condensada por cristalografia de raios-x e por ressonância magnética nuclear (RMN) [10]. As estratégias de sínteses dos cátions trimesitilsilil (Mes_3Si^+, Mes = 2, 4, 6 trimetilfenil) [11,12], tridurilsilil (Dur_3Si^+, Dur = 2, 3, 5, 6 tetrametilfenil) e triduril-estanilil (Dur_3Sn^+) [13] via alil como grupo de saída, se basearam no uso de solventes aromáticos, ânions de baixa nucleofilicidade e substituintes extremamente volumosos.

A síntese do primeiro cátion silil em fase condensada envolveu, inicialmente, a construção de um silício tetracoordenado com três substituintes mesitil (2,4,6-

trimetilfenil) e um quarto substituinte com sítio nucleofílico fora da esfera estérica, um grupo alil, capaz de ser removido por um eletrófilo adequado [11,12]. O trimesitil-alil-silano foi sintetizado a partir da reação do trimesitil-cloro-silano e um alil-lítio, equação (1.2).

$$Mes_3SiCl + CH_2{=}CHCH_2\text{-}Li \longrightarrow Mes_3SiCH_2CH{=}CH_2 + LiCl \qquad (1.2)$$

Com o uso de um eletrófilo adequado, promove-se o ataque eletrofílico na dupla ligação do grupo alil, formando um composto β-silil instável, que se decompõe, liberando o cátion trimesitil-silil (Mes_3Si^+), equações (1.3) e (1.4).

$$Mes_3SiCH_2CH{=}CH_2 + E^+ \longrightarrow Mes_3SiCH_2\overset{+}{C}HCH_2E \qquad (1.3)$$

$$Mes_3SiCH_2\overset{+}{C}HCH_2E \longrightarrow Mes_3Si^+ + CH_2{=}CHCH_2E \qquad (1.4)$$

Em fase gasosa, os íons R_3M^+ (R = aril, alquil e outros substituintes; M = Si, Ge, Sn e Pb) são fragmentos comuns de organometálicos do grupo IVb [14,15]. A investigação de espectros de massa de organometálicos do grupo IVb indica muita similaridade entre eles, principalmente quando se trata da formação dos íons R_3M^+. As diferenças observadas, além do padrão isotópico de cada metal, são qualitativamente relacionadas com a diminuição da energia de ionização do metal à medida que o número atômico aumenta e com a progressiva diminuição das forças de ligação metal-carbono e metal-hidrogênio [15]. A formação destes íons ocorre a partir dos íons moleculares, por clivagem da ligação R-M, equação (1.5).

$$R_4M^{\bullet +} \longrightarrow R_3M^+ + R^{\bullet} \qquad (1.5)$$

Algumas das reações características do íon R_3Si^+ podem ser ilustradas a partir de estudos realizados em anos anteriores. Por exemplo, a reação de $^{+}Si(CH_3)_3$ com $Si(OCH_3)_4$ mostrou que o íon sofre duas trocas do grupo CH_3 pelo grupo CH_3O, formando $CH_3Si^+(OCH_3)_2$. Por outro lado, quando o íon $^{+}Si(CH_3)_3$ reage com $Ge(OCH_3)_4$, além de se observar a formação de $CH_3Si^+(OCH_3)_2$, observa-se também

a formação de íons germil, $(CH_3)_nGe^{+}(OCH_3)_{3-n}$. A diferença no comportamento das reações envolvendo o íon $^{+}Si(CH_3)_3$ e os substratos neutros $Si(OCH_3)_4$ e $Ge(OCH_3)_4$ pode ser atribuída à diferença de energia de ligação entre Si-O e Ge-O [16] e sobretudo às migrações que normalmente ocorrem em sistemas contendo Si-Ge [17]. Normalmente, o íon $^{+}Si(CH_3)_3$ se associa aos centros ricos em densidade eletrônica dos alcóxidos de silício e germânio. A energia de associação Si-O, envolvendo a reação entre o íon $H_2(CH_3)Si^{+}$ e H_3GeOCH_3, foi estimada em 72,9 kcal mol^{-1} a partir de cálculos teóricos [16].

Estudos envolvendo os efeitos da pressão na reação de associação do íon $^{+}Si(CH_3)_3$ com diversas bases orgânicas em fase gasosa mostrou que independentemente da pressão, esse íon estabelece uma forte interação ácido-base de Lewis com os centros ricos em densidade eletrônica [18]. A entalpia para essas reações de associação, obtida pela técnica de espectrometria de massas de alta pressão (HPMS), a qual permite a termalização dos reagentes e produtos, mostra que os adutos formados são extremamente estáveis. Por exemplo, as entalpias de reações de associação do íon $^{+}Si(CH_3)_3$ com bases oxigenadas, tais como água, metanol e etanol são: -30,9, -39,2, -42,0 kcal mol^{-1}, respectivamente, e com bases nitrogenadas tais como, amônia, metilamina e etilamina são: -46,5, -55,4 e -57,4 kcal mol^{-1}, respectivamente [18]. Além de reações de associação entre o íon $^{+}Si(CH_3)_3$ e espécies que apresentam sítios com elétrons não compartilhados, observou-se a associação desse íon com espécies que apresentam sistemas π. As entalpias das reações de associação desse íon com etileno, propileno e 2-hexino são: -23,6, -30,6 e -28,8 kcal mol^{-1}, respectivamente [18].

Estudos de reações íon-molécula em fase gasosa envolvendo cátions silicênios ($^{+}SiR_3$) e bases de Lewis com elétrons π foi bastante explorado por diversas técnicas de espectrometria de massas [19, 20, 21, 22] visando avaliar o efeito estabilizador do átomo de silício em íons carbênios na posição β e caracterizar a estrutura dos adutos. De maneira geral, o que se observou foi a formação de adutos bastante estáveis [18].

Alcenos e alcinos sililados tem importância em síntese orgânica pela capacidade de promover regio e estereosseletividade em determinadas reações, dirigindo o ataque do nucleófilo ao átomo de silício. A natureza eletropositiva do

silício é capaz de estabilizar o carbono β do carbênio por hiperconjugação σ e normalmente as reações que envolvem essas espécies catiônicas como intermediários podem ser controladas, Figura 1.1.

A estabilização do cátion enfraquece a ligação C-Si por delocalização da densidade eletrônica, de modo que a ligação é facilmente rompida [23].

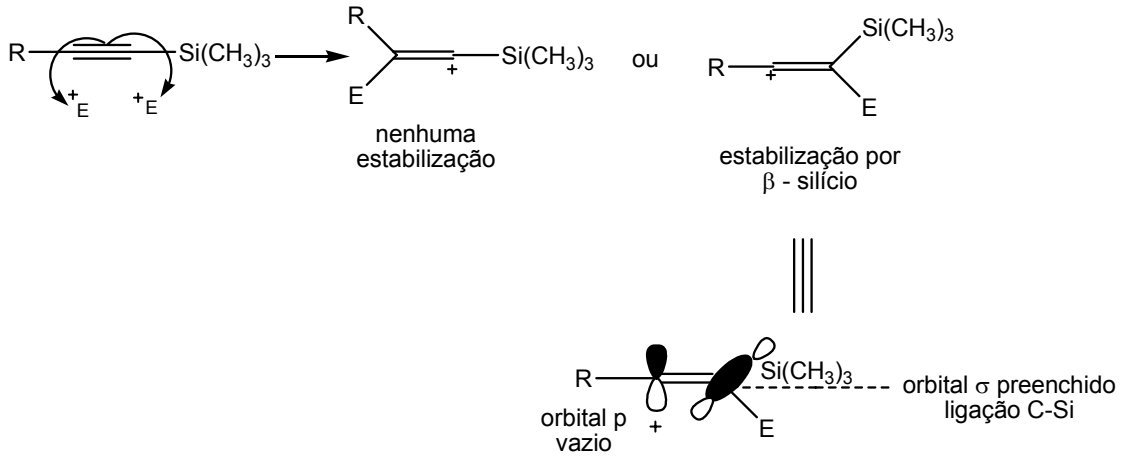


Figura 1.1: Formação do carbênio estabilizado pelo β – silício.

O efeito β-silil que grupo $Si(CH_3)_3$ exerce em carbênios é tão importante quanto a conformação do grupo $Si(CH_3)_3$ em compostos cíclicos. Por exemplo, a constante de solvólise em 97% de trifluoretanol do composto (I), com grupo $Si(CH_3)_3$ na posição axial, é 10^{12} vezes mais rápida que do composto (II), enquanto que o composto (III), com grupo $Si(CH_3)_3$ na posição equatorial, é 10^5 vezes mais rápida que (II) Figura 1.2 [24].

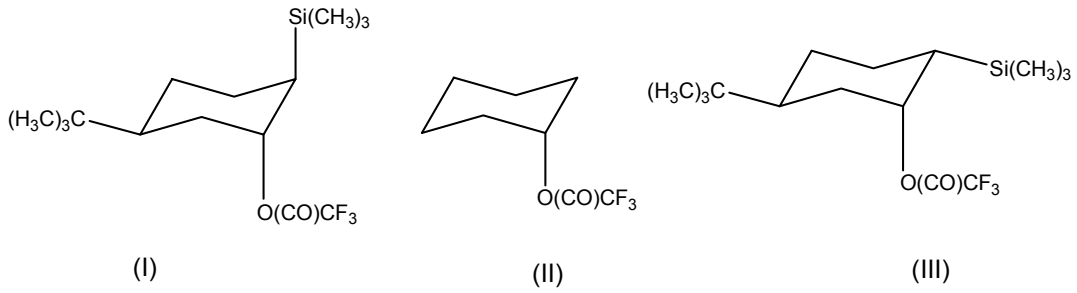


Figura 1.2: Efeito estabilizador β-silil do grupo $Si(CH_3)_3$ na posição axial e equatorial.

Os substituintes α-alquil estabilizam os carbênios mais que os substituintes α-silil. No entanto, a estabilização por substituintes β-silil é muito maior que β-alquil, devido à eficiente hiperconjugação σ C-Si [25]. Apeloig *et al* fizeram experimentos usando espectrometria de massas sequencial entre $^{+}Si(CH_3)_3$ e etileno e observaram a formação de $C_5H_{13}Si^{+}$ [19]. A energia de associação entre $^{+}Si(CH_3)_3$ e etileno obtida por espectrometria de massas de alta pressão, mostrou ser bem estável, -23,6 kcal mol^{-1}[18]. Cálculos teóricos revelaram um rearranjo complexo que resulta em várias estruturas isoméricas $C_5H_{13}Si^{+}$, incluindo íons carbênios com substituintes α e β-silil [19].

A estrutura do íon $C_5H_{13}Si^{+}$, produto da associação do $^{+}Si(CH_3)_3$ e etileno, é de enorme interesse entre os pesquisadores porque além de alguns inferirem a possibilidade da existência de substituinte α silil no carbênio (IV), há a possibilidade de existência da estrutura clássica ou aberta com substituinte β silil (V) ou da estrutura não-clássica, chamada de ponte, (VI), Figura 1.3.

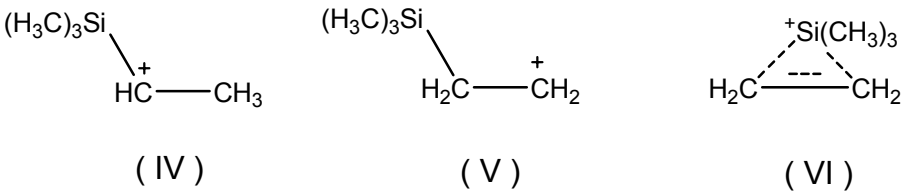


Figura 1.3: Possíveis estruturas para o íon $C_5H_{13}Si^{+}$.

Cálculos de estrutura eletrônica indicam que a estrutura em ponte (VI) é mais estável que a estrutura aberta (V) e que a estrutura (V) não é um mínimo na superfície potencial [19]. A estabilização dos carbênios pelo efeito β–silil pode ser reduzida por até10 kcal mol^{-1} adicionando um substituinte α-metil na estrutura (V) e por 20 kcal mol^{-1} adicionando dois substituintes α-metil. Observou-se que adicionando um substituinte β-metil não estabiliza o carbênio [20]. Estudos envolvendo a estabilidade do aduto $[(CH_3)_3Si\text{-estireno}]^+$ indicam que a estrutura mais provável seja a de ponte [21].

A modelagem da reação do íon $^{+}SiH_3$ e acetileno mostra que o aduto $[H_3Si\text{-}CHCH]^+$ pode sofrer isomerizações até a formação do íon $H_2Si^{+}CHCH_2$ por migração 1,2 de hidrogênio. A estrutura correspondente ao produto da migração 1,2 hidrogênio representa o mínimo global da superfície de energia potencial para essa reação [22]. A dissociação induzida por colisão (CID) mostrou que o íon $^{+}SiC_5H_{11}$, produto da reação do $^{+}Si(CH_3)_3$ e acetileno, possui dois canais de fragmentação (1.6a e 1.6b) indicando a possibilidade de migração 1,2 de CH_3 (canal majoritário 60%) e a formação de uma ligação covalente Si-C no íon detectado $^{+}SiC_2H_7$ [26].

$$^{+}SiC_5H_{11} \xrightarrow[60\%]{(a)} {}^{+}SiC_2H_7 + C_3H_4 \qquad (1.6a)$$

$$^{+}SiC_5H_{11} \xrightarrow[40\%]{(b)} {}^{+}Si(CH_3)_3 + C_2H_2 \qquad (1.6b)$$

Hajdasz *et al* estudaram a termoquímica e a estrutura de carbênios β–silil em fase gasosa usando um tubo de fluxo acoplado com um triplo quadrupolo. Observou-se que o íon $^{+}SiC_5H_{13}$ sofre dissociação de etileno por dissociação induzida por colisão (CID) e o aduto $[Si(CH_3)_3\text{-}C_2D_4]^+$ sofre dissociação por ativação colisional de C_2D_4, indicando que não há aleatorização entre os hidrogênios no aduto. Reações bimoleculares entre o íon $^{+}SiC_5H_{13}$ e outras bases de Lewis doadoras de elétrons n e π resultaram na substituição do etileno, mostrando que o etileno é um ligante lábil e que a estrutura do íon permanece intacta [27].

Reações entre o cátion $^{+}Si(CH_3)_3$ e benzeno resultaram na formação do aduto $[(CH_3)_3Si\text{-benzeno}]^{+}$, com energia de associação igual a -23,9 kcal mol^{-1}, indicando estabilidade a esse aduto [18]. Entretanto, há dúvidas com relação a estrutura desse aduto, Figura 1.4.

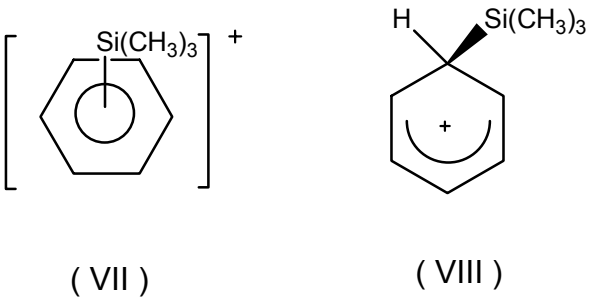


Figura 1.4: Possíveis estruturas para o íon $^{+}SiC_9H_{15}$.

O aduto $[(CH_3)_3Si\text{-benzeno}]^{+}$ sofreu reação de troca com água, [28], resultando no aduto $[(CH_3)_3Si\text{-água}]^{+}$ mais estável, -30,9 kcal mol^{-1} [18], podendo-se inferir que a estrutura seja o complexo π (VII). Por outro lado, a reação do aduto $[(CH_3)_3Si\text{-benzeno}]^{+}$ e $(CH_3CH_2)_3N$, mostrou que a base abstraiu próton desse aduto, podendo-se inferir, neste caso, que a estrutura seja o complexo σ (VIII) [28].

1.3 A química iônica de íons F_3Si^{+} em fase gasosa

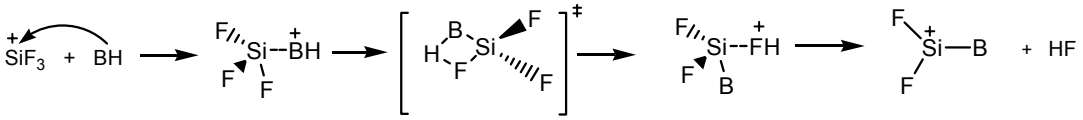
Íons polihalogenados de Si, X_3Si^{+}, são espécies particularmente interessantes por vários motivos: a) o caráter eletrofílico destes cátions é ainda maior do que os cátions substituídos com grupos alquila; b) os precursores neutros, p.ex. SiF_4, são usados frequentemente como substratos em processos de corrosão auxiliados por plasma e espera-se que tanto os radicais $F_3Si^{\cdot}$ assim como os íons F_3Si^{+} participem nos processos químicos; c) a química dos íons X_3C^{+} em fase gasosa tem sido bastante estudada permitindo uma comparação entre o sistema contendo Si e aquele contendo C.

Reações estudadas por ressonância ciclotrônica de íons dos íons $^{+}CF_3$ e $^{+}SiF_3$ com bases oxigenadas e nitrogenadas alifáticas, mostraram que os íons atacam os pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio e nitrogênio [29, 30, 31].

Esses íons são considerados superácidos de Lewis por gerarem íons carbênios, principalmente quando os substratos oxigenados ou nitrogenados apresentam cadeias longas. Observou-se também que o íon $^{+}SiF_3$ sofre solvólise ao reagir com água e amônia através de um mecanismo de adição-eliminação. O íon $^{+}CF_3$ não sofre hidrólise e ao reagir com amônia sofre apenas uma adição-eliminação de HF, formando $^{+}CF_2(NH_2)$ [29, 30, 31]. Cálculos teóricos revelam alta exotermicidade para reações de associação desses íons com as bases oxigenadas e nitrogenadas. Os valores calculados para as energias de associação, Δ(E+ZPVE), dos íons $^{+}CF_3$ e $^{+}SiF_3$ com água, por exemplo, são respectivamente, 39,2 e 76,2 kcal mol^{-1} , mostrando que adutos nitrogenados são mais estáveis que os correspondentes oxigenados [30].

Experimentos realizados pela técnica de tubo de fluxo com seleção de íons (SIFT) entre ^{+}SiF, $^{+}SiF_2$ e $^{+}SiF_3$ e amônia revelaram que ^{+}SiF não reage com amônia enquanto $^{+}SiF_2$ e $^{+}SiF_3$ reagem com amônia, respectivamente, por transferência de carga e por substituição de até dois átomos de F por dois grupos NH_2 eliminando, sequencialmente, duas moléculas de HF [32]. Ao reagir esses íons com água, observou-se que todos os íons reagem por adição-eliminação [33].

O mecanismo proposto para as reações de adição-eliminação envolve inicialmente a formação de uma aduto entre o íon $^{+}SiF_3$ e a base, seguida da transferência intramolecular de um átomo de hidrogênio. Após a migração de H, prevê-se a formação de um novo aduto entre o produto iônico e HF, e finalmente a dissociação deste último aduto [29, 32, 33] conforme a equação (1.7).



(1.7)

B= OH, NH_2

O diagrama de energia para este mecanismo exibe o perfil característico de muitas reações íon-molécula em fase gasosa no qual existe um poço duplo de energia correspondente a intermediários estáveis. Estes intermediários neste caso estão representados pelo aduto de entrada e pelo aduto de saída, separados entre

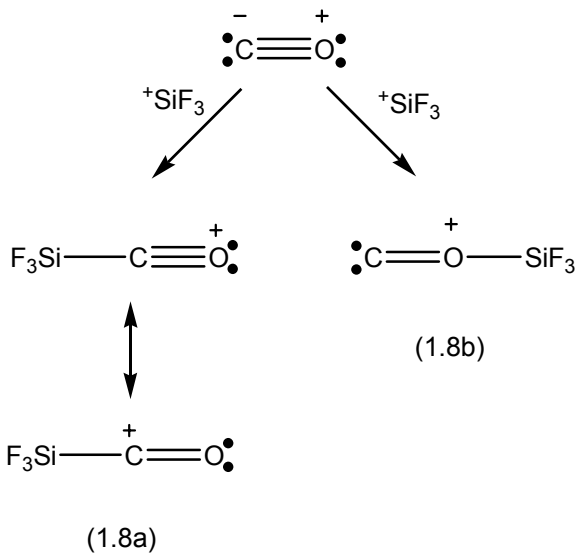
si pelo estado de transição correspondente a transferência intramolecular do átomo de hidrogênio [32, 33].

A reatividade do dicátion SiF_3^{2+} foi investigada experimentalmente e teoricamente por espectrometria de massas sequencial com intuito de mimetizar e caracterizar as possíveis reações que ocorrem nos processos de corrosão por plasma (etching) em superfícies de silício com auxílio de hidrocarbonetos fluorados. Observou-se que o dicátion SiF_3^{2+} reage com $^{15}N_2$ formando $SiF_2{}^{15}N_2^{2+}$, $^{+}SiF_3$, $^{15}N_2^{+}$. O dicátion $SiF_2{}^{15}N_2^{2+}$ se dissocia e transfere carga, formando SiF_2^{+} e $^{15}N_2^{+}$. Além dessas reações, observou-se produtos como $^{+}SiFOH$ e $^{+}SiF_2OH$, provenientes da reação do dicátion SiF_3^{2+} com traços de água existentes no sistema. Cálculos teóricos da energia de associação entre o dicátion SiF_3^{2+} e N_2 e CO revelam estabilidade elevada para estas associações: -72,4 e -88,2 kcal mol^{-1} respectivamente [34].

A química de cátions acetil (R_3CO^{+}) é conhecidamente de interesse por ser tratar de um intermediário, em fase condensada, de reações de acilação de Friedel-Crafts, e de descarbonilação de ácidos carboxílicos na presença de ácidos minerais concentrados [23]. Consequentemente, a busca por espécies análogas de Si tem sido objeto de alguns estudos. Cabe lembrar que grupos carbonílicos (CO) são conhecidos por apresentarem orbitais pi antiligante vazios (*π), com energia suficientemente baixa para formar ligações eficientes com os orbitais “d” de metais (ricos em elétrons) por retrodoação. Estudos espectroscópicos de compostos de coordenação carbonílicos são antigos e os resultados indicam que os metais se ligam com o carbono [35].

As reações dos eletrófilos $^{+}SiF_2$ e $^{+}SiF_3$ com CO em fase gasosa se mostraram eficientes na síntese de cátions com pentacoordenados, $[F_3Si(CO)_2]^{+}$ e quase tetraédricos, $[F_2Si(CO)_2]^{+}$ assim como na formação de F_3SiCO^{+} [36, 37].

Para o caso do $^{+}SiF_3$ observou-se que a presença de dois sítios nucleofílicos na molécula de CO resulta na formação de isômeros, equações (1.8a) e (1.8b) [36, 37].



Cálculos teóricos da energia de associação revelam que o isômero (1.8a) é mais estável que o isômero (1.8b), 42,5 e 24,7 kcal mol^{-1} respectivamente, e que o átomo de carbono do CO é mais básico que o átomo de oxigênio por 17,8 kcal mol^{-1}. A possibilidade de isomerização não pode ser descartada, embora a barreira de energia para conversão de (1.8a) em (1.8b) seja de 35,0 kcal mol^{-1} e de 17,2 kcal mol^{-1} no sentido inverso. Estudos de dissociação induzida por ativação colisional (CID) indicam que a abundância do (1.8a) é de 85% e a do (1.8b) é 15%. [36, 37].

Por sua vez, Cecchi *et al* demonstraram que o íon $^{+}SiF_3$ pode ser capaz de ativar, mediante coordenação, determinadas reações em fase gasosa que são energeticamente desfavoráveis. Esse eletrófilo é capaz de interagir fortemente com o CO_2, tornando-o ativo para fazer acoplamentos em sistemas aromáticos [38].

A química iônica do cátion $^{+}SiCl_3$ tem sido muito menos explorada embora seja possível prever que diferenças importantes possam surgir com relação ao $^{+}SiF_3$ pela combinação de parâmetros moleculares importantes: a) diferenças marcantes nas energias de ligação Si-F e Si-Cl, e H-F e H-Cl; b) diferenças apreciáveis nas energias de recombinação dos cátions $^{+}SiF_3$ e $^{+}SiCl_3$.

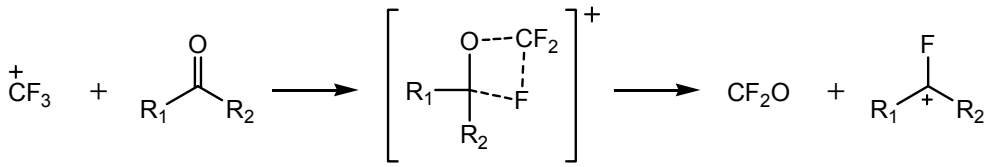
Beauchamp *et al* estudaram a reatividade de íons fragmentos de SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$ e $SiCl_4$ com halosilanos. Foram observadas reações de abstração de H^-, Cl^- e de desproporcionamento, e estas reações foram interpretadas como ocorrendo via formação de íons clorônio como intermediários de reação [39, 40]. A intermediação

de íons clorônios foi sugerida por analogia com as observações obtidas para as reações de substituição nucleofílica em fase gasosa entre cátions halometil, haloetil e seus precursores neutros [39]. Observou-se também que o íon $^{+}SiCl_3$ e o íon molecular $[SiCl_4]^{+}$ reagem com $SiCl_4$, respectivamente, por transferência de Cl e por transferência de carga. Finalmente, foi possível comprovar que os íons clorosilil reagem com traços de água existente na cela de reação a tempos longos de detecção [40].

1.4 Objetivos e escopo da dissertação

Esta dissertação teve como motivação principal aprofundar os estudos sobre a reatividade dos íons $^{+}SiCl_3$ em fase gasosa. As reações com bases simples como água e álcoois, amônia e aminas, e outros substratos orgânicos são particularmente importantes pela relação que reações deste tipo podem ter com processos sol-gel e processos iniciados em descargas do precursor neutro ($SiCl_4$). São estas reações que foram caracterizadas nesta dissertação do ponto de vista experimental, usando ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier, e do ponto de vista teórico, usando métodos *ab initio* e métodos baseados na teoria do funcional da densidade.

Uma motivação importante para este trabalho se baseia nas diferenças esperadas ou possíveis entre as reações do cátion $^{+}SiF_3$ e $^{+}SiCl_3$. Esta previsão se baseia nas diferenças observadas na reatividade dos íons análogos derivados do cátion metílico. Por exemplo, entre as reações mais interessantes observadas para cátions metílicos polihalogenados, tais como CF_3^{+}, $^{+}CF_2Cl$, $^{+}CCl_2F$, CCl_3^{+} cabe destacar aquelas observadas na presença de compostos carbonílicos [41, 42, 43, 44]. Dentre as reações estudadas com esses íons, merecem destaque aquelas denominadas de reações de metatese usando aldeídos e cetonas como substratos neutros. Estas reações são explicadas com base ao ataque preferencial desses íons aos oxigênios carbonílicos desses substratos neutros [41, 42]. O mecanismo proposto para estas reações envolve um estado de transição de quatro centros seguido da formação de um íon fluorocarbênio, equação (1.9).



(1.9)

No caso de acetofenona, observou-se que a reação com CCl_3^+ apresenta outros produtos que são formados através de canais competitivos, os quais não são observados com $^{+}CF_3$ [45].

$$^{+}CCl_3 + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{C}{}^{35}ClCH_3 + CCl_2O \quad \text{(1.10a)}$$

m/z 139

$$^{+}CCl_3 + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_4\overset{+}{C}{}^{35}Cl_2COCH_3 + HCl \quad \text{(1.10b)}$$

m/z 201

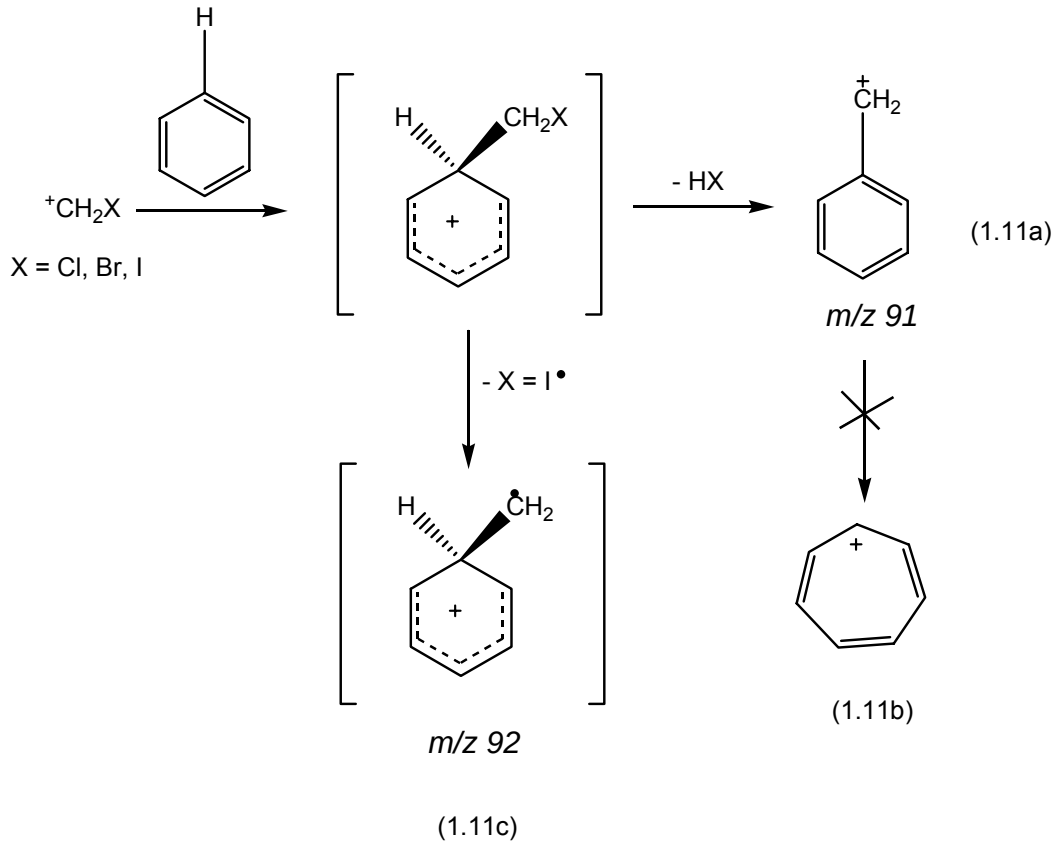
$$^{+}CCl_3 + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{C}{}^{35}Cl_2 + CH_2CO + HCl \quad \text{(1.10c)}$$

m/z 159

A estrutura dos íons das equações (1.10b) e (1.10c) são particularmente interessantes pela possibilidade de algumas destas espécies serem resultantes de ataques eletrofílicos no anel aromático.

Sorrilha *et al* compararam a reatividade de cátions halometil, $^{+}CH_2X$ (X= Cl, Br, I), $^{+}CHX^1X^2$ (X^1, X^2 = F, Cl, Br) e $^{+}CX_3$ (X= F, Cl) e o carbênio simples $^{+}CH_3$ frente a compostos aromáticos (benzeno, furano, pirrol e piridina) e verificaram que os cátions halometílicos funcionalizavam os compostos aromáticos por substituição eletrofílica. De maneira geral, a força de ligação e o número de halogênios como substituintes (estabilização do tipo π) influenciam na reatividade intrínseca desses cátions halometil e direcionam o caminho da reação [46]. Eles observaram que o íon $^{+}CH_3$ abstrai elétrons dos compostos aromáticos (alta energia de recombinação eletrônica, $RE_{^{+}CH_3}$ = 9,84 eV) e transfere próton para a piridina ($PA_{:CH_2}$ = 866 kJ mol^{-1} e $PA_{piridina}$= 928,9 kJ mol^{-1}). Por outro lado, cátions monohalogenados $^{+}CH_2X$ (X= Cl, Br, I) ao reagirem com benzeno, além de abstraírem elétrons formando o íon molecular $[C_6H_6]^{\cdot+}$ (m/z 78), formam íons benzílicos $[C_7H_7]^+$ (m/z 91), com exceção

da reação entre o íon $^{+}CH_2I$ e benzeno que resulta no íon (m/z 92). As equações (1.11a), (1.11b) e (1.11c) ilustram esses processos iônicos [46].



Estes exemplos ilustram as diferenças que poderiam surgir na reatividade dos diversos cátions polihalogenados de Si.

Cabe também salientar que nos anos 40, um grande número de laboratórios de pesquisa industrial se dedicou a pesquisas destinadas à preparação de polímeros e resinas de silício em fase condensada a partir de haletos de silício e oxihaletos de silício, pelo fato desses materiais apresentarem um grande interesse comercial [47]. Tentativas de realizar a hidrólise parcial do $SiCl_4$ em fase gasosa não foram bem sucedidas [49]. Com base no conhecimento de hidrólise de haletos de outros elementos, presume-se que a interação de tetrahaletos de silício com água proceda gradualmente com a formação de compostos intermediários como, $SiCl_3OH$, $SiCl_2(OH)_2$, e $SiCl(OH)_3$, os quais por condensação, resultariam na formação de oxicloretos de silício, contendo ligações siloxanas (-Si-O-Si-) [48]. Reações íon-

molécula em fase gasosa entre íons derivados de tetrametoxissilana, tetraetoxissilana e os respectivos precursores neutros mostraram a ocorrência de policondensação, formando espécies contendo ligações siloxanas (-Si-O-Si-) [6].

Os primeiros dois membros da série homóloga de oxicloretos de silício de fórmula geral $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ foram preparados através da hidrólise parcial do tetracloreto de silício, diluindo-se $SiCl_4$ em éter dietílico anidro e adicionando-se éter úmido, de acordo com as equações (1.12) e (1.13) [47,48].

$$2SiCl_4 + H_2O \longrightarrow Si_2OCl_6 + 2HCl \qquad (1.12)$$

$$3SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow Si_3O_2Cl_8 + 4HCl \qquad (1.13)$$

Há estudos que relatam a hidrólise parcial do hexaclorodisilano (Si_2OCl_6) resultando numa série homóloga complexa, $Si_{2n+2}O_nCl_{4n+6}$. O primeiro membro dessa série, Si_4OCl_{10}, foi isolado e identificado [50]. Reações de amonólise, alcóolise, tiohidrólise de haletos de silício foram realizadas de maneira similar [49].

Esta visão rápida ilustra o interesse que reações formais de solvólise, em fase gasosa, entre o cátion tricloro silil ($^{+}SiCl_3$) e diversos substratos neutros possam enriquecer a nossa compreensão dos mecanismos e energética destas reações.

1.5 Referências

[1] Mansano R. D. Dissertação de mestrado. 1993. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

[2] Campbell, S. A., *The science and engineering of microelectronic fabrication*, Oxford University Press, Oxford, 1996.

[3] Snow, T. P. & Bierbaum, V. M. “Ion Chemistry in the Interstellar Medium”. *Annual Review of Analytical Chemistry* **1**, 229-259 (2008).

[4] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press: San Diego, 1990.

[5] da Silva, M. L. P Tese de doutorado. 1995. Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

[6] da Silva, M. L. P. & 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).

[7] Olah,G.A. "100 years of carbocations and their significance in chemistry". *Journal of Organic Chemistry* **66**, 5943-5957 (2001).

[8] Lambert, J. B., Zhao, Y., Wu, H. W., Tse, W. C. & Kuhlmann, B. "The allyl leaving group approach to tricoordinate silyl, germyl, and stannyl cations". *Journal of the American Chemical Society* **121**, 5001-5008 (1999).

[9] Belzner, J. "Free or not, that is the question: Silyl and germyl cations in condensed phases". Angewandte Chemie-International edition in english **36**, 1277-1280 (1997).

[10] Kim, K. C.; Reed, C. A.; Elliott, D. W.; Mueller, L. J.; Tham, F.; Lin, L. ; Lambert, J. B. "Crystallographic evidence for a free silylium ion". *Science* **297**, 825-827 (2002).

[11] Lambert, J. B., Zhao, Y. & Zhang, S. M. "Preparation of the first tricoordinate silyl cation". *Journal of Physical Organic Chemistry* **14**, 370-379 (2001).

[12] Lambert, J. B. & Zhao, Y. "The trimesitylsilylium cation". Angewandte Chemie-International edition in english **36**, 400-401 (1997).

[13] Lambert, J. B. & Lin, L. J. "The tridurylsilylium and tridurylstannylium cations: Free and not so free". *Journal of Organic Chemistry* **66**, 8537-8539 (2001).

[14] Chambers, D. B., Glocklin F. & Light, J. R. C. "Mass spectra of organometallic compounds". *Quarterly Reviews* **22**, 317-& (1968).

[15] Orlov, V. Y. "Mass-spectra of group IVB organometallic compounds". *Uspekhi Khimii* **42**, 1184-1198 (1973).

[16] Xavier,L. A., Pliego,J. R. & Riveros, J. M. "Ligand exchange ion-molecule reactions of simple silyl and germyl cations". *International Journal of Mass Spectrometry* **228**, 551-562 (2003).

[17] Xavier, L. A., Tese de Doutorado. 2003. Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

[18] Stone, J. A. "Gas-phase association reactions of trimethylsilylium $(CH3)_3Si^+$ with organic bases". Mass Spectrometry Reviews **16**, 25-49 (1997).

[19] Apeloig, Y.; Karni, M.; Stanger, A.; Schwarz, H.; Drewello, T.; Czekay, G. "Rearrangement vs dissociation of gaseous silicon-containing cations - A Combined experimental theoretical approach". *Journal of the American Chemical Society – Chemical Communications* 989-991 (1987).

[20] Li, X. & Stone, J. A. "Determination of the β-silicon effect from a mass-spectrometry study of the association of trimethylsilylium with alkenes". *Journal of the American Chemical Society* **111**, 5586-5592 (1989).

[21] Mishima, M., Kang, C. H., Fujio, M. & Tsuno, Y. "Gas-phase basicities of styrenes toward trimethylsilylium cation – Structure and stability of Me_3Si-styrente+ complexes". *Chemistry Letters* 2439-2442 (1992).

[22] Ketvirtis, A. E., Bohme, D. K. & Hopkinson, A. C. Organosilicon cations – Potential-energy surfaces for $SiC_2H_n^+$ (n=1, 3, and 5). *Journal Physical Chemistry* **98**, 13225-13232 (1994).

[23] Clayden, J., Greeves N., Warren, S. e Wothers, P., *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2005.

[24] Lambert, J. B., Wang, G. T., Finzel, R. B. & Teramura, D. H. "Stabilization of positive charge by β-silicon". *Journal of the American Chemical Society* **109**, 7838-7845 (1987).

[25] Apeloig, Y. & Stanger, A. "Are carbenium ions stabilized or destabilized by α-silyl substitution – The solvolysis of 2-(trimethylsilyl)-2-Adamantyl para-

nitrobenzoate". *Journal of the American Chemical Society* **107**, 2806-2807 (1985).

[26] Chiavarino, B., Crestoni, M. E. & Fornarini, S. "The trimethylsilylation of acetylene". *Chemical Communications* 1418-1419 (2002).

[27] Hajdasz, D. & Squires, R. "Structure and thermochemistry of β-silicon carbenium ions in the gas-phase". *Journal of the American Chemical Society - Chemical Communications* 1212-1214 (1988).

[28] Rappoport, Z., Apeloig, Y., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. *Volume 3* John Wiley & Sons: New York. 2001, cap 18.

[29] Grandinetti, F., Occhiucci, G., Ursini, O., Depetris, G. & Speranza , M. "Ionic Lewis superacids in the gas-phase.1. Ionic intermediates from the attack of gaseous SiF_3^+ on n-bases". *International Journal of Mass Spectrometry* **124**, 21-36 (1993).

[30] Grandinetti, F., Occhiucci,G., Crestoni , M. E., Fornarini , S. & Speranza ,M. "Ionic Lewis superacids in the gas-phase .2. Reactions of gaseous CF_3^+ with oxygen bases". *International Journal of Mass Spectrometry* **127**, 123-135 (1993).

[31] Grandinetti, F., Occhiucci,vG., Crestoni , M. E., Fornarini ,S. & Speranza ,M. "Ionic Lewis superacids in the gas-phase .3. Reactions of gaseous CF_3^+ with nitrogen bases". *International Journal of Mass Spectrometry* **127**, 137-146 (1993).

[32] Ketvirtis, A. E., Baranov, V. I., Ling, Y., Hopkinson, A. C. & Bohme, D. K. "Experimental and theoretical studies of gas-phase reactions of SiF_x^+ (x = 1-3) with ammonia: intramolecular H-atom transfer reactions with SiF_3^+ and $F_2Si(NH_2)^+$." *International Journal of Mass Spectrometry*, 381-392 (1999).

[33] Ketvirtis, A. E.; Baranov, Y. I.; Hopkinson, A. C.; Bohme, D. K., "Experimental and theoretical studies of double minima in the potential-energy surfaces for HF-

elimination reactions of $SiF_x(OH)_y^+$ with H_2O (x = 1-3, y = 0-2) via intramolecular H-atom transfer". *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 1162-1169 (1998).

[34] Roithova, J., Schwarz, H. & Schroder, D. "The SiF_3^{2+} Dication: Chemistry Counts!" Chemistry – A European Journal **15**, 9995-9999 (2009).

[35] Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1992.

[36] Ketvirtis, A. E., Baranov, V. I., Bohme, D. K. & Hopkinson, A. C. "Theoretical and experimental studies of F_3SiCO^+ and F_3SiOC^+". *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **153**, 161-172 (1996).

[37] Ketvirtis, A. E., Baranov, V. I., Hopkinson, A. C. & Bohme, D. K. "Experimental and theoretical studies of $SiF_n(CO)_2^+$ cations with n=2 and 3: A search for pentacoordinate cationic silicon". *Journal of Physical Chemistry A* **101**, 7258-7264 (1997).

[38] Cecchi, P., Crestoni, M. E., Grandinetti, F. & Vinciguerra, V. "Activation of carbon dioxide by coordination with cations in the gas phase: SiF_3^+-mediated coupling of CO_2 and aromatic C-H bonds". Angewandte Chemie-International edition in english **35**, 2522-2524 (1996).

[39] Beauchamp J. L., Holtz, D., Woodgate, S. D. & Patt, S. L. "Thermochemical properties and ion-molecule reactions of alkyl-halides in gas-phase by ion-cyclotron resonance spectroscopy". *Journal of the American Chemical Society* **94**, 2798-& (1972).

[40] Murthy, S. and Beauchamp, J. L., "Examination of ion molecule reactions Chlorosilanes by Fourier-transform ion-cyclotron resonance spectrometry and determination of the relative stabilities of chlorosilyl ions," *Journal Physical Chemistry*. **96**, 1247-1257 (1992).

[41] Eyler, J. R., Ausloos, P. & Lias, S. G. "Novel ion-molecule reaction involving cleavage of carbonyl bond in ketones and aldehydes" *Journal of the American Chemical Society* **96** , 3673-3675 (1974).

[42] Ausloos, P., Lias, S. G. & Eyler, J. R. "Reactions of halomethyl ions with carbonyl - containing compounds". *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **18**, 261-271 (1975).

[43] Nguyen, V., Mayer, P. S. & Morton, T. H. "Intramolecular fluorine migration via four-member cyclic transition states". *Journal of Organic Chemistry* **65**, 8032-8040 (2000).

[44] Leblanc, D., Kong, J., Mayer, P. S. & Morton, T. H. "Taming halonium metathesis". *International Journal of Mass Spectrometry* **222**, II (2003).

[45] Giroldo, T. Tese de doutorado. 2007. Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

[46] Sorrilha, A. E. P. M.; Santos, L. S.; Gozzo, F. C.; Sparrapan, R.; Augusti, R.; Eberlin, M. N. "Intrinsic reactivity of gaseous halocarbocations toward model aromatic compounds". *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 7009-7020 (2004).

[47] Schumb, W. C. The halides and oxyhalides of silicon. *Chemical Reviews* **31**, 587-595 (1942).

[48] Schumb, W. C. & Stevens, A. J. "Partial hydrolysis of silicon tetrachloride". *Journal of the American Chemical Society* **69**, 726 (1947).

[49] Schumb, W. C. & Stevens, A. J. "Partial hydrolysis of silicon tetrachloride". *Journal of the American Chemical Society* **72**, 3178-3182 (1950).

[50] Schumb, W. C. & Lefever, R. A. "The partial hydrolysis of hexachlorodisilane". *Journal of the American Chemical Society* **75**, 1513 (1953)

.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL E TEÓRICA

2.1 Espectrometria de massas por transformada de Fourier

A espectrometria de massas é basicamente uma técnica analítica capaz de selecionar e medir a relação massa/carga (m/z) de íons, produzidos em fase gasosa por algum método de ionização ou transferidos para a fase gasosa a partir de processos de dessorção de sólidos ou a partir de soluções por técnicas de "eletrospray". A seleção dos íons conforme suas relações (m/z) é feita pela diferença em suas trajetórias, em alto vácuo, sob a influência de campos elétricos e/ou magnéticos [1]. A metodologia escolhida para gerar as espécies iônicas e a técnica empregada para separar e identificar os íons em alto vácuo determinam as possíveis aplicações da espectrometria de massas, que atualmente excedem uma aplicação exclusivamente analítica.

Esta dissertação se baseia em estudos realizados com auxílio da espectrometria de massas por transformada de Fourier (normalmente abreviada pelas siglas FTMS). Esta técnica é bastante versátil e permite manter os íons sob observação durante tempos prolongados (segundos) quando a pressão de trabalho é mantida na faixa de ultra-alto vácuo. Nestas condições, e dependendo do valor do campo magnético utilizado torna-se possível obter altíssima resolução. Diversos artigos de revisão têm discutido os princípios básicos e aplicações da espectrometria de massas por transformada de Fourier [2-5].

Como a espectrometria de massas por transformada de Fourier se baseia no princípio da ressonância ciclotrônica de íons, um breve resumo deste fenômeno será descrito inicialmente para auxiliar na compreensão da técnica experimental.

Uma das principais diferenças dessa técnica, é que ela emprega resolução temporal ao invés de resolução espacial como em outras técnicas de espectrometria. Os íons podem ficar aprisionados na cela durante tempos que podem variar entre centenas de milisegundos a dezenas de segundos e, essa amostragem de íons, dentro de uma faixa estabelecida de (m/z) é detectada

simultaneamente. Essa característica permite acompanhar a reatividade de um íon ao longo do tempo, com detecção *in situ* das abundâncias iônicas em função do tempo.

Além de poder aprisionar os íons na cela por algum tempo, outra grande característica dessa técnica é a capacidade de selecionar um ou mais íons de interesse específico, expulsando os íons indesejados por pulsos de radiofrequência específicos sintonizados nas frequências ciclotrônicas. O íon selecionado pode, então, reagir com seu próprio precursor ou com uma segunda molécula inserida através de outra válvula. Esse processo de seleção pode ser feito repetidas vezes, inclusive para isolar íons secundários provenientes de reações íon-molécula.

A detecção e a coleta de um espectro de massas são realizadas excitando simultaneamente o movimento ciclotrônico de todos os íons presentes através de um pulso da ordem de 1000 Volts “impulse excitation”, em intervalo de tempo curto (alguns microsegundos). A excitação faz com que os íons se movimentem em fase com maior energia cinética e com aumento do raio do movimento ciclotrônico. O movimento ciclotrônico coerente dos íons induz uma corrente nas placas de detecção (transformada em tensão através de um circuito eletrométrico) que varia em amplitude e em frequência conforme o número de íons e frequência ciclotrônica dos mesmos.

A “corrente de imagem” que é induzida pelos íons durante esse movimento perpendicular próximos às paredes da cela é sujeita a uma transformada de Fourier que permite uma transformação da complexa onda detectada em função do tempo, em intensidade em função da frequência ($\nu \propto \frac{q}{m}$) gerando em seguida, um espectro de massas. Após essa detecção, os íons são neutralizados e um novo ciclo pode ser iniciado caso haja necessidade acumular espectros para melhorar a relação sinal/ruído.

Geralmente técnicas baseadas na transformada de Fourier apresentam resolução dependente do tempo de amostragem da “corrente de imagem”. Esse tempo de observação está relacionado com o decaimento do sinal de detecção (tempo de relaxação dos íons após a excitação). Este decaimento do sinal decorre principalmente das colisões íon-molécula que aleatorizam o movimento em fase dos

íons. Portanto, a obtenção de um espectro de alta resolução exige que o sistema opere em condições de ultra alto vácuo (pressões inferiores a 10^{-8} Torr).

2.2 Princípios Gerais de Ressonância Ciclotrônica de Íons

A ressonância ciclotrônica de íons se baseia no movimento característico de íons na presença de um campo magnético homogêneo. O movimento circular dos íons, na ausência de colisões, decorre da força exercida pelo campo magnético em íons se movimentando com velocidade v.

A magnitude da força exercida pelo campo magnético homogêneo B é dada por

$$F_m = qv \times B \sin\theta. \tag{2.1}$$

Esta equação pode ser simplificada usando a velocidade de íon no plano perpendicular ao campo magnético. Para um íon de massa m e carga q, a força descrita pela equação (2.2)

$$F_m = qv_{\perp}B. \tag{2.2}$$

Esta força provoca um movimento circular de raio r num plano perpendicular ao campo magnético que resulta do equilíbrio entre a força centrífuga e a força magnética

$$\frac{mv^2}{r} = qvB. \tag{2.3}$$

Na equação (2.3), a velocidade v se refere a velocidade no plano perpendicular ao campo magnético. Conforme as equações (2.1) – (2.3), o campo magnético não tem nenhum efeito sobre a componente da velocidade paralela ao campo magnético e, portanto não modifica a trajetória do íon nessa direção.

Se a velocidade do íon corresponde ao valor médio típico a temperatura ambiente e o campo magnético for intenso (B ≥ 1 Tesla) , o raio do movimento circular torna-se pequeno. Este movimento circular é frequentemente denominado de movimento ciclotrônico.

Definindo a frequência do movimento circular do íon como υ, esta frequência pode ser calculada a partir da velocidade (perpendicular ao campo magnético) e o raio do círculo pela equação (2.4)

$$\nu = \frac{v}{2\pi r}. \tag{2.4}$$

Assim a velocidade angular ω do movimento é igual a

$$\omega_c = 2\pi\nu = \frac{v}{r} = \frac{q}{m}B. \tag{2.5}$$

De acordo com esta equação, a frequência, e a velocidade angular (ω), dependem da razão $(q/m)B$, e independem da velocidade do íon. Por outro lado, o raio do movimento ciclotrônico para um íon de um determinado valor de (m/q) aumenta proporcionalmente com a velocidade.

Como exemplo, para um campo magnético de 1,0 T, a frequência ciclotrônica de um íon de m/z 15 é de 1,02 MHz enquanto que para um íon de m/z 300 a frequência ciclotrônica é de 51,2 kHz.

A relação entre frequência e a grandeza (m/z) mostram que um espectro de massas pode ser obtido sob estas condições a partir de medidas de frequências do movimento ciclotrônico. Espectrômetros de massas baseados no princípio da ressonância ciclotrônica de íons apresentam resoluções elevadas devido a frequência ciclotrônica ser independente da velocidade inicial do íon. Por outro lado, em outras técnicas de espectrometria de massas a distribuição da energia cinética dos íons produzidos, bem como a distribuição espacial da região de ionização, são fatores que devem ser minimizados para não limitar a resolução.

Na prática, os íons gerados por algum método de ionização ficam confinados numa armadilha criada por campos eletrostáticos como aquela ilustrada na Figura 2.1. Esta armadilha constitui a cela do espectrômetro e este arranjo em formato de um cubo é situado dentro de um campo magnético produzido por um imã supercondutor ou um eletroímã.

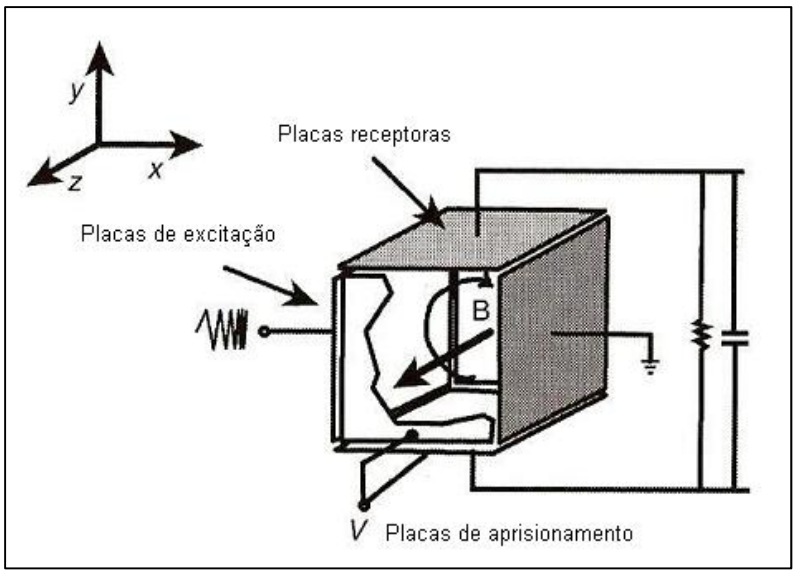


Figura 2.1: Diagrama de uma cela cúbica utilizada em espectrometria de massas usando os princípios da ressonância ciclotrônica de íons.

O campo magnético na Figura 2.1 é orientado ao longo da direção $\boldsymbol{z}$, o movimento ciclotrônico ocorre no plano $\boldsymbol{x} - \boldsymbol{y}$, e os íons são aprisionados no plano $\boldsymbol{x} - \boldsymbol{y}$ por um campo elétrico gerado por uma tensão, de mesma polaridade da carga do íon, aplicado nas placas da cela perpendiculares ao campo magnético. Este arranjo resulta no confinamento dos íons durante tempos longos.

A irradiação dos íons com radiação eletromagnética da mesma frequência do movimento ciclotrônico do íon, e perpendicular ao campo magnético, resulta numa absorção ressonante da onda. A energia transferida para o íon aumenta a energia cinética do íon e provoca um movimento em forma de espiral com aumento do raio de movimento ciclotrônico. A passagem dos íons na proximidade das placas orientadas nos planos $\boldsymbol{x} - \boldsymbol{z}$**,** ou $\boldsymbol{y} - \boldsymbol{z}$**,** gera uma “corrente de imagem” que pode ser medida e amplificada.

Na espectrometria de massas por transformada de Fourier, todos os íons presentes na cela são excitados simultaneamente através de uma varredura rápida com ampla faixa de frequência da fonte de radiofrequência. Esta excitação resulta no movimento coerente de todos os íons com aumento do raio de suas órbitas. Quando estes íons se aproximam das placas laterais da cela, o movimento periódico desses íons produz um sinal de imagem senoidal que pode ser amplificado, digitalizado e armazenado no processador do computador. Esta “corrente de imagem” decai com o tempo devido a perda de coerência do movimento dos íons.

Entretanto, a "corrente de imagem" gerada é composta de senóides de diferentes frequências e amplitudes conforme a relação (m/z) dos íons e abundância relativa dos mesmos. Um exemplo da "corrente de imagem" e de seu decaimento no tempo (transiente) é ilustrado na Figura 2.2.(a). Esse transiente corresponde a senóides de diferentes frequências e amplitudes de íons derivados do $SiCl_4$. A transformada de Fourier da "corrente de imagem" apresentada na Figura 2.2.(a) permite uma transformação da onda complexa detectada em função do tempo, em intensidade em função da frequência ($\nu \propto \frac{q}{m}$), e consequentemente em função da relação m/z, Figura 2.2.(b).

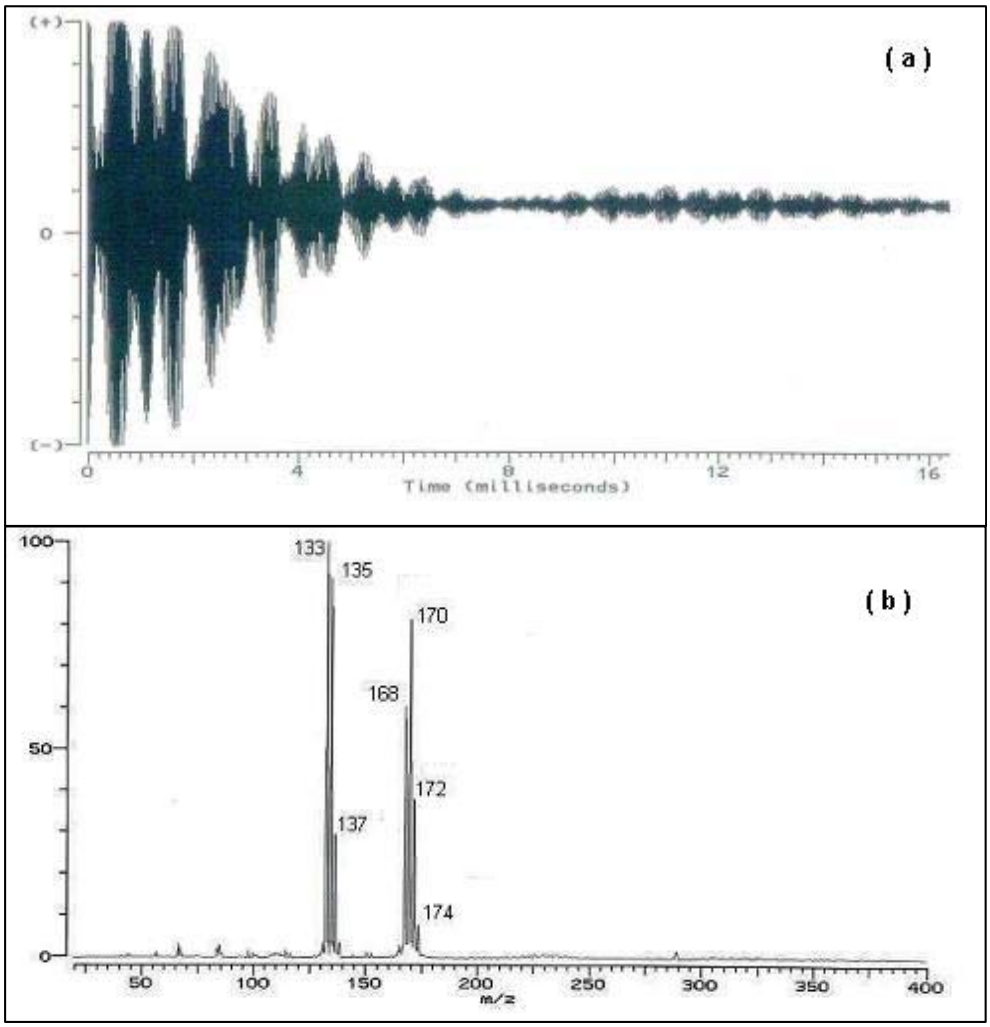


Figura 2.2: (a) Amplitude da corrente imagem (em unidades arbitrárias) em função do tempo gerado pelos íons formados na ionização de $SiCl_4$. (b) Espectro de massas obtido por uma transformada de Fourier dos dados apresentados em (a).

2.3 Metodologia experimental

O trabalho experimental desta dissertação foi realizado no Espectrômetro de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FTICR) construído no Instituto de Química da Universidade de São Paulo [6].

Íons foram gerados por impacto de elétrons emitidos por um filamento aquecido de rênio. A corrente de emissão típica, medida no filamento, foi de 1,0 μA, e a energia eletrônica para a maioria dos experimentos foi mantida em 20 eV. Os íons são formados de forma intermitente, pulsando a tensão no filamento durante 60 ms entre +10 V e -20 V, no interior de uma cela cúbica ($\sim 15{,}6\ cm^3$) no qual são confinados por uma armadilha eletrostática criada por campos elétricos e o campo magnéticos homogêneo descritos anteriormente. A cela cúbica fica numa câmera retangular mantida em alto vácuo por uma bomba turbomolecular que permite alcançar pressões em torno de 10^{-9} Torr. Essa câmara está localizada entre os pólos de um eletroímã, que opera tipicamente com um campo magnético de 1,0 T [6].

A pressão da cela de reação é medida através de uma válvula de ionização de ultra-alto vácuo situada entre a cela e a bomba turbomolecular. Estas medidas podem acarretar diferenças significativas com a pressão real na cela do espectrômetro devido ao fato da válvula de ionização ser sensível a natureza química do gás, e devido à localização da válvula estar relativamente distante da cela (~25 cm) e próxima a bomba turbomolecular. Normalmente, a pressão de fundo desse espectrômetro é de aproximadamente 1,65 x 10^{-9} Torr.

A introdução da amostra depende de suas propriedades físico-químicas. A introdução é feita de forma direta e se restringe a compostos suficientemente voláteis. É possível fazer a introdução de quatro amostras independentes através de válvulas de ajuste fino de vazão ligadas à câmara. Além dessas, existe uma válvula pulsada que permite introduzir amostra de forma pontual, causando um aumento repentino de pressão de cerca de 10 vezes.

As amostras líquidas foram colocadas em tubos de vidro conectadas diretamente ao sistema de vácuo primário, constituída por uma bomba mecânica rotativa, destinada a evacuar a entrada das amostras. Antes de serem introduzidas

no sistema de alto vácuo do espectrômetro, essas amostras foram desgaseificadas pelo processo de congelamento, bombeamento e descongelamento.

2.4 Estudo das reações íon-molécula

Normalmente, experimentos realizados num espectrômetro de massa FTICR apresentam uma sequência experimental composta por vários eventos sequenciais em função do tempo. Uma sequência experimental simples é composta por cinco eventos: neutralização, formação dos íons, ejeção dos íons indesejados, excitação do movimento ciclotrônico e detecção da corrente imagem, como ilustrado na Figura 2.3.

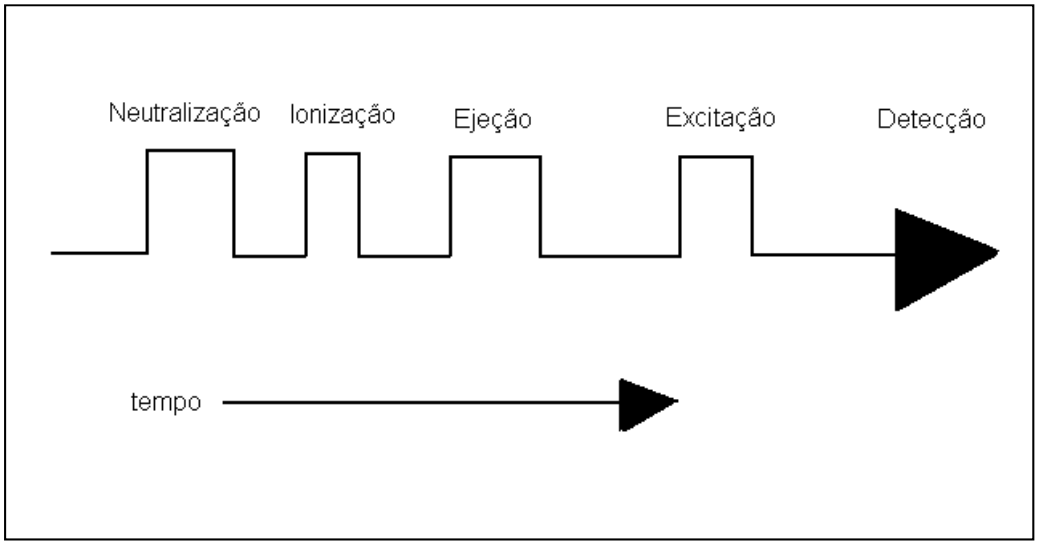


Figura 2.3: Sequência experimental típica para obter um espectro de massa no espectrômetro de massas FTICR

O evento denominado neutralização "quench" é usado para eliminar da cela qualquer íon remanescente do experimento anterior. Esse evento pode ser realizado aplicando voltagens de natureza oposta nas placas de aprisionamento, por exemplo, +10 V numa placa e -10 V na outra placa. Nessas condições, os íons são ejetados axialmente (ao longo do eixo z) para parede da cela em menos de 1 ms.

Depois do evento curto de neutralização (1-5 ms) um novo conjunto de íons é formado através de ionização por elétrons e em seguida aprisionado na cela. Geralmente a ionização por elétrons é muito energética (alta transferência de

energia interna) gerando o íon molecular e vários fragmentos. O próximo evento é usado para separar o íon de interesse dos outros.

Geralmente torna-se necessário expulsar da cela íons indesejáveis com pulsos de ejeção específicos. Isso se torna possível através da aplicação de pulsos de radiofrequência cuja frequência coincide com a frequência ciclotrônica dos íons indesejados. O campo elétrico de radiofrequência aumenta a órbita desses íons, fazendo com que eles colidam com as placas da cela.

O próximo evento excita os íons do movimento ciclotrônico e gera o movimento em fase dos íons em órbitas maiores. Em seguida, os íons são detectados de acordo com os princípios discutidos na secção anterior.

Esta sequência pode ser repetida várias vezes de maneira a acumular os espectros na memória do computador e permitir a obtenção de uma melhor relação sinal/ruído (s/n).

Estudos cinéticos são realizados variando o intervalo de tempo entre a seleção do íon específico, cuja reatividade vai ser estudada, e o pulso de detecção. Este protocolo permite medir espectros de massas, ou abundancias iônicas relativas, em função do atraso entre a seleção e o pulso de detecção. Este tempo de atraso configura o tempo de reação e o espectro de massas obtido para um determinado tempo de reação representa uma amostragem da composição iônica na cela após um determinado tempo.

2.5 Espectro de massas do tetracloreto de silício

O $SiCl_4$ utilizado apresenta 99,998% de grau de pureza e foi obtido da Aldrich. Os pontos de fusão e de ebulição dessa substância são – 70 e 50,6 ºC respectivamente. Essa substância apresenta pressão de vapor considerável, 420 mmHg (a 37,7 °C), hidrolisa rapidamente e é considerada irritante.

O espectro abaixo (Figura 2.4) mostra os cátions moleculares radicais: $[Si^{35}Cl_4]^{\bullet+}$ (m/z 168), $[Si^{35}Cl_3{}^{37}Cl]^{\bullet+}$ (m/z 170), $[Si^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2]^{\bullet+}$ (m/z 172) e $[Si^{35}Cl^{37}Cl_3]^{\bullet+}$ (m/z 174) e fragmentos catiônicos: $^{+}Si^{35}Cl_3$ (m/z 133), $^{+}Si^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ (m/z 135) e $^{+}Si^{35}Cl^{37}Cl_2$ (m/z 137).

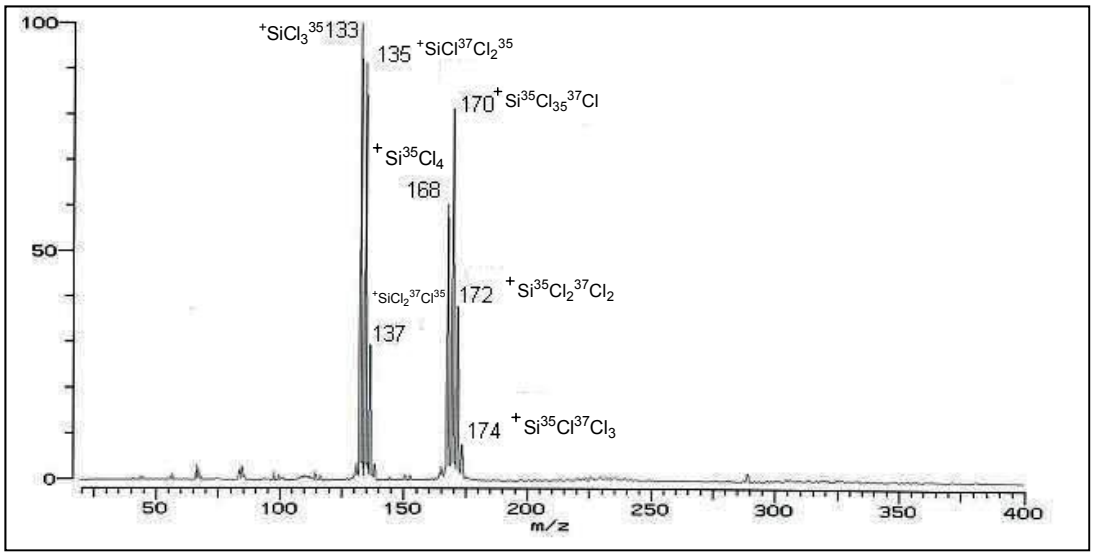


Figura 2.4: Espectro de massas do $SiCl_4$, P_{SiCl_4} = 3,4 x 10^{-8} Torr.

A maioria dos estudos foram realizados após isolamento dos íons $^{+}SiCl_3$ (sem distinção de composição isotópica). O processo de isolamento, neste caso, consistiu na remoção de todos os outros íons (em particular os íons moleculares $[SiCl_4]^{\bullet+}$) através de pulsos de radiofrequência sintonizados na frequência de ressonância ciclotrônica dos íons indesejados, ou através de varreduras de frequências pulsadas abrangendo as frequências de ressonância de íons vizinhos em relação m/z, Figura 2.5.

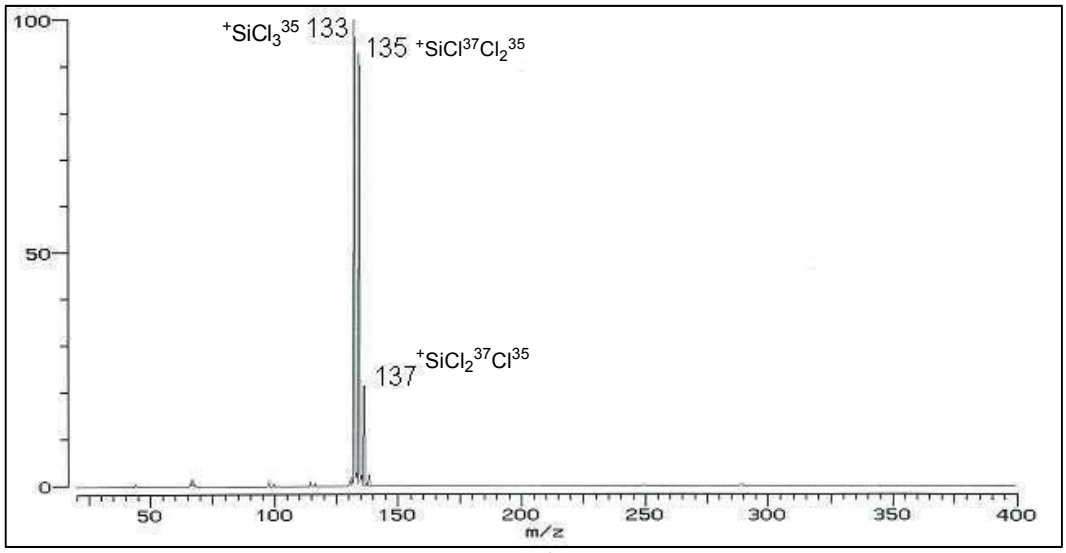


Figura 2.5: Espectro de massas do $^{+}SiCl_3$ após pulso de radiofrequência específico para eliminar os cátions radicais**,** P_{SiCl_4} = 3,4 x 10^{-8} Torr.

O íon $^{+}SiCl_3$ é o fragmento principal resultante da ionização do $SiCl_4$ por impacto eletrônico a 20 eV. O espectro de massas exibe um conjunto de picos para o $^{+}SiCl_3$ resultante das importantes combinações isotópicas do Cl (^{35}Cl e ^{37}Cl) e em menor escala dos isótopos do Si (^{28}Si, ^{29}Si e ^{30}Si) . Devido as abundâncias relativas das diversas espécies isotópicas, a intensidade dos picos de m/z nominal 133 ($^{35}Cl_3$ $^{28}Si^{+}$) e 135 ($^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ $^{28}Si^{+}$ e $^{35}Cl_3$ ^{30}Si) é essencialmente idêntica no espectro de massas.

As reações íon-molécula entre os íons $^{+}SiCl_3$ e diversos substratos neutros foram estudadas em função do tempo de aprisionamento desses íons no espectrômetro de massas FTICR e o progresso das reações foi acompanhado pelos espectros de massas obtidos em função do tempo de aprisionamento. A presença de produtos clorados nessas reações exibe as características da distribuição isotópica do Cl (^{35}Cl e ^{37}Cl) nos espectros de massas.

2.6 Substratos neutros

Os substratos neutros utilizados nas reações íon-molécula foram adicionados individualmente e a pressão relativa de cada um deles foi otimizada de acordo com experimento.

Os íons $^{+}SiCl_3$ reagem rapidamente mesmo com H_2O residual no sistema de alto vácuo do espectrômetro. A fim de se estudar estas reações de maneira mais controlada, vapor de água de uma amostra de água deionizada foi introduzida a pressões variáveis através de outra válvula de fluxo de ajuste fino.

Para outras reações íon-molécula, foram introduzidos a pressões variáveis através de outra válvula de fluxo de ajuste fino os seguintes substratos: amônia anidra da empresa Air Products, metilamina anidra 98% da Aldrich, etilamina 97% da Aldrich, metanol grau HPLC da Merck, etanol absoluto da Merck, propanol da Merck, metilacetileno e propileno da Matheson Gas Products.

2.7 Metodologia teórica

A obtenção de parâmetros moleculares através de cálculos químico-quânticos, como energia, frequências vibracionais tem ajudado, por exemplo, a caracterização de estruturas, intermediários, estados de transição para uma dada reação e até mesmo predizer entalpias de reação [7].

Cálculos de estrutura eletrônica normalmente utilizam como modelo uma molécula completamente isolada no vácuo. Esse modelo se assemelha com as condições de alto vácuo de um espectrômetro de massas, onde vários processos podem estar ocorrendo, dentre eles, fragmentações e reações íon-molécula [8].

O maior problema em selecionar um método de estrutura eletrônica está relacionado com a razão custo/desempenho, que pode ser medido considerando uma média de erros para um conjunto de dados em relação aos recursos computacionais necessários. O recurso computacional muitas vezes pode limitar a escolha do método e, sobretudo a base.

Apesar dos métodos *ab initio* serem satisfatórios em termos de exatidão e confiabilidade, os métodos mais sofisticados são computacionalmente caros quando se deseja estudar reações envolvendo átomos pesados ou moléculas com um número elevado de átomos. Desta forma, o uso da teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido usado de maneira extensa em anos recentes e novos funcionais têm

sido desenvolvidos com o intuito de verificar qual funcional apresenta uma alternativa eficiente e computacionalmente barata.

Métodos híbridos DFT como, por exemplo, B3LYP, B3PW91, mPW1PW9, BH&HLYP têm sido muito utilizados para cálculos termoquímicos e cinéticos devido o baixo custo computacional comparado com os métodos *ab initio*. Embora, métodos híbridos DFT apresentem bons resultados já documentados na literatura relacionados com a estrutura e termoquímica, a utilização em cálculos de superfícies de energia não tem sido bem estabelecida [9].

Zhao e Truhlar mostraram duas novas classes de funcionais de densidade (M05 e M06) que apresentam resultados muito satisfatórios para grandezas termoquímicas, parâmetros cinéticos, interações não covalentes quando comparados com resultados obtidos por funcionais mais populares, como o B3LYP. Esses autores demonstraram para uma classe de reações, que o funcional híbrido B3LYP apresenta maiores erros médios absolutos com relação a resultados experimentais e métodos *ab initio* altamente correlacionados [10].

A grande dificuldade em comparar ou validar um método teórico para predizer alturas da barreira do estado de transição é que existem poucos resultados experimentais exatos conhecidos. Embora vários resultados comparativos entre os métodos DFT/B3LYP, *ab initio* altamente correlacionados e experimentais apontem maiores erros médios absolutos para o funcional B3LYP, em detrimento dos valores subestimados, a tendência de forma geral aponta para o caminho certo da reação [11].

Uma abordagem sistemática para construção de funcionais de correlação de troca que tenham uma aplicação universal é uma tarefa difícil e mantém-se indefinida. Essas falhas não quebram a teoria em si, devido às deficiências do uso atual dos funcionais de correlação de troca aproximados [12].

Por outro lado, Tirado-Rives e Jorgensen avaliaram o desempenho do funcional B3LYP nas bases 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e 6-31+G(d,p) com correção da dispersão, para o cálculo da energia de isomerização e calores de formação para moléculas neutras contendo átomos de C,H,N e O e compararam com resultados experimentais. Para um conjunto de 622 moléculas neutras, os erros

médios absolutos para o calor de formação são 3,1, 2,6, 2,7 e 2,4 kcal mol^{-1} para B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p) e B3LYP/6-31+G(d,p) com correção da dispersão. Um conjunto diversificado de 34 isomerizações altamente específicas apresentou os seguintes erros médios absolutos, 2,7, 2,4, 2,2 e 1,9 kcal mol^{-1} [13].

Bickelhaupt *et al*, mostraram funcionais capazes de predizer afinidades protônicas de várias bases aniônicas a 0 K bastante exatos com relação aos resultados experimentais e teóricos obtidos por métodos *ab initio* altamente correlacionados, como o CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Dentre os funcionais testados, o funcional híbrido B3LYP apresentou um erro médio absoluto de 1,7% tanto para medidas experimentais como para resultados teóricos obtidos pelo método *ab initio* CCSD(T) [14].

Um estudo comparativo feito entre alguns métodos híbridos DFT e métodos *ab initio* para estudar substituição nucleofílica nos átomos de carbono (S_N@C) e silício (S_N@Si) mostrou que as barreira de energia são subestimadas pelo método DFT/B3LYP quando comparadas com a melhor estimativa obtida método CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Embora os resultados obtidos pelo DFT/B3LYP não sejam exatos, a tendência qualitativa das reações são confirmadas [15]. Esse mesmo grupo apresentou resultados comparativos da energética de reações E2 e S_N2 usando alguns híbridos DFT e métodos *ab initio*. O erro médio absoluto para os funcionais BHandH e M06-L com relação ao método CCSD(T) foram os menores. Entretanto, esses funcionais não reproduziram a tendência correta para essas reações. Os funcionais híbridos B3LYP e OLYP apresentaram erros médios absolutos maiores em detrimento dos valores subestimados, mas a distribuição do erro é mais uniforme porque a tendência para essas reações são reproduzidas corretamente [16].

Cálculos teóricos foram realizados para todos os processos iônicos (reações íon-molécula) observados no espectrômetro de massa FT-ICR para caracterizar a energética das reações, os mecanismos envolvidos assim como a estabilidade dos intermediários e dos estados de transição. Tais estudos foram feitos através de cálculos *ab initio* B3LYP e MP2 implementados no programa GAUSSIAN 03 [17].

Os resultados das possíveis estruturas, bem como as energias dos reagentes, produtos e estados de transição foram caracterizados usando o funcional densidade híbrido B3LYP/6-311+G(d,p)/6-311+G(d,p) e a teoria da perturbação de segunda ordem MP2/6-311+G(d,p)/6-311+G(d,p). As frequências vibracionais fundamentais obtidas pelos métodos B3LYP/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p) foram corrigidas pelos fatores 0,9679 [18] e 0,9523 [19], respectivamente. Além disso, cálculos da coordenada de reação intrínseca (IRC) foram feitos para estabelecer a conexão entre os adutos e os estados de transição.

Para validar o desempenho do funcional B3LYP, metodologia teórica usada para caracterizar todas as reações observadas experimentalmente e para predizer a tendência de algumas, foram feitos cálculos usando o funcional M05-2X/6-311+G(d,p)/6-311+G(d,p) e o método *ab initio* altamente correlacionado CCSD(T)/6-311+G(d,p)//MP2/6-311+G(d,p) para descrever a energética do mecanismo de hidrólise do $^{+}SiCl_3$. Para os mecanismos que descrevem a energética de reações secundárias oriundas de produtos da hidrólise do $^{+}SiCl_3$, mediadas por um intermediário clorônio, usou-se também o método M05-2X/6-311+G(d,p)/6-311+G(d,p).

As frequências vibracionais fundamentais obtidas pelo método CCSD(T)/6-311+G(d,p) foram corrigidas pelo fator 0,9639 [19].

2.8 Referências

[1] Hoffmann E. & Stroobant V., *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 3rd edition, John Wiley & Sons Ltd, (2007).

[2] Comisarow, M. B. & Marshall, A. G. “The early development of Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) spectroscopy”, *Journal of Mass Spectrometry* **31**, 581-585 (1996).

[3] Marshall, A. G., Hendrickson, C.L. & Jackson, G.S. “Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer”. *Mass Spectrometry Reviews* **17**, 1-35 (1998).

[4] Marshall, A. G. & Grosshans, P. B. "Fourier-Transform Ion-Cyclotron Resonance Spectroscopy - The teenage years". *Analytical Chemistry* **63**, A215-A229 (1991).

[5] Amster, I. J. "Fourier transform mass spectrometry". *Journal of Mass Spectrometry* **31**, 1325-1337 (1996).

[6] Isolani, P. C., Kida-Tinome, M. C., Linnert, H. V., Menegon, J .J., Riveros, J. M. & Tiedemann, P. W. "Construção e desempenho de um espetrômetro de massas por transformada de Fourier", *Química Nova*, **15**, 353-354 (1992).

[7] Bertrán, J. and Csizmadia, I. G. *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Chemistry Reactions;* Kluwer Academic Pubs: Netherlands (1989).

[8] Radom, L. "Chemistry by computer - A theoretical approach to gas-phase ion chemistry - The 1990 Maccoll, Allan lecture". Organic Mass Spectrometry **26**, 359-373 (1991).

[9] Lynch, B. J. & Truhlar, D. G. "How well can hybrid density functional methods predict transition state geometries and barrier heights?" *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 2936-2941 (2001).

[10] Zhao, Y. & Truhlar, D. G. "Density functionals with broad applicability in chemistry". *Accounts of Chemical Research* **41**, 157-167 (2008).

[11] Lynch, B. J., Fast, P. L., Harris, M. & Truhlar, D. G. "Adiabatic connection for kinetics". *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 4811-4815 (2000).

[12] Cohen, A. J., Mori-Sanchez, P. & Yang, W. T. "Insights into current limitations of density functional theory". *Science* **321**, 792-794 (2008).

[13] Tirado-Rives, J. & Jorgensen, W. L. "Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules". *Journal of Chemical Theory and Computation* **4**, 297-306 (2008).

[14] Swart, M. & Bickelhaupt, F. M. "Proton affinities of anionic bases: Trends across the periodic table, structural effects, and DFT validation". *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 281-287 (2006).

[15] Bento, A. P., Sola, M. & Bickelhaupt, F. M. "Ab initio and DFT benchmark study for nucleophilic substitution at carbon (S(N)2@C) and Silicon (S(N)2@Si)". *Journal of Computational Chemistry* **26**, 1497-1504 (2005).

[16] Bento, A. P., Sola, M. & Bickelhaupt, F. M. "E2 and S(N)2 reactions of X- + CH3CH2X (X = F, Cl); an ab initio and DFT benchmark study". *Journal of Chemical Theory and Computation* **4**, 929-940 (2008).

[17] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).

[18] Andersson, M. P. & Uvdal, P. "New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple-xi basis set 6-311+G(d,p)". *Journal of Physical Chemistry A* **109**, 2937-2941 (2005).

[19] Merrick, J. P., Moran, D. & Radom, L. "An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors". *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 11683-11700 (2007).

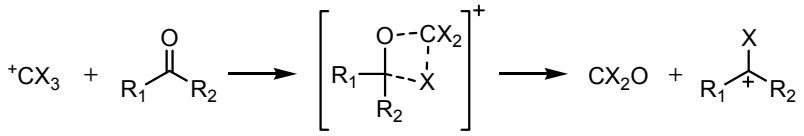
CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

3.1 Introdução

Cátions metílicos polihalogenados, tais como CF_3^+, CCl_3^+, etc, são fragmentos iônicos comuns nos espectros de massa de substâncias orgânicas alifáticas polihalogenadas. Há um grande interesse pelo estudo da reatividade destes íons em fase gasosa, principalmente por serem de difícil caracterização em fase condensada e por serem considerados eletrófilos fortes.

Reações estudadas a partir dos anos 70, em fase gasosa, entre cátions halometílicos ($^{+}CCl_3$, $^{+}CF_3$, $^{+}CF_2Cl$ e $^{+}CCl_2F$) e compostos orgânicos simples contendo grupos carbonílicos mostraram algumas características interessantes e inesperadas. O ataque destes eletrófilos no oxigênio da carbonila, por exemplo, resulta na substituição do átomo de oxigênio por um halogênio com eliminação de CX_2O (X = F,Cl), equação (3.1).



(3.1)

Estes tipos de reações são conhecidas como reações de metatese cujo mecanismo proposto envolve um estado de transição de quatro centros [1,2]. Trabalhos mais recentes com derivados de acetofenonas realizados nos laboratórios do IQ-USP têm revelado diferenças importantes entre as reações promovidas por CF_3^+ e CCl_3^+ [3]. Caminhos reacionais diferentes também foram observados para estes íons em reações eletrofílicas com uma variedade de substratos aromáticos [4] Muitas vezes, as diferenças nas energias de ligação C-F e C-H e nas energias de recombinação dos íons CF_3^+ e CCl_3^+ podem exercer fortes influências nos estados de transição das reações, implicando em caminhos reacionais imprevistos.

A extensão desses estudos utilizando íons semelhantes que contém silício como átomo central é particularmente importante, não apenas pelo caráter

eletrofílico dos íons SiF_3^+ e $SiCl_3^+$, mas também pela importância destes íons para os processos de "gravação" durante a corrosão por plasma "plasma etching" de superfícies [5].

A reatividade em fase gasosa dos cátions trifluorsilil ($^{+}SiF_3$) [6] e trifluormetil ($^{+}CF_3$) [7] frente a bases oxigenadas (H_2O, CH_3OH, CH_3CH_2OH e CFH_2CH_2OH) foi estudada anteriormente por técnicas de espectrometria de massas visando avaliar a capacidade destes eletrófilos formarem carbênios (R_3C^+), os quais são normalmente formados como intermediários reacionais em reações de solvólise de halogenetos de alquila (SN_1), desidratação de álcoois e protonação de ligações π de alcenos e alcinos [8].

Íons carbênios são espécies comuns em Química Orgânica nos quais o carbono se apresenta como trivalente, com hibridização sp^2, deficiente de elétron e com uma estrutura trigonal planar [8], Figura 3.1.

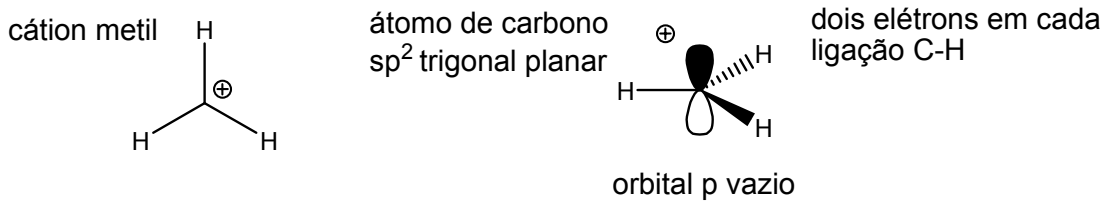


Figura 3. 1: Estrutura do carbênio.

Por sua vez, íons silil ou silicênios (R_3Si^+) são fragmentos comuns de organossilanas em fase gasosa [9, 10], porém, há uma grande dificuldade em caracterizar esses íons em fase condensada, devido ao alto caráter eletrofílico dessas espécies [11].

Experimentos realizados usando a técnica de tubo de fluxo com seleção de íons (Select-Ion Flow Tube ou SIFT) a 293 K, com He como gás de amostra e a uma pressão 0,35 Torr, demonstraram que os cátions ^{+}SiF , $^{+}SiF_2$ e $^{+}SiF_3$ reagem com água eliminando HF. O diagrama de energia para essas reações apresenta o perfil típico de reações íon-molécula em fase gasosa, caracterizado por um duplo poço de energia correspondente a intermediários estáveis e conectados por um estado de

transição local [12]. Além disso, observaram-se três hidratações dos cátions, conforme a equação (3.2).

$$Si(OH)_3(H_2O)_n^{+} + H_2O \longrightarrow Si(OH)_3(H_2O)_{n+1}^{+} \quad (3.2)$$

n= 1, 2 e 3

Nas experiências realizadas por espectrometria de massas por transformada de Fourier, observou-se apenas uma reação de hidratação [6]. Essa capacidade de solvatar o íon com várias moléculas é limitada quando se usa FT-ICR com ionização por impacto de elétrons, devido às baixas pressões que esse tipo de técnica utiliza.

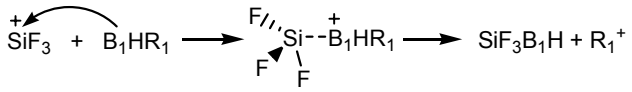
Por outro lado, observou-se que o íon ^{+}SiF não reage com amônia enquanto $^{+}SiF_2$ e $^{+}SiF_3$ reagem com amônia, respectivamente, por transferência de carga e por substituição de até dois átomos de F por dois grupos NH_2 eliminando sequencialmente duas moléculas de HF. Além disso, observou-se também que o íon formado a partir das duas substituições de átomos de F por dois grupos NH_2, $FSi^{+}(NH_2)_2$, é capaz de se associar com até três moléculas de amônia para formar espécies do tipo $FSi(NH_2)_2(NH_3)_3^{+}$ [13].

O mecanismo de reação proposto para as duas substituições do átomo de F por dois grupos NH_2, eliminando sequencialmente duas moléculas de HF, é semelhante àquele discutido para o caso das reações com H_2O e envolve no estado de transição uma transferência intramolecular de hidrogênio seguida de eliminação de HF [6,13].

Estudos realizados usando FT-ICR mostraram que o cátion $^{+}SiF_3$ possui uma capacidade de formar carbênios ao reagir com CH_3OH, CH_3CH_2OH e CH_3NH_2, e ao reagir com H_2O e NH_3 sofre sucessivas reações de solvólise [6].

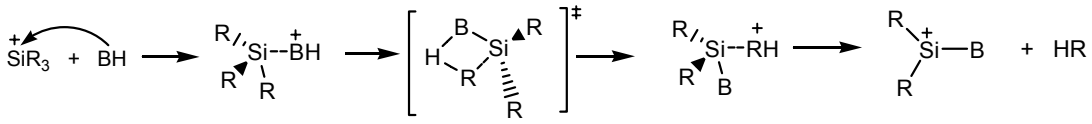
O mecanismo (3.3) mostra a reação que forma o carbênio, que inicialmente resulta na formação de um aduto íon-molécula, seguida da geração de um íon carbênio sem passar por um estado de transição formal. Por outro lado, a reação de solvólise em fase gasosa do cátion $^{+}SiF_3$, mecanismo (3.4), pode ser descrita como ocorrendo através da formação inicial de um aduto íon-molécula, seguida da passagem por um estado de transição de quatro centros, no qual há uma migração

intramolecular de um hidrogênio, que leva posteriormente a formação de outro aduto íon-molécula, que finalmente se dissocia liberando HF.



(3.3)

$R_1 = CH_3$, CH_3CH_2 B_1 = OH, NH



(3.4)

R = F B = OH, NH_2

O comportamento do eletrófilo $^{+}CF_3$ frente a bases oxigenadas (H_2O, CH_3OH, CH_3CH_2OH e FCH_2CH_2OH) mostrou que esse íon é capaz de formar carbênios ao reagir com CH_3CH_2OH e FCH_2CH_2OH [7]. Entretanto, não foi observada a formação de carbênios quando esse eletrófilo reagiu com CH_3OH e nem tão pouco hidrólise, apesar da exotermicidade [6, 7] da hidrólise do $^{+}SiF_3$ ser três vezes menor do que a do $^{+}CF_3$, equações (3.5) e (3.6)

$$^{+}SiF_3 + H_2O \longrightarrow {}^{+}SiF_2OH + HF \qquad \Delta H^0 = -17 \text{ kcal . mol}^{-1} \tag{3.5}$$

$$^{+}CF_3 + H_2O \not\longrightarrow {}^{+}CF_2OH + HF \qquad \Delta H^0 = -51 \text{ kcal . mol}^{-1} \tag{3.6}$$

Contudo, a barreira de energia para a reação de hidrólise com o cátion $^{+}SiF_3$ é significativamente menor e portanto a reação se torna cineticamente viável nas condições da espectrometria de massas FTICR [6].

Por outro lado, a reatividade em fase gasosa do eletrófilo $^{+}CF_3$ com bases nitrogenadas tais como amônia, metil e etilamina, aziridina, azetidina, pirrolidina e piperidina [14] exibe um comportamento diferente daquele observado com bases oxigenadas [7]. Por exemplo, $^{+}CF_3$ reage com amônia para formar $^{+}CF_2NH_2$ eliminando HF. Entretanto, o íon $^{+}CF_2NH_2$, não sofre a segunda substituição do átomo de F pelo grupo NH_2, fato este que foi explicado pela existência de uma barreira de energia calculada que se situa acima da energia dos reagentes [14].

A diferença do comportamento dos eletrófilos $^{+}SiF_3$ e $^{+}CF_3$ com relação a bases nitrogenadas e oxigenadas pode ser atribuída a energia de interação destes eletrófilos com os centros básicos: nitrogênio e oxigênio. Esta energia de interação resultante da associação entre um ácido e uma base de Lewis é refletida pela alta exotermicidade da reação de associação. A estabilização decorrente desta associação é capaz de diminuir a altura da barreira de energia de uma reação íon-molécula em fase gasosa.

A formação do aduto $[F_3C\text{-}H_2O]^+$ é calculada como sendo 37 kcal mol^{-1} menos exotérmica que a formação do aduto $[F_3Si\text{-}H_2O]^+$. Essa diferença é capaz de explicar a razão pela qual adutos $[F_3C\text{-}H_2O]^+$ não possuem energia interna suficiente para superar a barreira para o processo de eliminação de HF [7]. No caso da reação de $^{+}CF_3$ com amônia, a formação de $^{+}CF_2NH_2$ via processo de eliminação de HF pode ser explicada pelo fato da energia de associação resultar na formação de um complexo bem mais estável do que no caso de H_2O. A não observação das substituições progressivas a partir de $^{+}CF_2NH_2$ está relacionada com a observação de que este íon reage rapidamente com amônia por transferência de próton para formar NH_4^+ [14]. Por comparação, o eletrófilo $^{+}SiF_3$ sofre três substituições do F pelo grupo NH_2, eliminando sucessivamente HF [6], sem que reações de transferência de próton se tornem competitivas.

O eletrófilo $^{+}CF_3$ é considerado um “superácido de Lewis“ em fase gasosa devido à habilidade de gerar carbocátions ao reagir com alcoóis [7] e reagir rapidamente com amônia e alquilaminas [14]. Entretanto, o $^{+}CF_3$ é um “superácido de Lewis” mais fraco que o $^{+}SiF_3$ por não reagir com H_2O e não ser apropriado para gerar o carbocátion $^{+}CH_3$ quando reage com CH_3OH, porque a “base conjugada” CF_3OH transfere fluoreto rapidamente para o carbocátion gerado [6, 7].

Estudos envolvendo a associação do íon $(CH_3)_3Si^+$ com diversas bases orgânicas mostraram que as interações ácido-base de Lewis entre Si-N são mais exotérmicas do que aquelas entre Si-O e entre Si e bases π doadoras. As entalpias de associação do íon $(CH_3)_3Si^+$ com água e metanol são -30,9 e -39,2 kcal mol^{-1}, respectivamente, enquanto que com amônia e metilamina são -46,5, -55,4 kcal mol^{-1}, respectivamente. Esse mesmo íon mostrou formar adutos estáveis com bases contendo elétrons π, tais como: $[(CH_3)_3Si\text{-benzeno}]^+$, $[(CH_3)_3Si\text{-eteno}]^+$, $[(CH_3)_3Si\text{-}$

propeno]$^+$, [$(CH_3)_3$Si-1hexino]$^+$ cujas entalpias de associação são, respectivamente, -23,9, -23,6, -30,6, -25,9 kcal mol^{-1} [15].

Íons carbênios estabilizados por grupos β-silil costumam ser intermediários de reações em fase condensada. Esse efeito é muito importante na síntese orgânica em fase condensada, pois permite direcionar o ataque do nucleófilo ao átomo de silício, promovendo regio e estereosseletividade em muitas reações [8].

O efeito do grupo β-silil em íons carbênios em fase gasosa foi pesquisado por várias técnicas de espectrometria de massas [16, 17, 18, 19]. Estudos experimentais e teóricos mostraram que o aduto [$(CH_3)_3$Si-etileno]$^+$, formado da reação entre $^{+}Si(CH_3)_3$ e etileno pode sofrer uma série de rearranjos complexos, resultando em alguns isômeros de mesma (m/z). Alguns isômeros exibem substituições α e β silil nos carbocátions [16]. A protonação de $(CH_3)_3SiCH{=}CH_2$ resultou num produto de mesma (m/z) do aduto [$(CH_3)_3$Si-etileno]$^+$. Esse produto apresentou comportamento similar ao do aduto, pois ao reagir com metanol e benzeno, ambos sofreram reações de troca. Além disso, ambos sofreram dissociação induzida por colisão (CID) com perda de etileno [17]. Cálculos *ab initio* para [H_3Si-etileno]$^+$ e [$(CH_3)_3$Si-etileno]$^+$ predizem que as estruturas do tipo ponte (VI) da Figura 1.3, são mais estáveis que as estruturas abertas (V) da Figura 1.3 [16, 20]. Entretanto, ambas as estruturas são consistentes com a reatividade observada [17].

A dissociação induzida por colisão (CID) do aduto [$(CH_3)_3$Si-acetileno]$^+$ mostrou dois canais de fragmentação: 1) com a possibilidade de migração 1,2 de CH_3 e formação de ligação covalente Si-C, liberando $^{+}SiC_2H_7$ e C_3H_4 (60%), e 2) liberação de $^{+}Si(CH_3)_3$ e acetileno (40%). Esses resultados mostraram a possibilidade de existência das estruturas do tipo ponte (VI) e aberta (V), Figura 1.3 [19]. O que se observou de maneira geral foi a associação do cátion $^{+}Si(CH_3)_3$ a esses compostos insaturados.

Estudos iniciais por ressonância ciclotrônica de íons também foram realizados para elucidar a reatividade dos íons, obtidos a partir da ionização de substratos como SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$ e $SiCl_4$, frente halosilanos e silanos. Dentre as reações de transferência de Cl, H e desproporcionamento, observou-se que íons clorosilil sofriam hidrólise com a água existente na cela de reação a tempos longos de

detecção. Além disso, constatou-se que reações entre $^{+}SiCl_3$ e $SiCl_4$, e $[SiCl_4]^{\bullet+}$ e $SiCl_4$ eram decorrentes de processos de transferência de Cl (aleatorizando os isótopos de cloro) e de transferência de carga, respectivamente [21].

3.2 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e água

As reações sucessivas de hidrólise do íon $^{+}SiCl_3$ podem ser facilmente observadas na Figura 3.2. Neste espectro é possível observar a formação de íons resultantes de substituições progressivas do grupo Cl pelo grupo OH com eliminação de HCl a partir dos $^{+}SiCl_3$ e moléculas de água.

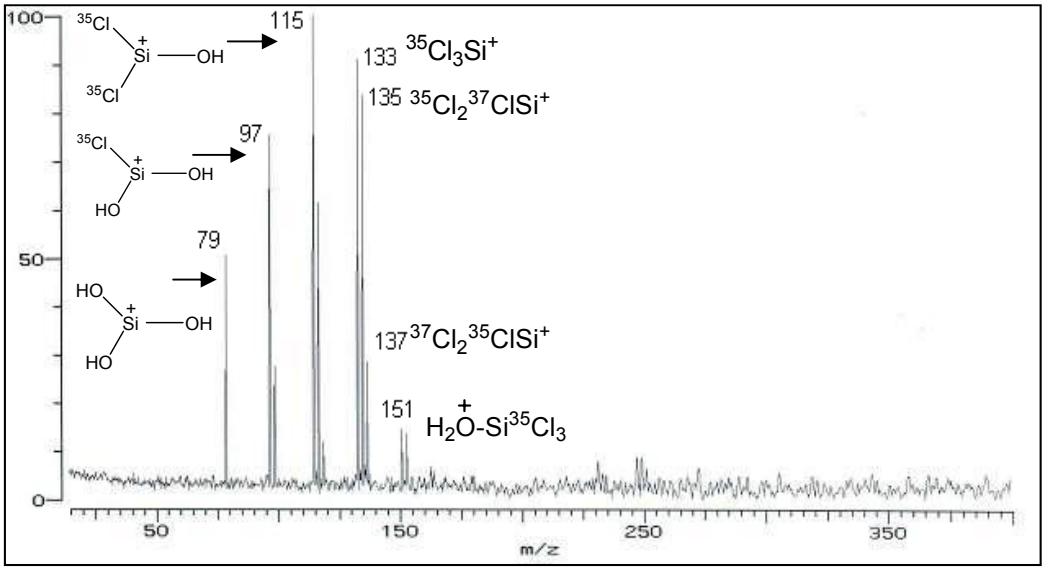
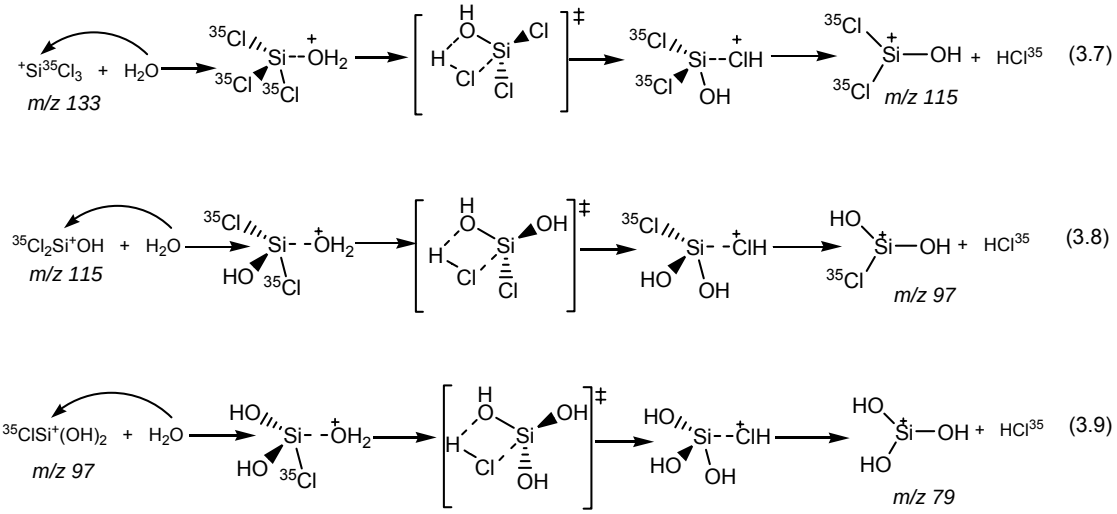


Figura 3.2: Espectro de massas obtido após 370 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e água na cela do espectrômetro de FT-ICR. P_{SiCl_4} = 1,36 x 10^{-8} Torr ; P_{H_2O} = 0,64 x 10^{-8} Torr.

Os mecanismos (3.7, 3.8 e 3.9) se referem as reações que formam os íons de m/z 115, 97 e 79, respectivamente (íons contendo apenas ^{35}Cl).



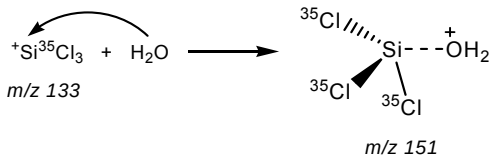
(3.7)

(3.8)

(3.9)

Por analogia aos estudos realizados com $^{+}SiF_3$ [6, 12, 13], pressupõe-se que as reações se processam inicialmente pela formação dos adutos hidratados $[Cl_3Si\text{-}OH_2]^+$, $[Cl_2SiOH\text{-}OH_2]^+$ e $[ClSi(OH)_2\text{-}OH_2]^+$ e, posteriormente, pela migração intramolecular 1,3 de hidrogênio para formar os adutos $[Cl_2OHSi\text{-}ClH]^+$, $[Cl(OH)_2Si\text{-}ClH]^+$, e $[(OH)_3Si\text{-}ClH]^+$. A dissociação desses adutos com a liberação de moléculas de HCl resulta nos produtos finais.

O íon de m/z 151, observado na Figura 3.2, corresponde de fato ao aduto hidratado formado entre o íon $^{35}Cl_3Si^+$ e água, mecanismo (3.10).



(3.10)

A abundância relativa destes íons é bastante dependente das condições experimentais e das pressões relativas de $SiCl_4$ e H_2O. A reação de associação (3.10) é altamente exotérmica (acima de 40 kcal mol^{-1} como será discutido na parte de cálculos teóricos) e a estabilização do íon de m/z 151 depende da capacidade de dissipar esta exotermicidade por colisões, por emissão radiativa vibracional ou por dispersão nos graus internos do aduto.

A Figura 3.3 mostra um estudo cinético típico da reação entre os íons $^{+}SiCl_3$ e água. Por outro lado, os íons correspondentes aos adutos hidratados $[^{35}Cl_2SiOH\text{-}OH_2]^+$ e $[^{35}ClSi(OH)_2\text{-}OH_2]^+$ não podem ser identificados por apresentarem relações

m/z coincidentes com aquelas dos íons $[^{35}Cl_3Si]^+$ (m/z 133) e $[^{35}Cl_2SiOH]^+$ (m/z 115).

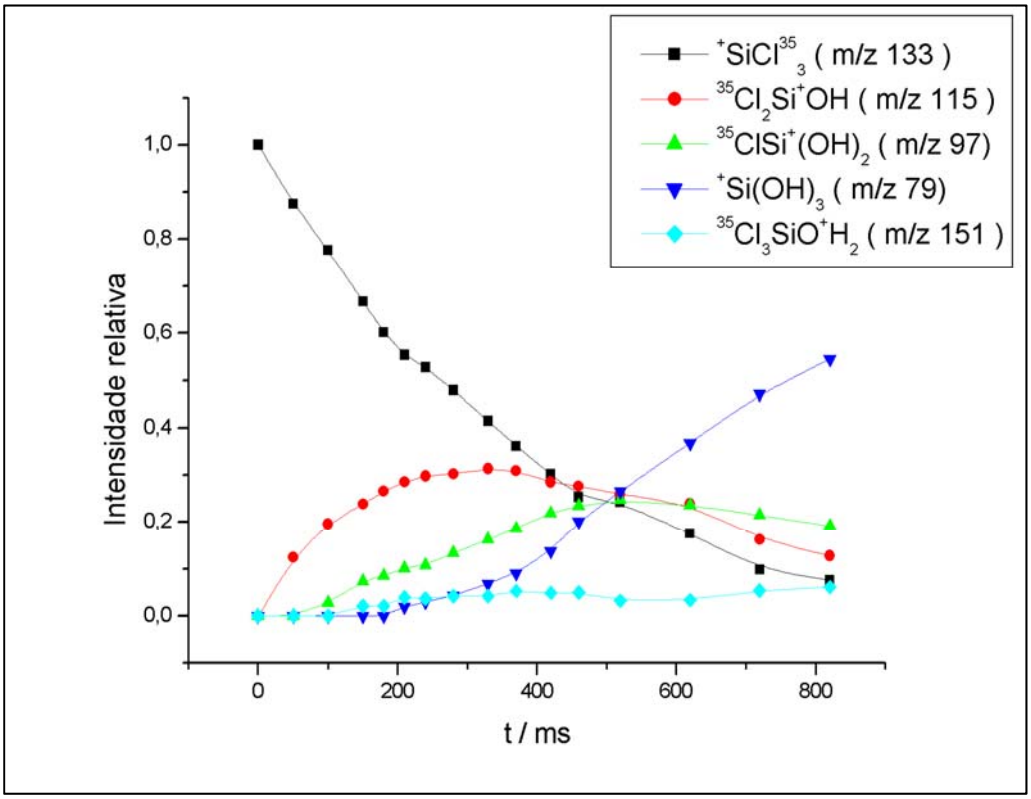


Figura 3.3: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e água. P_{SiCl_4} = 1,36 x 10^{-8} Torr; P_{total} = 2,00x 10^{-8} Torr.

As constantes de velocidades para as reações (3.7, 3.8 e 3.9) não foram determinadas experimentalmente devido as dificuldades em medir com exatidão a pressão absoluta de H_2O no espectrômetro utilizado nas experiências. Contudo, e por comparações com outras reações íon-molécula estudadas nestes laboratórios, estas constantes de velocidades devem estar próximas das constantes estimadas pela teoria de colisões apropriadas para este tipo de reações [22, 23, 24].

Cálculos teóricos para os perfis de energia das reações de hidrólise do $^{+}SiCl_3$ revelam que as reações responsáveis pela formação dos íons m/z 115, 97 e 79 ocorrem conforme proposto nas equações (3.7, 3.8 e 3.9) através de uma migração intramolecular de hidrogênio nos intermediários resultantes das adições de $^{+}SiCl_3$, $^{+}SiCl_2OH$, $^{+}SiCl(OH)_2$ e H_2O, respectivamente e, eliminações subsequentes de HCl. Os diagramas de energia calculados para essas reações revelam que os perfis de

energia se caracterizam por um potencial de duplo mínimo com a formação de um intermediário inicial, um estado de transição e um intermediário de saída da reação conforme Figuras 3.4, 3.5 e 3.6. A caracterização da energética dessas reações foi feita usando os métodos: B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p), M05-2X/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) e CCSD(T)/6-311+G(d,p)//MP2/6-311+G(d,p)

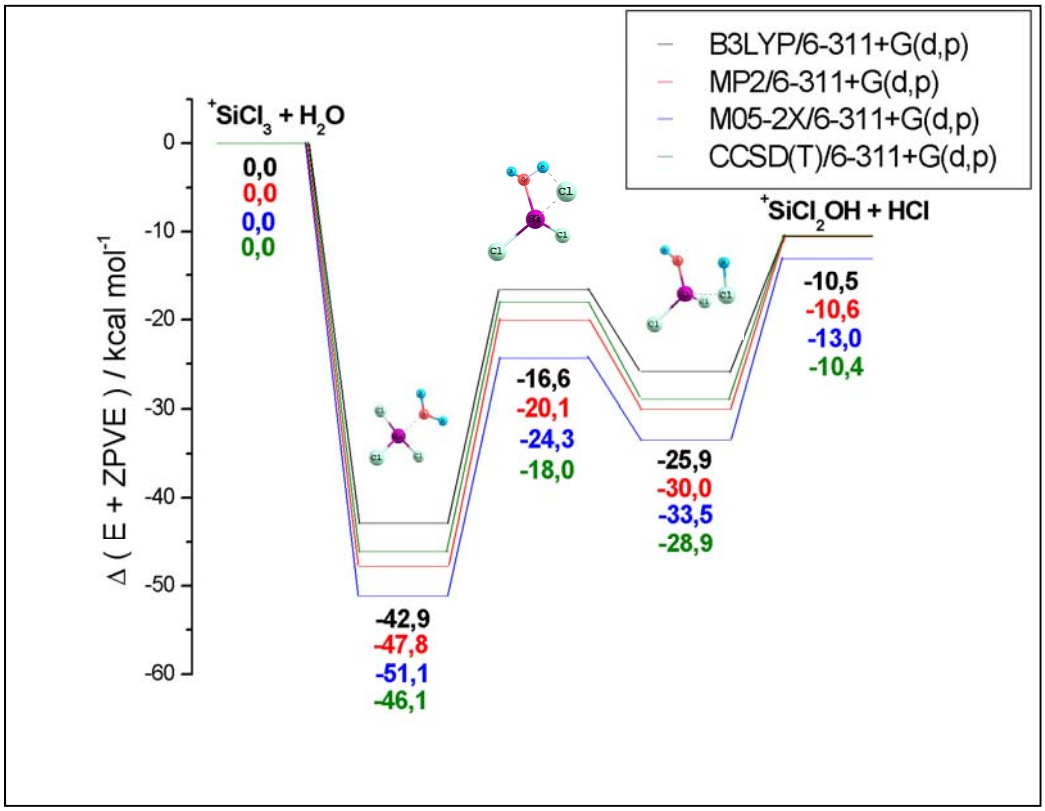


Figura 3.4: Diagrama de energia calculado para o mecanismo (3.7) que resulta na formação do íon $^{+}SiCl_2(OH)$.

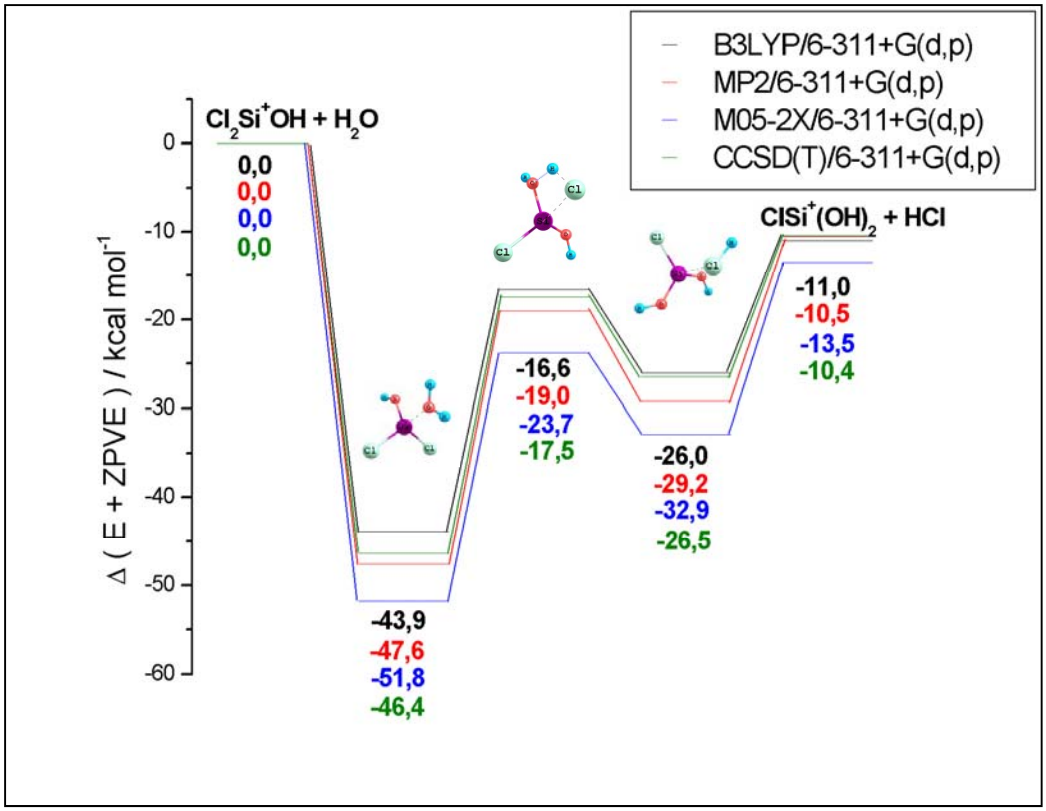


Figura 3.5: Diagrama de energia calculado para o mecanismo (3.8) que resulta na formação do íon $^{+}SiCl(OH)_2$.

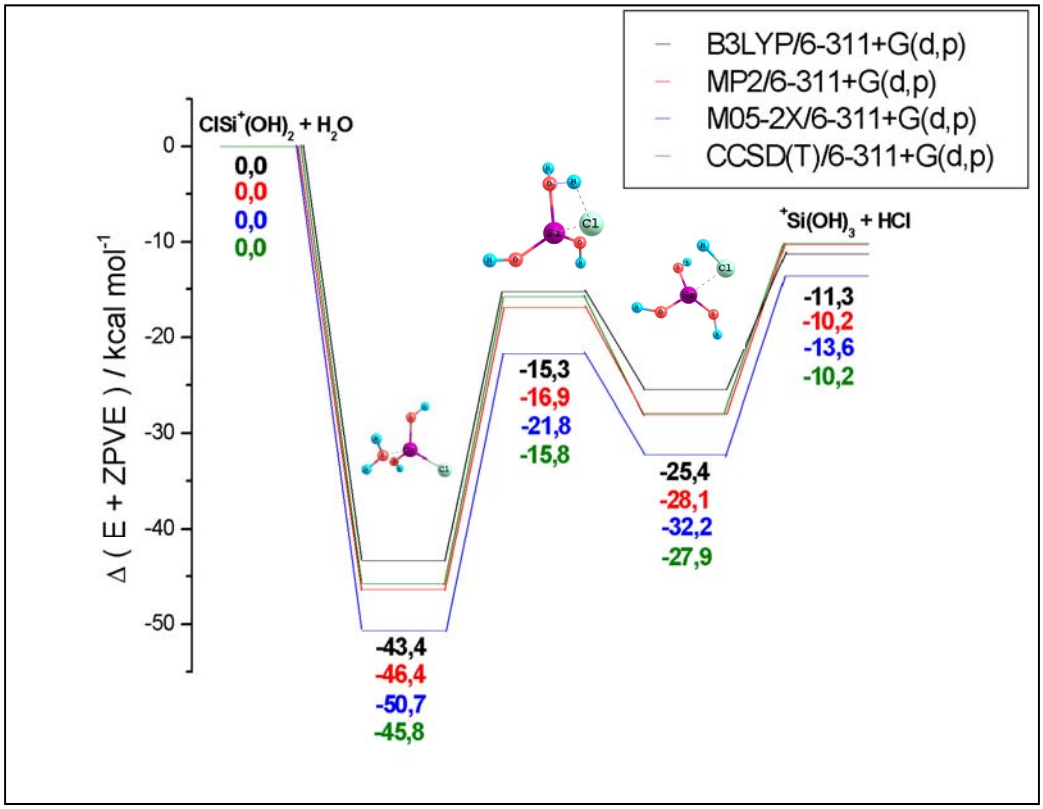


Figura 3.6: Diagrama de energia calculado para o mecanismo (3.9) que resulta na formação do íon $^{+}Si(OH)_3$.

Esses diagramas mostram que as energias dos estados de transição estão localizadas abaixo da energia dos reagentes e que todas as reações (3.7, 3.8 e 3.9) são exotérmicas. Os valores calculados para as energias dos estados de transição e as entalpias de reação (Tabela 3.1) são coerentes com a facilidade com a qual estas reações ocorrem em fase gasosa.

Tabela 3.1: Comparação das barreiras de energia ($\Delta E^{\ddagger}$)[a] e exotermicidades das reações que produzem $Cl_nSi^{+}(OH)_{3-n}$ a 298,15 K.

n	$\Delta E^{\ddagger}_{B3LYP/6-311+G(d,p)}$	$\Delta E^{\ddagger}_{MP2/6-311+G(d,p)}$	$\Delta H_{B3LYP/6-311+G(d,p)}$	$\Delta H_{MP2/6-311+G(d,p)}$
2	26,3	27,7	-10,7	-10,8
1	27,3	28,6	-11,2	-10,7
0	28,1	29,5	-11,5	-10,4

[a] $\Delta E^{\ddagger} = E_{TS} - E_{aduto\ hidratado}$

As barreiras de energia em relação aos adutos hidratados (Tabela 3.1) para as sucessivas hidrólises mostram um ligeiro aumento para cada substituição de Cl por OH, enquanto não há diferenças nas exotermicidades calculadas. É interessante observar que nem as energias das barreiras nem os valores das exotermicidades apresentam grandes diferenças com o nível de cálculo.

Se comparamos a exotermicidade das reações de hidrólise dos íons $^{+}CCl_3$ e $^{+}SiCl_3$ calculadas usando B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) observa-se que a hidrólise dos íons $^{+}CCl_3$, é duas vezes mais exotérmica que a hidrólise dos íons $^{+}SiCl_3$, equações (3.11 e 3.12).

$$^{+}SiCl_3 + H_2O \longrightarrow {}^{+}SiCl_2OH + HCl \qquad \Delta^0H = -10{,}2\ kcal\ mol^{-1} \tag{3.11}$$

$$^{+}CCl_3 + H_2O \not\longrightarrow {}^{+}CCl_2OH + HCl \qquad \Delta^0H = -21{,}3\ kcal\ mol^{-1} \tag{3.12}$$

Por outro lado, se observarmos o diagrama de energia da reação que forma os íons $^{+}CCl_2OH$, veremos que a barreira de energia está 19,1 kcal mol^{-1} acima da energia dos reagentes, Figura 3.7. A reação de hidrólise do íon $^{+}CCl_3$ dificilmente ocorre num espectrômetro de massas FTICR, diferente se observamos o diagrama de energia da reação que forma os íons $^{+}SiCl_2OH$, Figura 3.4, com uma barreira de

energia 16,6 kcal mol^{-1} abaixo da energia dos reagentes. A reação de hidrólise do íon $^{+}SiCl_3$ é facilmente observada no espectrômetro de massas FTICR.

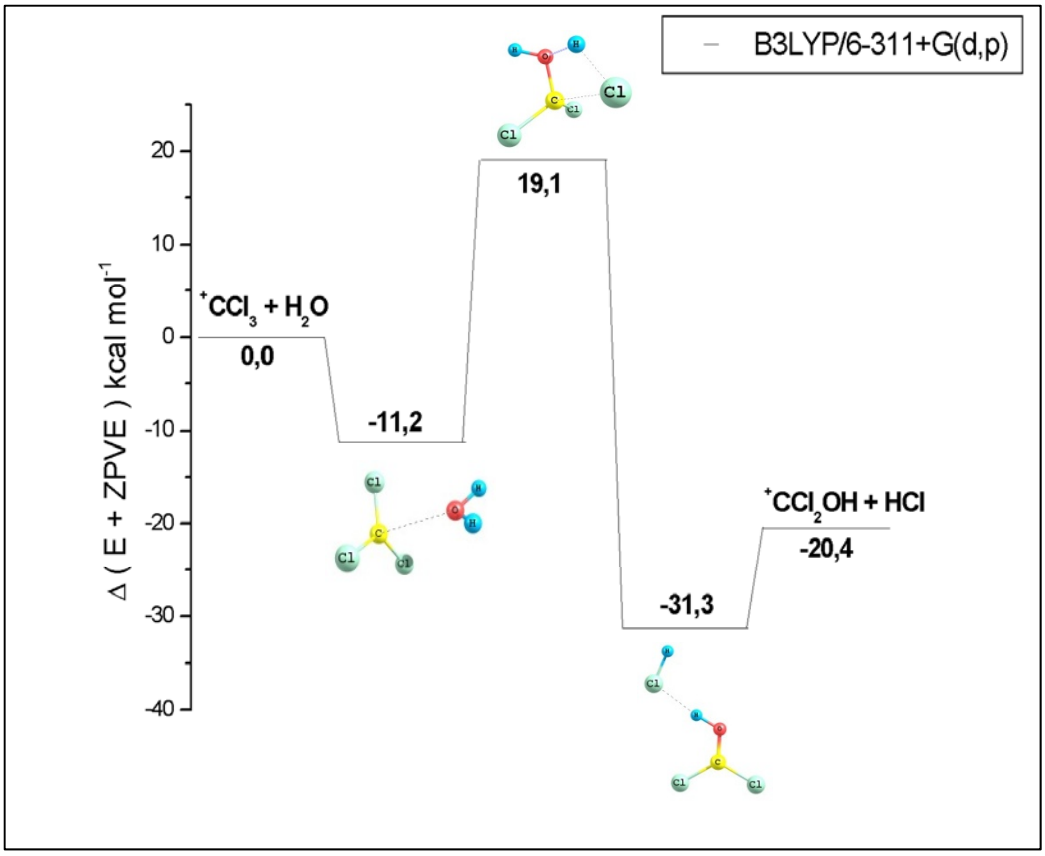


Figura 3.7: Diagrama de energia do mecanismo que resultaria na formação do íon $^{+}CCl_2OH$

Aumentando a pressão relativa dos reagentes, foi possível observar reações secundárias de condensação que resultam na formação de íons que se presume serem espécies com ligações tipo siloxanas (-Si-O-Si-) (Figura 3.8). Por exemplo, o conjunto de íons centrados em m/z 249 pode ser identificado como decorrentes da equação (3.13)

$$Cl_2\overset{+}{Si}OH + SiCl_4 \longrightarrow Cl_3\overset{+}{Si}OSiCl_2 + HCl \qquad (3.13)$$

No espectro apresentado na Figura 3.8, é possível também verificar um conjunto de picos espaçados a cada 18 unidades de massa com o pico mais intenso em cada um destes conjuntos refletindo uma determinada combinação de ^{35}Cl e ^{37}Cl. Este espaçamento sugere claramente que estes íons de m/z menores provêm da hidrólise progressiva dos íons $Cl_3SiOSiCl_2^{+}$ e eliminação de HCl, ou no caso do

conjunto de íons ao redor de m/z 231 e 213 de reações de condensação iniciadas por $ClSi(OH)_2^+$ e $Si(OH)_3^+$ respectivamente.

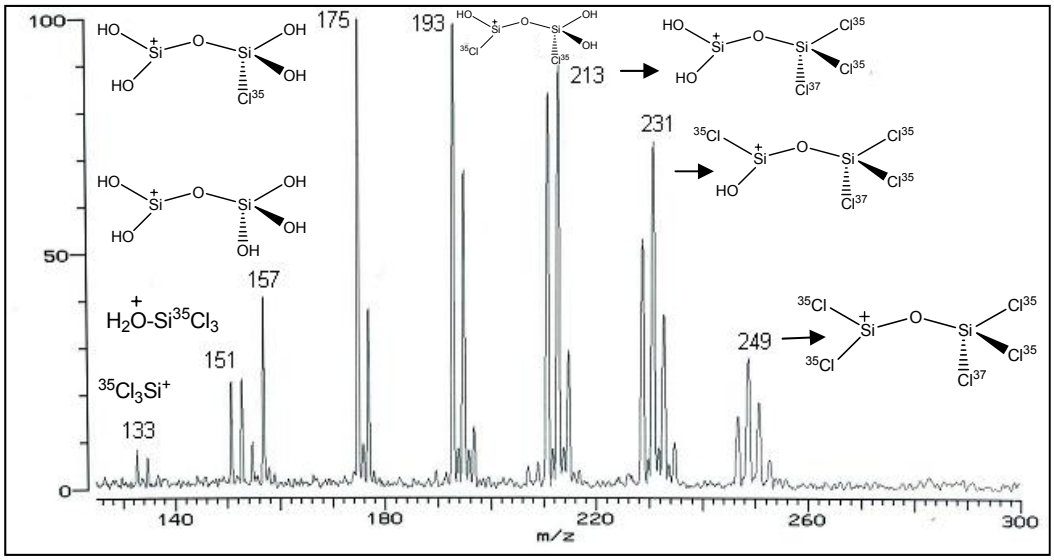


Figura 3.8: Espectro de massas obtido após 1200 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e água na cela do espectrômetro FTICR. P_{SiCl4} = 2,36 x 10^{-8} Torr ; P_{H2O} = 1,54 x 10^{-8} Torr.

A Figura 3.9 apresenta a cinética típica destas reações secundárias. Nota-se que a intensidade relativa dos íons $^{+}SiCl_2OH$ (pico mais intenso em m/z 115) começa diminuir em torno de 250 ms devido ao aumento da intensidade relativa do conjunto de íons centrados em m/z 249. Essa observação confirma a identificação do íon $^{+}Si^{35}Cl_2OH$ (m/z 115) como precursor do íon de m/z 249 por reação com $Si^{35}Cl_3{}^{37}Cl$. A intensidade relativa do conjunto de íons ao redor de m/z 231 tem um ligeiro aumento de sua intensidade em torno de 400 ms. Nesse intervalo de tempo a intensidade do íon $^{+}Si^{35}Cl(OH)_2$ (m/z 97) começa a diminuir. Por outro lado, a intensidade relativa do íon m/z 249 começa a diminuir ao redor dos 500 ms devido ao aumento considerável da intensidade do íon m/z 231. Essas observações sugerem que o conjunto de íons ao redor de m/z 231 pode ser formado pelo mecanismo de hidrólise mencionado acima ou por condensação de íons secundários. O fato de termos identificado uma determinada estrutura para o íon de m/z 231 para fins ilustrativos é evidente a possibilidade de haver uma mistura de isômeros.

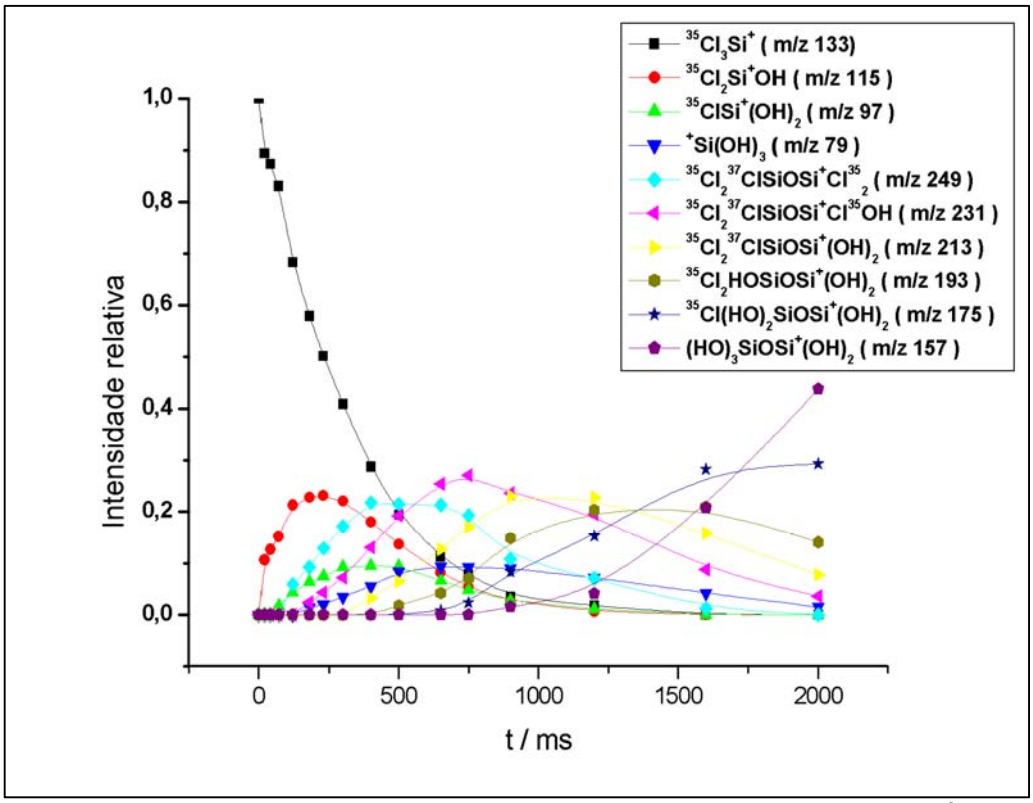


Figura 3.9: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e água. P_{SiCl_4} = 2,36 x 10^{-8} Torr; P_{total} = 3,90 x 10^{-8} Torr.

A intensidade relativa do íon m/z 213 começa ter um crescimento considerável em torno de 600 ms. Nesse intervalo de tempo a intensidade do íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 97) começa ter um decréscimo. No intervalo de tempo de 750 ms observa-se que a intensidade relativa do íon m/z 231 começa diminuir por razão do aumento considerável da intensidade do íon m/z 213. Essas observações reforçam a idéia de dois caminhos possíveis para reação que produz o íon m/z 213.

Por volta de 1000 ms a intensidade relativa do íon m/z 213 começa decrescer devido ao aumento da intensidade do íon m/z 193. O íon m/z 213 sofre hidrólise para a formação do íon m/z 193. A intensidade desse íon começa a diminuir em torno de 1250 ms por causa do crescimento da intensidade do íon m/z 175, proveniente da hidrólise do íon m/z 193. E por último, a intensidade do íon m/z 175 começa diminuir em torno de 1600 ms devido ao aumento da intensidade do íon m/z 157, produto da hidrólise do íon m/z 175. Estes últimos processos se devem exclusivamente a reações do tipo, (n = 0 a 4), equação (3.14).

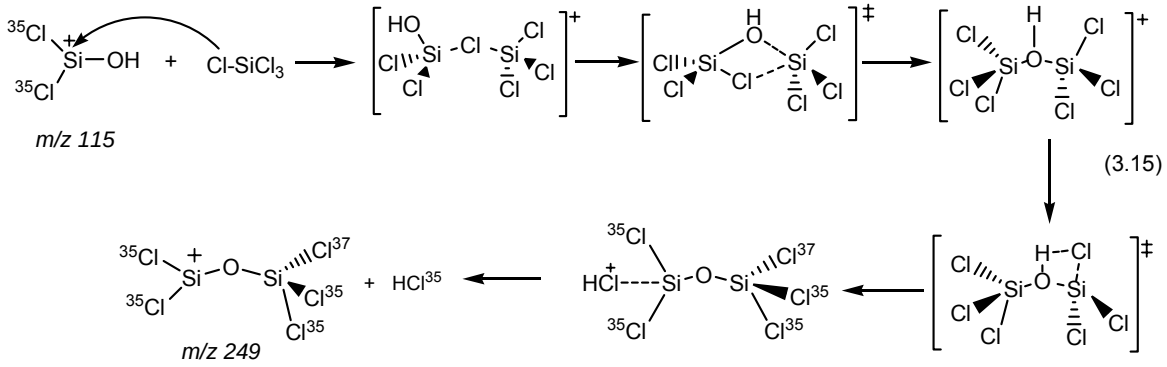
$$[Si_2OCl_{5-n}(OH)_n]^+ + H_2O \longrightarrow [Si_2OCl_{4-n}(OH)_{n+1}]^+ + HCl \qquad (3.14)$$

Reações íon-molécula de condensação entre íons de Si contendo grupos OR (R = alquil, H) e alcoxissilanas foram extensamente caracterizadas anteriormente e revelaram a facilidade com a qual estas reações levam a progressiva polimerização de unidades representadas por ligações sucessivas –Si-O-Si-. No caso atual, o mecanismo de condensação não é óbvio e diversas hipóteses podem ser levantadas [25].

O estudo de haletos e oxihaletos de silício em fase condensada foi muito explorado na década de 40 por laboratórios de pesquisa industrial em resinas de silício. Sabe-se que a hidrólise destes tetra-haletos de silício ocorrem gradualmente mediante a interação do tetra-haleto de silício com água, com formação de compostos intermediários como $SiCl_3OH$, $SiCl_2(OH)_2$ e $SiCl(OH)_3$, que em seguida sofrem condensação produzindo oxicloretos de silício com ligações siloxanas (-Si-O-Si-) [21].

Uma das hipóteses, sugerida pelos cálculos téoricos apresentados nos próximos parágrafos, para o mecanismo da reação de formação dos íons $Cl_3SiOSiCl_2^{\,+}$ envolve inicialmente um intermediário do tipo clorônio, R-Cl^+-R, comum em reações de alquilação de Friedel-Crafts e de halogenação catalizada por ácidos de Lewis [8].

A formação do íon isotopólogo de m/z 249 através de intermediário clorônio está ilustrado no mecanismo (3.15).



Cálculos teóricos para o mecanismo (3.15), nos níveis B3LYP/6-311+G(d,p)// 6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) e M05-2X/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) revelam que a reação se processa através de um mecanismo relativamente complexo, como ilustrado na Figura 3.10. Neste mecanismo, o íon $^{+}SiCl_2OH$ gerado na primeira substituição do grupo Cl pelo grupo OH reage com a molécula de $SiCl_4$, para formar um intermediário tipo clorônio, cuja estabilidade é calculada como sendo consideravelmente menor que a dos reagentes. A seguinte etapa envolve uma rotação do grupo $^{+}SiCl_2OH$ e a passagem pelo primeiro estado de transição responsável pela troca de posições entre um átomo de Cl e o grupo OH. Este estado de transição conduz a formação de um íon oxônio, $(Cl_3Si)_2OH^{+}$, calculado como sendo muito estável com relação aos reagentes. A partir deste íon oxônio, a eliminação de HCl se processa através de um mecanismo semelhante àquele ilustrado na Figura 3.4.

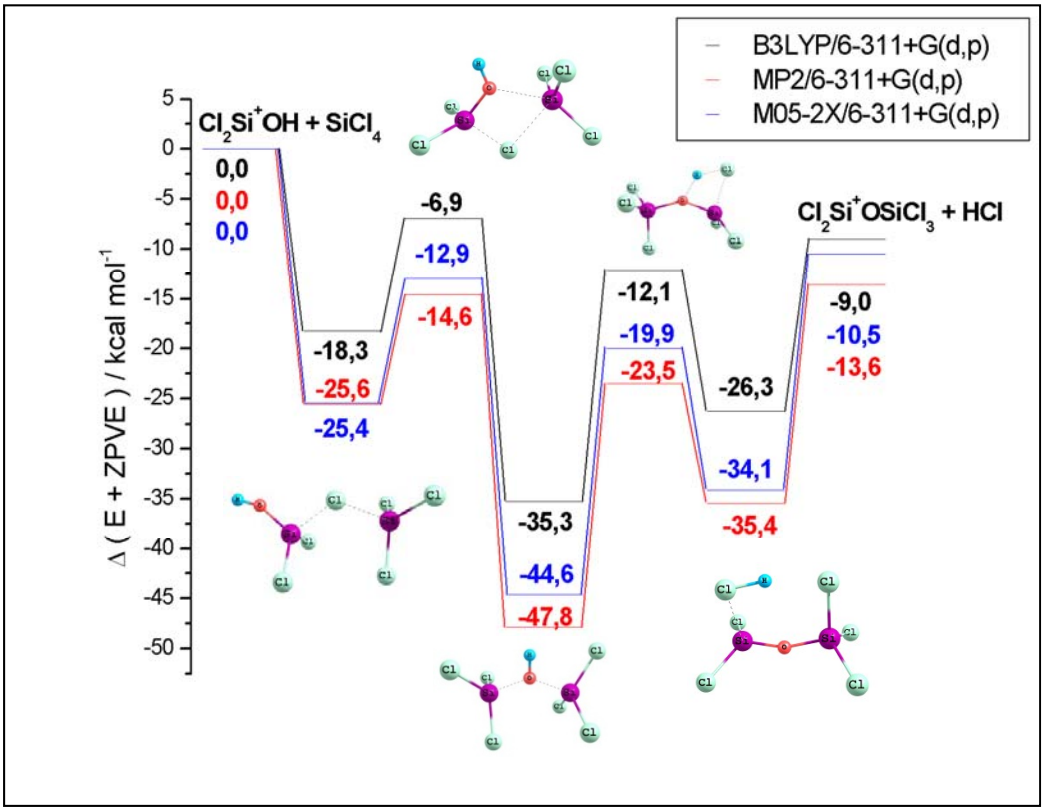
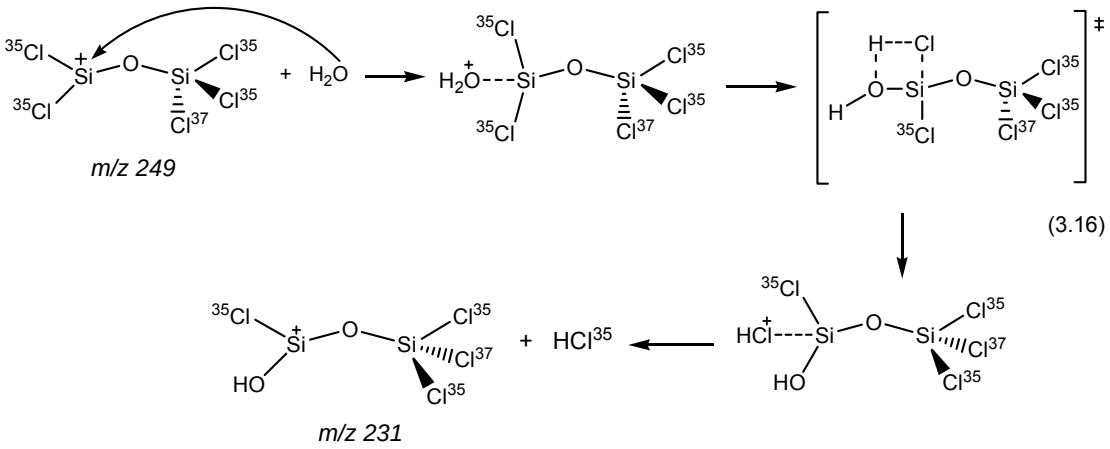


Figura 3.10: Diagrama de energia para o mecanismo (3.15) que resulta na formação do íon $Cl_3SiOSi^{+}Cl_2$.

Este diagrama de energia e o mecanismo associado a este perfil energético é coerente com as observações experimentais. A reação é exotérmica e os estados de transição estão localizados abaixo da energia dos reagentes.

Acredita-se que os íons representados pelos isotopólogos de m/z 231, de 213, de 193 e de 175 sejam formados através de hidrólises sucessivas a partir do íon m/z 249. A hidrólise do íon m/z 249 está ilustrada no mecanismo (3.16).



O íon m/z 249 forma um aduto hidratado, passa por um estado de transição no qual ocorre uma migração intramolecular de hidrogênio que leva a formação de outro aduto, seguida da dissociação desse último, formando o íon isotopólogo de m/z 231 e $H^{35}Cl$.

O perfil de energia para este mecanismo está detalhado na Figura 3.11.

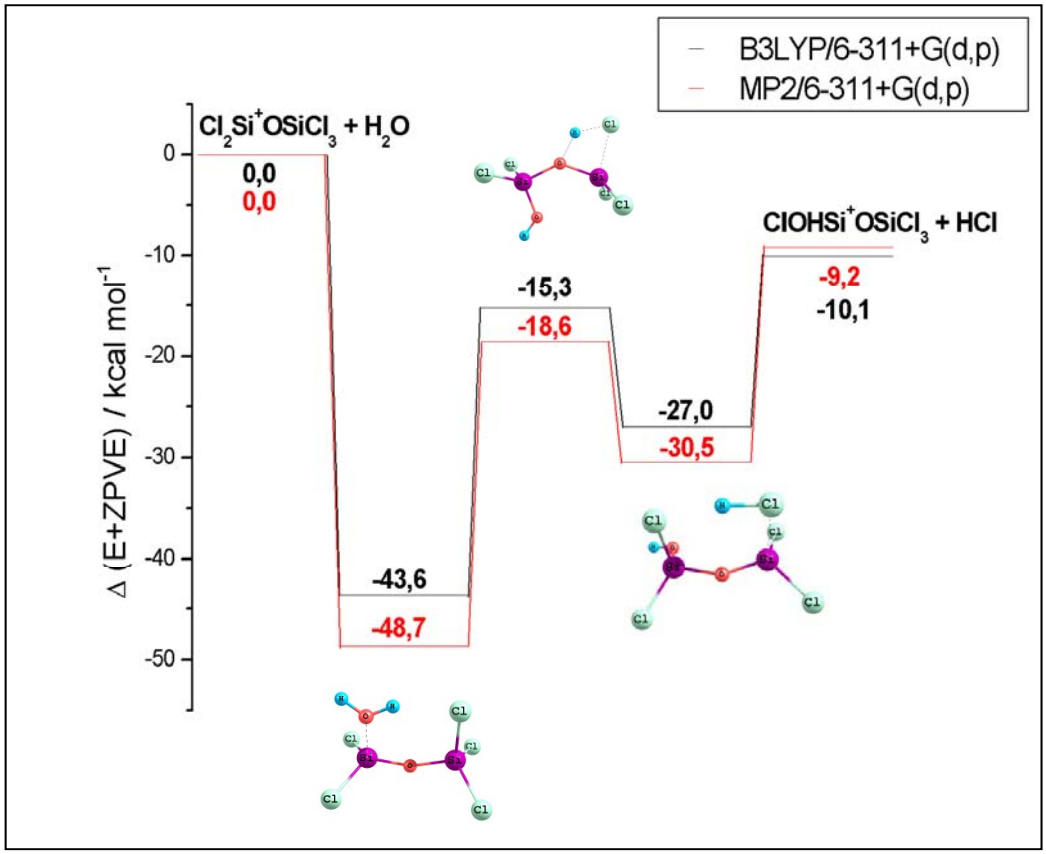
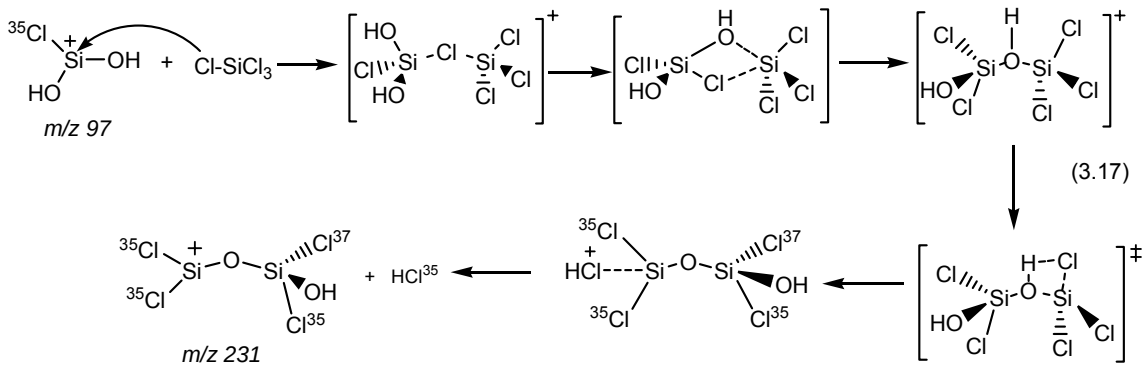


Figura 3.11: Diagrama de energia para o mecanismo (3.16) que resulta na formação do íon $Cl_2(OH)SiOSi^{+}Cl_2$.

O íon cujo isotopólogo mais abundante é de m/z 231 também pode ser formado a partir da reação entre o íon $^{+}SiCl(OH)_2$ (m/z 97) e $SiCl_4$, conforme o mecanismo (3.17).



Os dois mecanismos possíveis para a formação do íon m/z 231 resultam em isômeros de posição (mecanismos 3.16 e 3.17). O perfil energético para o mecanismo (3.17) está detalhado na Figura 3.12.

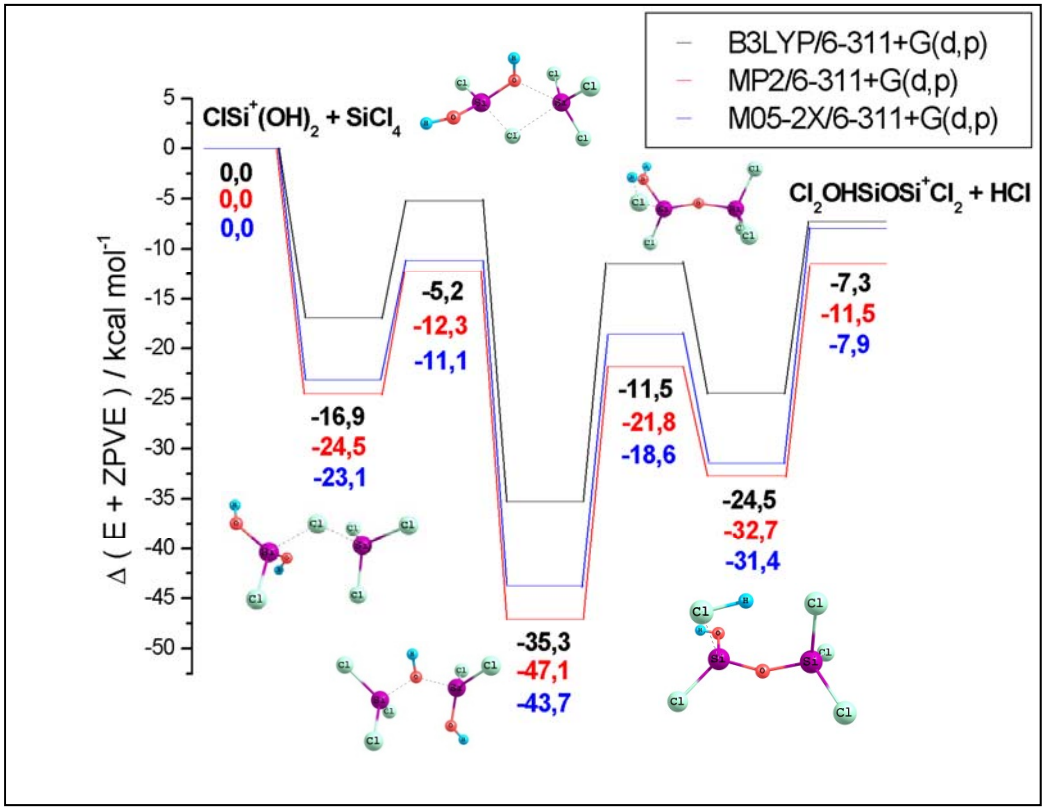
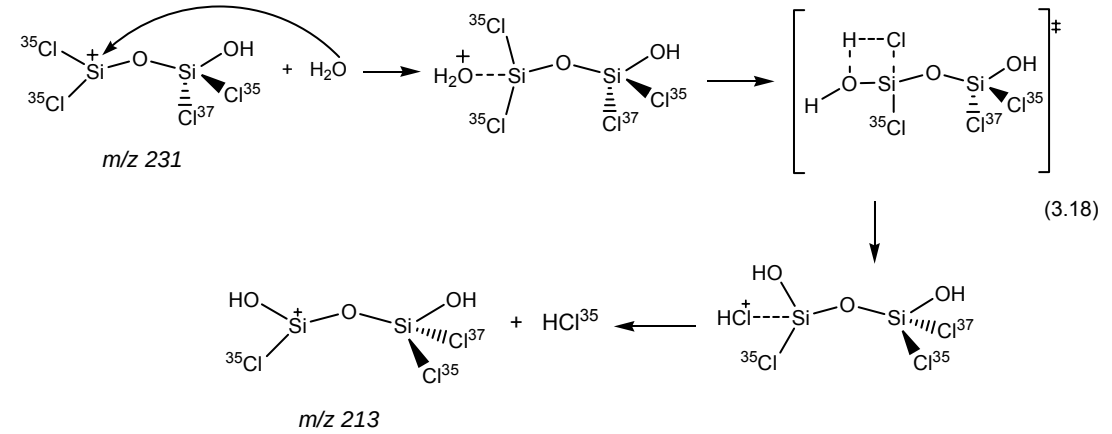
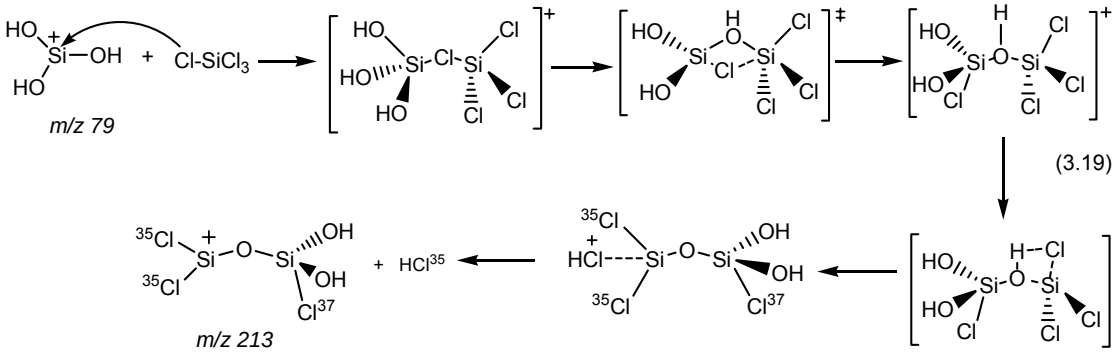


Figura 3.12: Diagrama de energia para o mecanismo (3.17) que resulta na formação do íon $Cl_2(OH)SiOSi^{+}Cl_2$.

Os resultados dos diagramas de energia (Figuras 3.11 e 3.12) mostram que os dois caminhos são termodinamicamente e cineticamente possíveis.

O íon m/z 213, por sua vez, pode ser formado tanto através da hidrólise do íon m/z 231 como através da reação entre o íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79) e $SiCl_4$. Nota-se, porém, que o íon m/z 213 formado a partir da hidrólise do íon m/z 231 (mecanismo 3.18) é isômero de posição do íon m/z 213, produto da reação entre o íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79) e $SiCl_4$ (mecanismo 3.19).





A mesma conclusão pode ser obtida para os mecanismos que levam a formação do íon m/z 213 (mecanismos 3.18 e 3.19). Os diagramas de energia (Figuras 3.13 e 3.14) mostram que os dois caminhos são energeticamente possíveis.

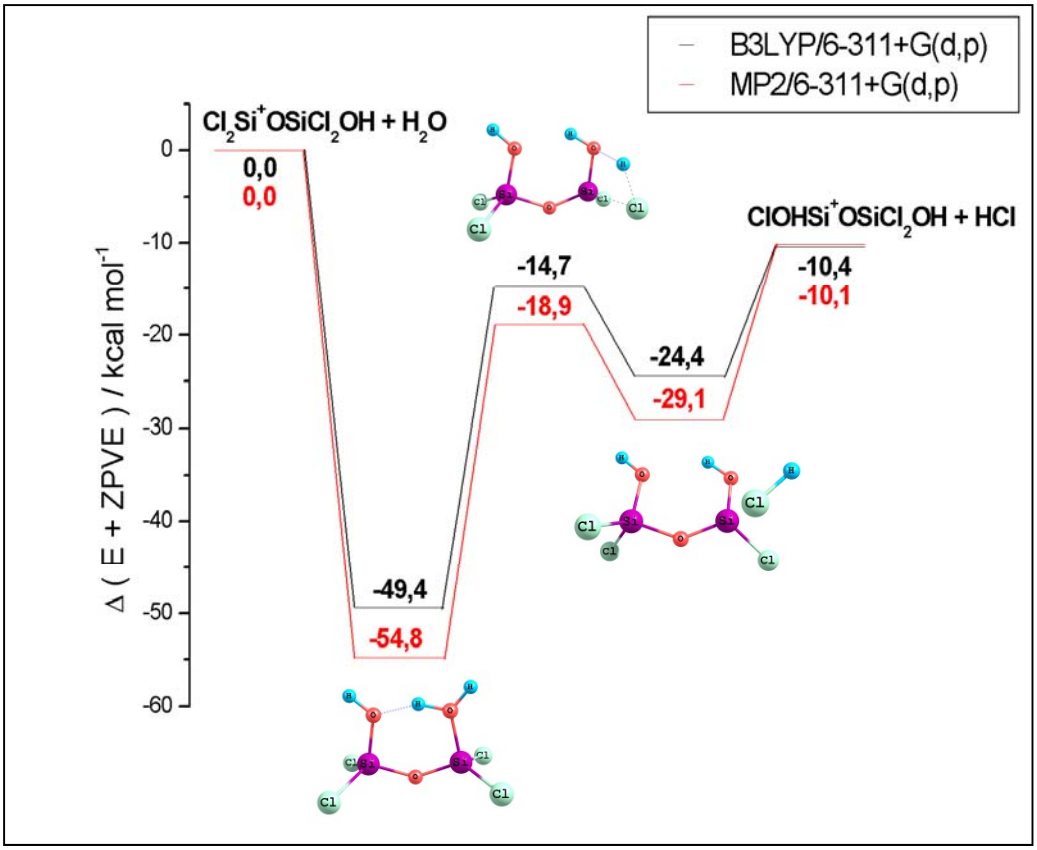


Figura 3.13: Diagrama de energia para o mecanismo (3.18) que resulta na formação do íon $Cl(HO)Si^{+}OSiCl_2OH$.

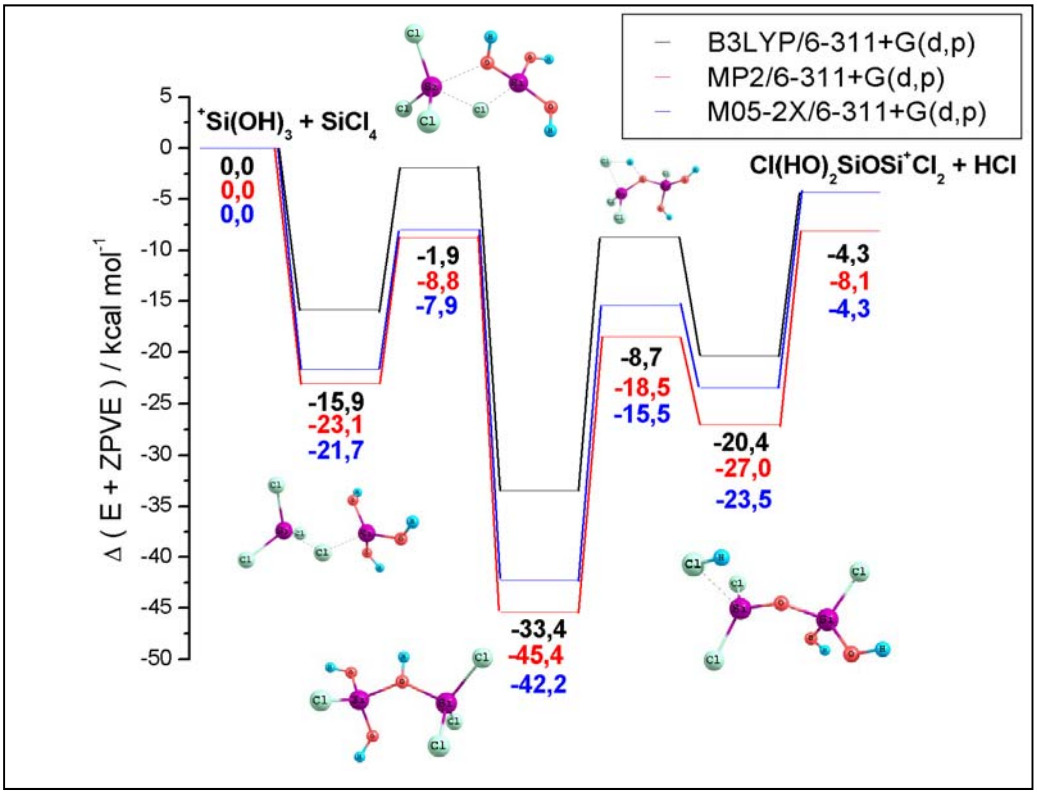
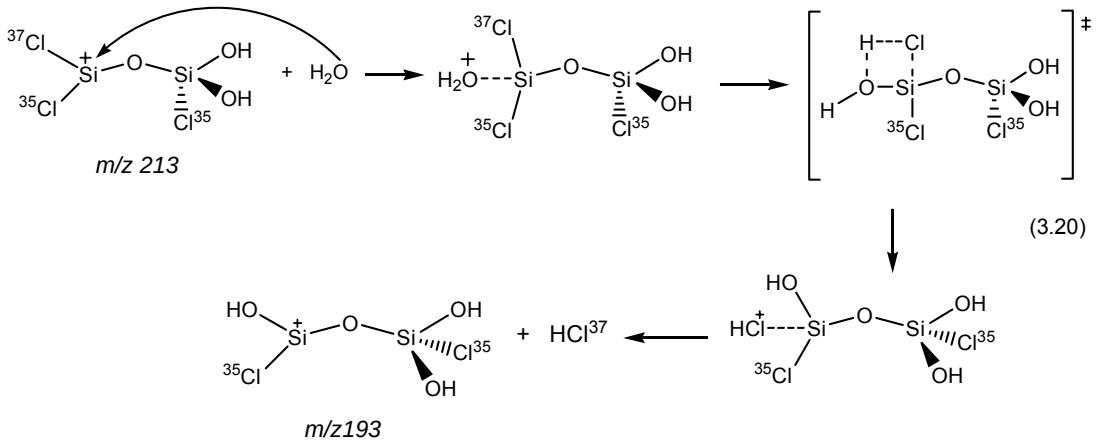
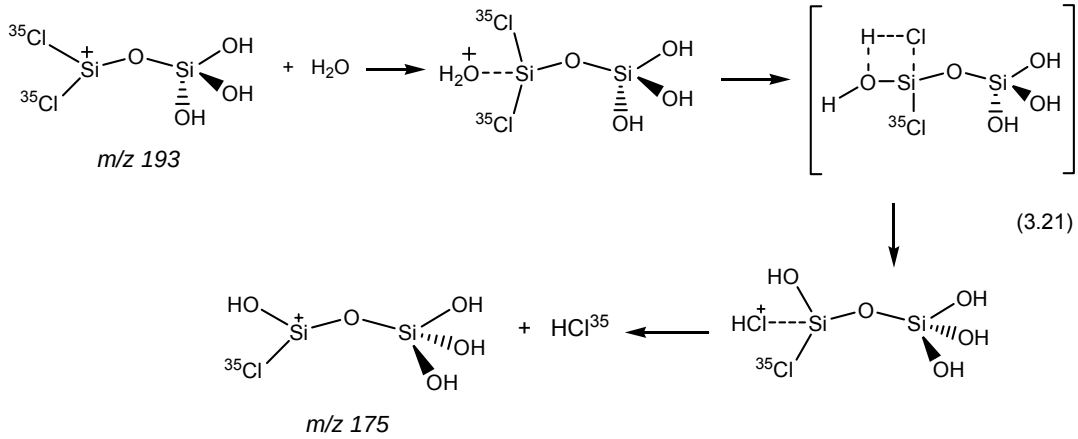
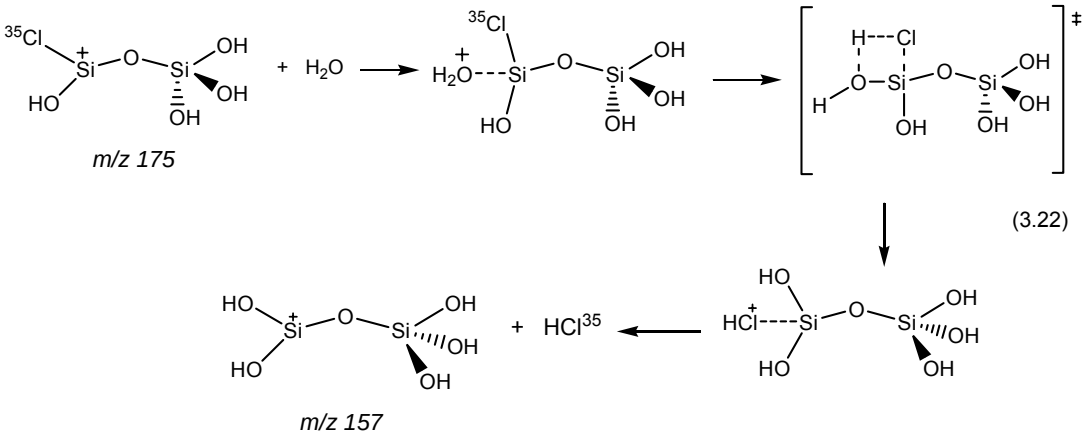


Figura 3.14: Diagrama de energia para o mecanismo (3.19) que resulta na formação do o íon $Cl(OH)_2SiOSi^{+}Cl_2$.

A formação dos íons de m/z 193, 175 e 157 pode ser atribuída a partir da hidrólise dos íons de m/z 213, 193 e 175, respectivamente, mecanismos (3.20, 3.21 e 3.22).







Os íons m/z 193, 175 e 154 são formados a partir das hidrólises sucessivas dos íons m/z 213, 193 e 175, respectivamente, (mecanismos 3.20, 3.21 e 3.22). Os diagramas de energia que representam as reações que formam esses íons estão ilustrados nas Figuras 3.15, 3.16 e 3.17.

Todos os diagramas de energia corroboram a facilidade dos processos iônicos observados experimentalmente e os mecanismos propostos estão de acordo com a energética calculada tanto pelo funcional B3LYP como pela teoria de perturbação de segunda ordem MP2.

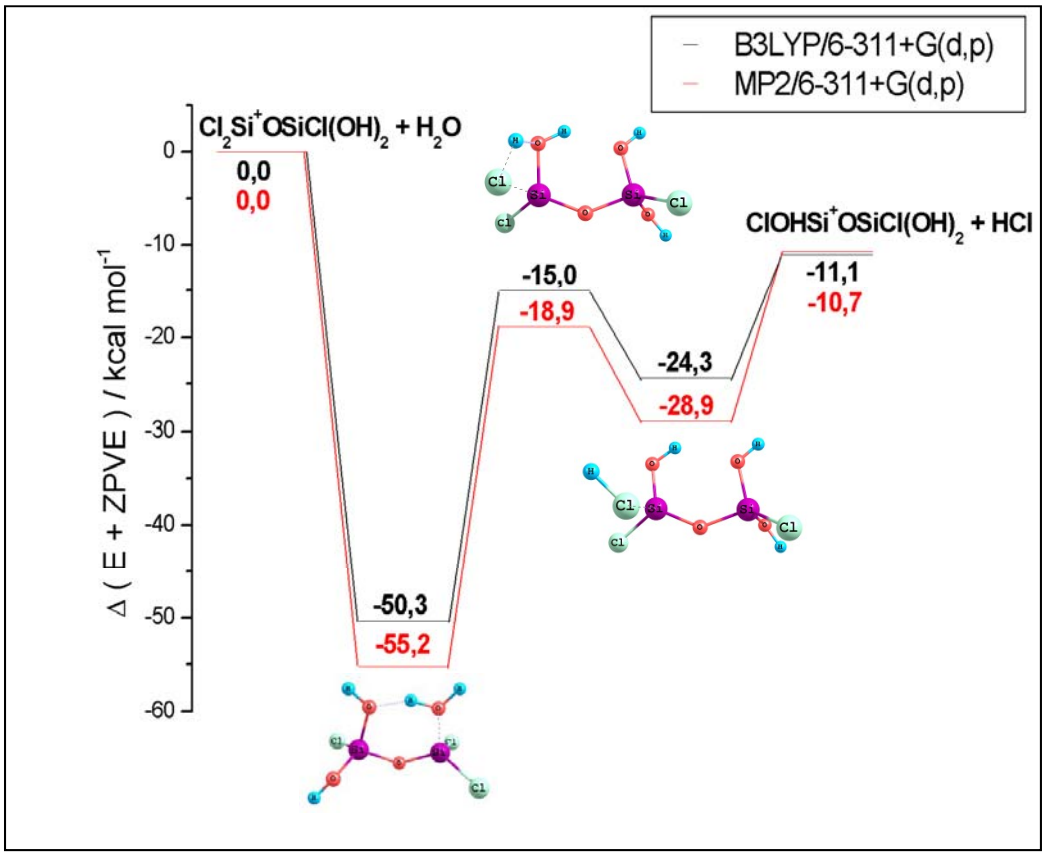


Figura 3.15: Diagrama de energia para o mecanismo (3.20) que resulta na formação do íon $Cl(HO)Si^{+}OSiCl(OH)_2$.

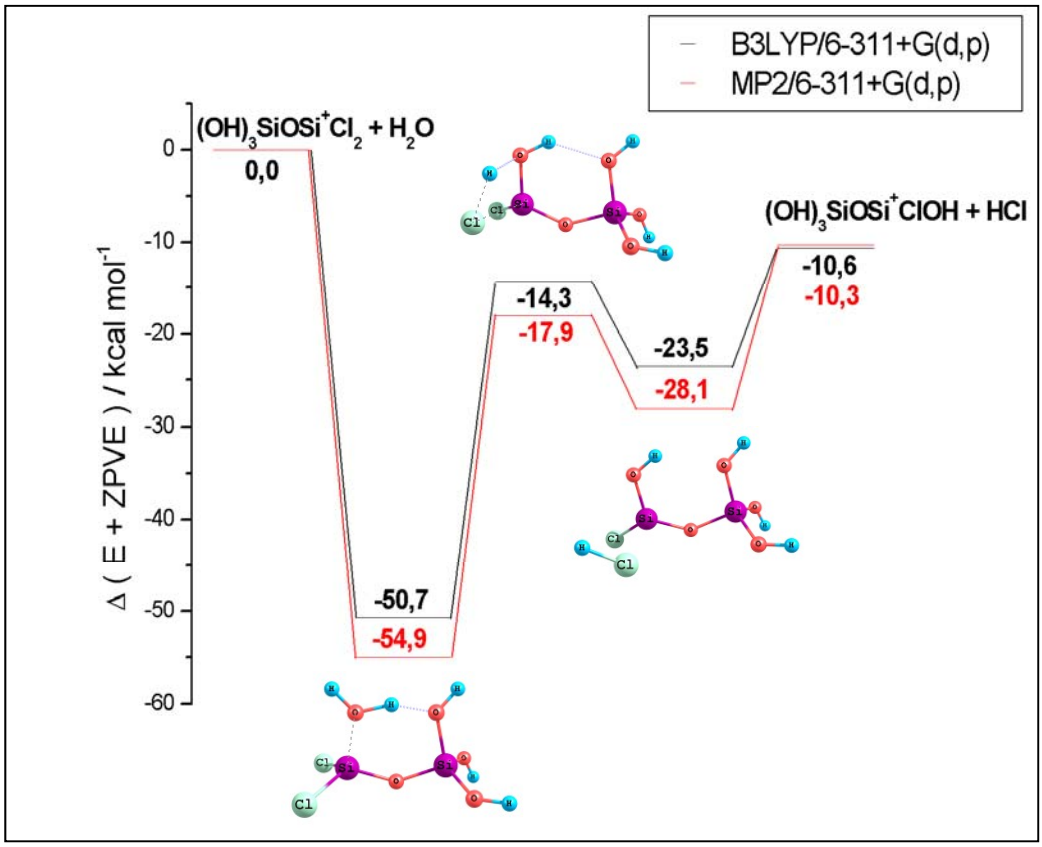


Figura 3.16: Diagrama de energia para o mecanismo (3.21) que resulta na formação do íon $Cl(HO)Si^{+}OSi(OH)_3$.

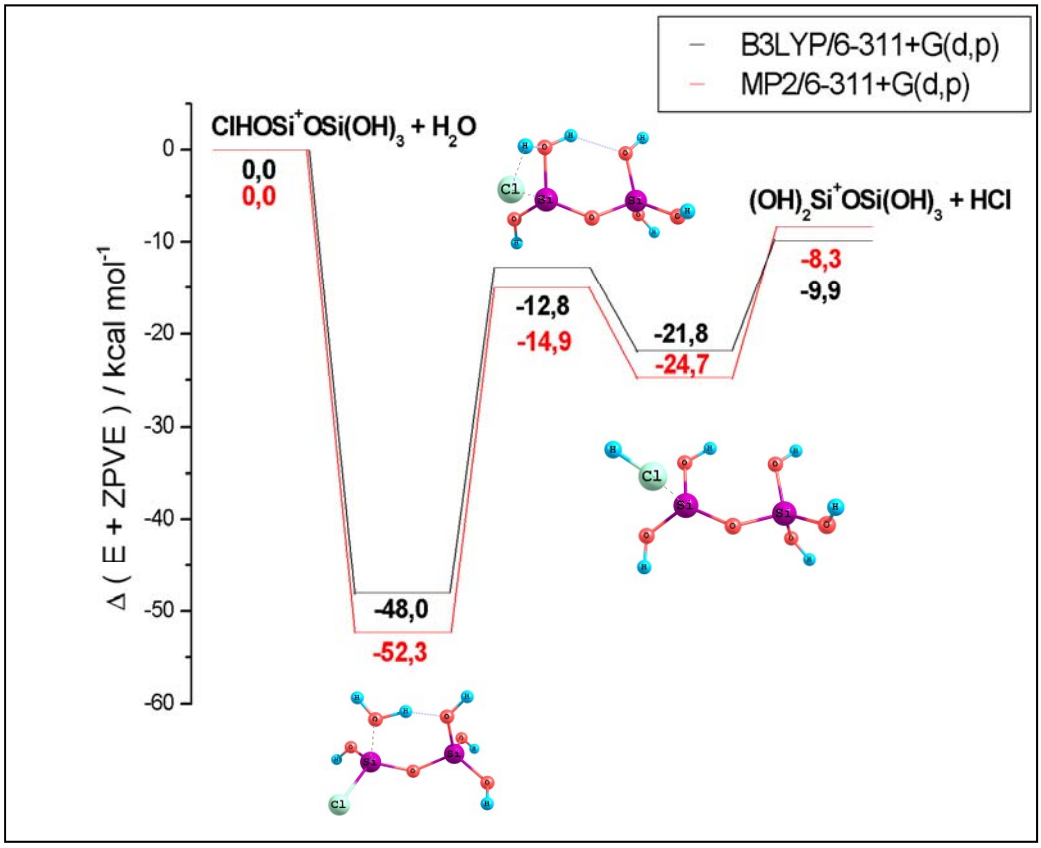


Figura 3.17: Diagrama de energia para o mecanismo (3.22) que resulta na formação do íon $(HO)_2Si^{+}OSi(OH)_3$.

É possível que reações terciárias de condensação possam ocorrer para estes sistemas, tais como a equação (3.23)

$$[Si_2OCl_4(OH)]^+ + SiCl_4 \longrightarrow [Cl_3Si\text{-}O\text{-}SiCl_2\text{-}OSiCl_2]^+ + HCl \qquad (3.23)$$

O estudo destas policondensações não foi muito explorado devido à necessidade de aumentar a pressão de $SiCl_4$ e a complexidade crescente dos espectros por causa do padrão isotópico dos íons poli-clorados.

Estas reações de condensação, semelhantes em princípio àquelas que ocorrem em processos de polimerização de alcoxi- e hidroxissilanas são particularmente interessantes já que nos estudos anteriores da reatividade do íon $^{+}SiF_3$ perante H_2O não foi possível observar reações secundárias [6,13].

Com o intuito de tentar explicar a diferença de comportamento entre os sistema clorado e o sistema fluorado, cálculos teóricos foram realizados para obter o perfil de energia da reação que levaria a formação do íon $F_2Si^{+}OSiF_3$. O diagrama de energia calculado para este sistema pode ser visualizado na Figura 3.18. Apesar dos cálculos teóricos preverem a formação favorável de um intermediário tipo fluorônio, e de barreiras de energia abaixo da energia dos reagentes, a reação global é calculada como sendo endotérmica por 6,3 kcal mol^{-1}. Este resultado sugere que reações secundárias iniciadas a partir de íons $^{+}SiF_2(OH)$ termalizados com SiF_4 sejam muito lentas na escala de tempo de nosso espectrômetro de FT-ICR.

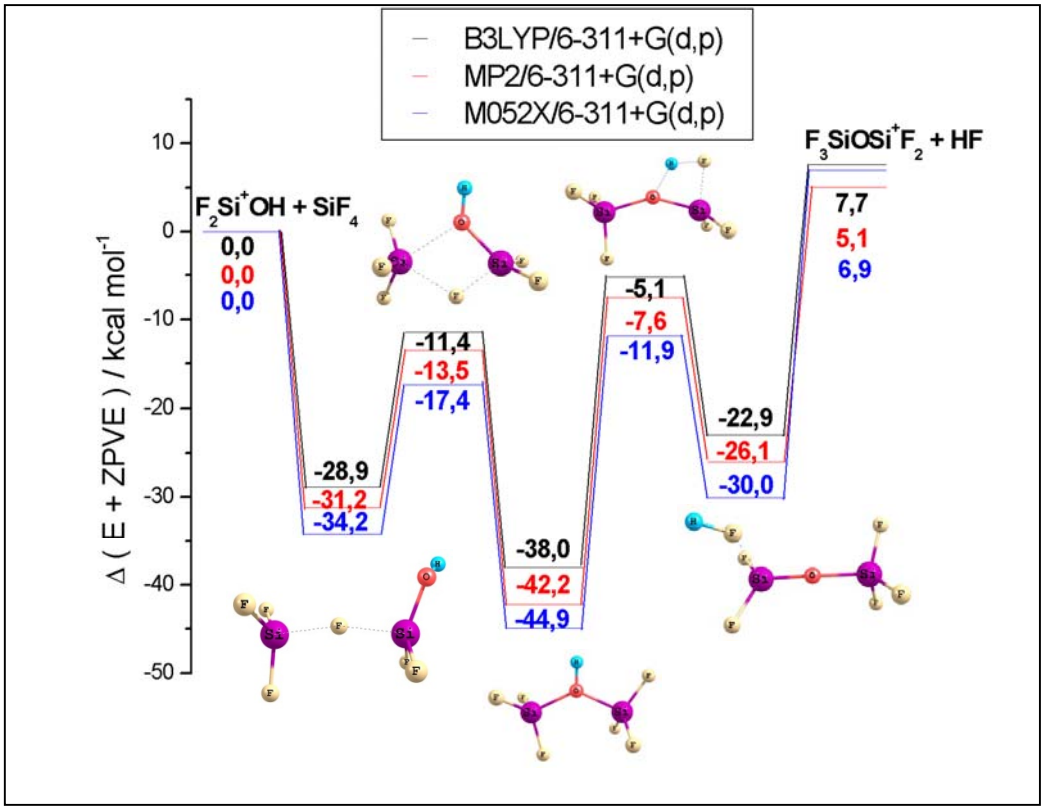


Figura 3.18: Diagrama de energia calculado para o mecanismo que descreve a reação secundária que levaria a formação do íon $F_2Si^{+}OSiF_3$.

Estudos envolvendo o uso da espectroscopia de infravermelho (IR) indicam a existência de íons fluorônios como $H_3F_2^{+}$ e H_2F^{+} em sistemas superácidos e informações acerca das estruturas dos sais fluorônio (40 e 50 mol% de SbF_5) $H_3F_2^{+}Sb_2F_{11}^{+}$(1) e $H_2F^{+}Sb_2F_{11}^{+}$(2), respectivamente, obtidas por cristalografia de raios-x, apontam ligações F-F nos íons $H_3F_2^{+}$ e H_2F^{+} [26]. Recentemente na literatura relatou-se um método de síntese e caracterização do primeiro cátion fluorônio acíclico $[Me_3Si\text{-}F\text{-}SiMe_3]^{+}$, assim como os análogos já conhecidos: clorônio, bromônio e iodônio [27].

3.3 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e metanol

Analogamente ao caso das reações com H_2O, o $^{+}SiCl_3$ reage com metanol através de substituições progressivas de Cl por CH_3O com eliminação de HCl. Foi também possível comprovar a formação de $^{+}CH_3$ com baixa abundância, Figura 3.19.

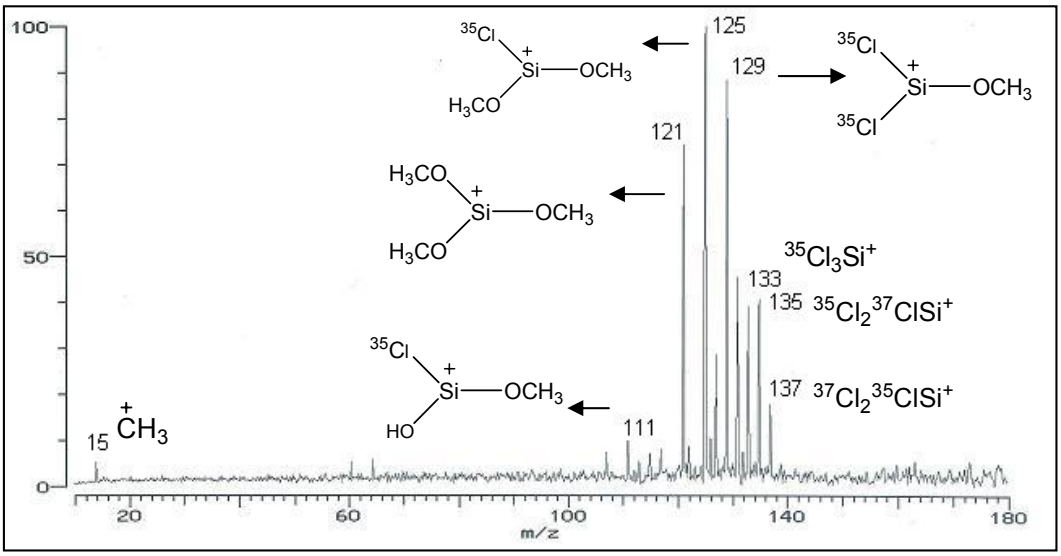
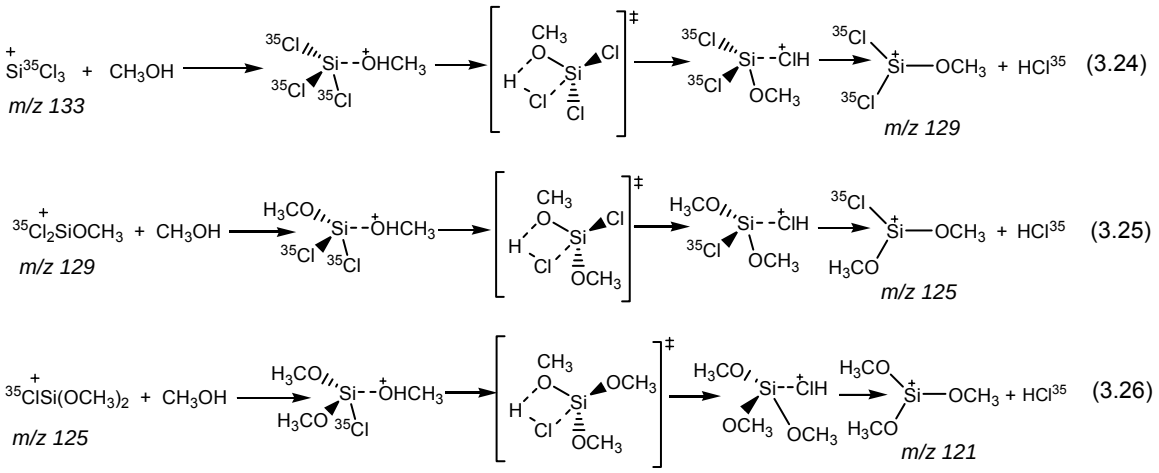


Figura 3.19: Espectro de massas após 430 ms de reação entre $SiCl_3$ e metanol na cela do espectrômetro FT-ICR, P_{SiCl_4} = 4,20 x 10^{-8} Torr, $P_{metanol}$= 4,68 x 10^{-7} Torr.

As reações que formam os íons m/z 129, 125 e 121 (mecanismos 3.24, 3.25 e 3.26, respectivamente) podem ser explicadas de maneira análoga ao caso das reações com H_2O: a) formação inicial dos adutos $[Cl_3Si\text{-}OHCH_3]^+$, $[Cl_2SiOCH_3\text{-}OHCH_3]^+$ e $[ClSi(OCH_3)_2\text{-}OHCH_3]^+$; b) passagem por um estado de transição onde ocorre a migração intramolecular de hidrogênio; c) formação dos adutos $[Cl_2CH_3OSi\text{-}ClH]^+$, $[Cl(CH_3O)_2Si\text{-}ClH]^+$, e $[(CH_3O)_3Si\text{-}ClH]^+$; e d) finalmente a formação dos produtos finais.



A Figura 3.20 mostra a cinética da reação entre os íons $^{+}SiCl_3$ e metanol. A intensidade relativa do íon $Cl_2Si^{+}OCH_3$ (m/z 129) começa a diminuir por volta de 350 ms devido ao aumento da intensidade do íon $ClSi^{+}(OCH_3)_2$ (m/z 125) decorrente da segunda substituição do Cl por CH_3O. Por volta de 400 ms de reação a intensidade do íon $ClSi^{+}(OCH_3)_2$ (m/z 125) diminui devido ao rápido crescimento da intensidade do $Si^{+}(OCH_3)_3$ (m/z 121), mostrando a terceira substituição do Cl por CH_3O.

Grandinetti e colaboradores não observaram metanólise do íon $^{+}SiF_3$. Os principais produtos iônicos observados da reação entre o eletrófilo $^{+}SiF_3$ e metanol foram: formaldeído protonado CH_2OH^{+}, carbênio $^{+}CH_3$ e metanol protonado $CH_3O^{+}H_2$. O $^{+}SiF_3$ é reconhecido como superácido de Lewis em fase gasosa, isoeletrônico do conhecido superácido de Lewis em solução, AlF_3, por gerar carbênios [6]. A reação entre $^{+}SiF_3$ e metanol que resulta na formação do $^{+}CH_3$ é mais exotérmica que aquela que resulta na formação do $F_2Si^{+}OCH_3$, -32,0 e -26,0 kcal mol^{-1}, respectivamente [6,7]. Por outro lado, a reação entre $^{+}SiCl_3$ e metanol que resultam nas formações dos $Cl_2Si^{+}OCH_3$ e $^{+}CH_3$ apresentam variações de entalpia bastante diferentes, equações 3.27(a) e 3.27(b).

$$^{+}SiCl_3 + CH_3OH \xrightarrow{(a)} {}^{35}Cl_2Si^{+}OCH_3 + HCl \qquad \Delta H = -17{,}6 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (3.27a)$$

m/z 129

$$^{+}SiCl_3 + CH_3OH \xrightarrow{(b)} SiCl_3OH + {}^{+}CH_3 \qquad \Delta H = 9{,}0 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (3.27b)$$

m/z 15

Experimentalmente, observa que a reação de metanólise é o principal caminho, equação 3.27(a). Cálculo da exotermicidade usando o funcional B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31+G(d,p) mostra que o caminho de substituição do Cl pelo grupo CH_3O é exotérmica (-17,6 kcal mol^{-1}) enquanto a formação do $^{+}CH_3$ é calculada como sendo endotérmica (9,0 kcal mol^{-1}). Reações endotérmicas desta ordem de grandeza normalmente não são observadas em experiência FTICR, exceto no caso de haver íons $^{+}SiCl_3$ com excesso de energia translacional.

Mesmo que entalpicamente o caminho de formação de $^{+}CH_3$, equação 3.27(b) seja desfavorável, observou-se sua formação, Figura 3.19. A formação do íon $^{+}CH_3$ (m/z 15) a partir da reação entre o íon $^{+}SiCl_3$ e metanol pode estar relacionada com

parte da energia interna que foi armazenada pelo íon $^{+}SiCl_3$ durante a ionização por elétrons do $SiCl_4$. Durante esse processo, elétrons se chocam com o $SiCl_4$, transferindo energia interna para a molécula. Essa energia transferida para o $SiCl_4$ é distribuída uniformemente para todos os graus da liberdade da molécula e , parte dela pode ser liberada sob a forma de energia translacional do cloro radical produzido, ao formar o íon fragmento $^{+}SiCl_3$. Por outro lado, o íon fragmento $^{+}SiCl_3$ pode conter parte dessa energia e ao colidir com a molécula de metanol, essa energia armazenada é utilizada na reação entalpicamente desfavorável.

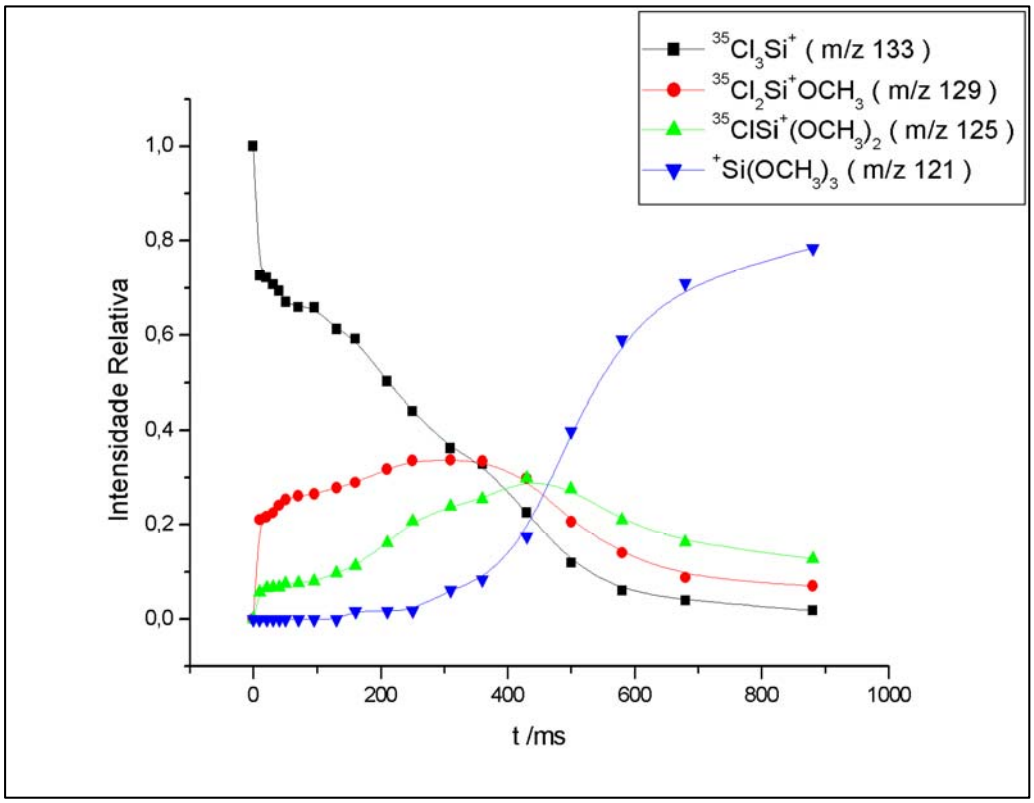


Figura 3.20: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e metanol. P_{SiCl_4} = 4,20 x 10^{-8} Torr, P_{total} = 5,10 x 10^{-7} Torr.

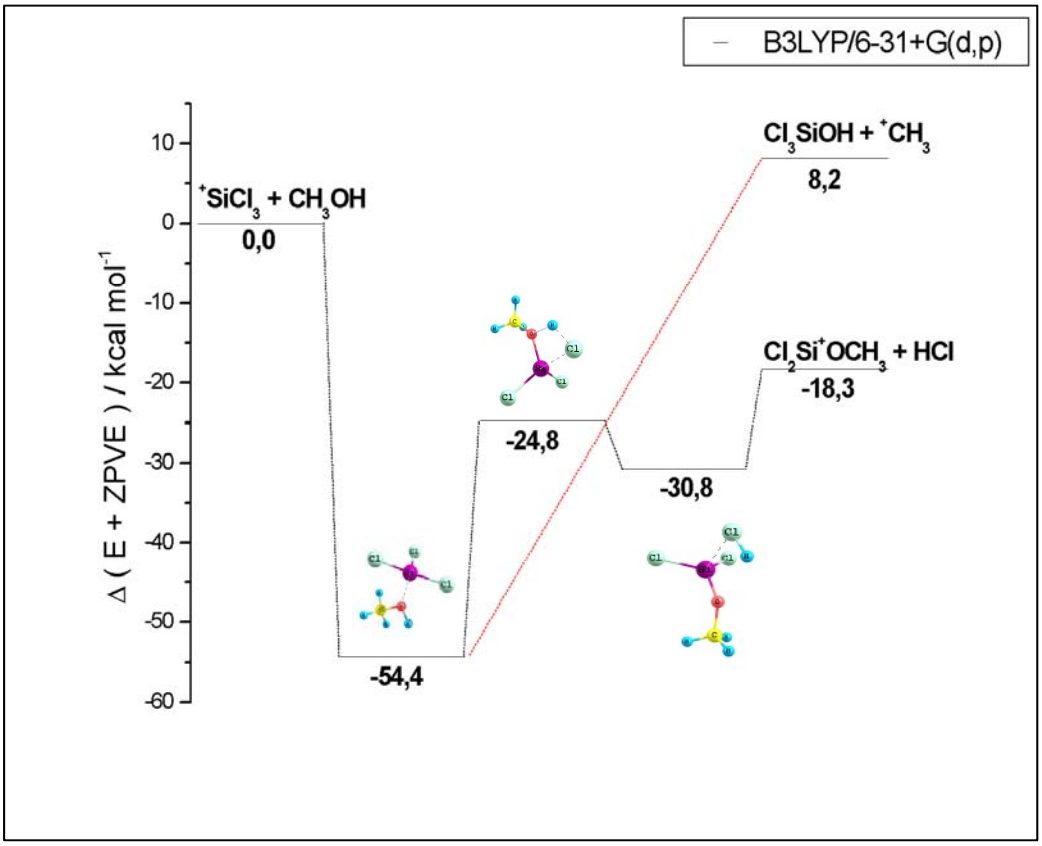


Figura 3.21: Diagrama de energia calculado para as equações 3.27(a) e 3.27(b).

A Figura 3.21 mostra o digrama de energia para os dois caminhos que a reação entre $^{+}SiCl_3$ e metanol podem tomar, equações 3.27(a) e 3.27(b). Pressupõe-se que para a reação que forma $^{+}CH_3$ não haja barreira de energia.

As reações íon-molécula observadas entre o íon $^{+}SiCl_3$ e metanol apresentam novamente barreiras abaixo da energia dos reagentes (Figuras 3.22, 3.23 e 3.24) e todos as trocas do Cl pelo grupo CH_3O são exotérmicas (Tabela 3.2) mostrando que todos os produtos iônicos são estáveis. Esses resultados teóricos corroboram com todos os processos iônicos observados.

Os diagramas de energia calculados para reações de metanólise baseados nos mecanismos propostos são representados por um potencial de duplo poço com a formação de um intermediário inicial, um estado de transição e um intermediário de saída, conforme Figuras 3.22, 3.23 e 3.24. A caracterização da energética dessas reações foi feita usando o funcional densidade B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p).

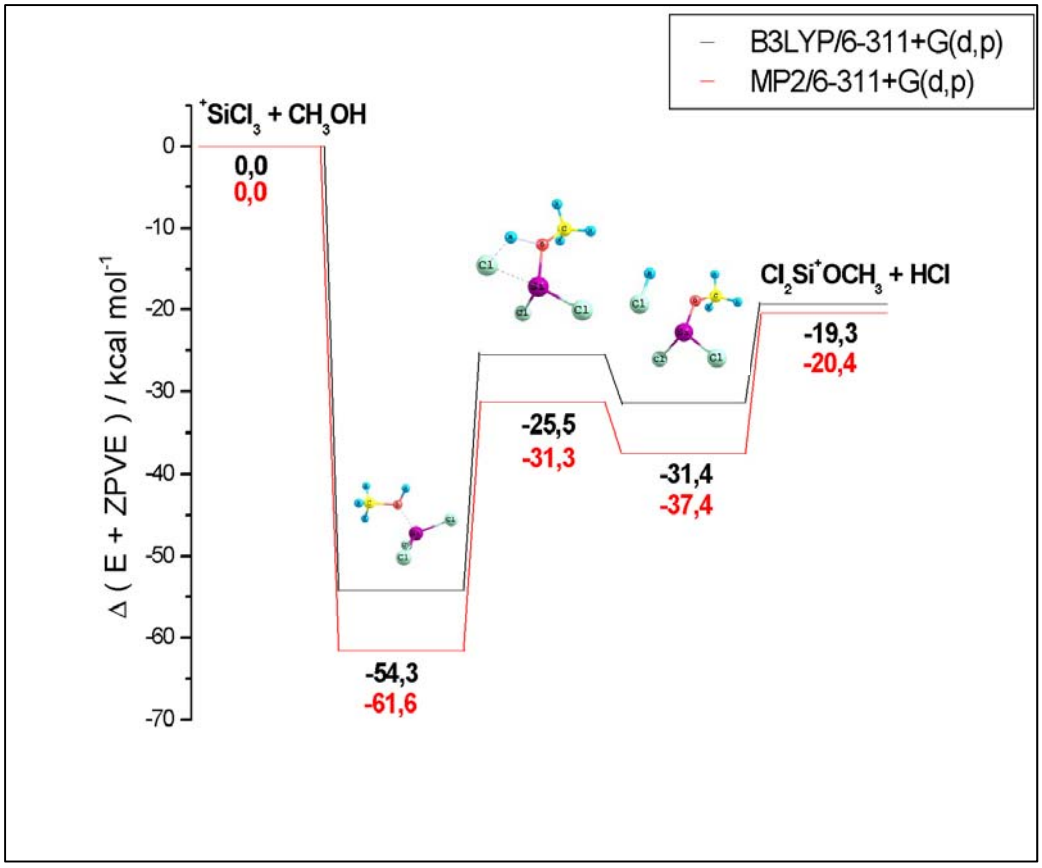


Figura 3.22: Diagrama de energia calculado para o mecanismo (3.24) que resulta na formação do íon $^{+}SiCl_2(OCH_3)$.

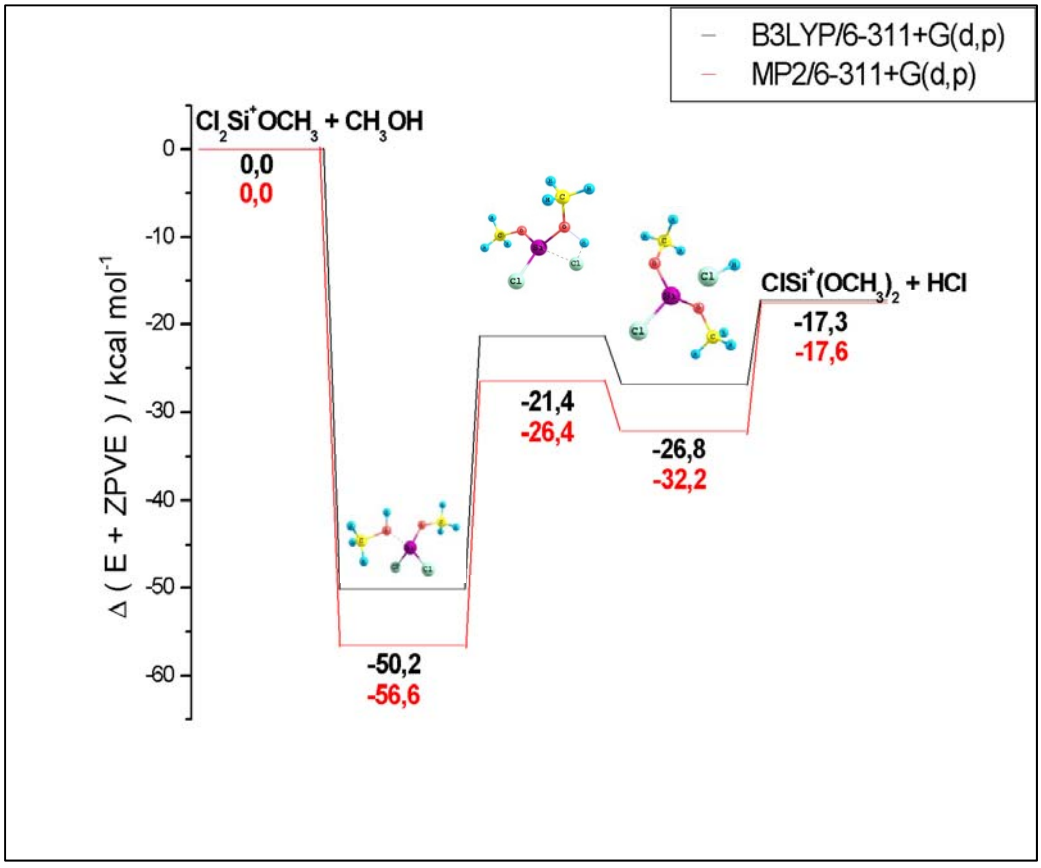


Figura 3.23: Diagrama de energia calculado para o mecanismo (3.25) que resulta na formação do íon $^{+}SiCl(OCH_3)_2$.

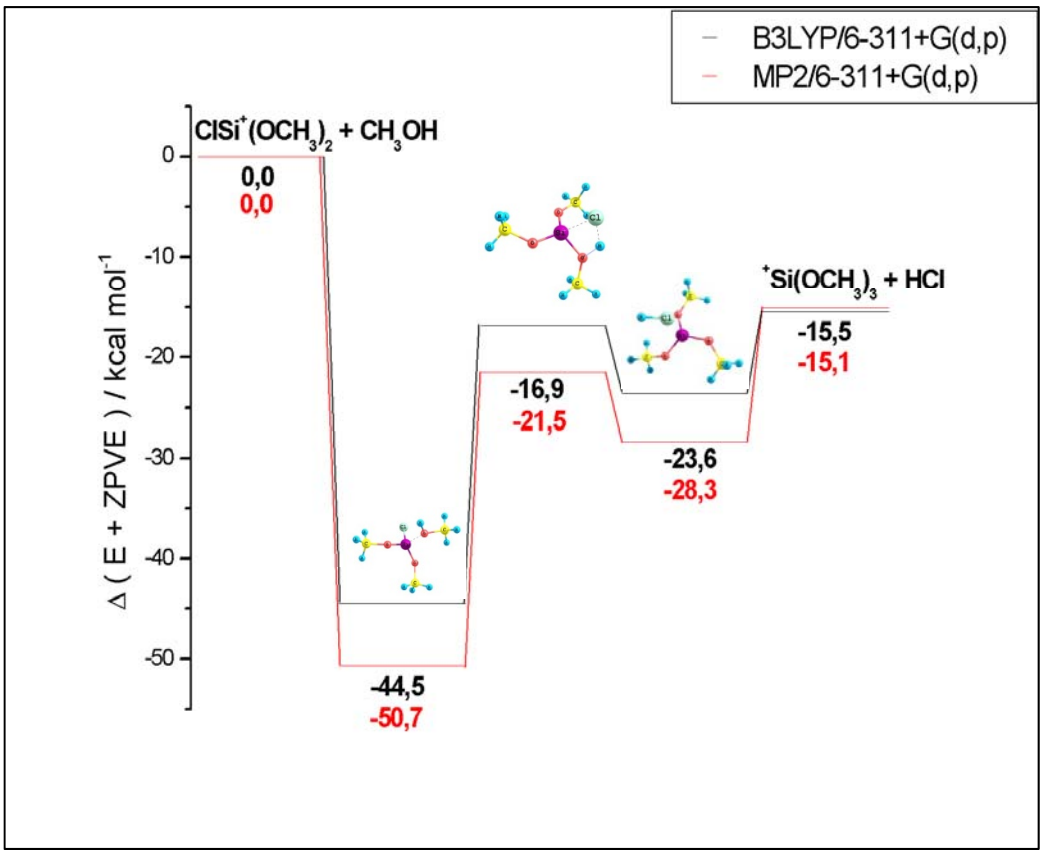


Figura 3.24: Diagrama de energia calculado para o mecanismo (3.26) que resulta na formação do íon $^{+}Si(OCH_3)_3$.

Os valores calculados para as energias dos estados de transição e as entalpias de reação (Tabela 3.2) são coerentes com a facilidade com a qual estas reações ocorrem em fase gasosa.

Tabela 3.2: Comparação das barreiras de energia ($\Delta E^{\ddagger}$)[a] e exotermicidades das reações que produzem $Cl_nSi^{+}(CH_3)_{3-n}$ a 298,15 K.

n	$\Delta E^{\ddagger}_{B3LYP/6-311+G(d,p)}$	$\Delta E^{\ddagger}_{MP2/6-311+G(d,p)}$	$\Delta H_{B3LYP/6-311+G(d,p)}$	$\Delta H_{MP2/6-311+G(d,p)}$
2	28,8	30,3	-18,6	-19,8
1	28,8	30,2	-16,6	-16,9
0	27,6	29,2	-14,9	-14,5

[a] $\Delta E^{\ddagger} = E_{TS} - E_{aduto\ de\ entrada}$

A exotermicidade das reações diminui progressivamente com substituição de Cl pelo grupo CH_3O. A energia dos adutos e dos estados de transição aumentam gradativamente para cada substituição, mas essas mudanças ocorrem proporcionalmente e por isso o valor dessa barreira praticamente não varia. Os resultados de exotermicidade e das barreiras de energia ($\Delta E^{\ddagger}$) não apresentam grandes diferenças com relação ao método teórico utilizado, Tabela 3.2.

A tempos longos de reação, observa-se que o íon $^{+}Si(OCH_3)_3$ se associa ao metanol para formar um íon que corresponde a $Si(OCH_3)_4$ protonado, Figura 3.25.

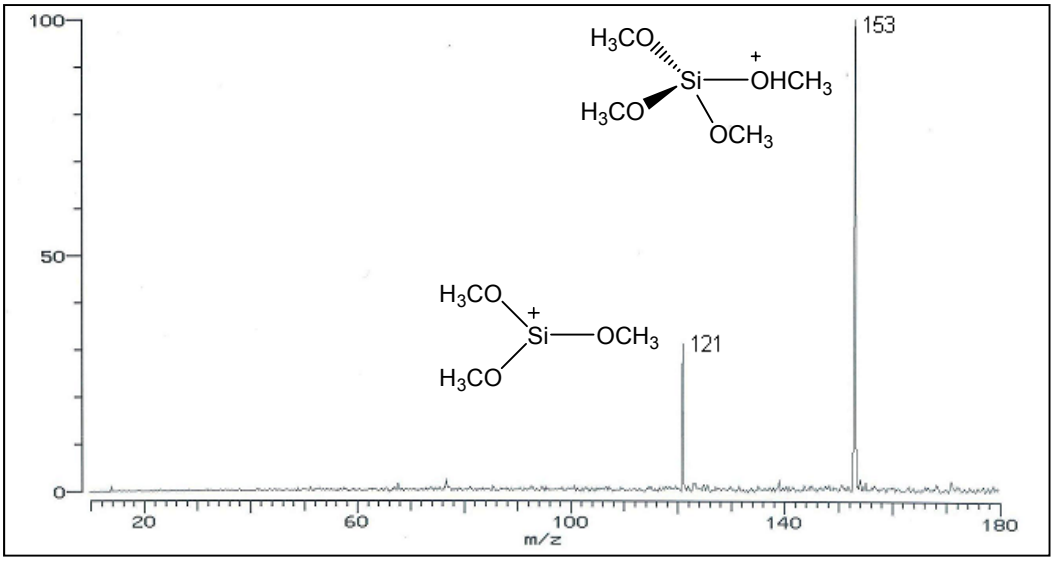


Figura 3.25: Espectro de massas após 1580 ms de reação entre $SiCl_3$ e metanol na cela do espectrômetro FT-ICR, P_{SiCl_4} = 4,20 x 10^{-8} Torr, $P_{metanol}$= 4,68 x 10^{-7} Torr.

Além da importância dos resultados relacionados à metanólise do $^{+}SiCl_3$, outro resultado interessante foi a metanólise do $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$, produto que acreditamos ser da reação secundária de condensação entre $^{+}SiCl_2(OH)$ e $SiCl_4$ (mecanismo 3.14). Embora tenhamos uma competição entre a água presente na cela da reação e o metanol, é nítida a diferença entre os produtos obtidos das reações secundárias com a água e da metanólise do $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$ e $(Cl)CH_3OSi^{+}OSiCl_3$, Figuras 3.26 e 3.27.

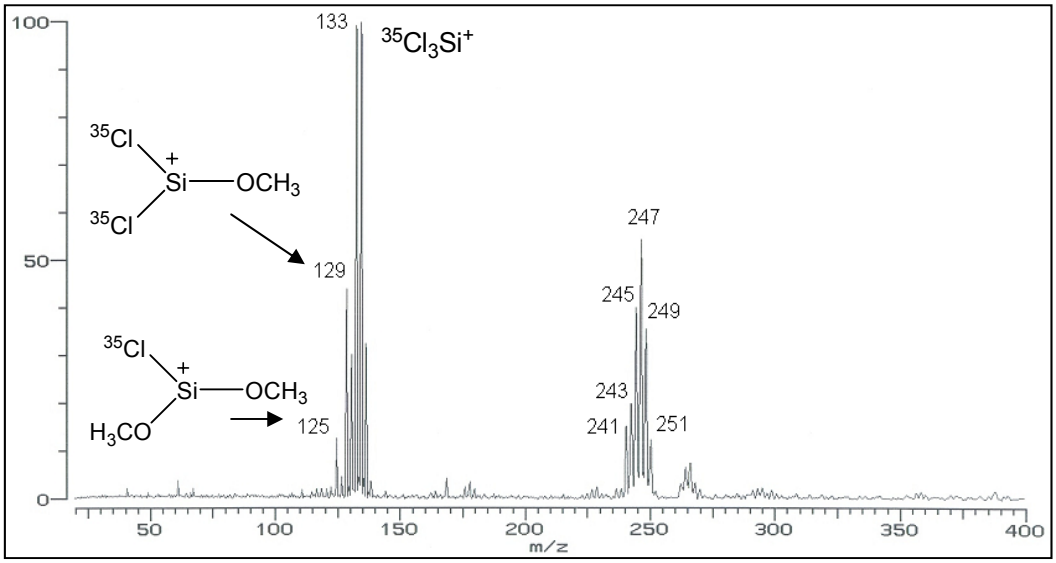


Figura 3.26: Espectro de massas após 300 ms de reação entre $SiCl_3$ e metanol na cela do espectrômetro FT-ICR, P_{SiCl_4} = 5,0 x 10^{-8} Torr, $P_{metanol}$= 6,7 x 10^{-9} Torr.

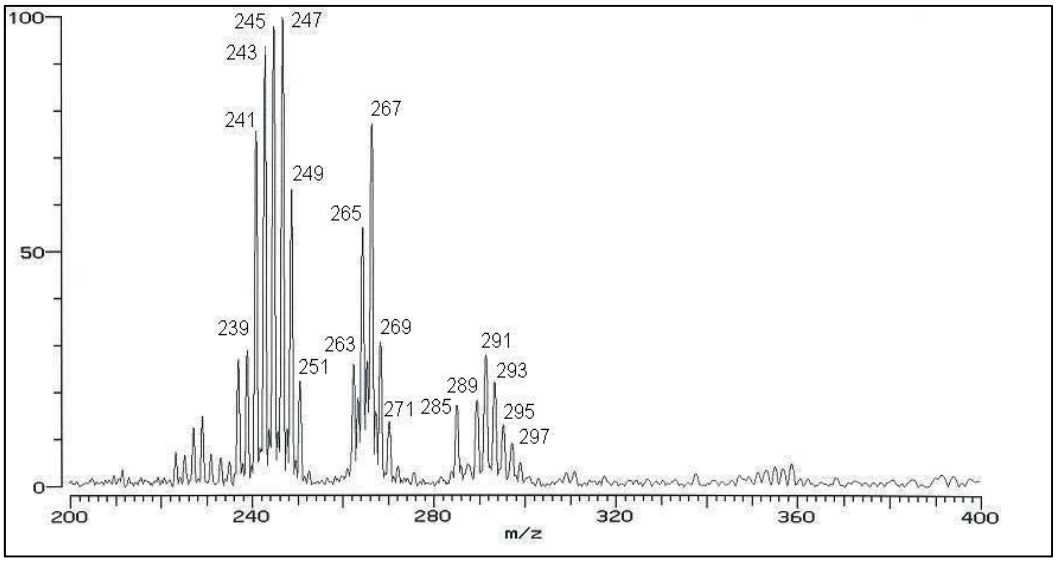
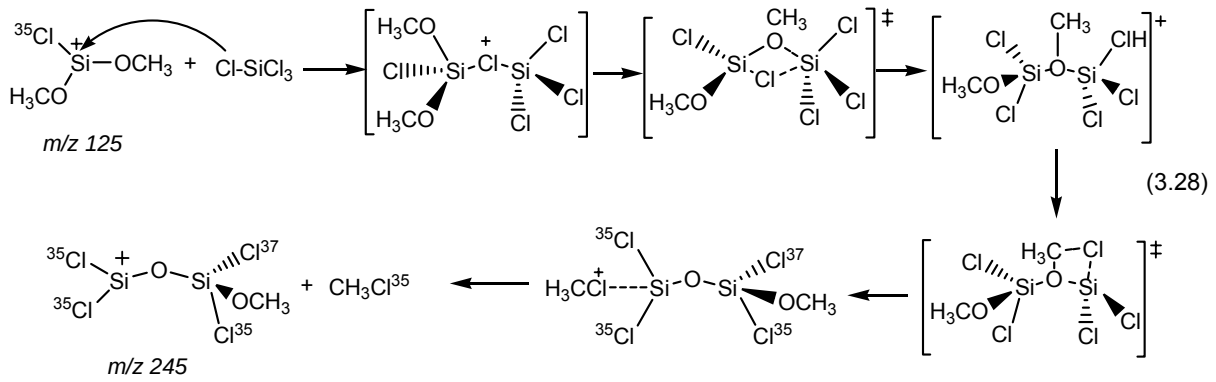
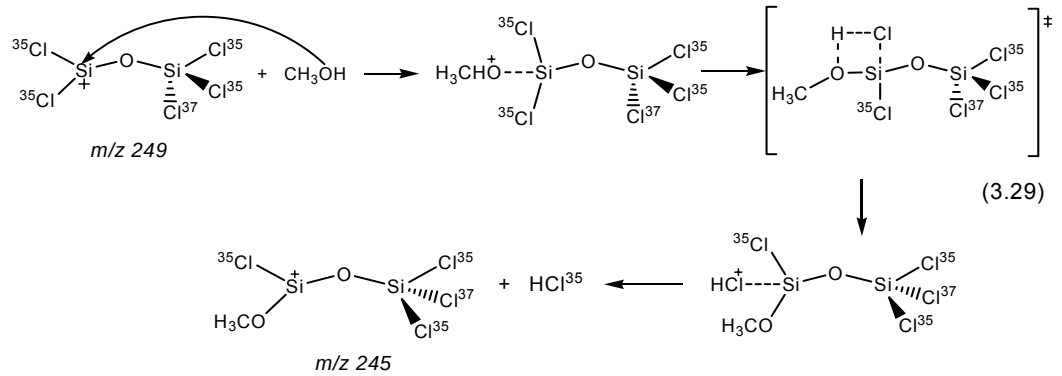


Figura 3.27: Espectro de massas após 900 ms de reação entre $SiCl_3$ e metanol na cela do espectrômetro FT-ICR, P_{SiCl_4} = 5,0 x 10^{-8} Torr, $P_{metanol}$= 6,7 x 10^{-9} Torr.

Existem dois prováveis mecanismos para a formação do íon m/z 245. O primeiro, mecanismo (3.28), envolve a reação entre o íon $ClSi^{+}(OCH_3)_2$ e $SiCl_4$ passando pelo intermediário clorônio e eliminando o cloreto de metila.

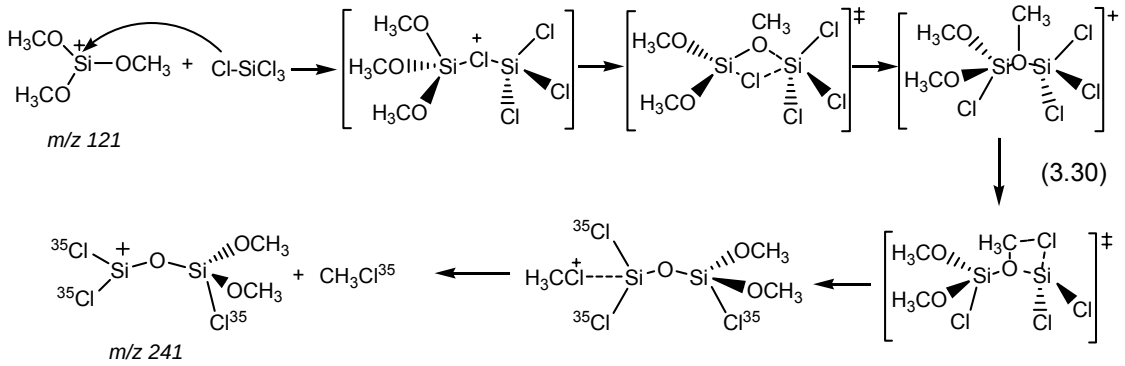


O outro mecanismo possível (3.29), envolve a reação entre o íon m/z 249 e metanol (metanólise), eliminando HCl.

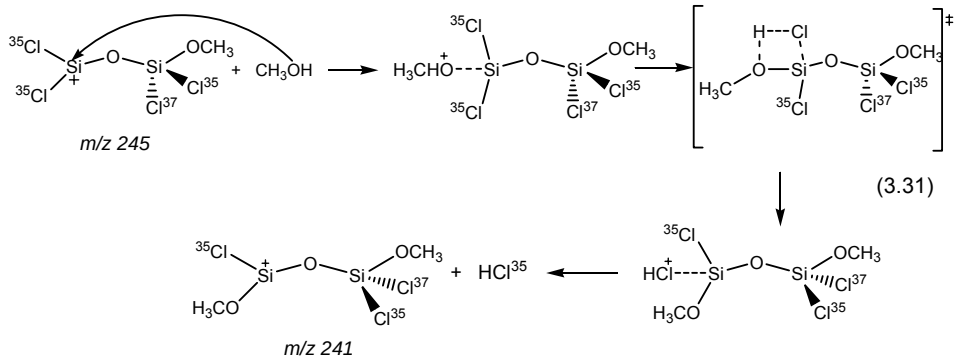


É importante destacar que os dois mecanismos (3.28 e 3.29) formam isômeros de posição de m/z 245.

De forma análoga ao descrito anteriormente, o íon m/z 241 pode ser formado por dois mecanismos. O primeiro, (3.30), envolve a reação entre o íon $^{+}Si(OCH_3)_3$ e a molécula de $SiCl_4$ com a eliminação de cloreto de metila.



O segundo mecanismo (3.31) envolve a metanólise do íon m/z 245.



Os possíveis caminhos para a formação do íon m/z 241 podem levar a formação de uma mistura de isômeros, pois cada caminho (mecanismos 3.30 e 3.31) forma um isômero de posição.

A Figura 3.28 mostra a cinética dessas reações secundárias.

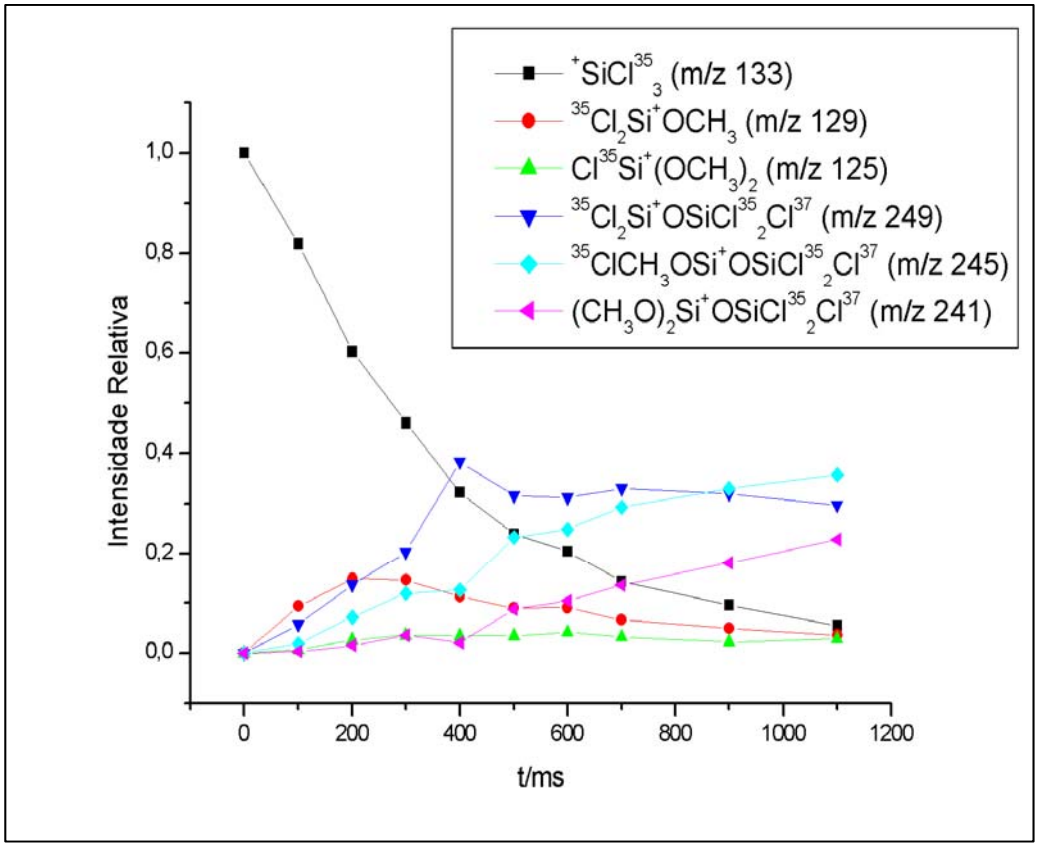


Figura 3.28: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e metanol. P_{SiCl_4} = 5,00 x 10^{-8} Torr, P_{total} = 5,67 x 10^{-8} Torr.

Nessa cinética, é possível observar algumas variações das intensidades relativas de alguns íons por causa da variação da pressão relativa dos reagentes.

Existe a hipótese de que o íon m/z 249 possa ser formado da reação entre o $Cl_2Si^{+}OCH_3$ e $SiCl_4$, análoga ao mecanismo da reação do $Cl_2Si^{+}OH$ e $SiCl_4$ (mecanismo 3.15).

A intensidade relativa do íon m/z 249 começa ter um decréscimo por volta de 400 ms devido a formação do íon m/z 245, produto da metanólise do $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$. Por outro lado, o produto da metanólise do íon m/z 245 tem um aumento brusco de sua intensidade por volta de 500 ms.

O diagrama de energia para o mecanismo análogo ao descrito (3.15), que forma o íon $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$ a partir da reação entre $Cl_2Si^{+}OCH_3$ e $SiCl_4$, Figura 3.29, apresenta dois estados de transição. O primeiro estado de transição está relacionado com uma rotação e o segundo é referente a formação do cloreto de metila.

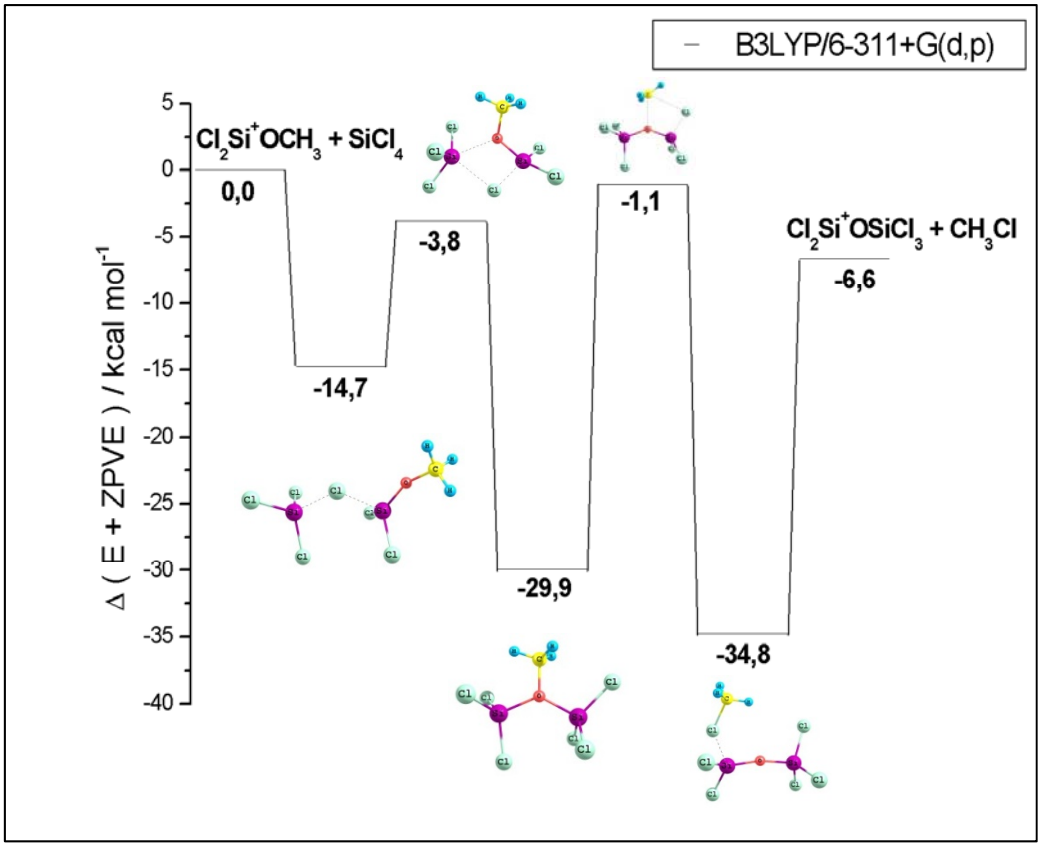


Figura 3.29: Diagrama de energia para o mecanismo que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$.

Embora as barreiras de energia para o mecanismo análogo ao (3.15), de formação do $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$ estejam abaixo da energia dos reagentes (Figura 3.29), o diagrama de energia (Figura 3.10) que descreve o mecanismo envolvendo a reação entre $Cl_2Si^{+}OH$ e $SiCl_4$ (mecanismo 3.15) apresenta barreiras menores, -6,9 e -12,1 kcal mol^{-1}. É possível inferir com base nesses resultados, que o $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$ é provavelmente produto da reação entre $Cl_2Si^{+}OH$ e $SiCl_4$.

O íon m/z 245 pode ser formado pela reação do $ClSi^{+}(OCH_3)_2$ e $SiCl_4$ ou pela metanólise do $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$, mecanismos (3.28 e 3.29), respectivamente. Os diagramas de energia (Figura 3.30 e 3.31) para os mecanismos que descrevem essas reações, mostram que o caminho mais provável para formação do íon m/z 245 é o da metanólise do íon $Cl_2Si^{+}OSiCl_3$ (m/z 249), ver Figura 3.31, por apresentar menor barreira e maior exotermicidade.

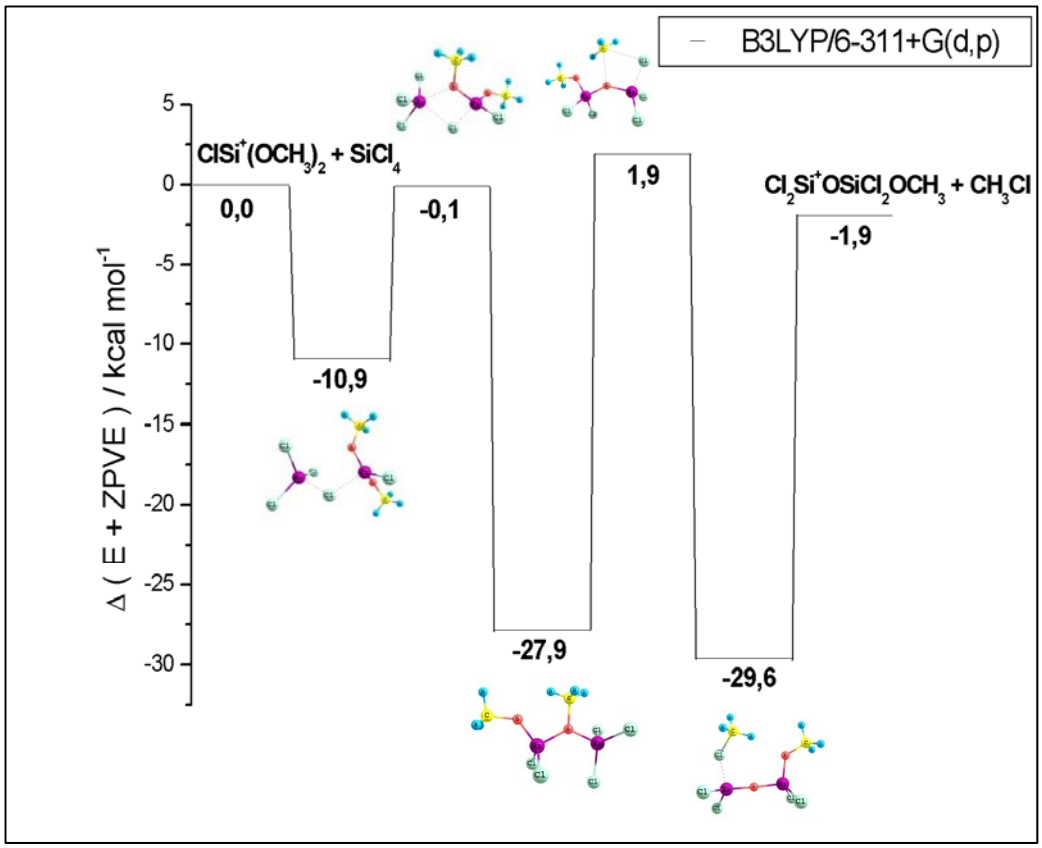


Figura 3.30: Diagrama de energia para o mecanismo (3.28) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}OSiCl_2OCH_3$.

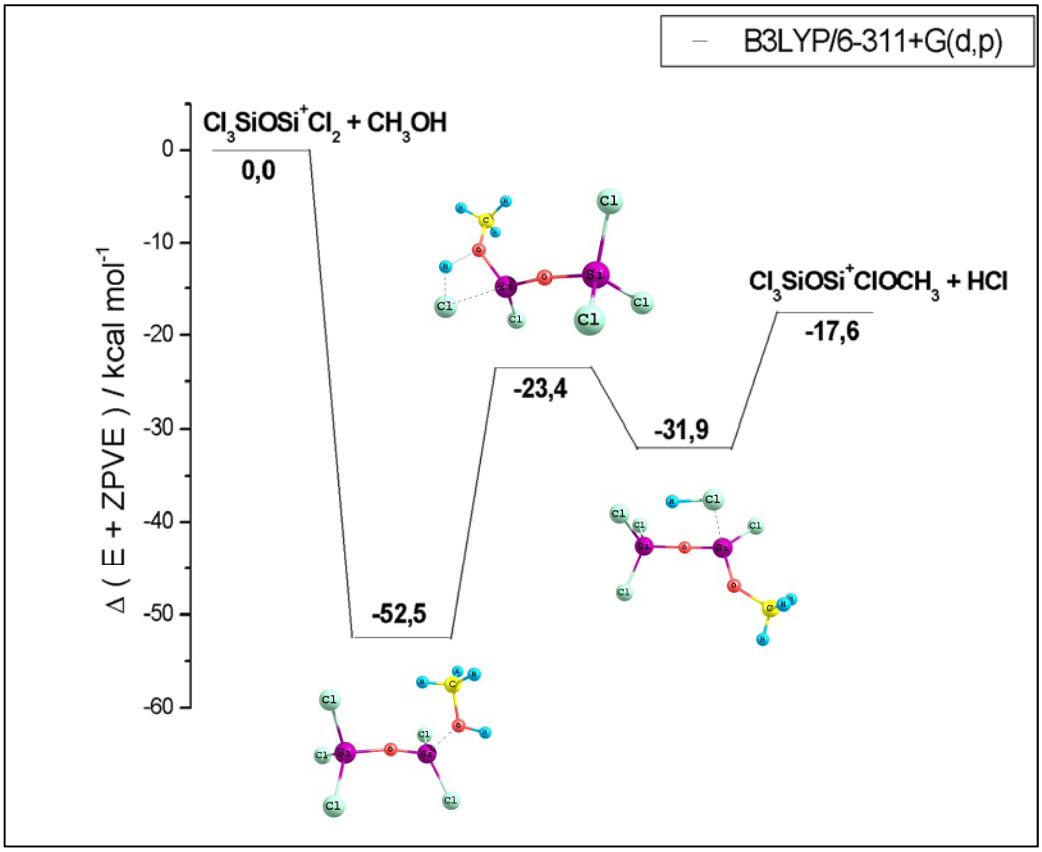


Figura 3.31: Diagrama de energia para o mecanismo (3.29) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}OSiCl_2OCH_3$.

Os diagramas de energia (Figuras 3.32 e 3.33) que descrevem os mecanismos das reações que formam o íon m/z 241 (3.30 e 3.31) mostram que o caminho mais provável é o da metanólise do $Cl_2Si^{+}OSiCl_2OCH_3$, que apresenta barreira de energia abaixo da energia dos reagentes.

As informações obtidas dos diagramas de energia sugerem que as reações que possuem menores barreiras de energia representam os caminhos mais prováveis.

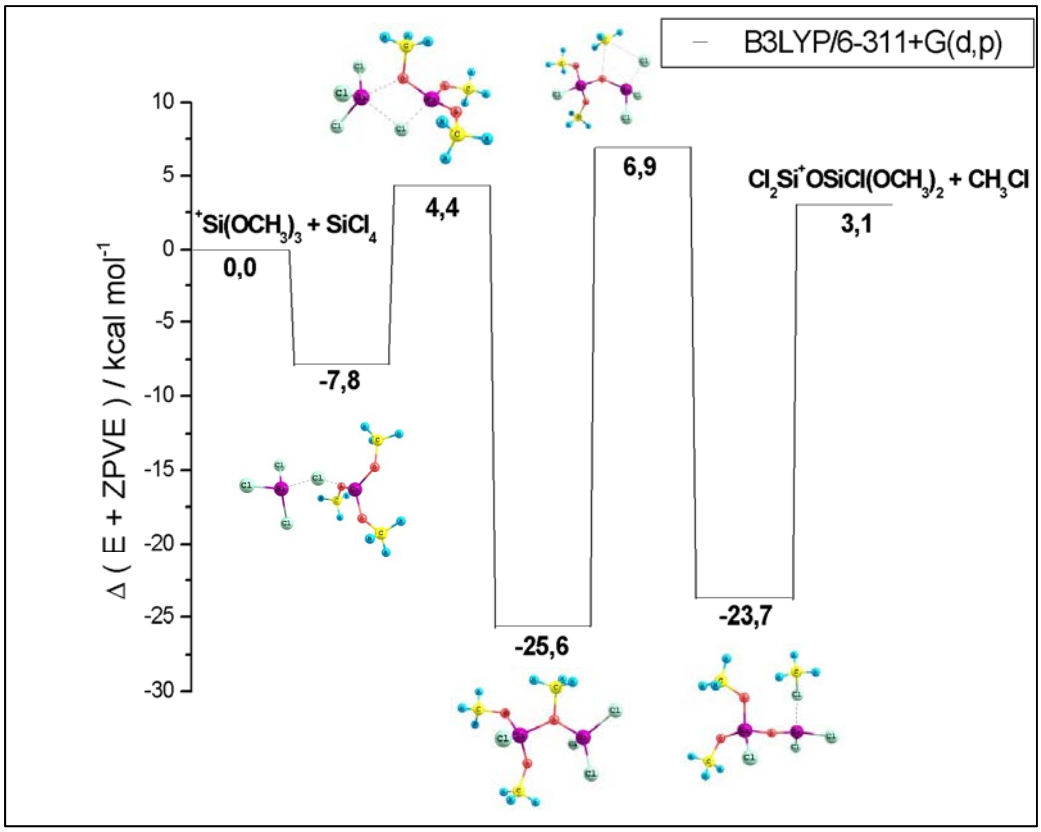


Figura 3.32: Diagrama de energia para o mecanismo (3.30) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}OSiCl(OCH_3)_2$.

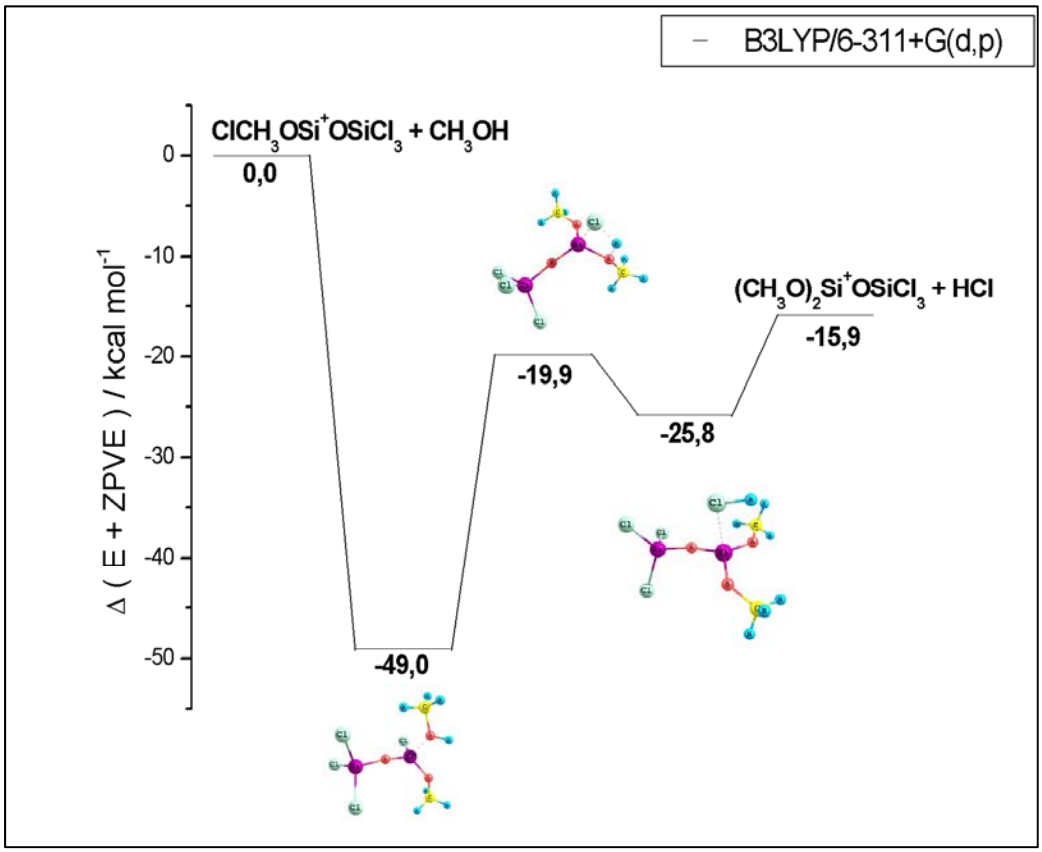


Figura 3.33: Diagrama de energia para o mecanismo (3.31) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}OSiCl(OCH_3)_2$.

3.4 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e etanol

Os processos iônicos observados da reação entre o $^{+}SiCl_3$ e etanol têm um caminho diferente dos apresentados com água e metanol. O eletrófilo $^{+}SiCl_3$ ao reagir com o etanol produz preferencialmente, $CH_3CH_2^{+}$, Figura 3.34.

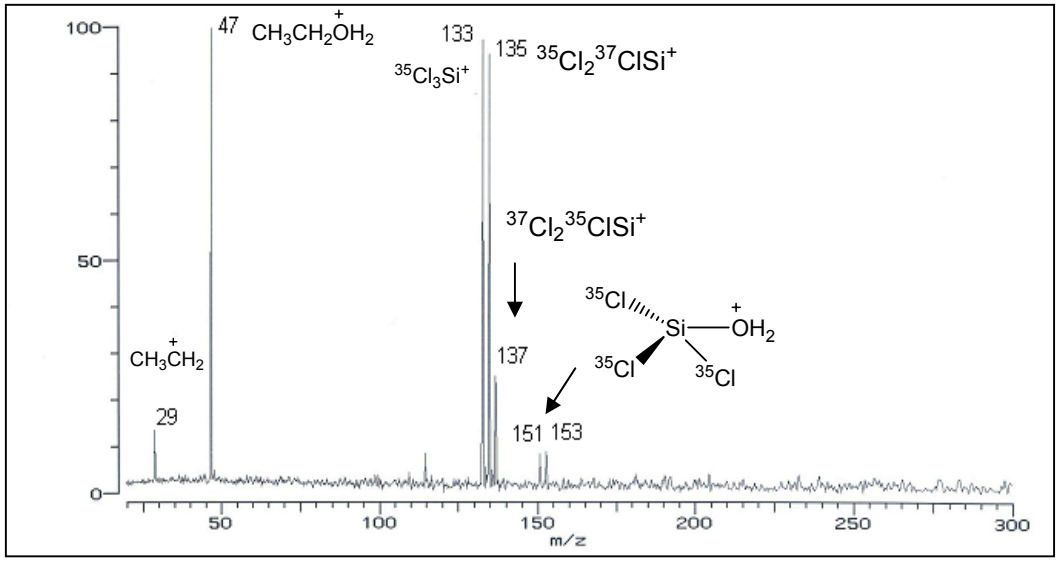


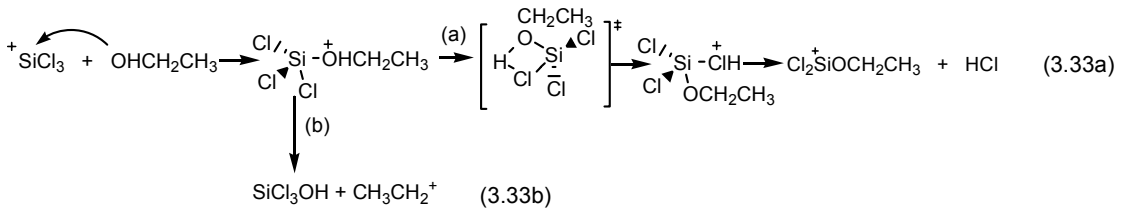
Figura 3.34: Espectro de massas após 120 ms de reação entre $SiCl_3$ e etanol na cela do espectrômetro FT-ICR, P_{SiCl_4} = 1,1 x 10^{-8} Torr, $P_{metanol}$= 5,4 x 10^{-9} Torr.

Os íons m/z 151 e 153 são formados pela associação do $^{+}SiCl_3$ e água, a qual pode ser proveniente de traços de água presentes na cela de reação ou do etanol utilizado. O carbênio, $CH_3CH_2^{+}$, reage rapidamente com a molécula de etanol por transferência de próton, produzindo o íon $[CH_3CH_3OH_2]^{+}$, equação 3.32.

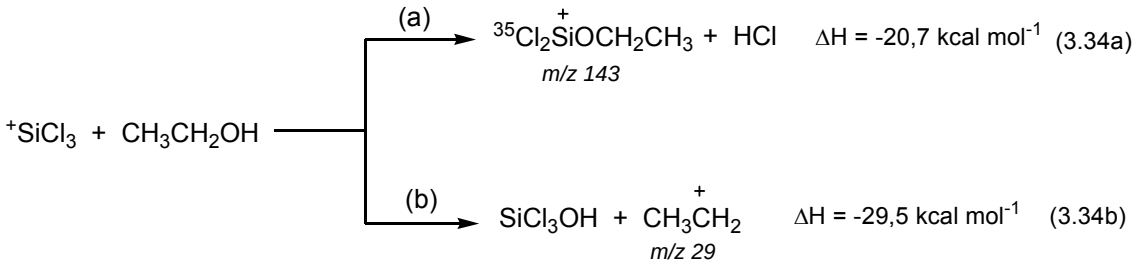
$$CH_3\overset{+}{C}H_2 + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2 + CH_2{=}CH_2 \qquad (3.32)$$

A formação do $CH_3CH_2^{+}$ está associada à progressiva estabilização desse íon decorrente da substituição de H por um grupo alquila. Os mecanismos 3.33(a) e 3.33(b) ilustram a etanólise do $^{+}SiCl_3$ e a formação do carbênio, respectivamente.

.



A exotermicidade da etanólise do $^{+}SiCl_3$ e da formação do $CH_3CH_2^{+}$ a partir da reação do $^{+}SiCl_3$ e etanol, calculadas pelo funcional B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31+G(d,p) revelam que a reação que forma o carbênio é mais exotérmica. As equações 3.34(a) e 3.34(b) mostram os dois caminhos que a reação entre o eletrófilo $^{+}SiCl_3$ e etanol pode tomar.



A cinética da reação entre $^{+}SiCl_3$ e etanol mostra que o $CH_3CH_2^{+}$ formado, transfere próton rapidamente para o etanol, produzindo o íon $[CH_3CH_2OH_2]^{+}$ (Figura 3.35).

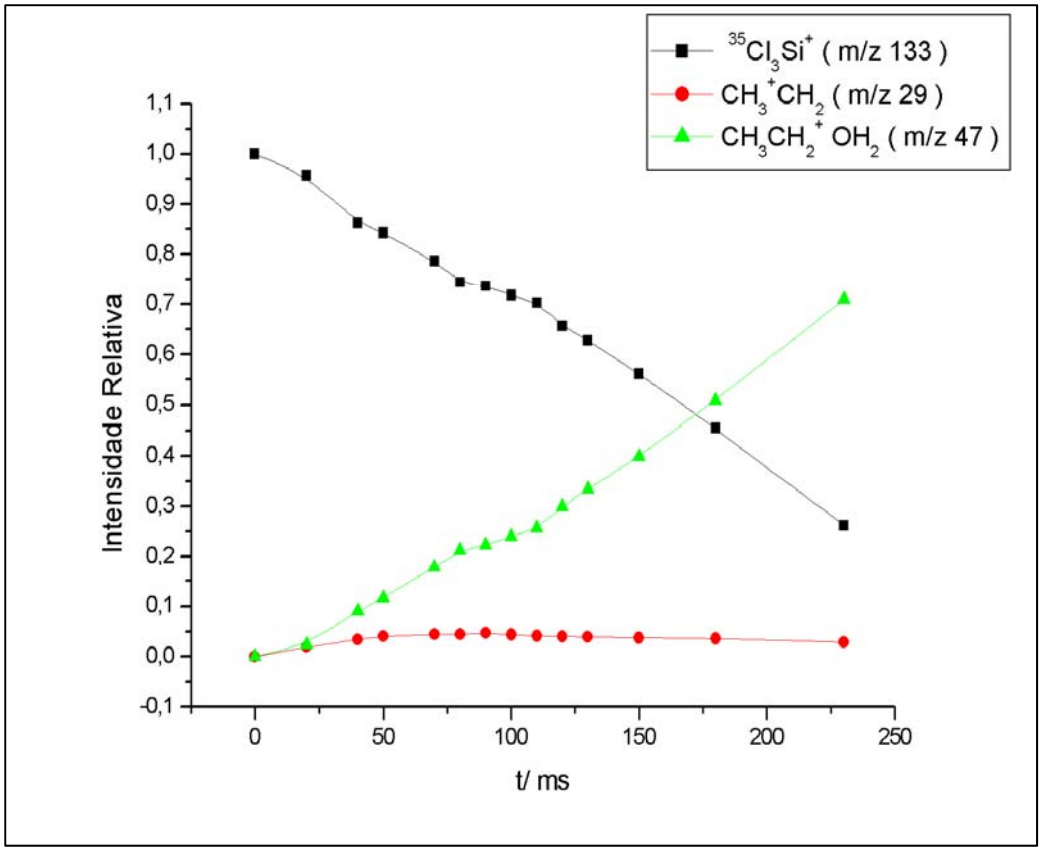


Figura 3.35: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e etanol. P_{SiCl_4} = 1,05 x 10^{-8} Torr, P_{total} = 1,64 x 10^{-8} Torr.

Os diagramas de energia dos dois caminhos da reação entre $^{+}SiCl_3$ e etanol, mostram que a formação do $CH_3CH_2^+$ não apresenta barreira de energia, Figura 3.36. Dessa forma, além do caminho que leva a formação do $CH_3CH_2^+$ ser favorecido entalpicamente, a formação desse íon ocorre sem a passagem por um estado de transição formal.

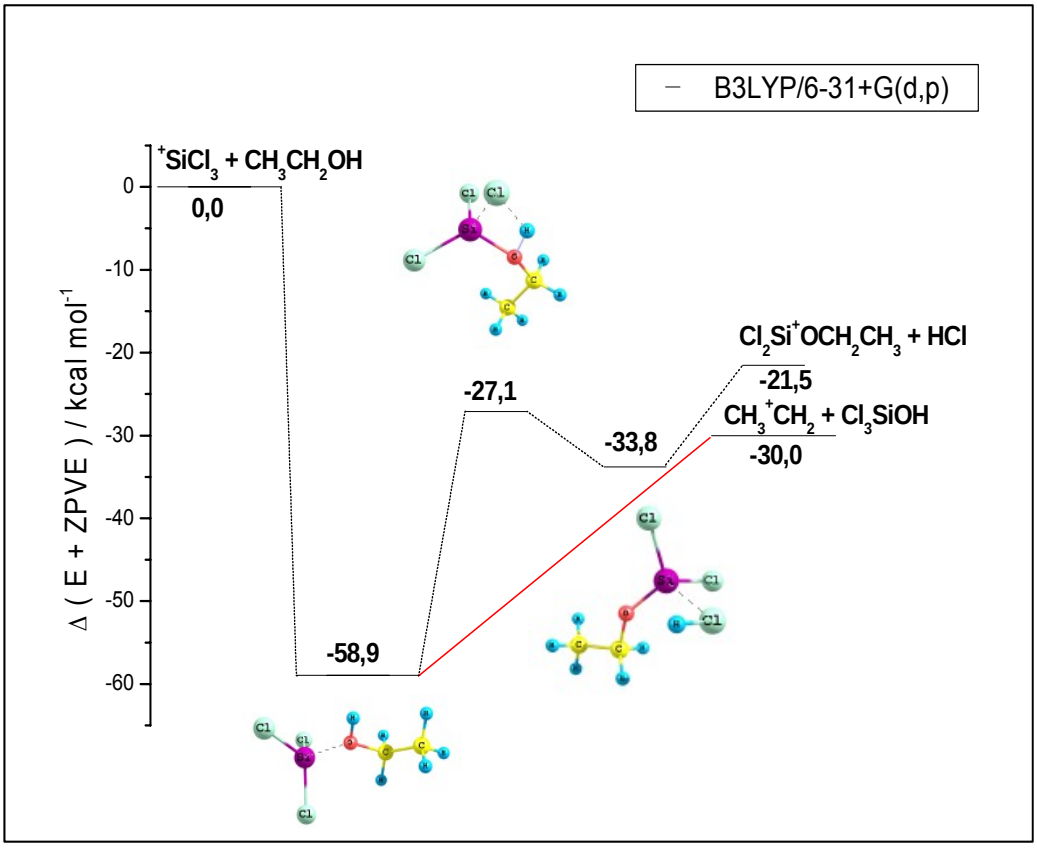


Figura 3.36: Diagrama de energia calculado para as equações 3.33(a) e 3.33(b).

3.5 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e *n*-propanol

Observou-se que a reação entre o $^{+}SiCl_3$ e *n*-propanol tem um caminho parecido com o apresentado para o etanol. O eletrófilo $^{+}SiCl_3$ ao reagir com o *n*-propanol produz preferencialmente carbênio, $CH_3CH_2CH_2^{+}$, Figura 3.37.

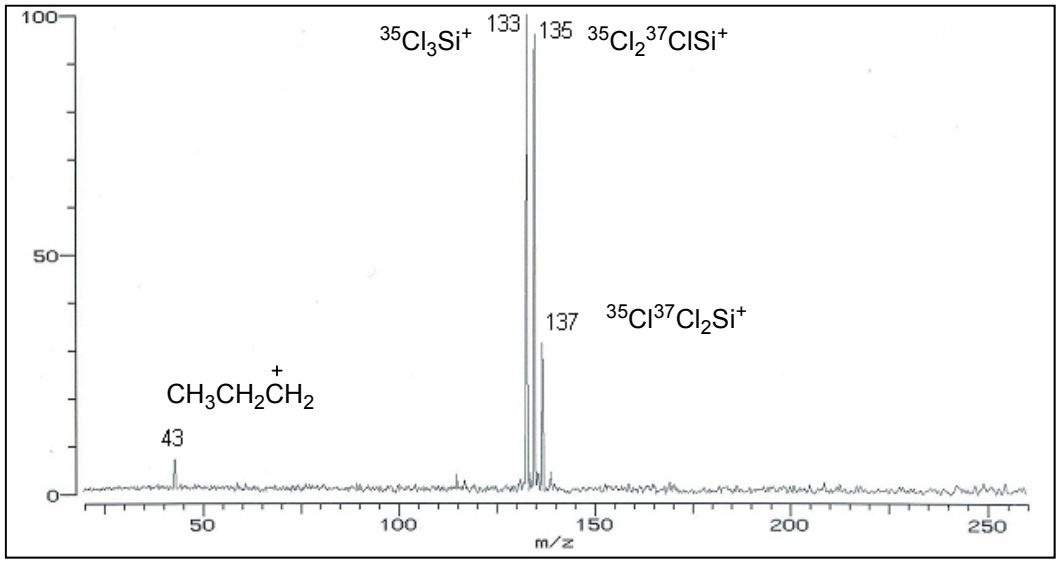


Figura 3.37: Espectro de massas após 20 ms de reação entre $SiCl_3$ e propanol na cela do espectrômetro FT-ICR, P_{SiCl_4} = 1,2 x 10^{-7} Torr, $P_{propanol}$ = 2,0 x 10^{-8} Torr.

A Figura 3.38 mostra a formação do íon m/z 61, formado pela transferência de próton do $CH_3CH_2CH_2^+$ para o *n*-propanol (equação 3.35).

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 + CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2 + CH_3CH{=}CH_2 \qquad (3.35)$$

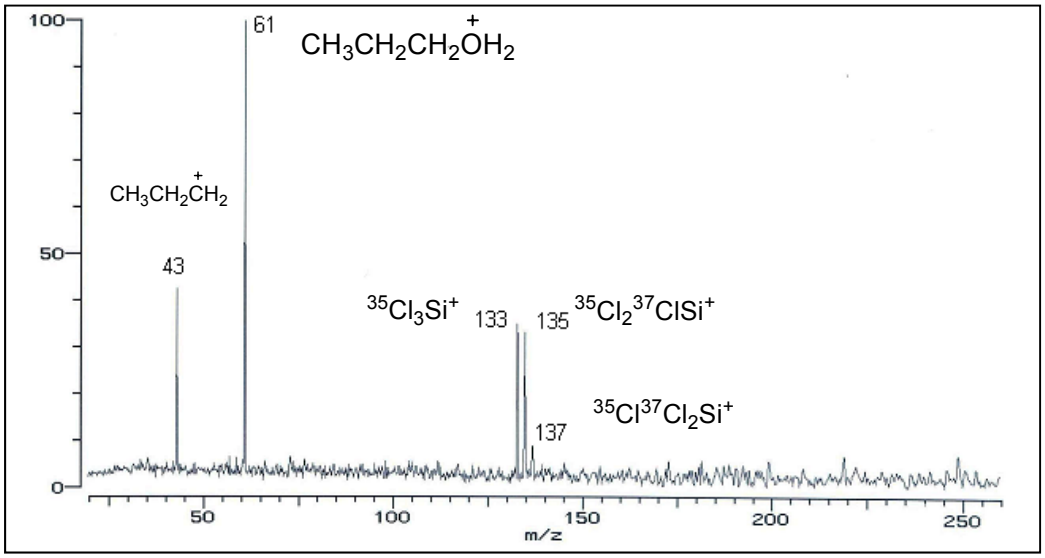
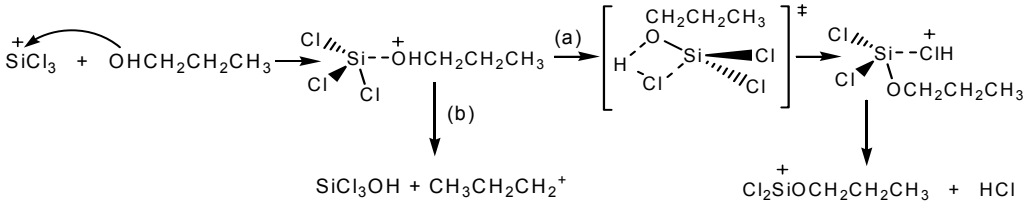


Figura 3.38: Espectro de massas após 220 ms de reação entre $SiCl_3$ e propanol na cela do espectrômetro FT-ICR, P_{SiCl_4} = 1,2 x 10^{-7} Torr, $P_{n\text{-propanol}}$ = 2,0 x 10^{-8} Torr.

A formação do $CH_3CH_2CH_2^+$ está associada à progressiva estabilização desse íon decorrente da substituição de H por um grupo alquila. Os mecanismos 3.36(a) e 3.36(b) que ilustram a alcoólise do $^{+}SiCl_3$ e a formação do carbênio, respectivamente, seguem abaixo.



(3.36b) (3.36a)

A cinética da reação entre o $^{+}SiCl_3$ e *n*-propanol mostra que o carbênio $CH_3CH_2CH_2^+$ (m/z 43) é formado rapidamente, e por sua vez transfere próton para *n*-propanol produzindo o íon $[CH_3CH_2CH_2OH_2]^+$ (m/z 61), Figura 3.39.

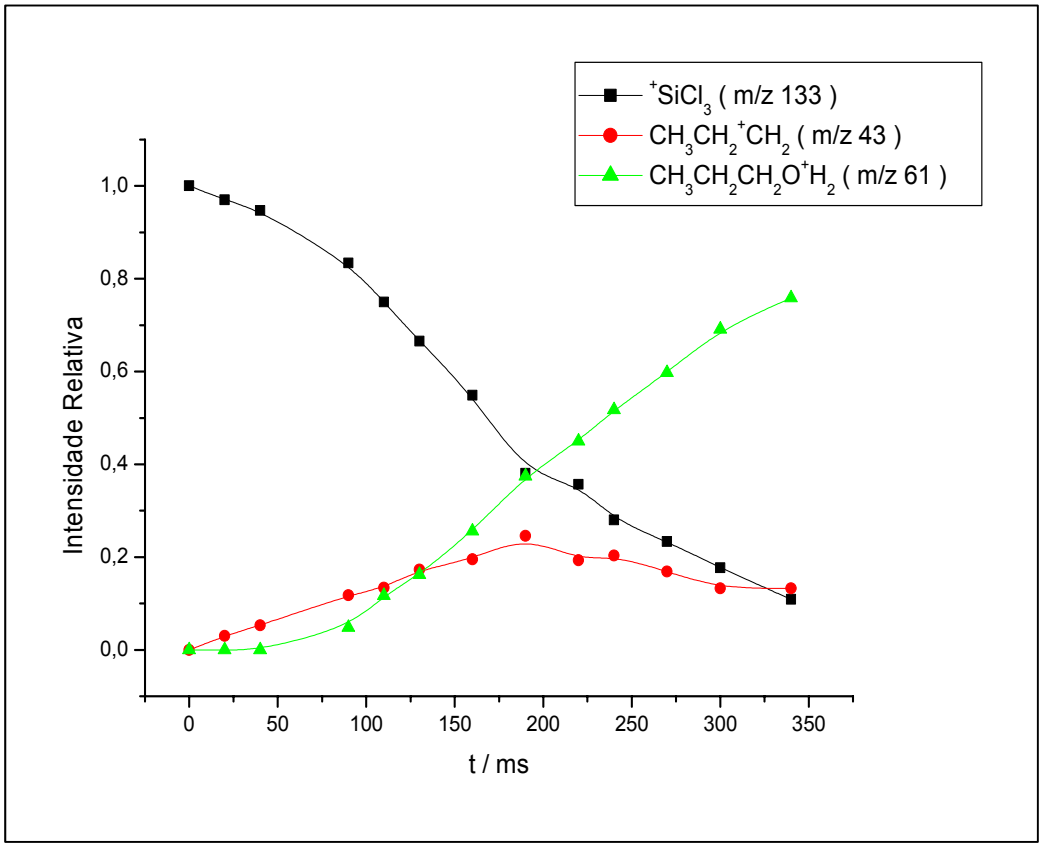


Figura 3.39: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e *n*-propanol. P_{SiCl_4} = 1,2 x 10^{-7} Torr, P_{total} = 1,4 x 10^{-8} Torr.

Cálculos teóricos da exotermicidade para os dois caminhos, equações 3.37(a) e 3.37(b), revelam que a reação que forma o carbênio é mais exotérmica. Esses cálculos foram realizados usado o funcional B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31+G(d,p).

$$^{+}SiCl_3 + CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{(a)} {}^{35}Cl_2SiOCH_2CH_2CH_3 + {}^{+}HCl \quad \Delta H = -21{,}7 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (3.37a)$$

m/z 157

$$^{+}SiCl_3 + CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{(b)} SiCl_3OH + CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 \quad \Delta H = -40{,}9 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (3.37b)$$

m/z 43

O diagrama de energia para os dois caminhos mostra uma barreira de energia em relação ao aduto de 32,1 kcal mol^{-1} para a troca de Cl pelo grupo $CH_3CH_2CH_2O$, Figura 3.40. Esses resultados mostram que a reação que forma o carbênio é mais rápida (não apresenta barreira de energia formal) e termodinamicamente mais favorável, corroborando a observação experimental.

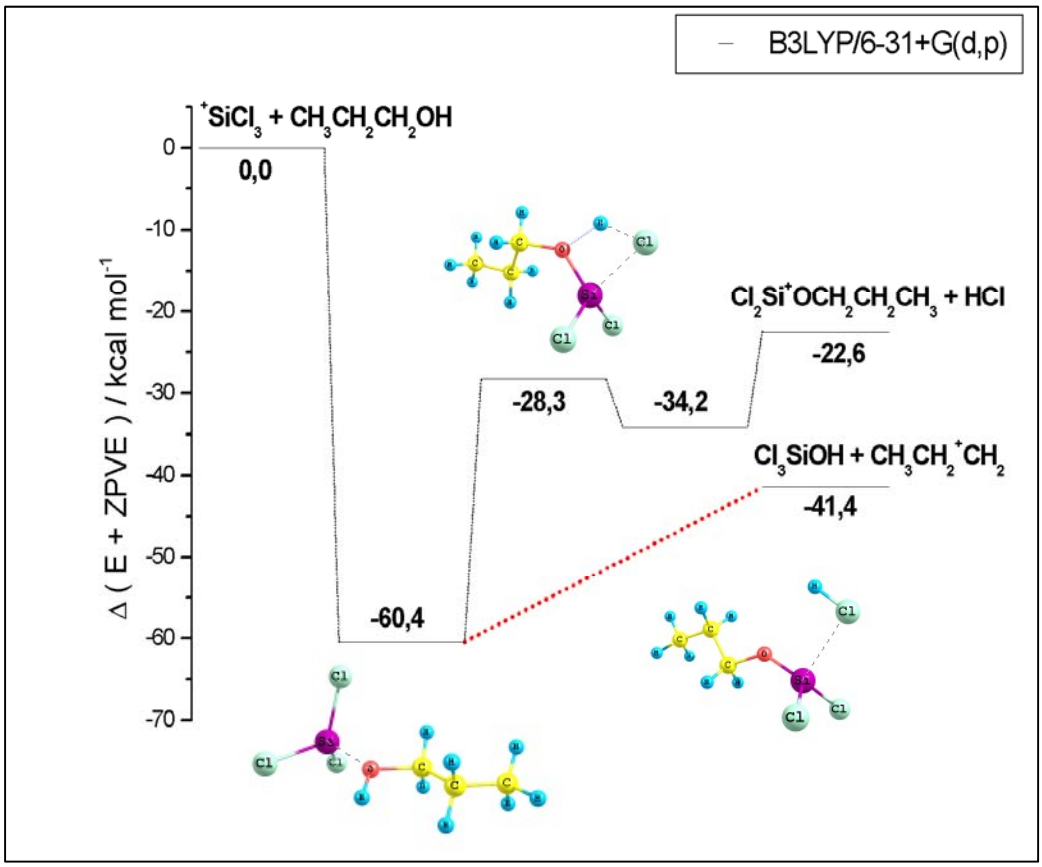


Figura 3.40: Diagrama de energia calculado para as equações 3.37(a) e 3.37(b).

3.6 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e amônia

Estudos realizados com os íons $^{+}SiCl_3$ e amônia demonstraram que a reação se processa por adição da amônia e eliminação de HCl, conforme poder ser observado no espectro apresentado na Figura 3.41.

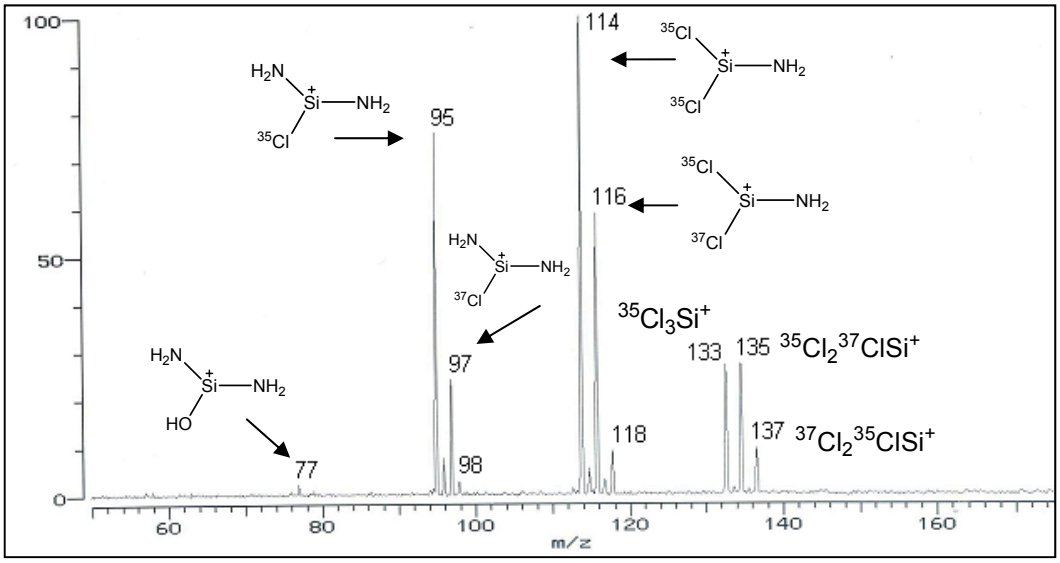
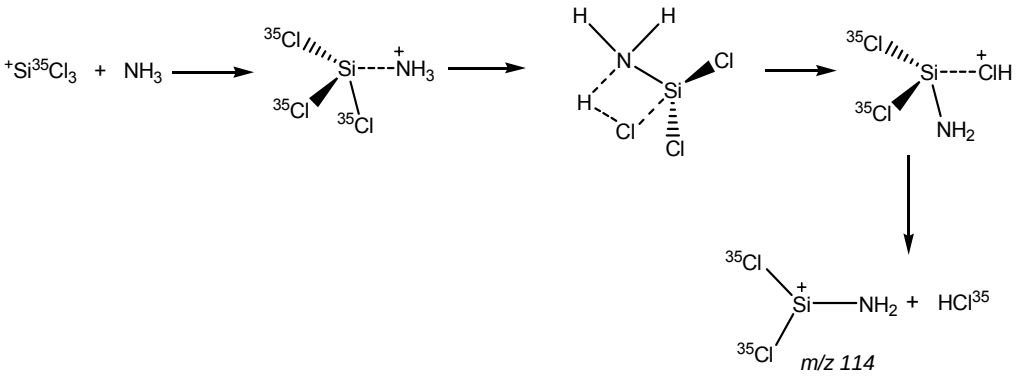


Figura 3.41: Espectro de massas obtido após 280 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e amônia na cela do espectrômetro de FT-ICR. P_{SiCl4} = 2,00 x 10^{-8} Torr ; P_{NH_3} = 1,5 x 10^{-8} Torr.

Por analogia ao mecanismo discutido para a reação com H_2O, o mecanismo provável da reação entre $^{+}SiCl_3$ e amônia (3.38), na qual ocorre através de um processo de adição-eliminação. A primeira substituição de Cl pelo grupo NH_2 forma o íon $Cl_2Si^{+}NH_2$.



(3.38)

De acordo com este mecanismo, a reação se processa inicialmente pela formação de uma associação entre o eletrófilo $^{+}SiCl_3$ e amônia, seguida de uma migração intramolecular de H no estado de transição. Após a transferência 1,3 de H,

há a formação de outro aduto, que finalmente se dissocia liberando os produtos finais HCl e o íon $Cl_2Si^{+}NH_2$.

Este mecanismo encontra um forte respaldo no cálculo do perfil de energia ilustrado na Figura 3.42.

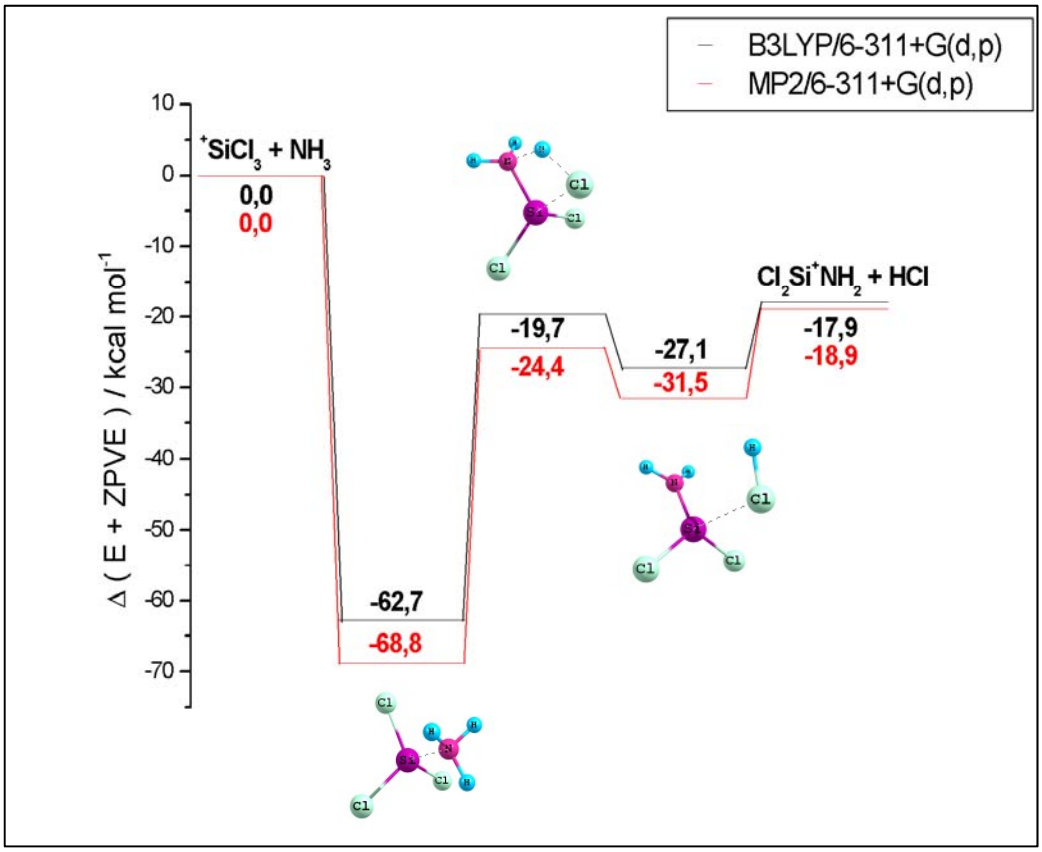


Figura 3.42: Diagrama de energia do mecanismo (3.38) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}NH_2$.

Os cálculos indicam que a proposta mecanística é muito favorável energeticamente e que o estado de transição da reação se encontra aproximadamente 20 kcal mol^{-1} abaixo da energia dos reagentes.

Os resultados obtidos com $^{+}SiCl_3$ motivaram a comparação com a reatividade de íons semelhantes contendo carbono. As Figuras 3.43 e 3.44 apresentam os resultados de cálculos do perfil de energia das reações de $^{+}CF_3$ e $^{+}CCl_3$ com amônia. Observa-se uma grande diferença calculada para a estabilidade dos adutos $[F_3C\text{-}NH_3]^{+}$ e $[Cl_3C\text{-}NH_3]^{+}$ e o efeito desta estabilidade na barreira de energia para a reação de substituição.

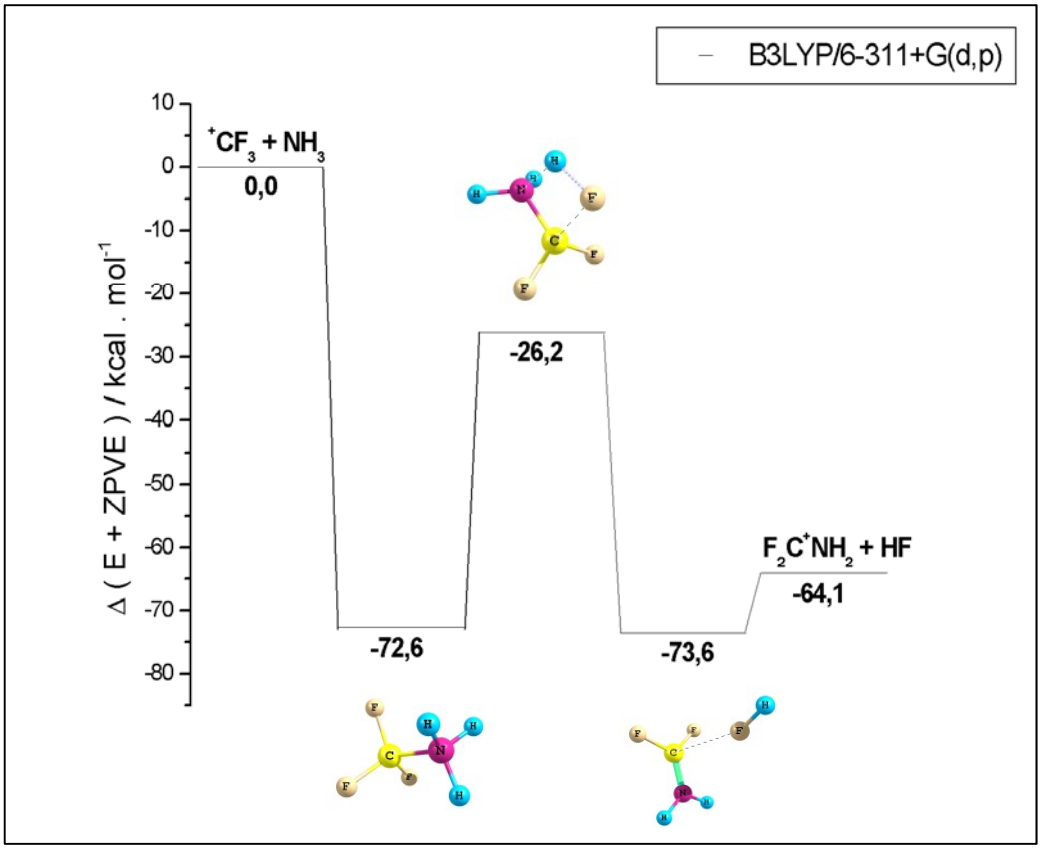


Figura 3.43: Diagrama de energia do mecanismo que leva a formação do íon $^{+}CF_2NH_2$.

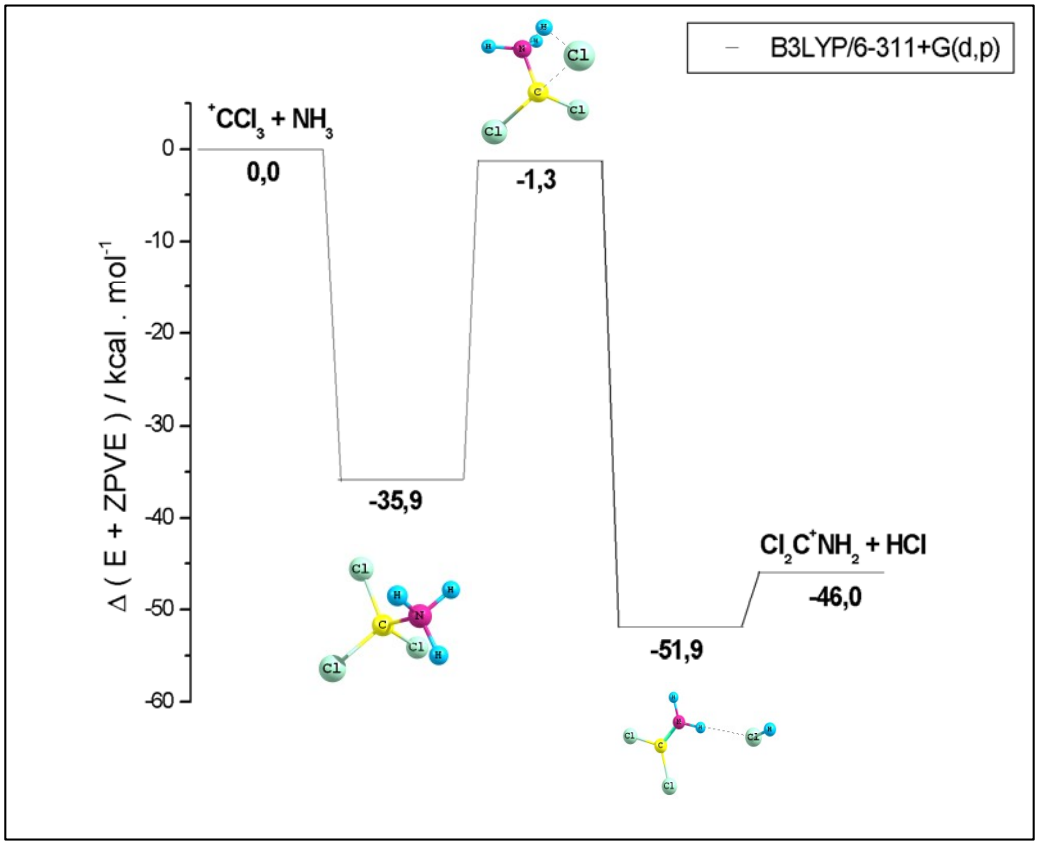


Figura 3.44: Diagrama de energia do mecanismo que levaria a formação do íon $^{+}CCl_2NH_2$.

Com base na Figura 3.44, pode-se prever que a formação do íon $^{+}CCl_2NH_2$ seria lenta nas condições do espectrômetro de massa FTICR. De fato, a barreira de energia para a reação de $^{+}CCl_3$ com amônia está próxima da energia dos reagentes.

A Figura 3.45 ilustra o diagrama de energia do mecanismo que produz o íon $^{+}CF(NH_2)_2$. Experimentalmente observou-se que o íon $^{+}CF_2NH_2$ transfere rapidamente próton para amônia [14]. A segunda substituição de amônia por Cl não é favorável conforme o perfil calculado já que a barreira de energia é superior a energia dos reagentes.

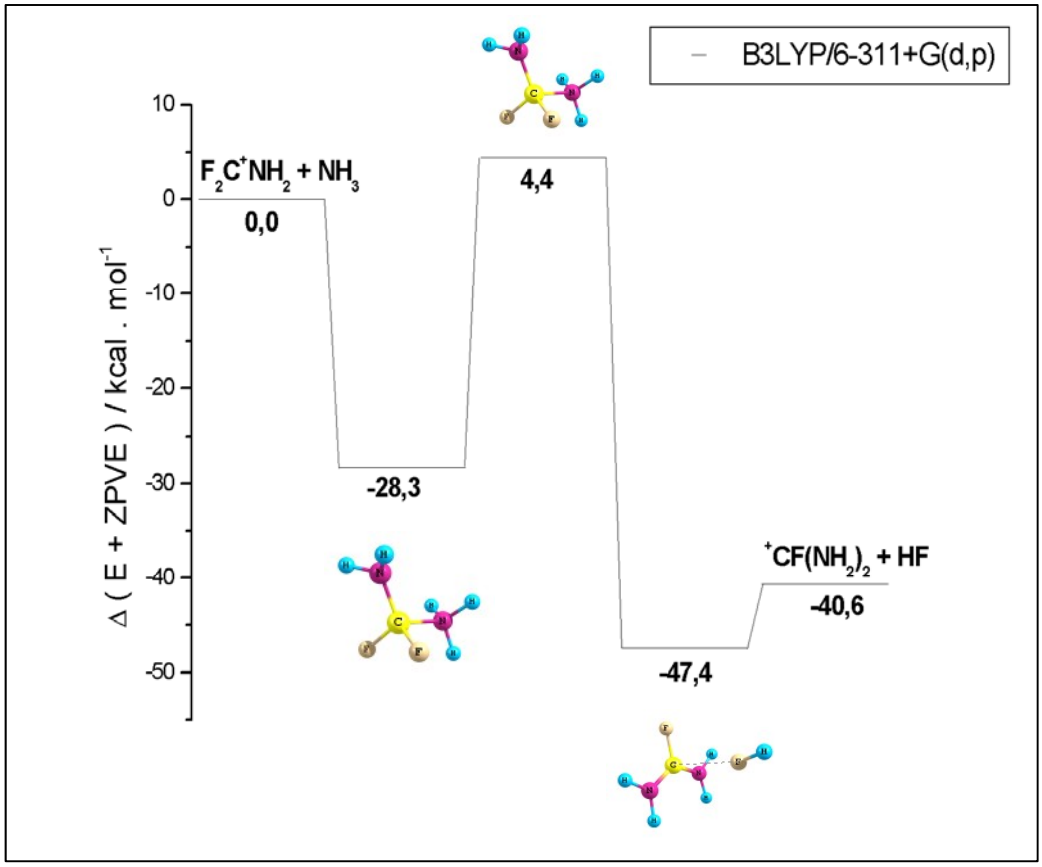


Figura 3.45: Diagrama de energia do mecanismo que levaria a formação do íon $^{+}CF(NH_2)_2$.

A sequência de reações que resultam em substituições múltiplas pode ser inferida a partir do estudo cinético deste sistema. A Figura 3.46 apresenta a evolução temporal das espécies iônicas mais importantes deste sistema até 2500 ms.

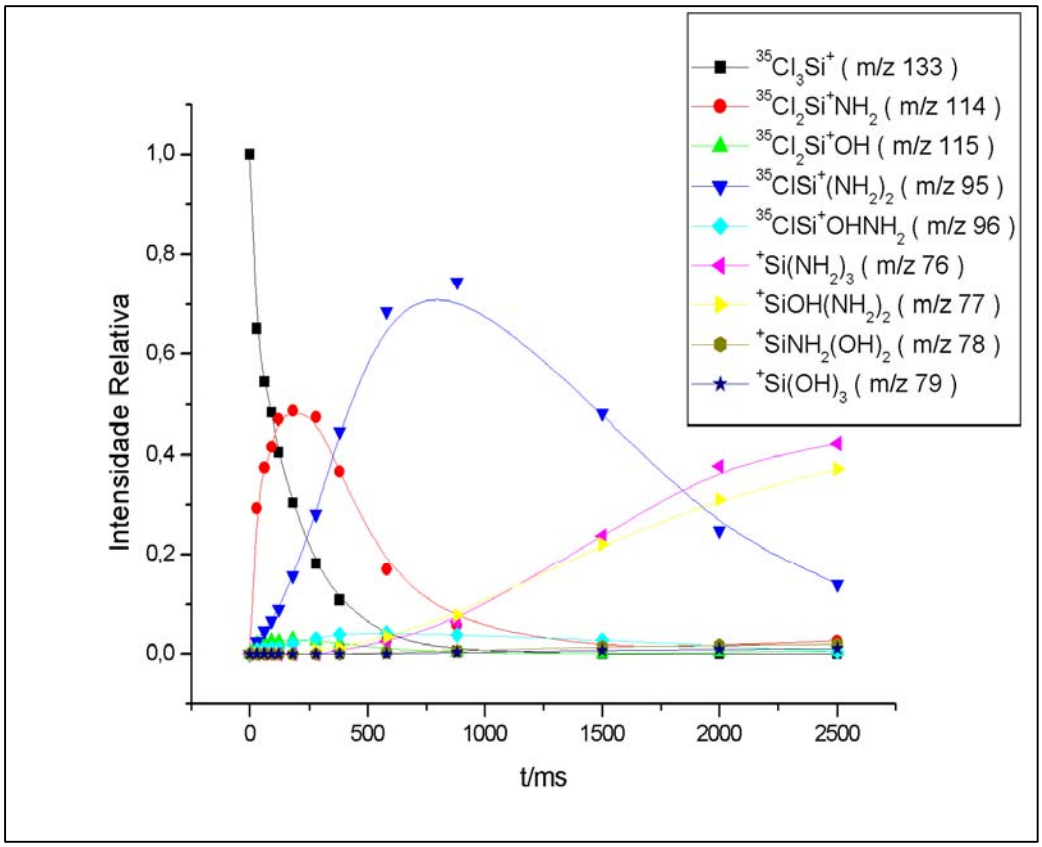
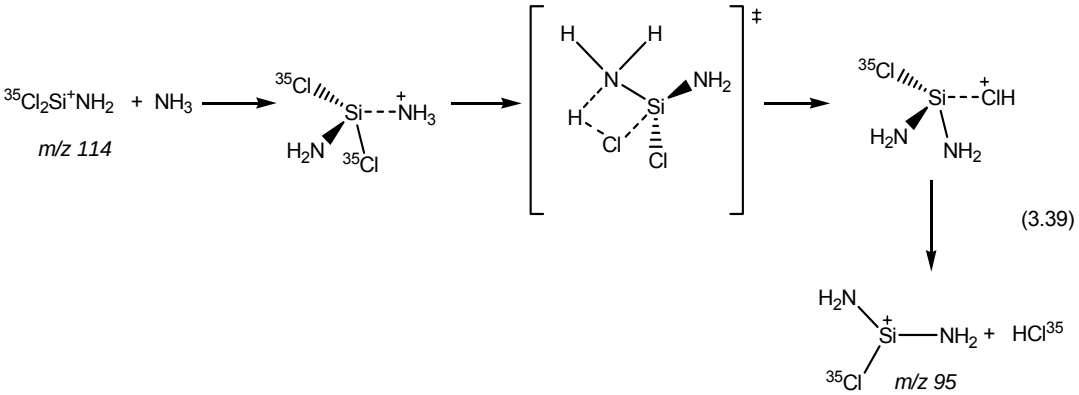


Figura 3.46: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e amônia. P_{SiCl_4} = 2,00 x 10^{-8} Torr; P_{total} = 3,50 x 10^{-8} Torr.

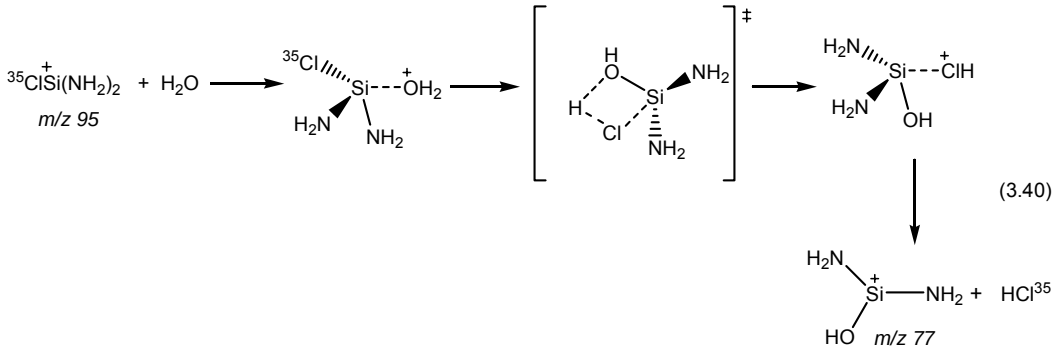
Na Figura 3.46 observa-se claramente que o crescimento do sinal correspondente ao íon $^{35}ClSi^+(NH_2)_2$ (m/z 95) é concomitante com o decréscimo do sinal correspondente ao íon $^{35}Cl_2Si^+(NH_2)$ (m/z 114). Observam-se também nitidamente produtos de uma terceira substituição após 1000 ms.

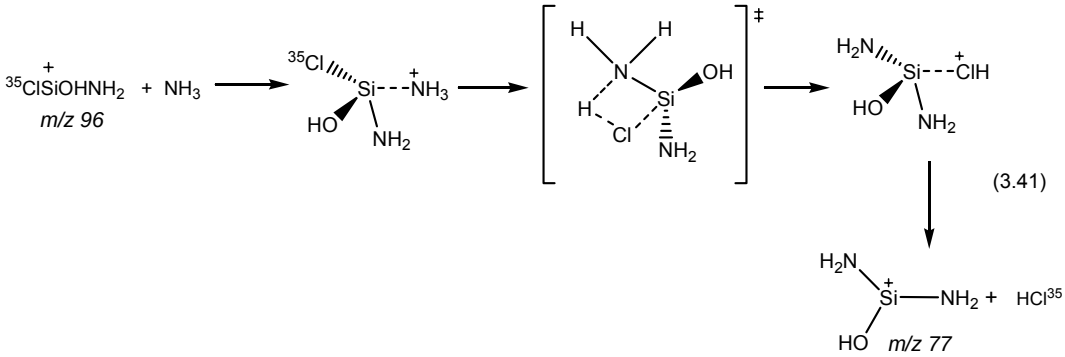
Baseado nas observações cinéticas, o íon $ClSi^+(NH_2)_2$ pode ser identificado como produto da reação entre $Cl_2Si^+NH_2$ e amônia, seguindo o mecanismo (3.39) detalhado.



Nota-se também na Figura 3.41 a formação do íon $^{+}Si(NH_2)_2OH$ (m/z 77), formação do qual deve ser atribuída a reações secundárias com traços de água existentes na cela de reação que são difíceis de serem eliminados. Estas reações com água acabam muitas vezes competindo com a reação principal e dependem de maneira acentuada das condições inicias do espectrômetro e dos reagentes usados em dias prévios.

O íon $^{+}Si(NH_2)_2OH$ pode ser formado tanto a partir da reação do $ClSi^{+}(NH_2)_2$ e água (mecanismo 3.40) como a partir do $ClSi^{+}(OH)NH_2$ e amônia (mecanismo 3.41).





Na Figura 3.47, o espectro de massas obtido após tempos mais longos de reação, observa-se um aumento da intensidade do íon $^{+}Si(NH_2)_3$. Presume-se que a cinética de formação do íon $^{+}Si(NH_2)_3$ (m/z 76) seja mais lenta que a do íon vizinho no espectro de massas, $^{+}Si(NH_2)_2OH$.(m/z 77).

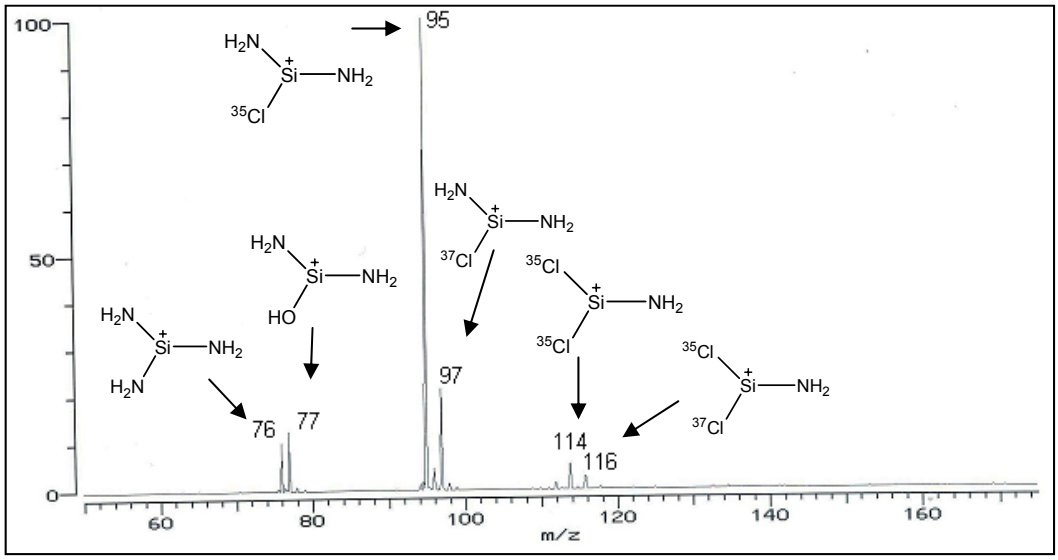


Figura 3.47: Espectro de massas obtido após 880 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e amônia na cela do espectrômetro de FT-ICR. P_{SiCl4} = 2,00 x 10^{-8} Torr ; P_{NH_3} = 1,5 x 10^{-8} Torr.

A competição entre as reações com amônia e com traços de água presentes na cela de reação aparece de maneira mais evidente no espectro de massas apresentado na Figura 3.48, no qual aparecem vários produtos iônicos contendo o grupo OH.

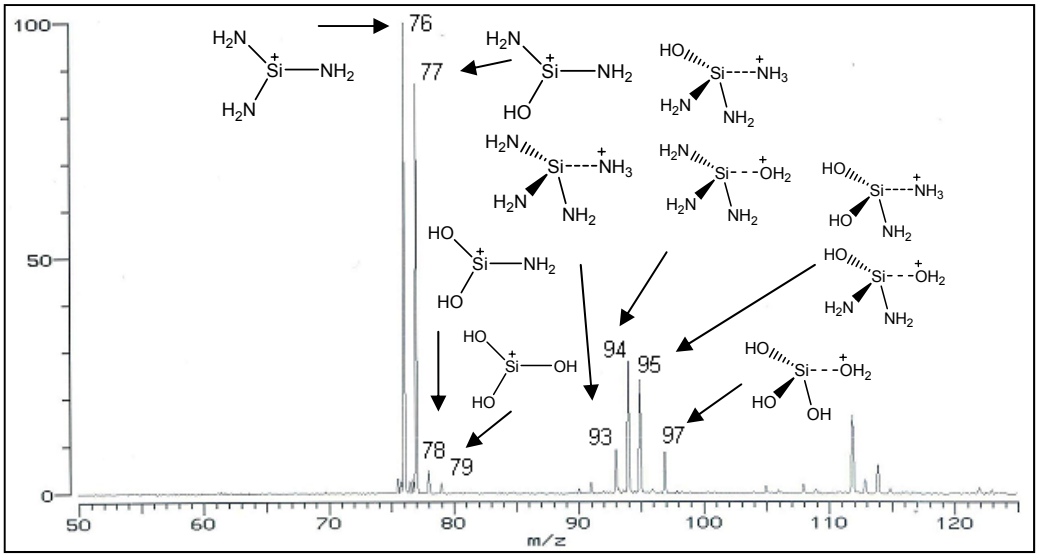
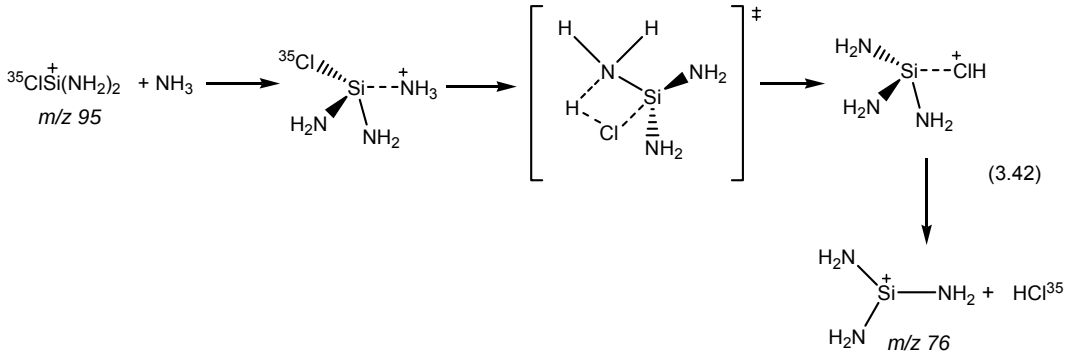


Figura 3.48: Espectro de massas obtido após 2500 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e amônia na cela do espectrômetro de FT-ICR. P_{SiCl4} = 2,00 x 10^{-8} Torr ; P_{NH_3} = 1,5 x 10^{-8} Torr.

A formação do íon $^{+}Si(NH_2)_3$ (m/z 76) pode ser atribuída a reação do $ClSi^{+}(NH_2)_2$ com amônia, mecanismo (3.42). Os perfis de energia calculados para as reações de substituição múltiplas de Cl por NH_2 estão ilustrados nas Figuras 3.49 e 3.50.



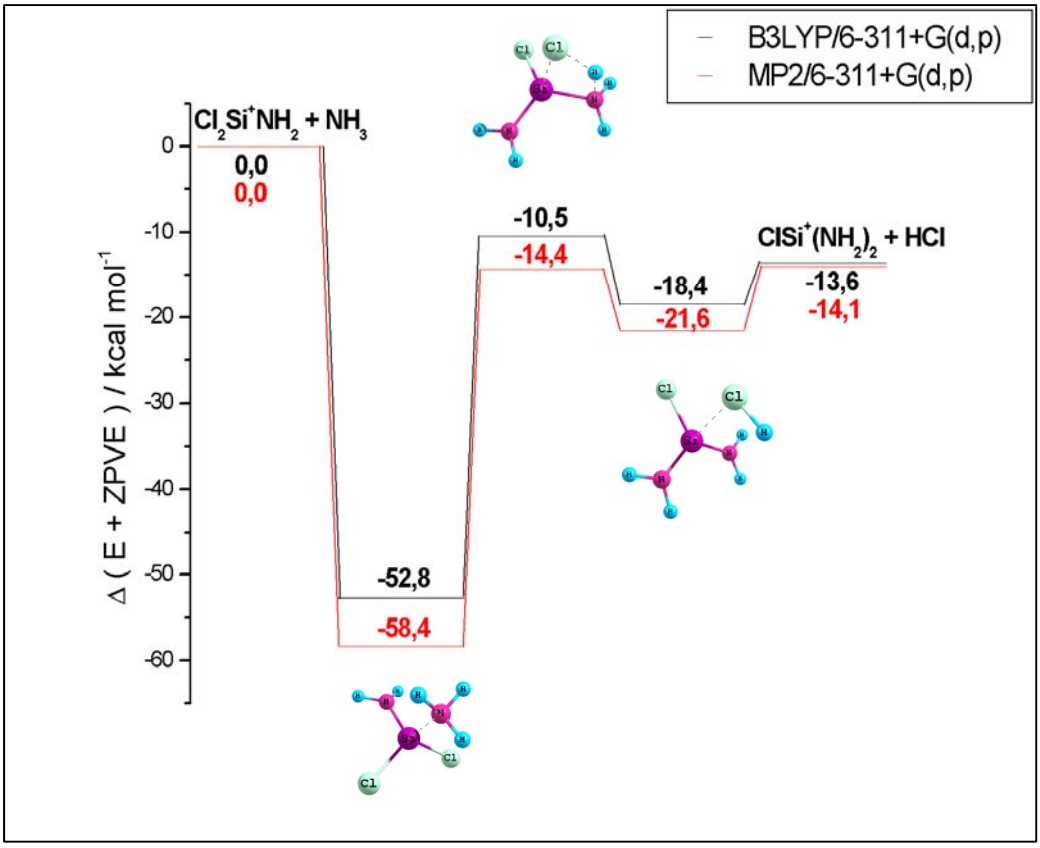


Figura 3.49: Diagrama de energia do mecanismo (3.39) que resulta na formação do íon $ClSi^{+}(NH_2)_2$.

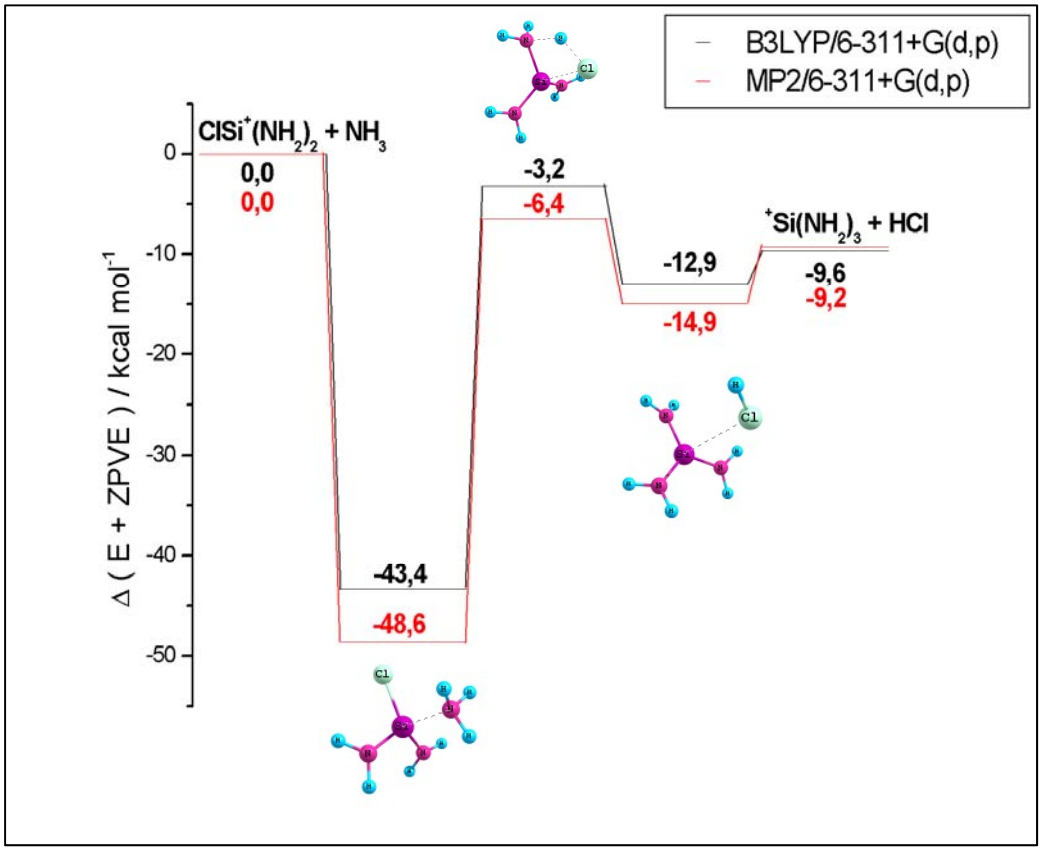


Figura 3.50: Diagrama de energia do mecanismo (3.42) que resulta na formação do íon $^{+}Si(NH_2)_3$ (m/z 76).

Os mecanismos destas reações e os perfis de energia são semelhantes àquele ilustrado para a primeira substituição. Contudo, é possível observar que as energias calculadas para os estados de transição se aproximam da energia dos reagentes a medida que aumenta o grau de substituição.

É interessante observar que as diferenças de energia entre os estados de transição e os adutos iniciais diminuem muito ligeiramente nestas reações de amonólise sucessiva. Essas diferenças se encontram ilustradas na Tabela 3.3. Entretanto, o fato das energias dos estados de transição aproximarem das energias dos reagentes iniciais, sugere que as constantes de velocidades devem diminuir em virtude da competição entre passagem pelo estado de transição e dissociação dos adutos de volta para os reagentes iniciais. A Tabela 3.3 também registra o fato dos cálculos preverem uma diminuição das exotermicidades das reações a medida que aumenta o grau de substituição.

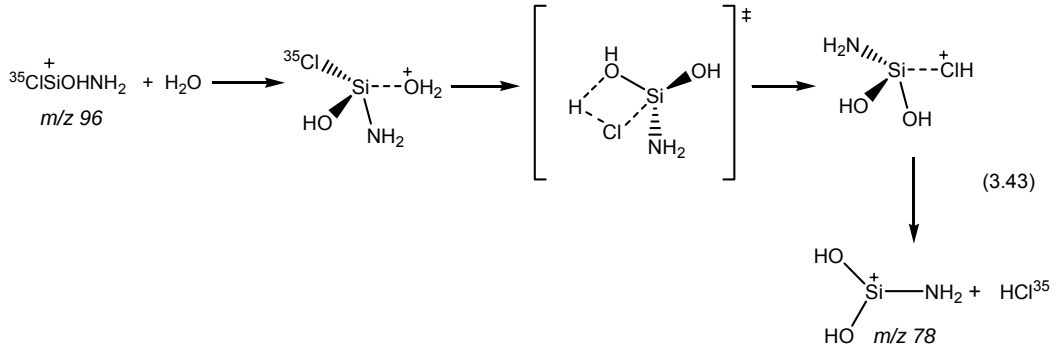
Tabela 3.3: Comparação das barreiras de energia ($\Delta E^{\ddagger}$)[a] e exotermicidades das reações que formam $Cl_nSi^{+}(NH_2)_{3-n}$ a 298,15 K

n	$\Delta E^{\ddagger}_{B3LYP/6-311+G(d,p)}$	$\Delta E^{\ddagger}_{MP2/6-311+G(d,p)}$	$\Delta H_{B3LYP/6-311+G(d,p)}$	$\Delta H_{MP2/6-311+G(d,p)}$
2	43,1	44,4	-18,0	-18,9
1	42,3	44,0	-13,6	-13,9
0	40,2	42,2	-9,7	-9,4

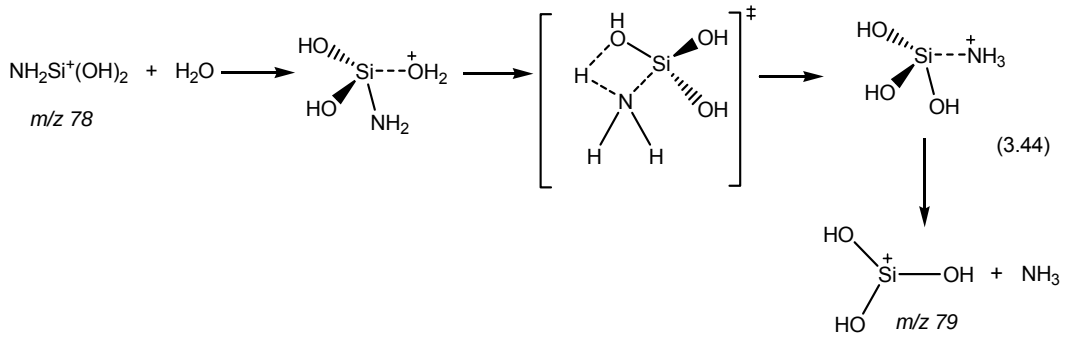
[a] $\Delta E^{\ddagger} = E_{TS} - E_{aduto\ inicial}$

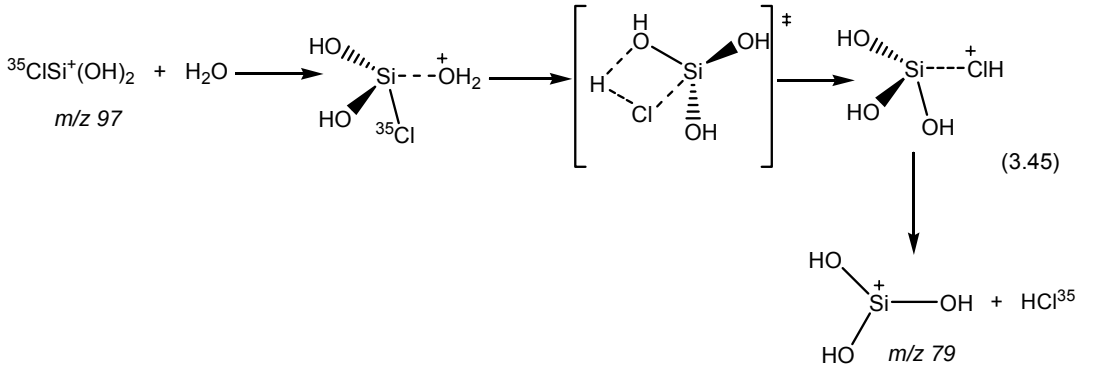
É interessante observar que as energias das barreiras e os valores das exotermicidades não apresentam grandes diferenças quando se muda o nível de cálculo.

Para os íons contendo grupos NH_2 e OH, a reação que forma o íon $(OH)_2Si^{+}NH_2$ pode ser representado pelo mecanismo (3.43).

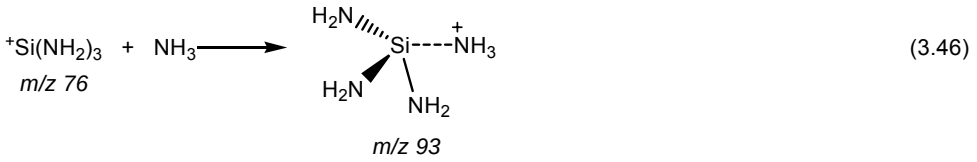


Por sua vez, o íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79) pode formado pelas reações dos íons $NH_2Si^{+}(OH)_2$ ou $ClSi^{+}(OH)_2$ com água (mecanismos 3.44 e 3.45), respectivamente.

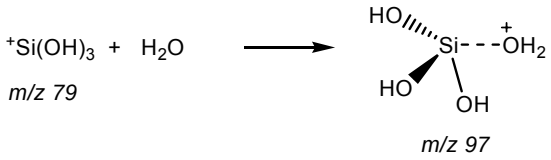




No espectro apresentado na Figura 3.46 o íon $[(NH_2)_3Si\text{-}NH_3]^{+}$ (m/z 93) corresponde a reação de associação do íon $^{+}Si(NH_2)_3$ (m/z 76) com amônia, mecanismo (3.46).

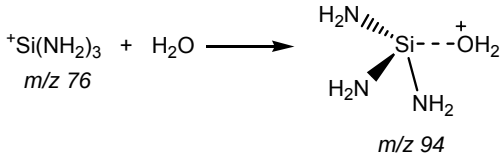


Por último, o mecanismo (3.47) representa a formação do ácido silícico protonado, $[(OH)_3Si\text{-}OH_2]^+$ (m/z 97), que corresponde a reação de associação do íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79) com água.

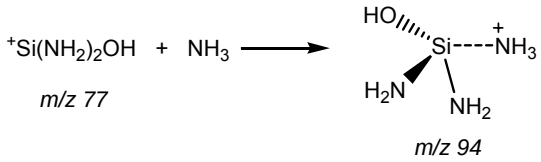


(3.47)

Os íons m/z 94 e 95 podem ser representados por duas estruturas que formalmente correspondem a sítios diferentes de protonação de substratos neutros: a) $[(NH_2)_2HOSi\text{-}NH_3]^+$ ou $[(NH_2)_3Si\text{-}OH_2]^+$ e b) $[(NH_2)_2HOSi\text{-}OH_2]^+$ ou $[(OH)_2NH_2Si\text{-}NH_3]^+$, respectivamente. O mecanismo de formação do íon de m/z 94 pode ser atribuído às reações de associação (3.48) e (3.49).

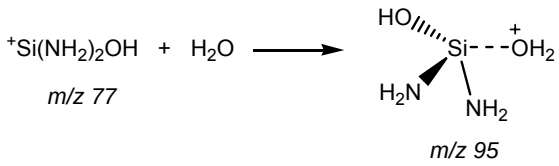


(3.48)

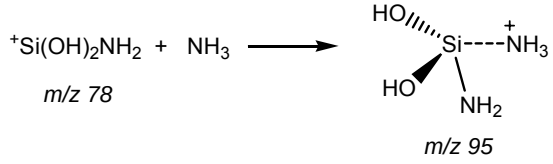


(3.49)

Da mesma maneira o íon de m/z 95 pode ser formado de acordo com os mecanismos (3.50) e (3.51).



(3.50)



(3.51)

O perfil de energia calculado para a reação que forma o íon $(NH_2)_2Si^{+}OH$ (m/z 77), a partir da reação do $^{35}ClSi^{+}(NH_2)_2$ (m/z 95) e água (mecanismo 3.40) está ilustrado na Figura 3.51. O diagrama de energia para outra reação possível (mecanismo 3.41) mostra uma barreira de energia menor (Figura 3.52). Esse resultado indica que a reação entre o íon $NH_2(HO)Si^{+}Cl^{35}$ (m/z 96) e amônia (mecanismo 3.41) é o mais favorável do ponto de vista energético.

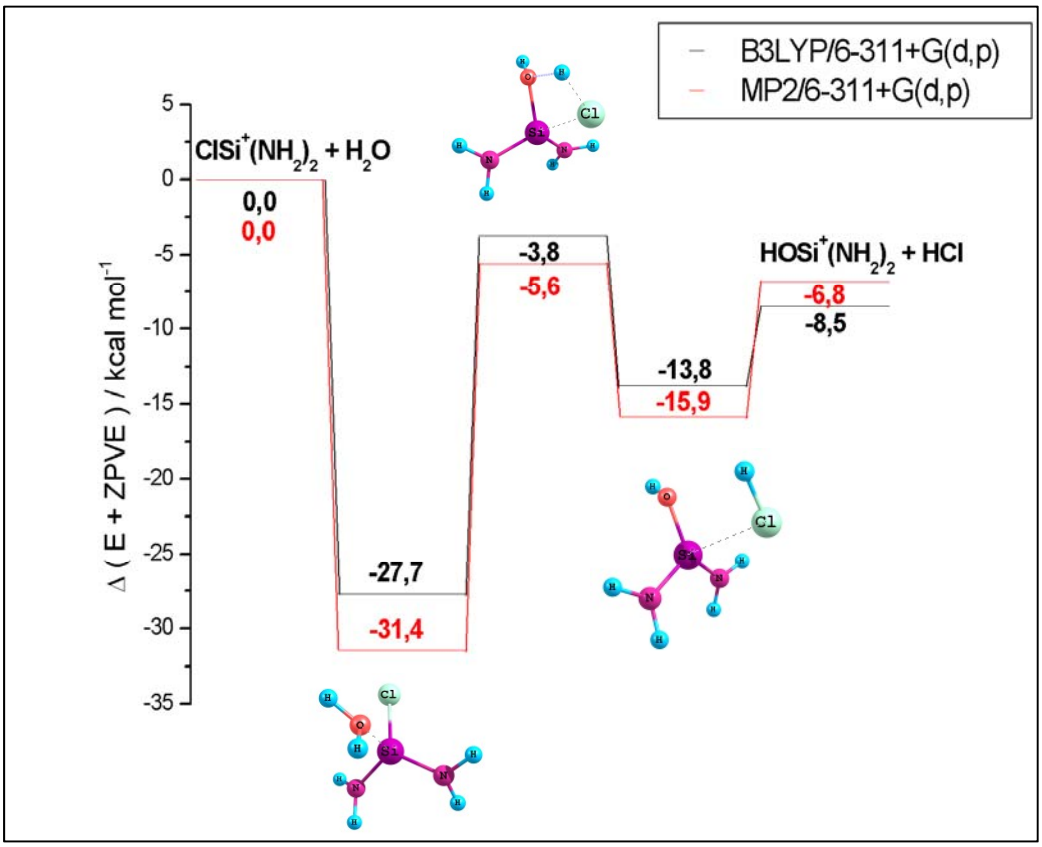


Figura 3.51: Diagrama de energia do mecanismo (3.40) que resulta na formação do íon $^{+}SiOH(NH_2)_2$ (m/z 77).

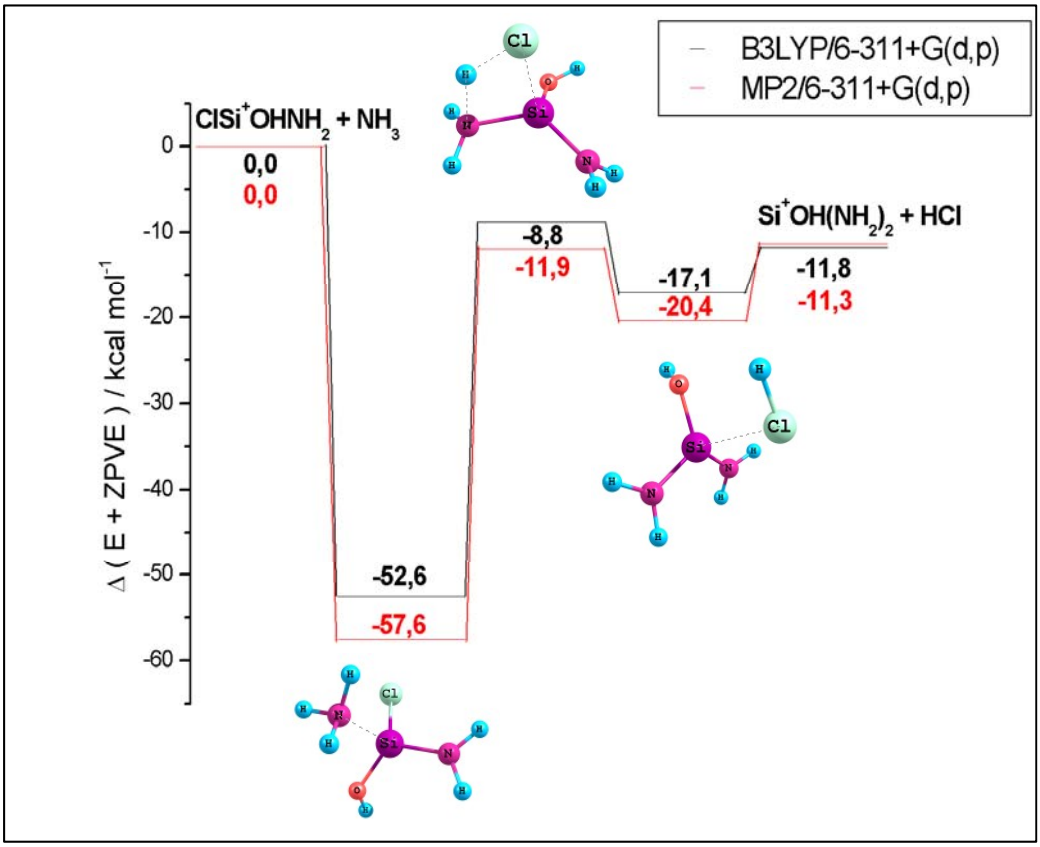


Figura 3.52: Diagrama de energia do mecanismo (3.41) que resulta na formação do íon $^{+}SiOH(NH_2)_2$ (m/z 77).

O íon $^{35}ClSi^{+}OHNH_2$ (m/z 96) por sua vez reage com água para formar $Si^{+}(OH)_2NH_2$ (m/z 78) e HCl (mecanismo 3.43) e o diagrama de energia para o mecanismo que descreve essa reação está ilustrado na Figura 3.53.

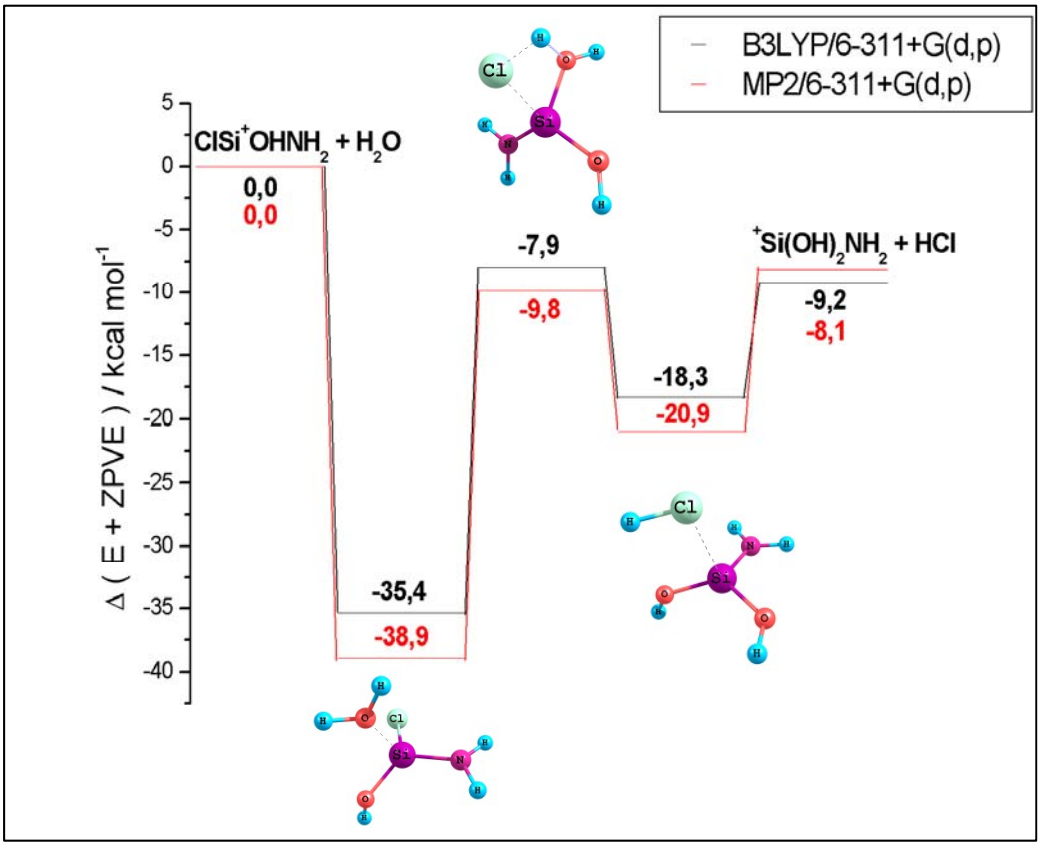


Figura 3.53: Diagrama de energia do mecanismo (3.43) que resulta na formação do íon $^{+}SiNH_2(OH)_2$ (m/z 78).

Existem duas reações que podem levar a formação do íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79). A primeira reação seria aquela na qual o íon $NH_2Si^{+}(OH)_2$ (m/z 78) reage com a água (mecanismo 3.44) e a segunda, aquela na qual o íon $^{35}ClSi^{+}(OH)_2$ (m/z 97) reage com água (mecanismo 3.45). Os diagramas de energia que descrevem a formação do íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79) através das duas reações estão ilustrados nas Figuras 3.54 e 3.55.

A reação do íon $NH_2Si^{+}(OH)_2$ (m/z 78) e água apresenta uma barreira de energia menor que a reação do íon $^{35}ClSi^{+}(OH)_2$ (m/z 97) e água, -22,2 e -16,9 kcal mol^{-1}, respectivamente. No entanto, a primeira reação é endotérmica, 4,9 kcal mol^{-1}, e, portanto, desfavorável.

Estes resultados sugerem que a reação que forma o íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79) é aquela que resulta na liberação de HCl (mecanismo 3.45).

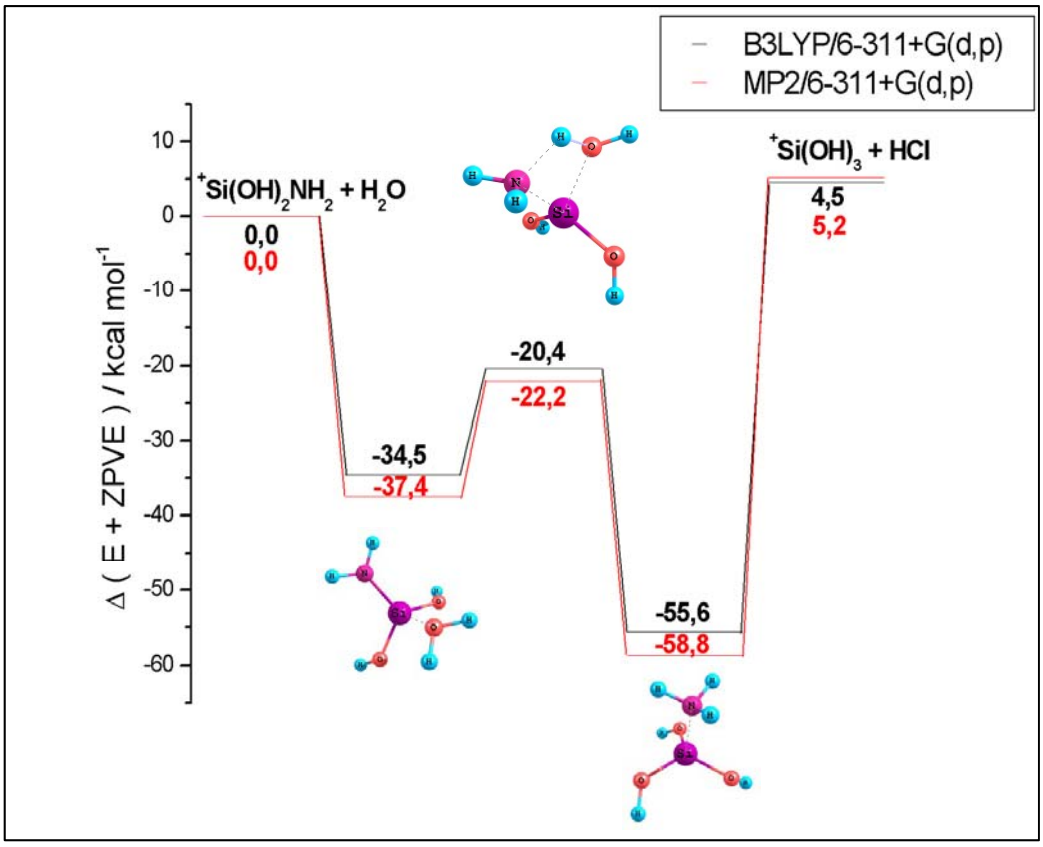


Figura 3.54: Diagrama de energia do mecanismo (3.44) que resulta na formação do íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79).

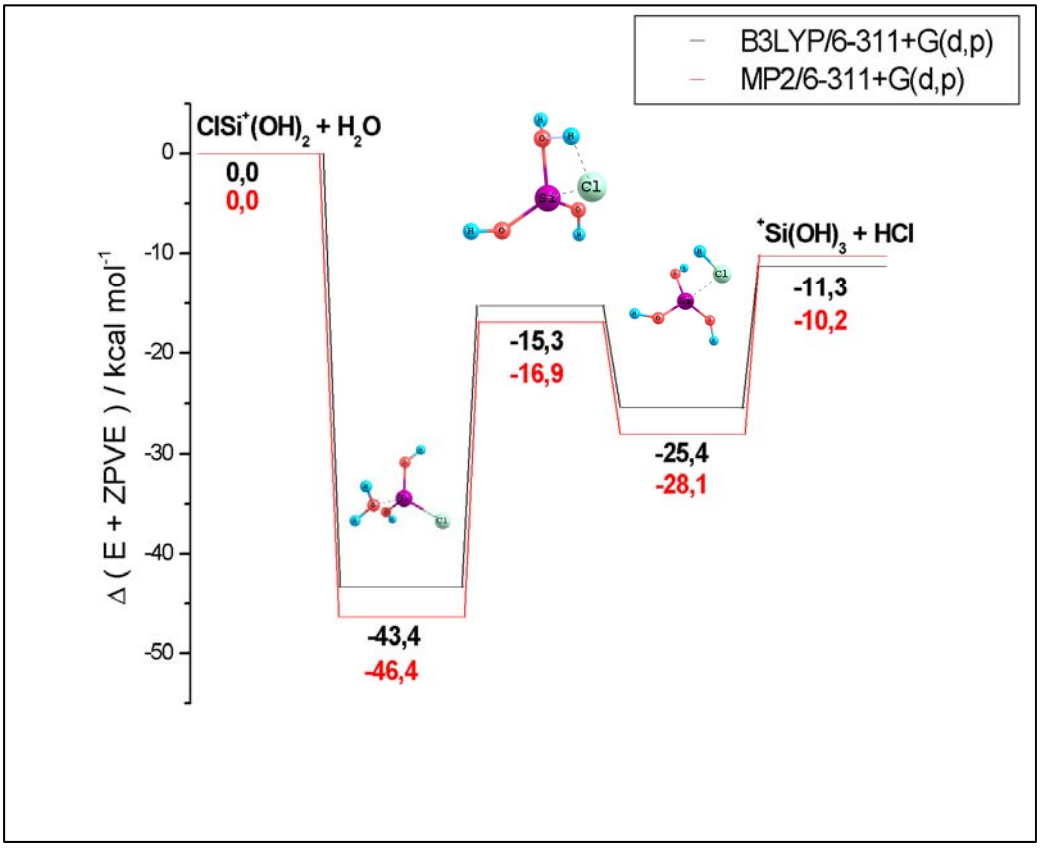
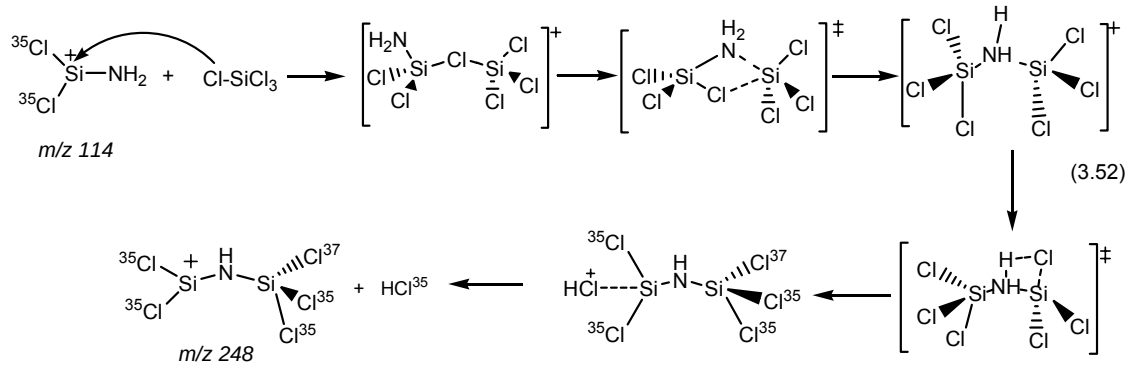


Figura 3.55: Diagrama de energia do mecanismo (3.45) que resulta na formação do íon $^{+}Si(OH)_3$ (m/z 79).

Reações secundárias de condensação a partir dos íons $Cl_2SiNH_2^+$ com $SiCl_4$ não foram observadas. Inicialmente, considerou-se a possibilidade da ocorrência de um mecanismo semelhante àquele observado para os íons Cl_2SiOH^+, mecanismo (3.52).



Cálculos teóricos usando o funcional B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) demonstram que as reações sucessivas de condensação que seriam responsáveis pela formação dos íons ($Cl_3SiNH^+SiCl_2$), ($Cl_2NH_2SiNHSi^+Cl_{2.}$) e ($Cl(NH_2)_2SiNHSi^+Cl_{2.}$) são endotérmicas por 9,4, 18,3 e 26,1 kcal mol^{-1}, respectivamente. Para estes casos, as barreiras de energia se localizam acima da energia dos reagentes. A Figura 3.56 ilustra o mecanismo de condensação que levaria a formação do íon $Cl_3SiNH^+SiCl_2$ a partir do íon $Cl_2SiNH_2^+$ e $SiCl_4$.

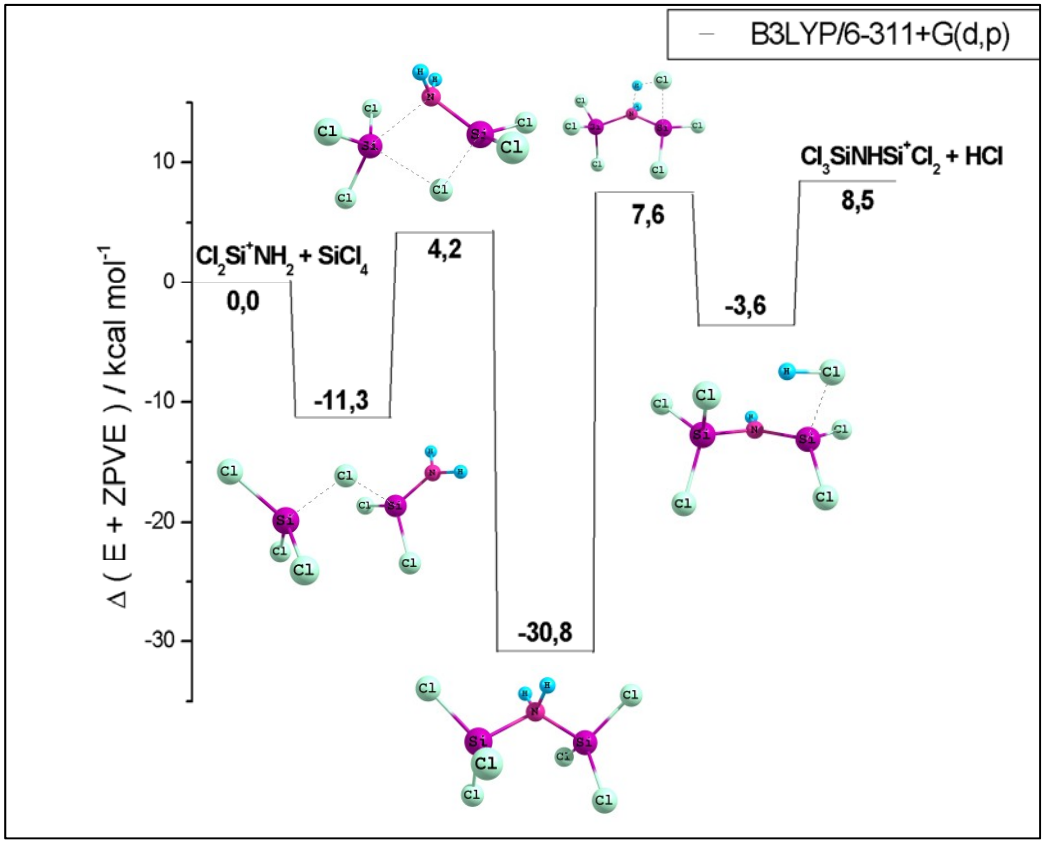


Figura 3.56: Diagrama de energia para o mecanismo da reação secundária que levaria a formação do íon $Cl_3SiNHSi^{+}Cl_2$

As Figuras 3.57 e 3.58 ilustram o perfil de energia para as reações secundárias de condensação que levariam a formação dos íons $Cl_2NH_2SiNHSi^{+}Cl_2$ e $Cl(NH_2)_2SiNH\ Si^{+}Cl_2$, respectivamente.

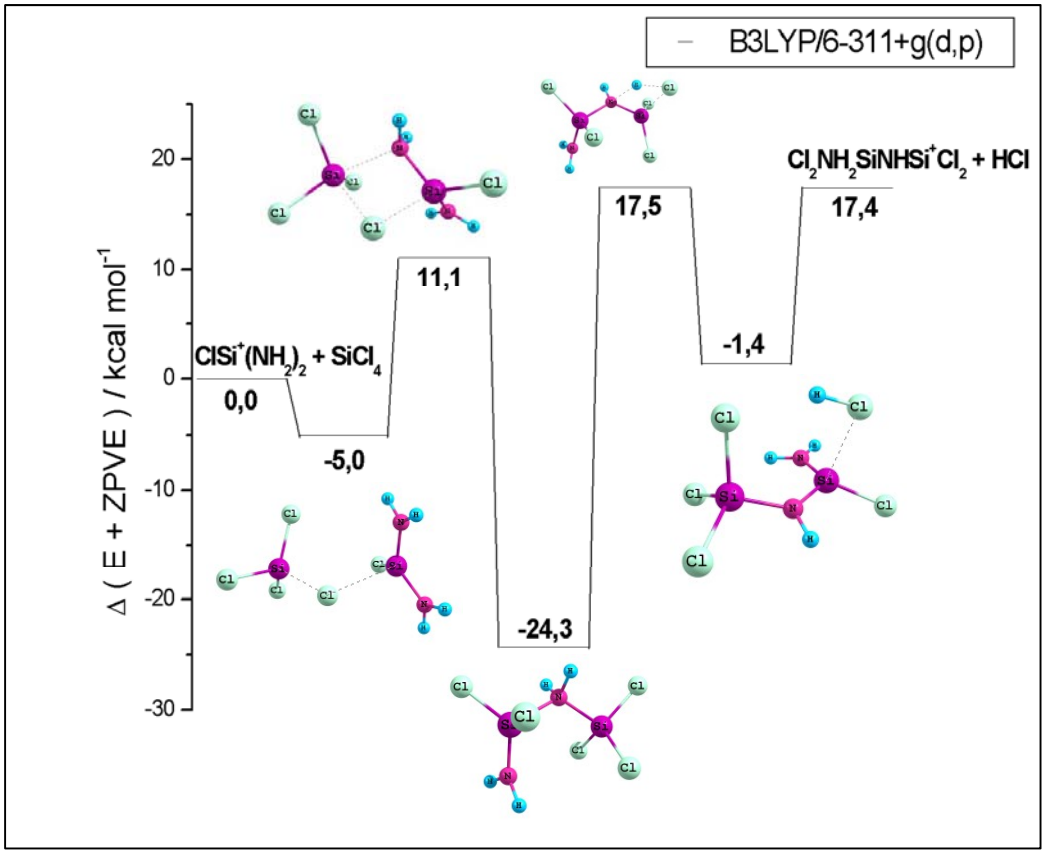


Figura 3.57: Diagrama de energia para o mecanismo da reação secundária que levaria a formação do íon $Cl_2NH_2SiNHSi^{+}Cl_2$.

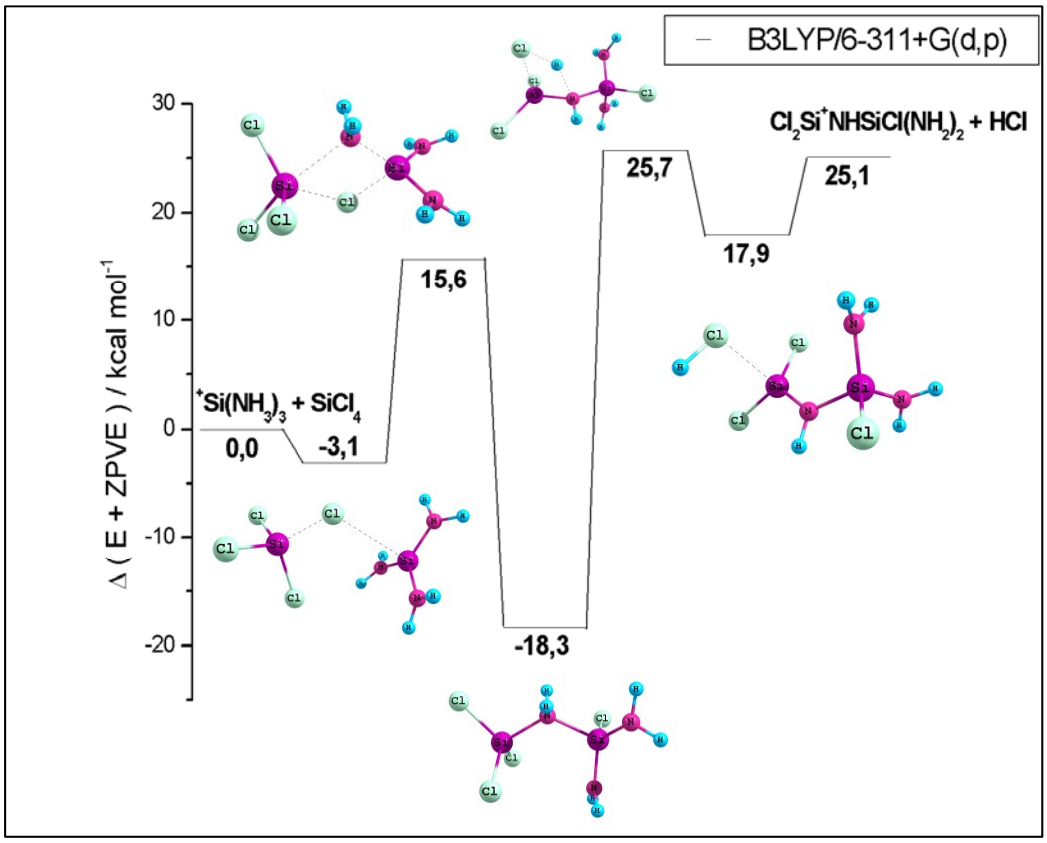


Figura 3.58: Diagrama de energia para o mecanismo da reação secundária que levaria a formação do íon $Cl(NH_2)_2SiNHSi^{+}Cl_2$.

3.7 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e metilamina.

Verificou-se que os íons $^{+}SiCl_3$ sofrem substituições progressivas do Cl pelo grupo CH_3NH eliminando HCl. No entanto, a terceira substituição do Cl não foi observada, Figuras 3.59 e 3.60.

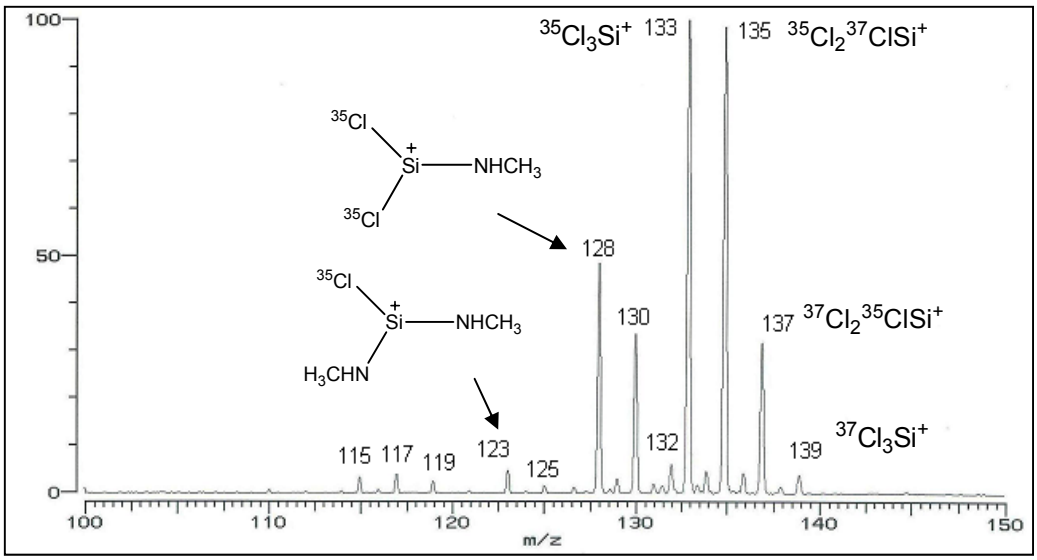


Figura 3.59: Espectro de massas obtido após 50 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e metilamina na cela do espectrômetro de FT-ICR. P_{SiCl4} = 1,05 x 10^{-7} Torr ; $P_{CH_3NH_2}$ = 1,30 x 10^{-8} Torr.

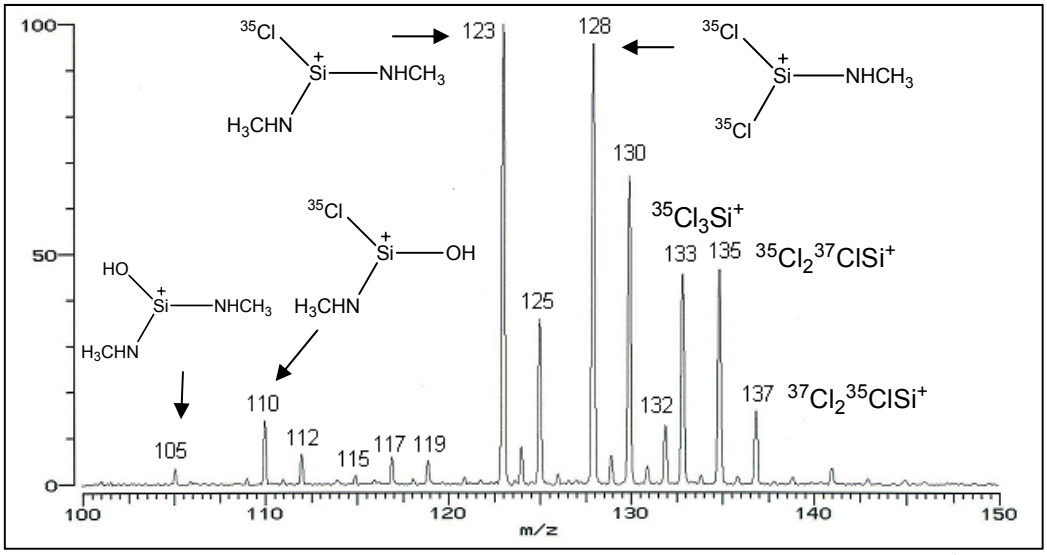


Figura 3.60: Espectro de massas obtido após 600 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e metilamina na cela do espectrômetro de FT-ICR. P_{SiCl4} = 1,05 x 10^{-7} Torr ; $P_{CH_3NH_2}$ = 1,30 x 10^{-8} Torr.

Nota-se que traços de água existentes na cela de reação competem com a reação principal. No entanto, as intensidades dos produtos derivados da hidrólise não aumentam com o tempo. A Figura 3.61 mostra dois adutos do íon $^{35}ClSi^{+}(NHCH_3)_2$ (m/z 123) com água ou metilamina, $[^{35}Cl(NHCH_3)_2Si\text{-}OH_2]^{+}$ (m/z 141) e $[^{35}Cl(NHCH_3)_2Si\text{-}NH_2CH_3]^{+}$ (m/z 154). Os mecanismos (3.53) e (3.54) ilustram as reações que formam os adutos m/z 141 e 154, respectivamente.

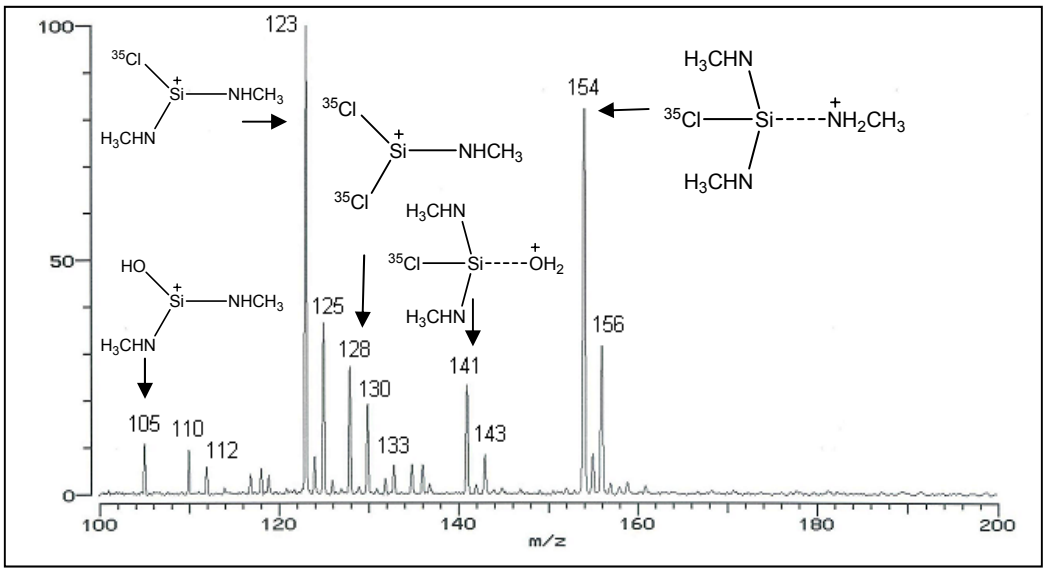
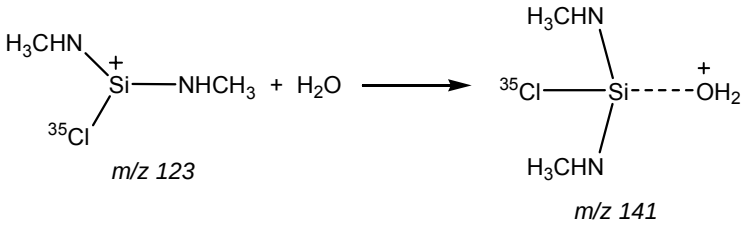
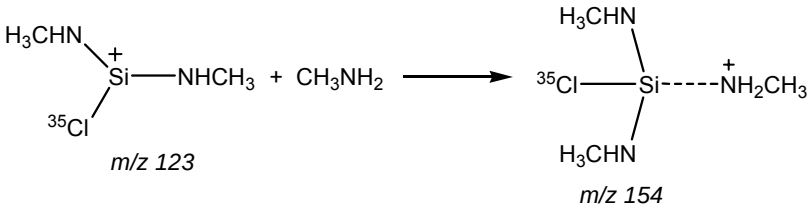


Figura 3.61: Espectro de massas obtido após 1500 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e metilamina na cela do espectrômetro de FT-ICR. P_{SiCl4} = 1,05 x 10^{-7} Torr ; $P_{CH_3NH_2}$ = 1,30 x 10^{-8} Torr.

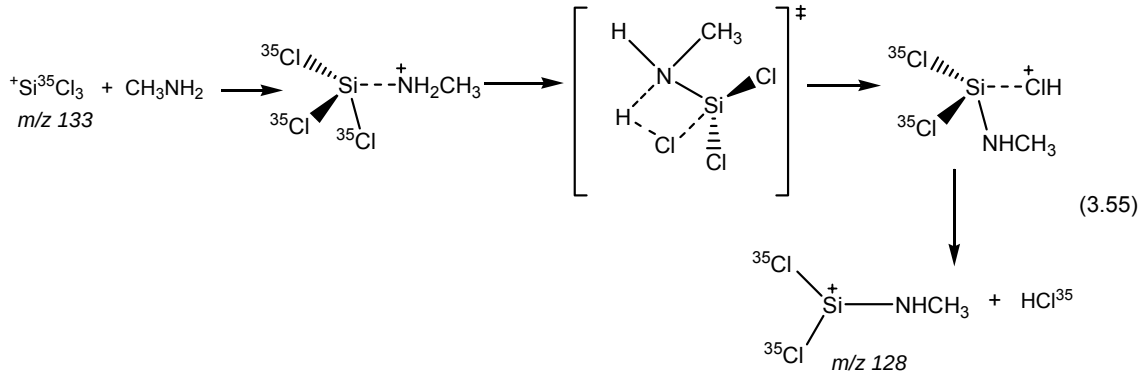


(3.53)

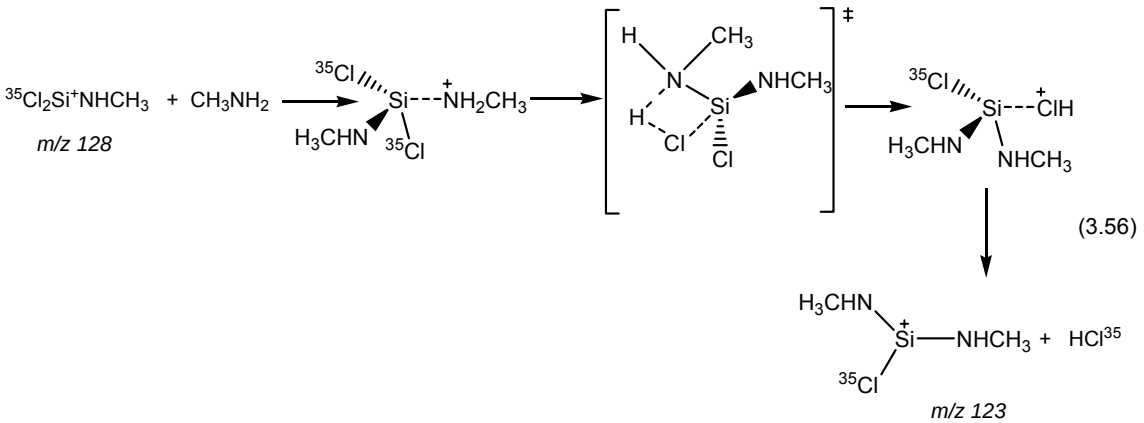


(3.54)

Os íons $^{35}Cl_2Si^{+}NHCH_3$ (m/z 128) e $^{35}ClSi^{+}(NHCH_3)_2$ (m/z 123) são produtos de duas substituições consecutivas de Cl pelo grupo CH_3NH. Por analogia as reações e aos mecanismos descritos anteriormente, as formações dos íons $^{35}Cl_2Si^{+}NHCH_3$ (m/z 128) e $^{35}ClSi^{+}(NHCH_3)_2$ (m/z 123) estão descritas nos mecanismos (3.55) e (3.56), respectivamente.

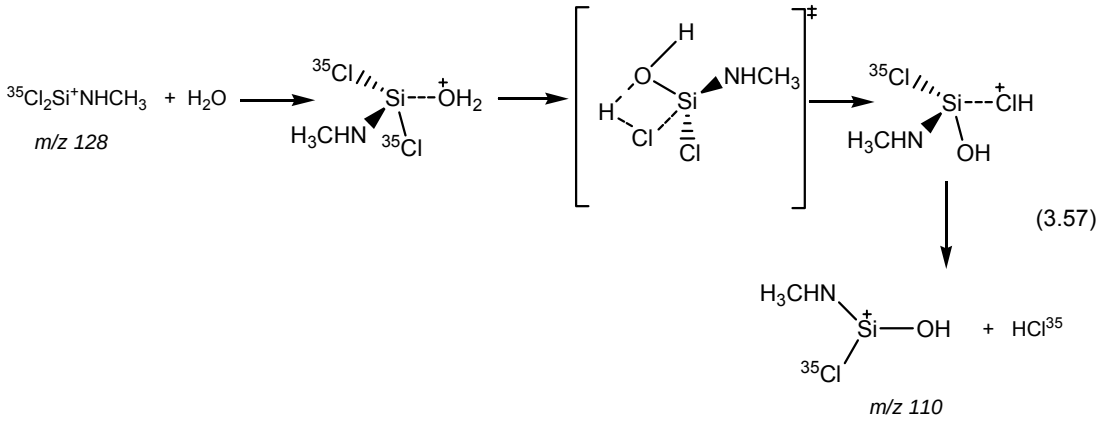


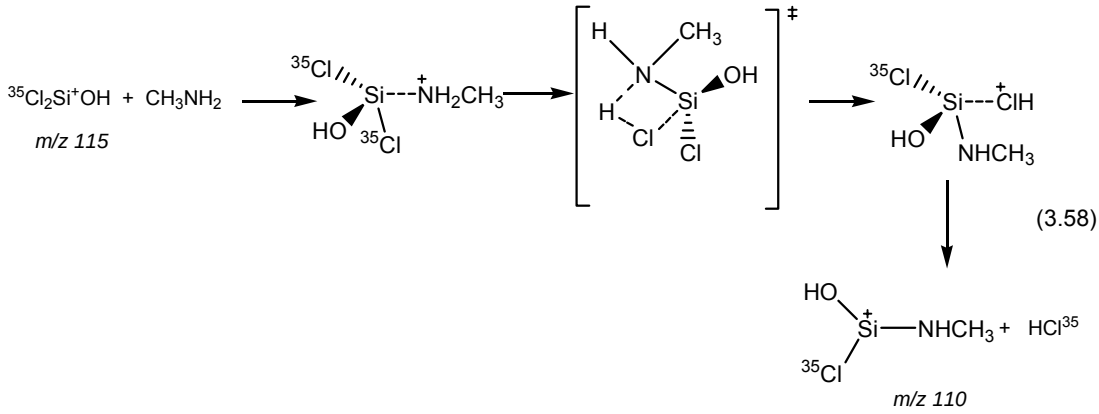
(3.55)



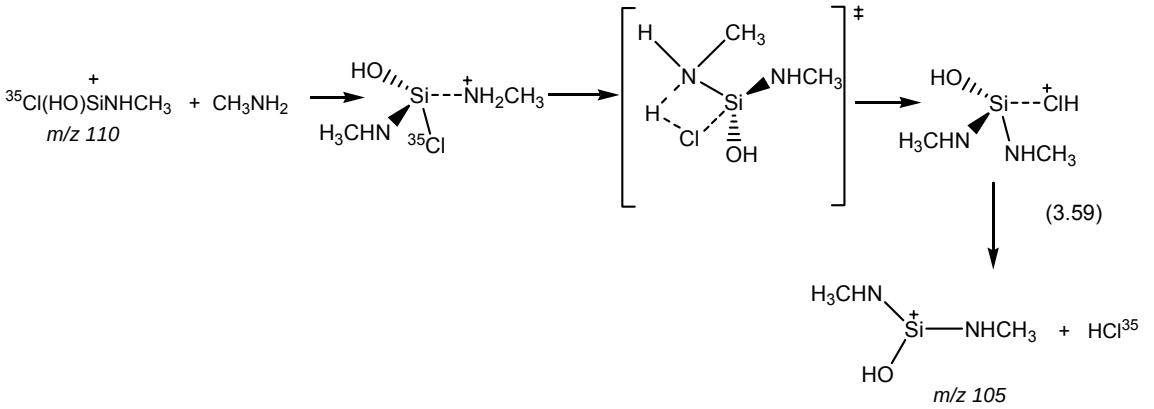
(3.56)

O íon de m/z 110 foi atribuído a $^{35}ClSi^{+}(OH)NHCH_3$ e pode ser explicado pelas reações do íon $^{35}Cl_2Si^{+}NHCH_3$ (m/z 128) com água residual ou do íon $^{35}Cl_2Si^{+}OH$ (m/z 115) com metilamina, (mecanismos 3.57 e 3.58), respectivamente. O mecanismo para cada reação é o mesmo descrito para a formação dos íons m/z 128 e 123.





O íon $^{35}ClSi^{+}OHNHCH_3$ (m/z 110) pode reagir com metilamina para formar o íon $^{+}Si(NHCH_3)_2OH$ (m/z 105), mecanismo (3.59).



A abundância das espécies iônicas em função do tempo da reação entre o íon $^{+}Si^{35}Cl_3$ (m/z 133) e metilamina está ilustrado na Figura 3.62.

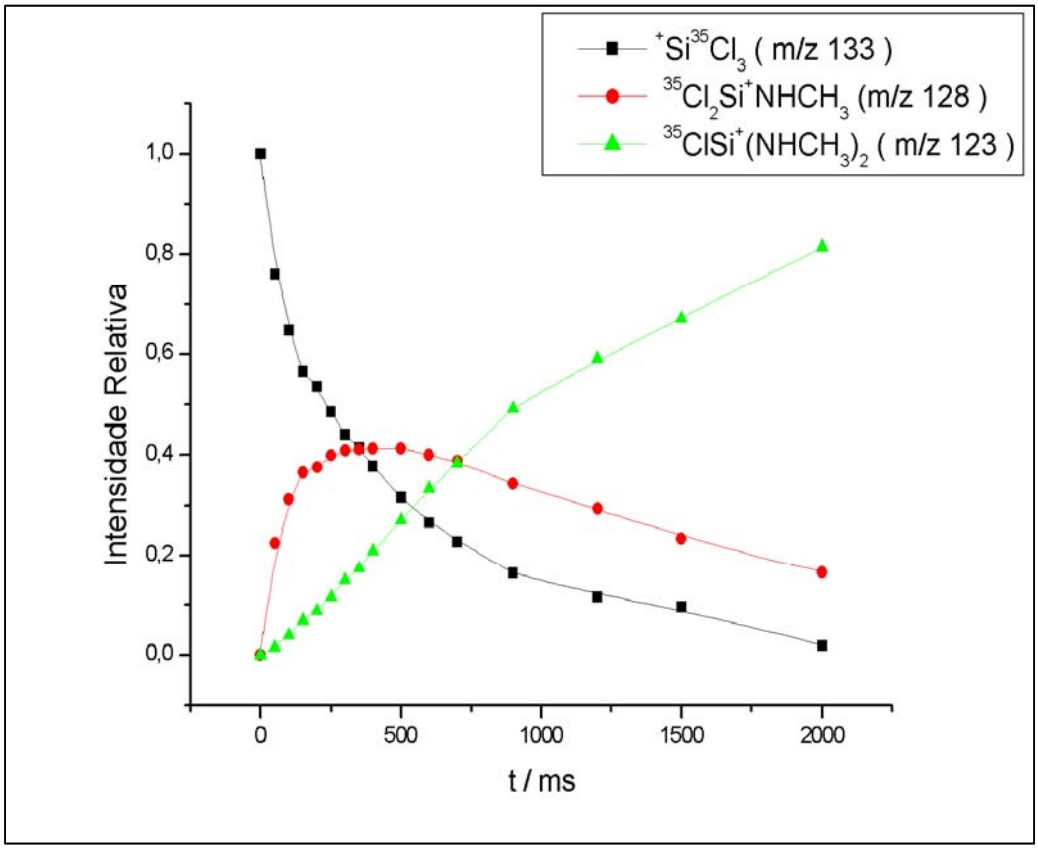


Figura 3.62: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e metilamina. P_{SiCl_4} = 1,05 x 10^{-7} Torr; P_{total} = 1,18 x 10^{-7} Torr.

A intensidade relativa referente o íon $^{35}Cl_2Si^{+}NHCH_3$ (m/z 128) apresenta um decaimento por volta de 250 ms devido a segunda substituição do Cl pelo grupo $NHCH_3$.

Grandinetti e colaboradores observaram a formação do $^{+}CH_3$ na reação entre o íon $^{+}SiF_3$ e metilamina, além da reação preferencial de adição-eliminação de HF [6].

Cálculos de exotermicidade da reação do íon $^{+}SiCl_3$ e metilamina para os caminhos de adição-eliminação de HCl e de formação do $^{+}CH_3$ mostram que o caminho preferencial é o da adição-eliminação, equações 3.60(a) e 3.60(b). Esses cálculos foram feitos usando o funcional B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31+G(d,p).

$$^{+}SiCl_3 + CH_3NH_2 \xrightarrow{(a)} {}^{35}Cl_2Si\overset{+}{N}HCH_3 + HCl \quad \Delta H = -22{,}5 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (3.60a)$$

m/z 128

$$^{+}SiCl_3 + CH_3NH_2 \xrightarrow{(b)} SiCl_3NH_2 + \overset{+}{C}H_3 \quad \Delta H = 19{,}3 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (3.60b)$$

m/z 15

O caminho energeticamente favorável (equação 3.60a) apresenta quase 40 kcal mol^{-1} de diferença com o outro caminho (equação 3.60b). O diagrama de energia para esses dois caminhos mostra que o caminho representado pela equação 3.60(b) não apresenta uma barreira de energia formal, Figura 3.63.

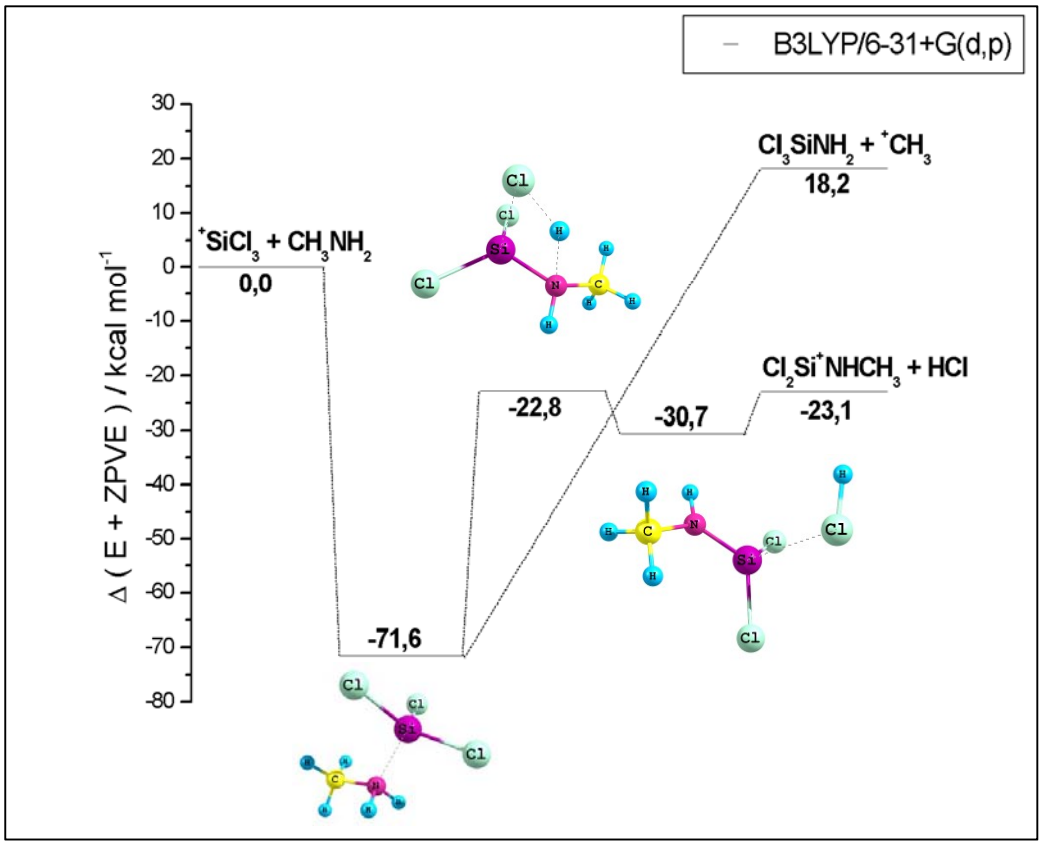


Figura 3.63: Diagrama de energia da reação que produz os íons $Cl_2Si^{+}NHCH_3$ e $^{+}CH_3$.

Os diagramas de energia para os mecanismos que descrevem as substituições progressivas de Cl pelo grupo CH_3NH (mecanismos 3.55 e 3.56)

indicam um aumento da barreira para cada substituição. A altura da barreira para a terceira substituição é bem próxima da energia dos reagentes. Esse resultado é coerente com a lentidão dessa reação, não observada experimentalmente. As Figuras 3.64, 3.65 e 3.66 mostram os diagramas de energia para os mecanismos que descrevem as três substituições.

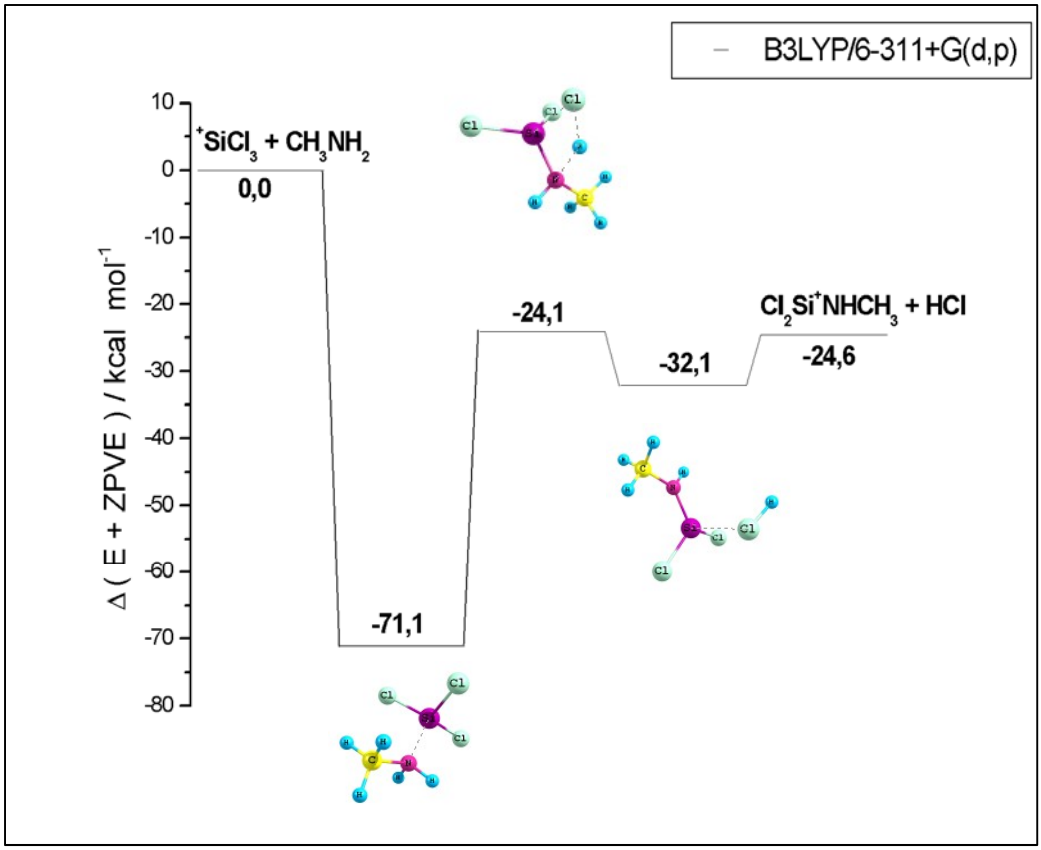


Figura 3.64: Diagrama de energia do mecanismo (3.55) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}NHCH_3$.

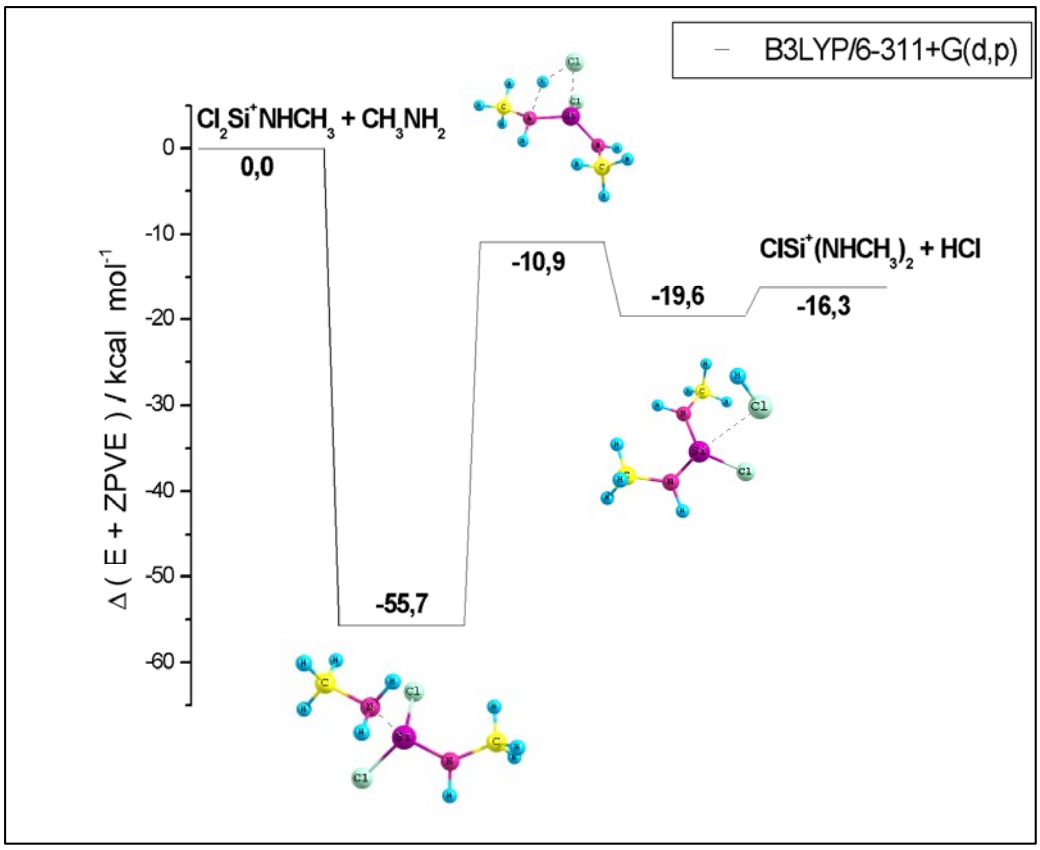


Figura 3.65: Diagrama de energia do mecanismo (3.56) que resulta na formação do íon $ClSi^{+}(NHCH_3)_2$.

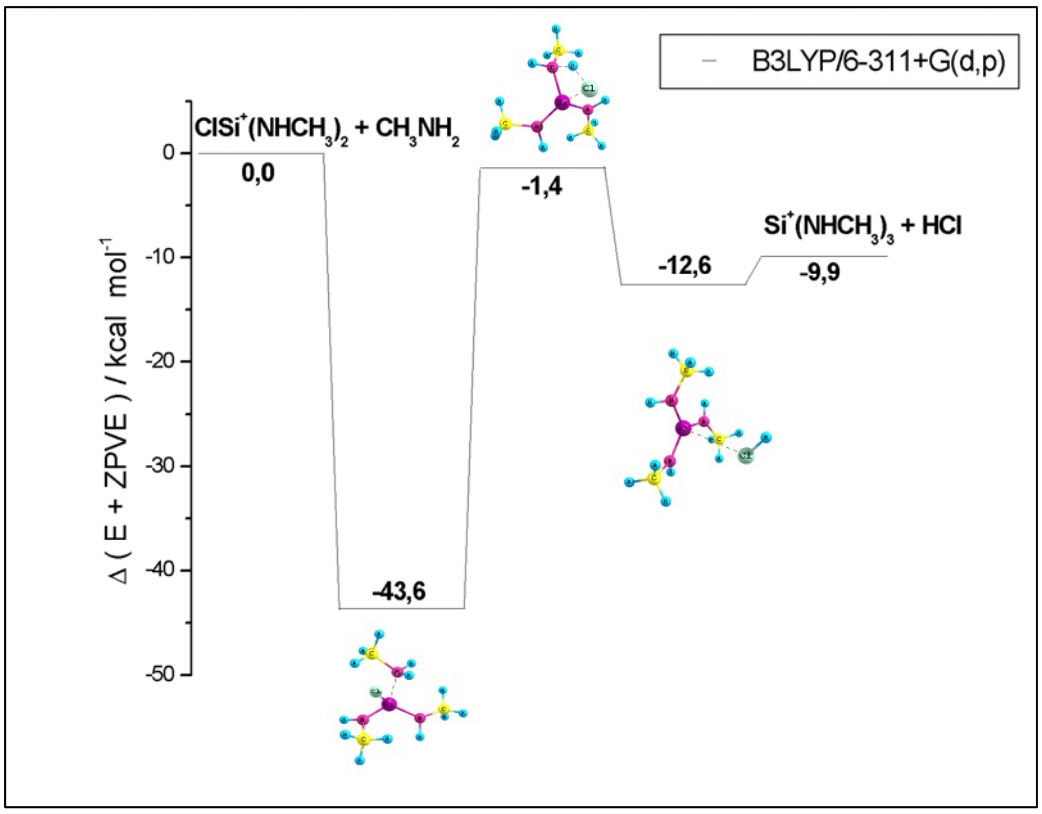


Figura 3.66: Diagrama de energia do mecanismo que levaria a formação do íon $^{+}Si(NHCH_3)_3$.

3.8 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e etilamina.

Verificou-se que o $^{+}SiCl_3$ sofre duas substituições de Cl pelo grupo CH_3CH_2NH, com sucessivas eliminações de HCl, Figuras 3.67 e 3.68. Além disso, observaram-se traços de amônia remanescentes do experimento anterior na cela de reação que mostraram competir com a reação principal.

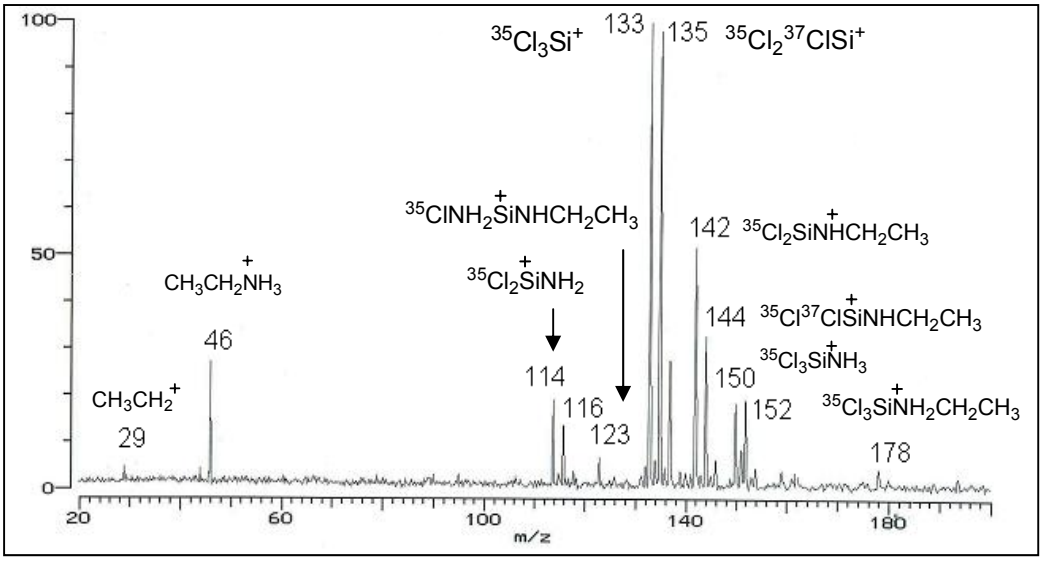


Figura 3.67: Espectro de massa obtido após 90 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e etilamina na cela do espectrômetro FT-ICR. P_{SiCl_4} = 4,11 x 10^{-8} Torr ; $P_{CH_3CH_2NH_2}$ = 1,70 x 10^{-8} Torr.

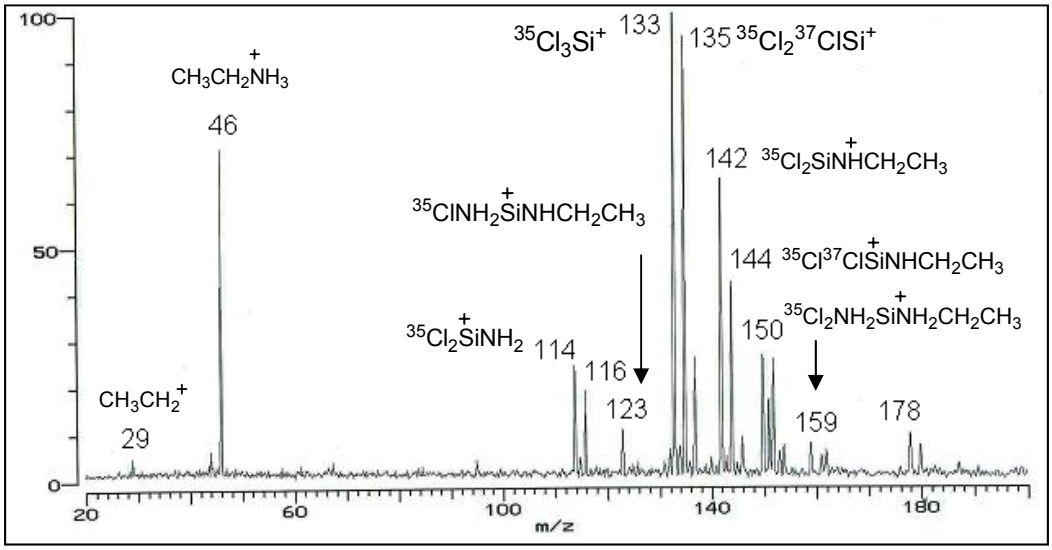


Figura 3.68: Espectro de massas obtido após 160 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e etilamina na cela do espectrômetro FT-ICR. P_{SiCl4} = 4,11 x 10^{-8} Torr ; $P_{CH_3CH_2NH_2}$ = 1,70 x 10^{-8} Torr.

A Figura 3.69 apresenta a evolução temporal das espécies iônicas mais importantes da reação entre $^{+}SiCl_3$ e etilamina e a partir dessa análise se inferiu a sequência de reações que resultam em substituições múltiplas.

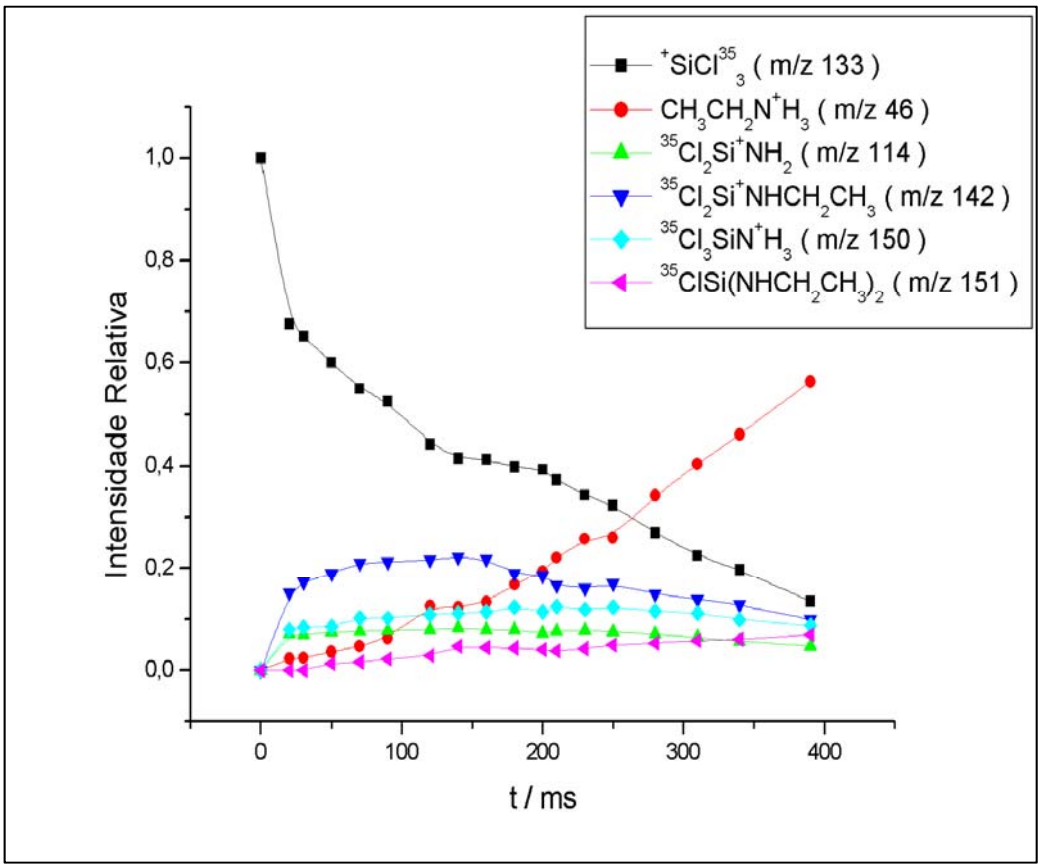
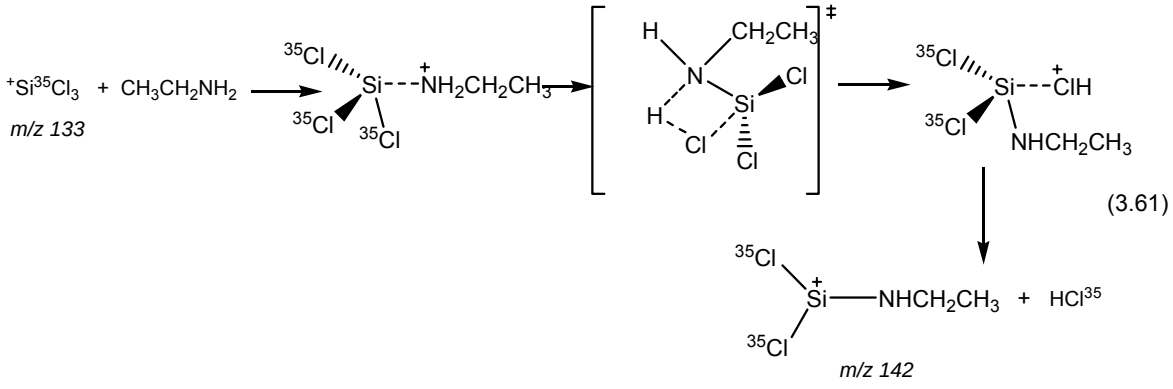


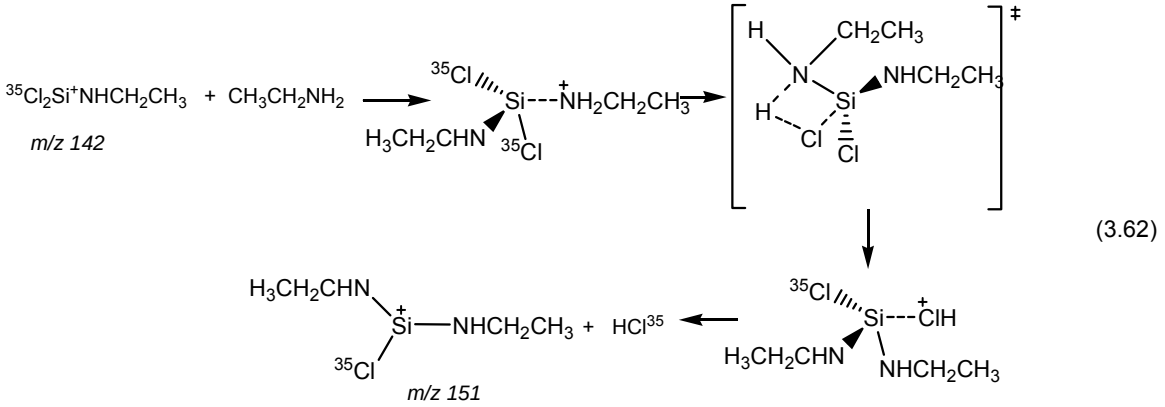
Figura 3.69: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e etilamina. P_{SiCl_4} = 4,11 x 10^{-8} Torr; P_{total} = 5,81 x 10^{-8} Torr.

A intensidade relativa do íon m/z 142 começa a diminuir por volta de 175 ms devido a formação do íon m/z 151, produto da segunda substituição de Cl pelo grupo CH_3CH_2NH (mecanismo 3.62). O íon m/z 150 é produto da reação de associação entre $^{+}Si^{35}Cl_3$ e amônia (mecanismo 3.63). A intensidade relativa do íon m/z 46 tem um crescimento bastante acentuado por volta de 200 ms.

Os mecanismos (3.61) e (3.62) ilustram as reações que formam os íons $^{35}Cl_2Si^{+}NHCH_2CH_3$ (m/z 142) e $^{35}ClSi^{+}(NHCH_2CH_3)_2$ (m/z 151), respectivamente.

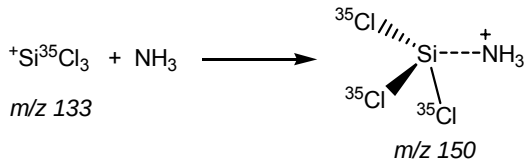


(3.61)

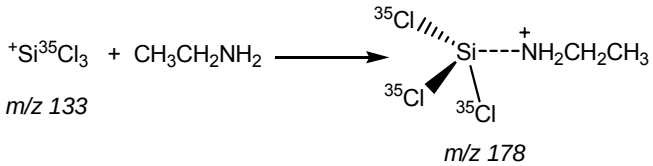


(3.62)

Os íons $[^{35}Cl_3SiNH_3]^{+}$ (m/z 150) e $[^{35}Cl_3SiNH_2CH_2CH_3]^{+}$ (m/z 178) são produtos da associação do íon $^{+}Si^{35}Cl_3$ com amônia e etilamina, respectivamente. Os mecanismos (3.63) e (3.64) ilustram essas reações de associação.



(3.63)

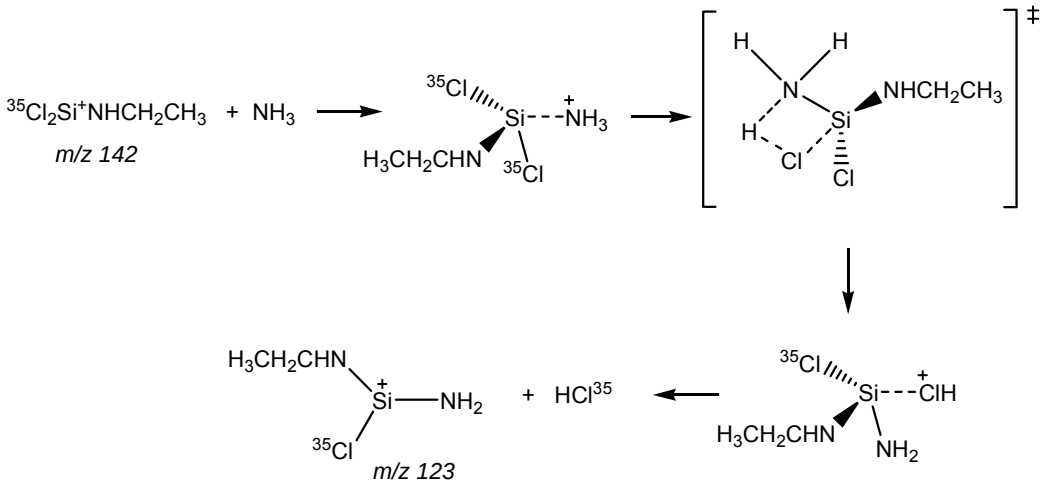


(3.64)

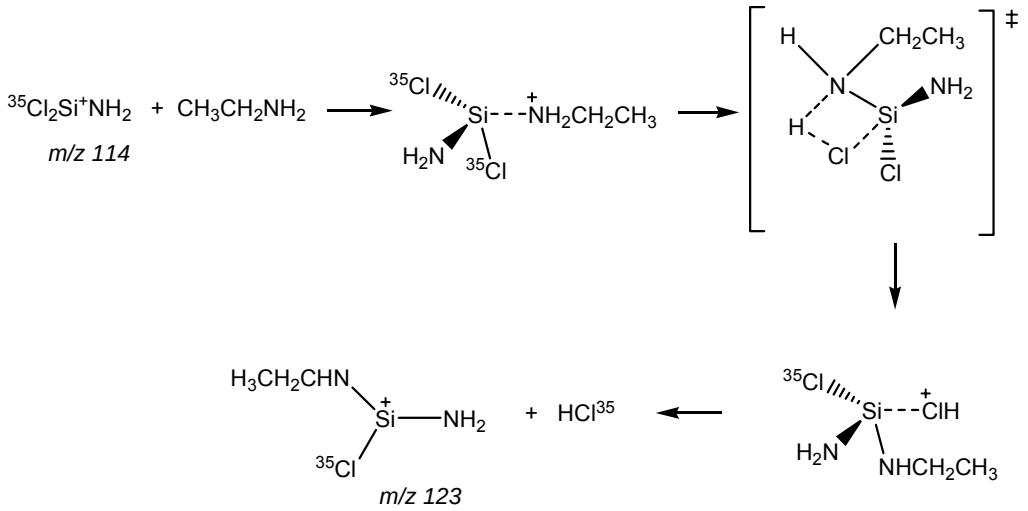
A exotermicidade das reações (3.63) e (3.64) calculadas usando o funcional B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) mostra maior estabilidade para o aduto

$[^{35}Cl_3SiNH_2CH_2CH_3]^+$ (m/z 178), -74,5 kcal mol^{-1}, enquanto que para a formação do aduto $[^{35}Cl_3SiNH_3]^+$ (m/z 150) tem-se -63,8 kcal mol^{-1}. O aduto $[^{35}Cl_3SiNH_2CH_2CH_3]^+$ (m/z 178) apresenta maior estabilidade porque o grupo etil é um bom doador de elétrons e portanto, dispersa a carga positiva.

O íon $^{35}Cl(NH_2)Si^{+}NHCH_2CH_3$ (m/z 123) pode ser formado através da reação do $^{35}Cl_2SiNH_2$ (m/z 114) e etilamina (mecanismo 3.65) ou $^{35}Cl_2Si^{+}NHCH_2CH_3$ (m/z 142) e amônia (mecanismo 3.66).

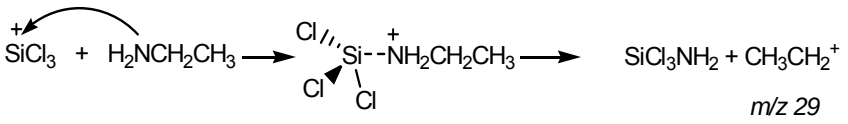


(3.65)



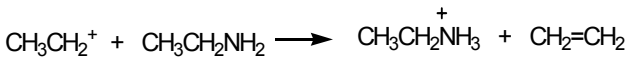
(3.66)

O mecanismo (3.67) ilustra a reação que forma o íon $CH_3^{+}CH_2$ (m/z 29).



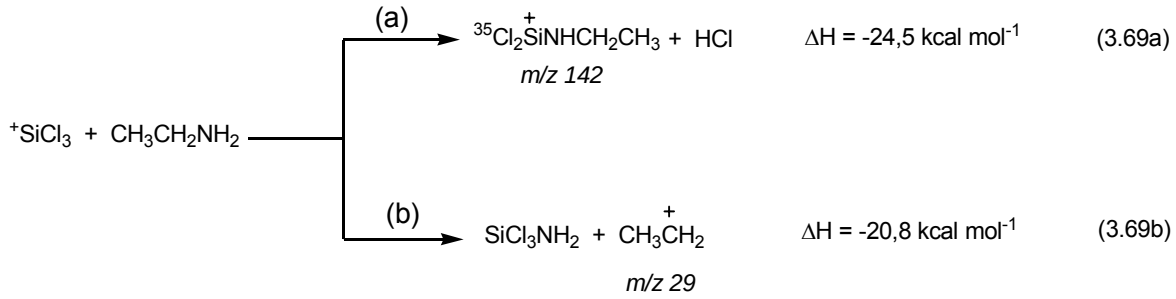
(3.67)

O íon $CH_3CH_2N^{+}H_2$ (m/z 46) é formado através da reação de $CH_3^{+}CH_2$ (m/z 29) e etilamina por transferência de próton, equação (3.68).



(3.68)

Cálculos da exotermicidade usando o funcional B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31+G(d,p) mostram que a primeira substituição (equação 3.69a) e a formação de carbênio (equação 3.69b) são exotérmicas e apresentam uma diferença de 3,7 kcal mol^{-1}.



O perfil energético (Figura 3.70) mostra que a reação que forma o carbênio, equação (3.67) não apresenta uma barreira de energia formal.

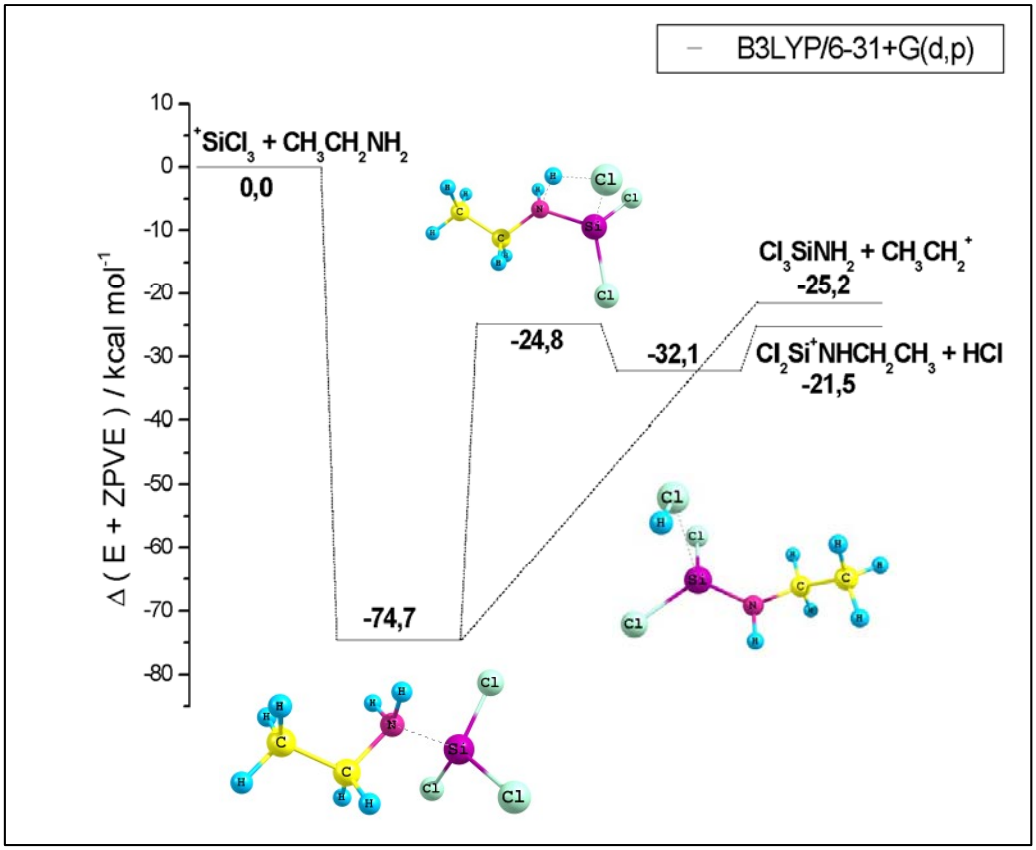


Figura 3.70: Diagrama de energia da reação que produz os íons $Cl_2Si^{+}NHCH_2CH_3$ e $CH_3{}^{+}CH_2$.

Os diagramas de energia que descrevem o mecanismo para a primeira e a segunda substituição de Cl pelo grupo CH_3CH_2NH (mecanismos 3.61 e 3.62) apresentam barreiras abaixo da energia dos reagentes, Figuras 3.71 e 3.72.

Os cálculos indicam que a proposta mecanística é muito favorável energeticamente e a altura das barreiras para as duas substituições demonstra coerência com a observação experimental.

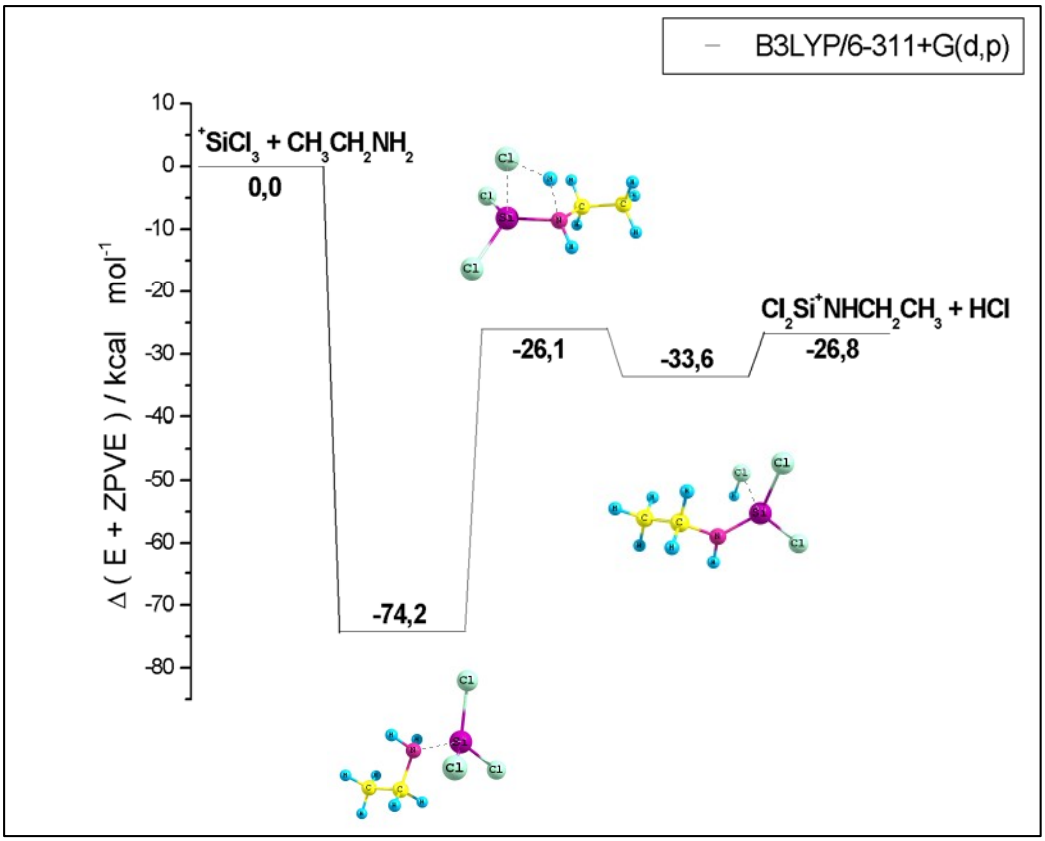


Figura 3.71: Diagrama de energia do mecanismo (3.61) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}NHCH_2CH_3$.

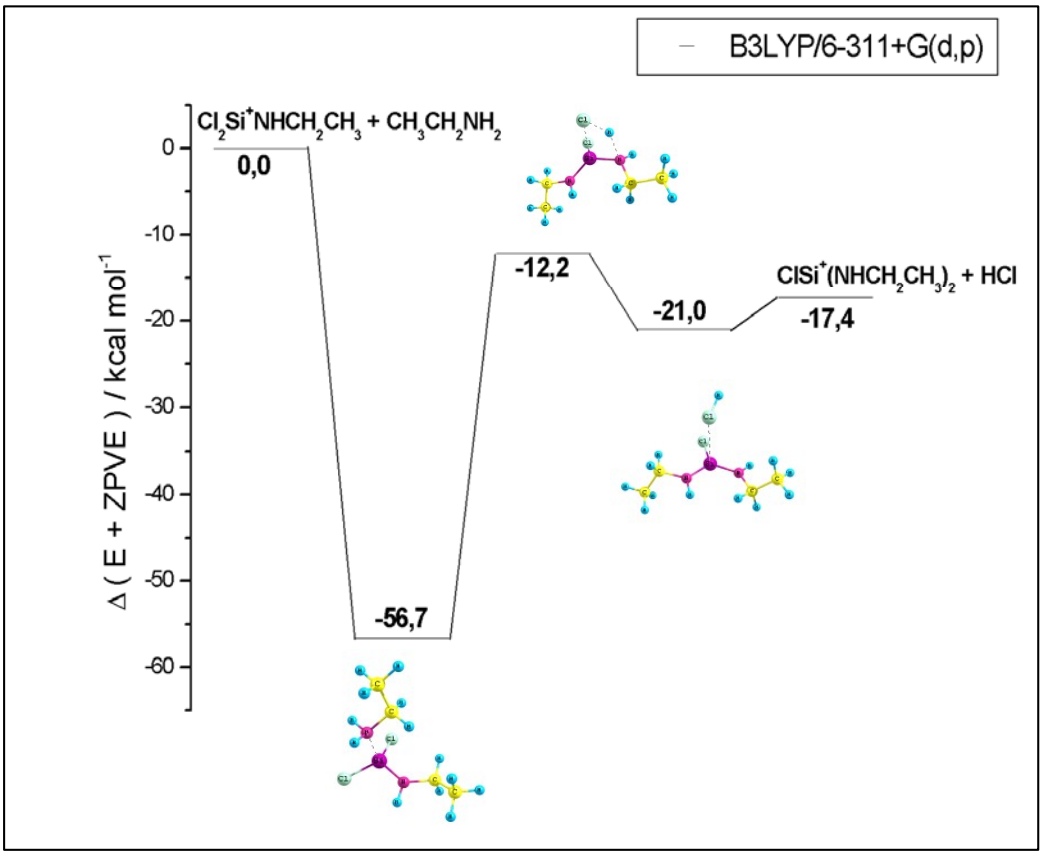


Figura 3.72: Diagrama de energia do mecanismo (3.62) que resulta na formação do íon $ClSi^{+}(NHCH_2CH_3)_2$.

O perfil energético do mecanismo que ilustra a terceira substituição mostra uma barreira de energia alta, Figura 3.73.

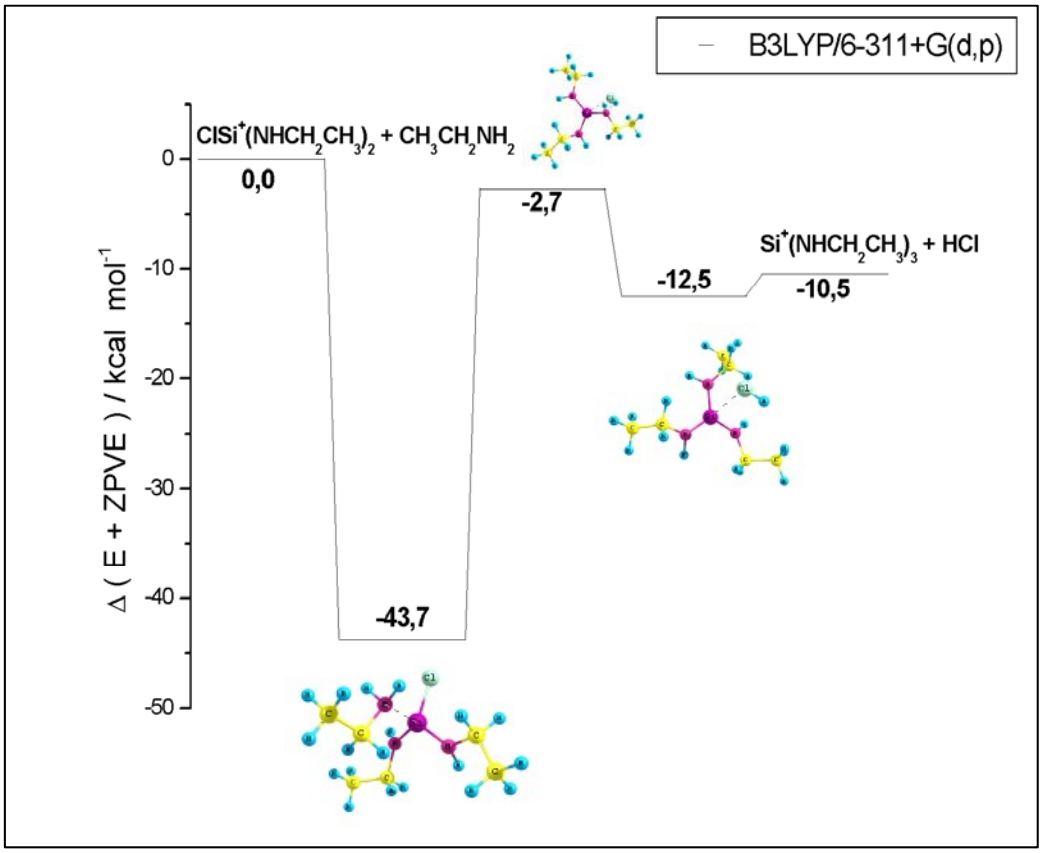


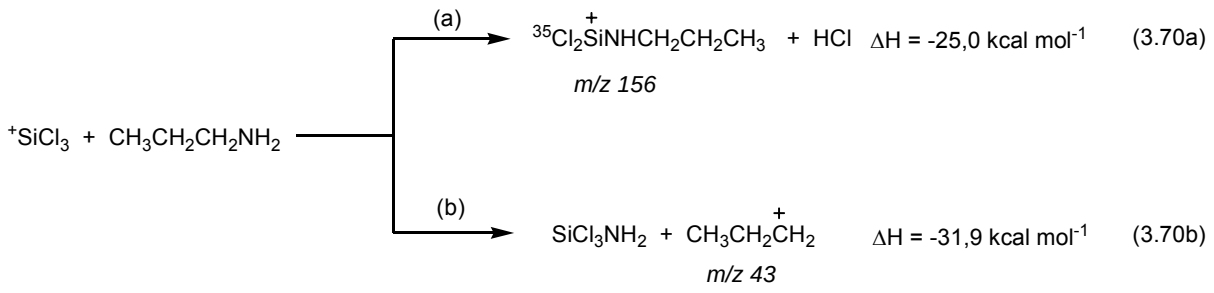
Figura 3.73: Diagrama de energia do mecanismo que levaria a formação do íon $^{+}Si(NHCH_2CH_3)_3$.

A lentidão para a terceira substituição de Cl pelo grupo CH_3CH_2NH pode ser explicada com base na Figura 3.73, que mostra uma alta barreira de energia.

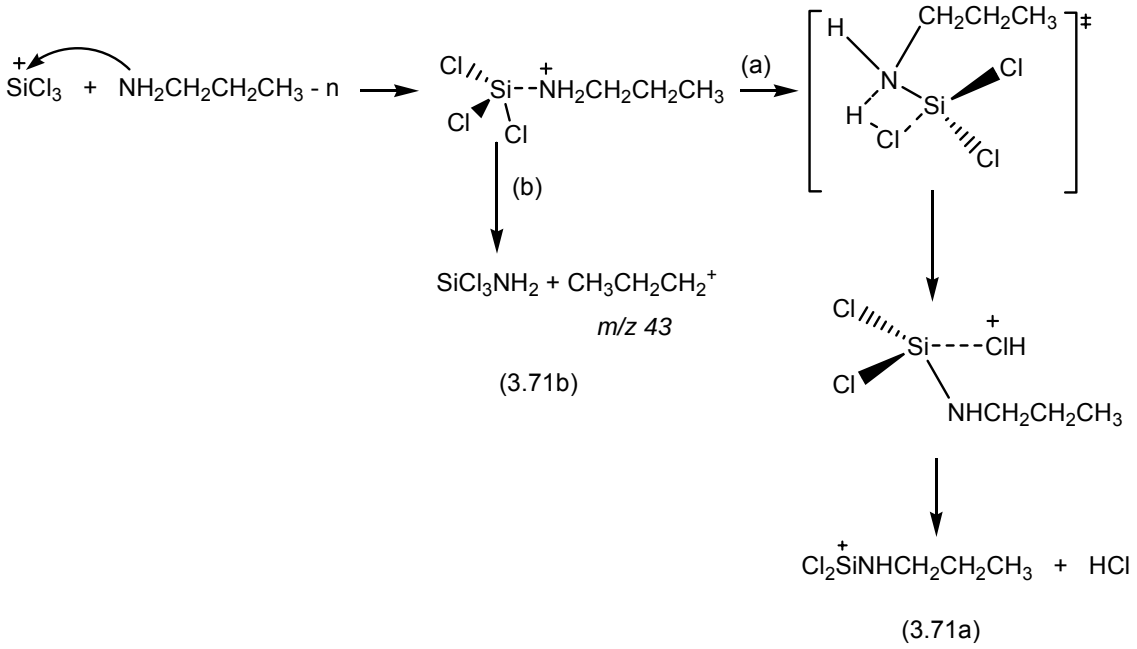
3.9 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e *n*-propilamina.

Não foram realizados experimentos com a *n*-propilamina no espectrômetro de massa FTICR. No entanto, resultados teóricos indicam que a reação que produz o $CH_3CH_2CH_2^{+}$ (m/z 43) é energeticamente mais favorável e, portanto, pressupõe-se que será a reação principal.

Cálculos da exotermicidade usando o funcional B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31+G(d,p) revelaram que a reação que forma o carbênio $CH_3CH_2CH_2^+$ (equação 3.70b) é mais exotérmica que a primeira substituição de Cl pelo grupo *n*-$CH_3CH_2CH_2NH$ (equação 3.70a).



Baseando-se nos mecanismos de reações de adição-eliminação discutidos anteriormente, pressupõe-se que mecanismo da reação que forma o íon $Cl_2Si^{+}NHCH_2CH_2CH_3$ seja o mesmo. Portanto, com base nessa analogia se calculou o perfil energético (Figura 3.74) para os dois caminhos, segundo os mecanismos 3.71(a) e 3.71(b).



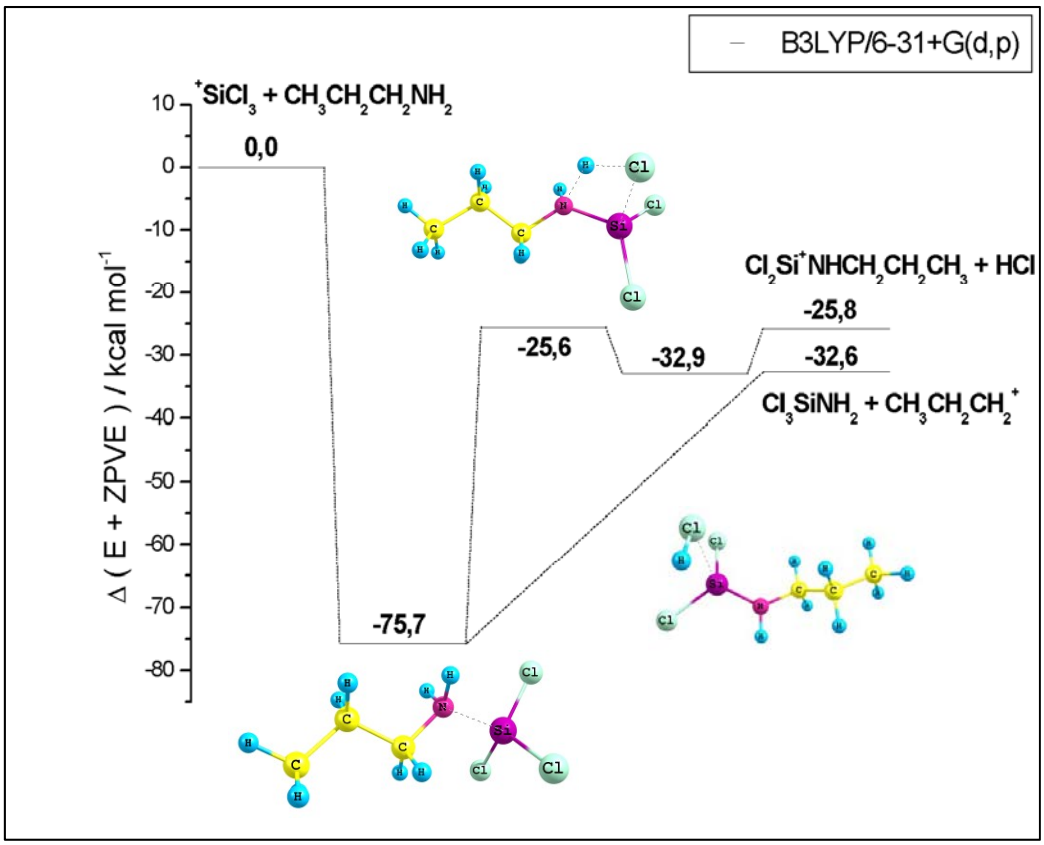


Figura 3.74: Diagrama de energia dos mecanismos 3.71(a) e 3.71(b) que resulta na formação dos íons $Cl_2Si^{+}NHCH_2CH_2CH_3$ e $CH_3CH_2CH_2^{+}$.

3.10 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e propileno

Verificou-se que o íon $^{+}SiCl_3$ reage com propileno por adição-eliminação 1,3 de HCl, formando o íon $Cl_2Si^{+}C_3H_5$. Além disso, observou-se espécies monohidroxiladas como $Cl_2Si^{+}OH$ e $Cl(OH)Si^{+}C_3H_5$, oriundas de reações com traços de água presentes na cela do espectrômetro, Figura 3.75.

A Figura 3.76 apresenta a evolução temporal dos produtos iônicos da reação entre $^{+}SiCl_3$ e propileno e a partir da análise da cinética dessa reação infere-se a sequência de reações observadas.

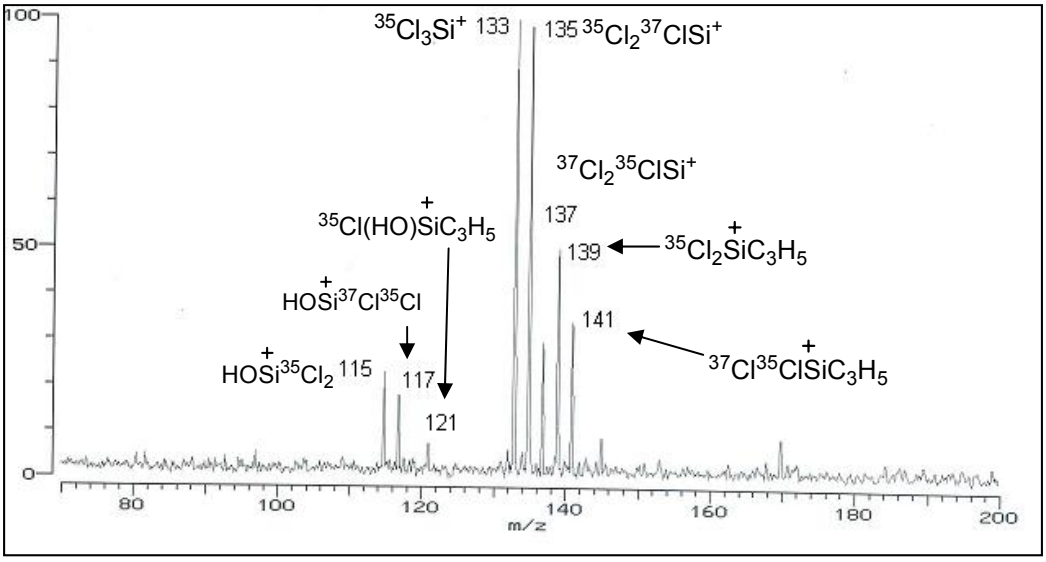


Figura 3.75: Espectro de massas obtido após 1600 ms de reação entre $^{+}SiCl_3$ e propileno na cela do espectrômetro FTICR. P_{SiCl4} = 2,48 x 10^{-8} Torr ; $P_{CH_3CHCH_2}$ = 6,32 x 10^{-8} Torr.

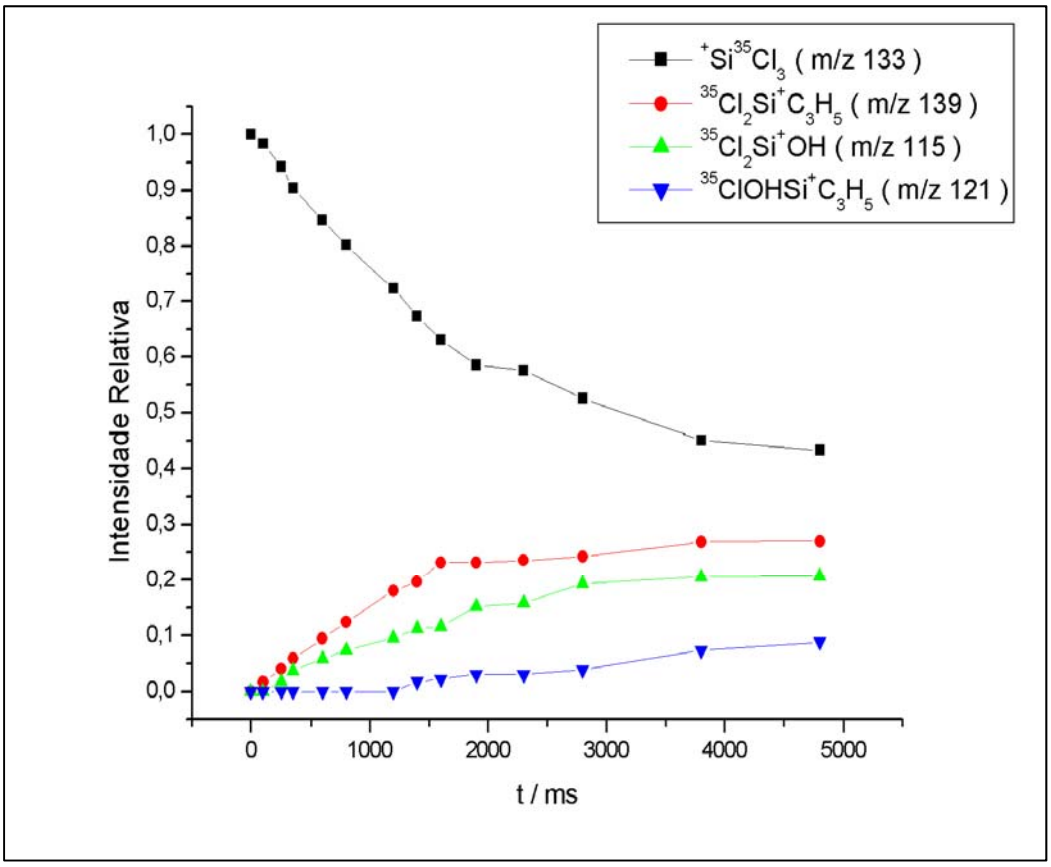
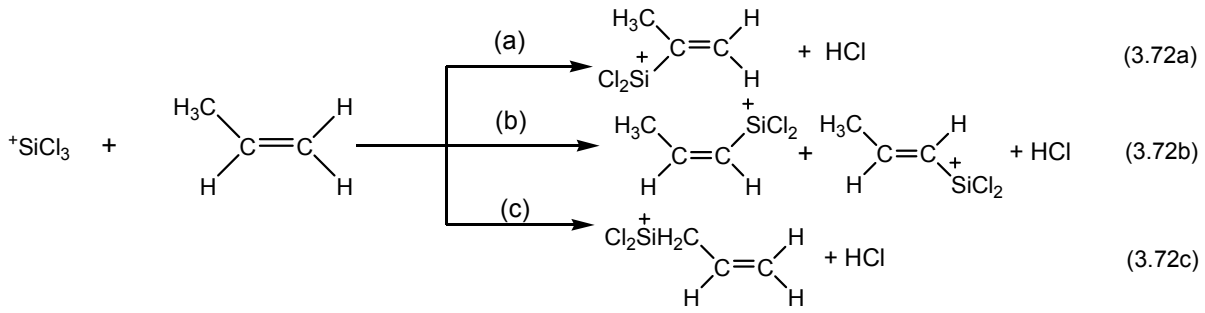


Figura 3.76: Cinética de reação entre $^{+}SiCl_3$ e propileno. P_{SiCl_4} = 2,48 x 10^{-8} Torr Torr; P_{total} = 8,80 x 10^{-8} Torr.

Há três possíveis caminhos para formação do íon $Cl_2Si^{+}C_3H_5$, produto da reação entre $^{+}SiCl_3$ e propileno, equações 3.72(a), 3.72(b) e 3.72(c). O caminho 3.72(b) leva a formação de isômeros Cis e Trans.



Cálculos de entalpia usando o método MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) mostram que os três caminhos são exotérmicos, Tabela 3.4.

Tabela 3.4: ΔH dos caminhos que leva a formação do $Cl_2Si^{+}C_3H_5$.

Caminhos	$\Delta H_{MP2/6\text{-}311+G(d,p)}$/ kcal mol^{-1}
a	-8,1
b	-8,8 (Cis)
	-12,3 (Trans)
c	-2,5

O caminho (3.72c) que leva a adição-eliminação 1,3 de HCl no carbono com hibridização sp^3 é pouco provável, pois a densidade eletrônica π localizada entre os carbonos com hibridização sp^2 é o centro mais reativo frente a um ataque eletrofílico da molécula. O caminho (3.72c) é o menos exotérmico, -2,5 kcal mol^{-1}.

Por outro lado, os caminhos (3.72a e 3.72b) que correspondem aos carbonos com hibridização sp^2 são os mais exotérmicos. Nota-se que o caminho (3.72b) pode levar a uma mistura de isômeros. A diferença de energia para formação dos isômeros Trans e Cis sugere que o produto Trans seja mais estável por 3,5 kcal mol^{-1} quando comparado com o produto Cis.

Baseando-se nos mecanismos de adição-eliminação 1,3 de HCl discutidos anteriormente, pressupõe-se que o mecanismo de formação do íon $Cl_2Si^{+}C_3H_5$ seja o mesmo. Há dúvidas com relação ao aduto de entrada, podendo ser estrutura do tipo aberta, (I) ou (II), ou de estrutura do tipo ponte (III), Figura 3.77.

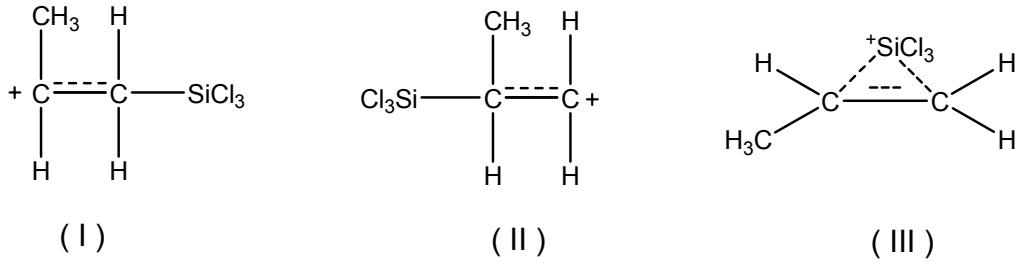
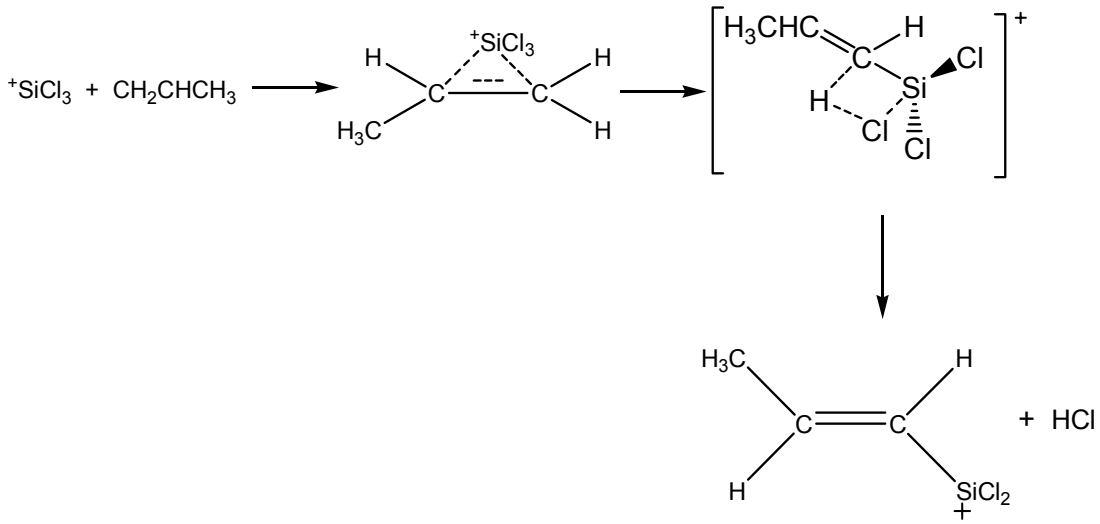


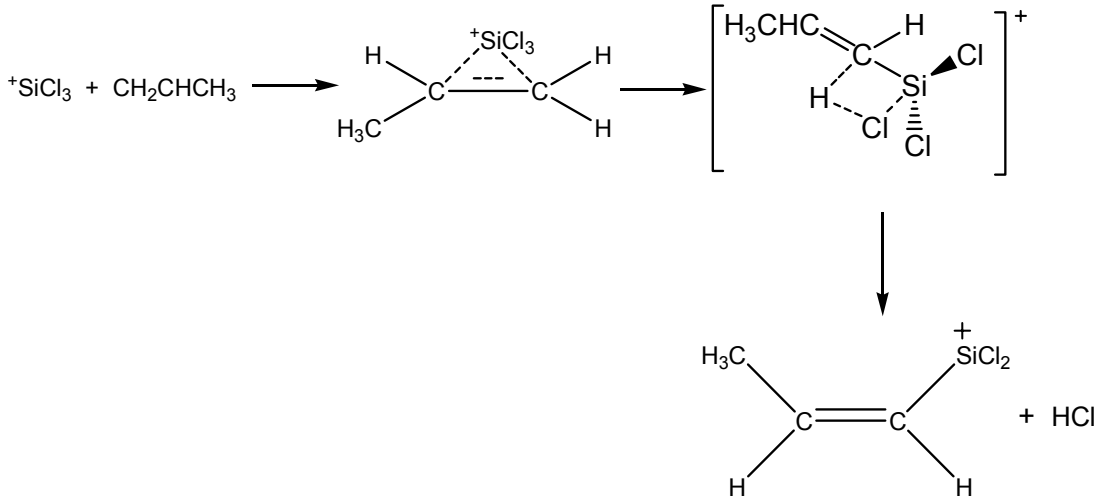
Figura 3.77: Possíveis estruturas para o aduto de entrada correspondente a reação entre $^{+}SiCl_3$ e propileno.

As otimizações das estruturas (I) e (II) levaram ao aduto do tipo ponte (III). Isso é uma indicação de que as estruturas abertas (I) e (II) não sejam mínimos globais na superfície de energia potencial.

Os mecanismos (3.73) e (3.74) descrevem a formação dos isômeros Trans e Cis do íon $Cl_2Si^{+}C_3H_5$, respectivamente.

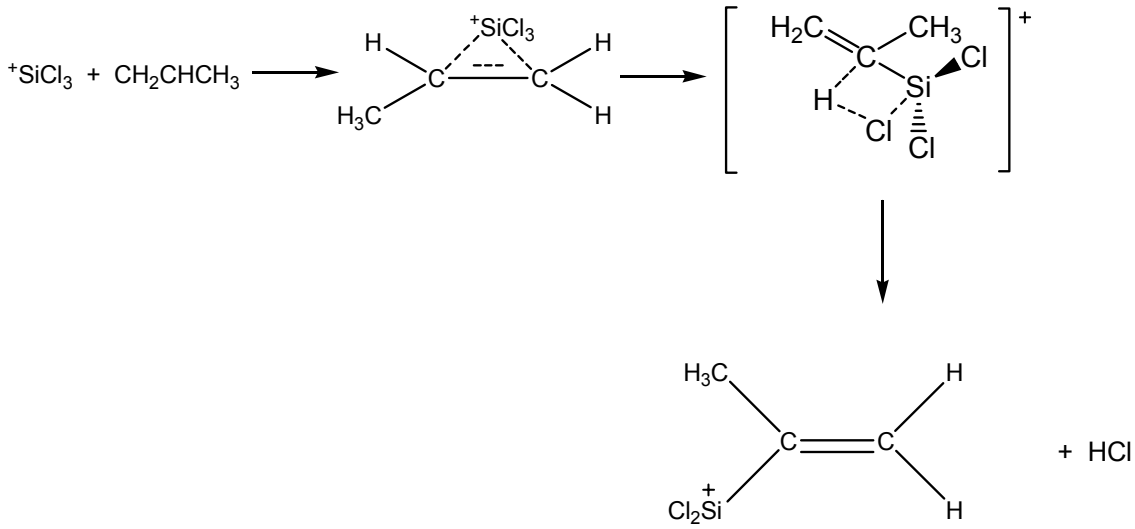


(3.73)



(3.74)

O mecanismo (3.75) envolve a adição do $^{+}SiCl_3$ no carbono com hibridização sp^2 monossubstituído, levando à formação do íon $Cl_2Si^{+}C_3H_5$.



(3.75)

Os diagramas de energia (Figuras 3.78, 3.79 e 3.80) ilustram a energética dos mecanismos (3.73), (3.74) e (3.75), respectivamente.

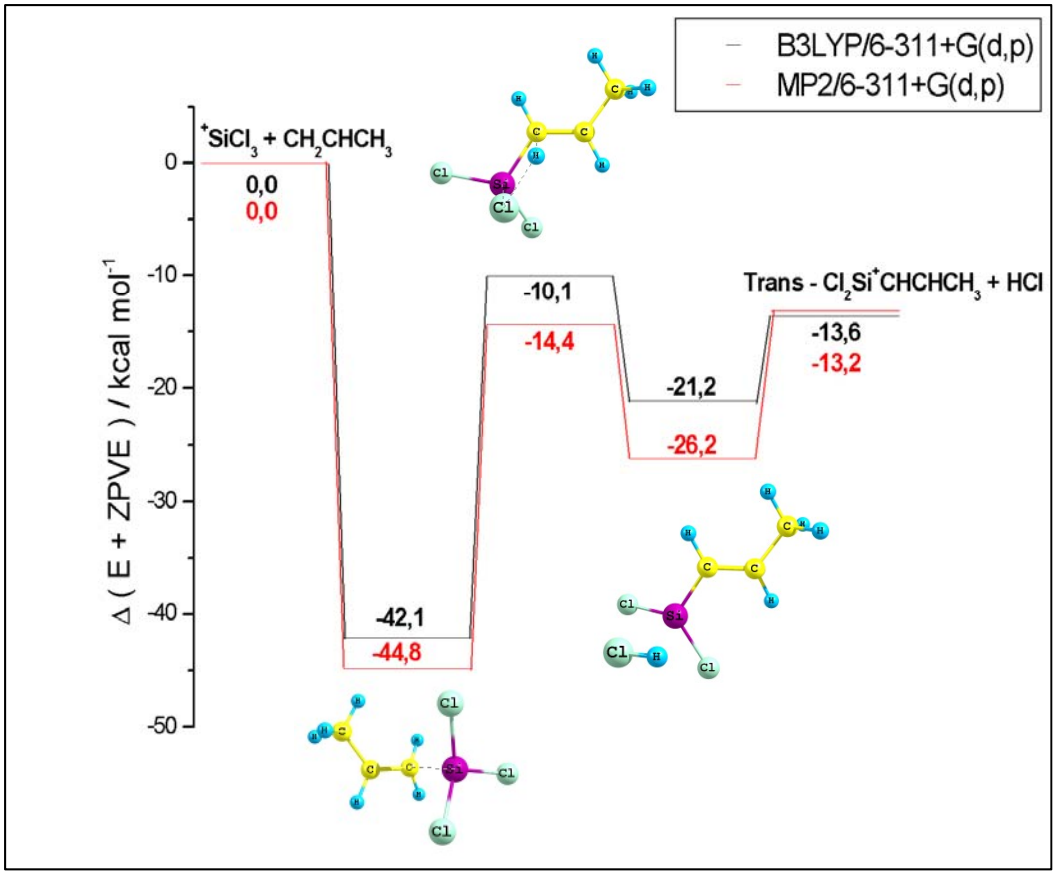


Figura 3.78: Diagrama de energia do mecanismo (3.73) que resulta na formação do íon Trans - $Cl_2Si^{+}CH{=}CHCH_3$.

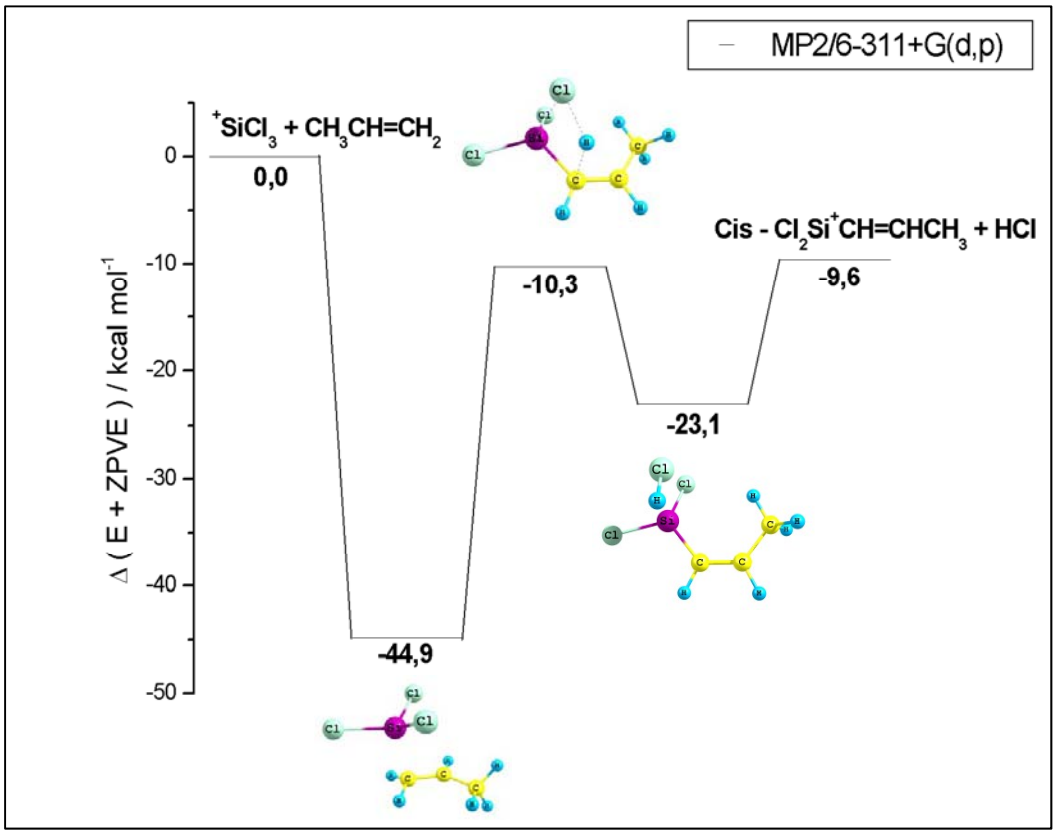


Figura 3.79: Diagrama de energia do mecanismo (3.74) que resulta na formação do íon Cis - $Cl_2Si^{+}CH{=}CHCH_3$.

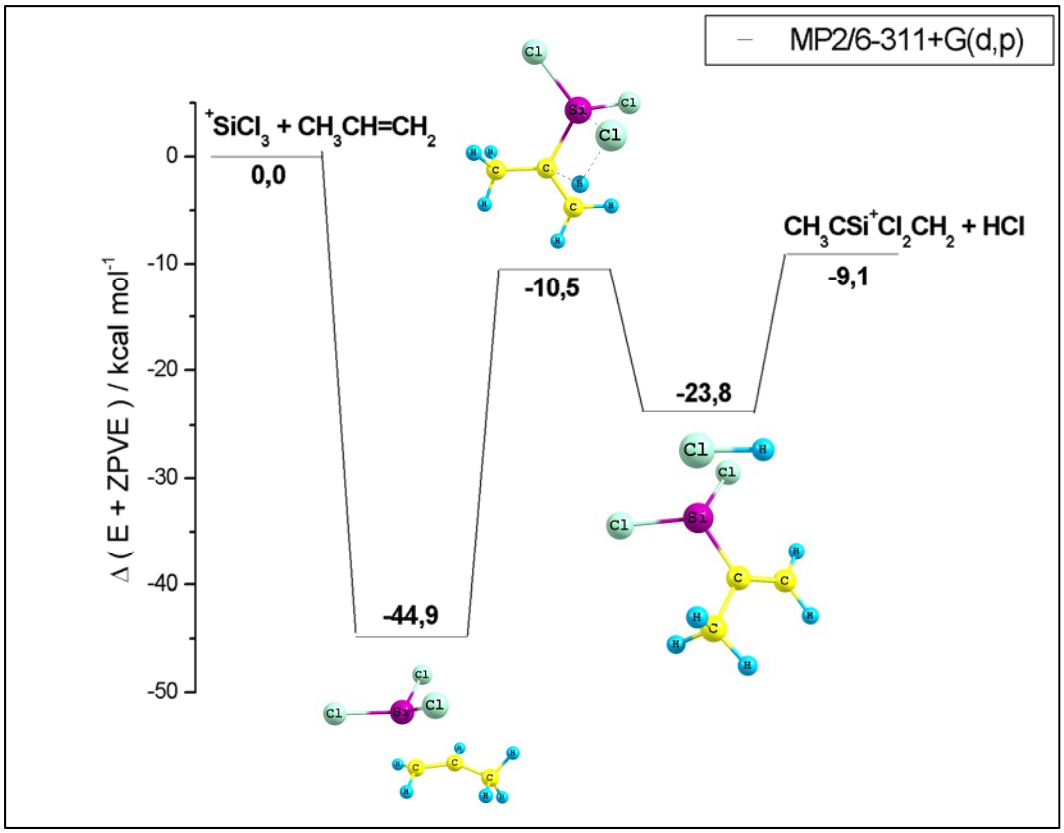
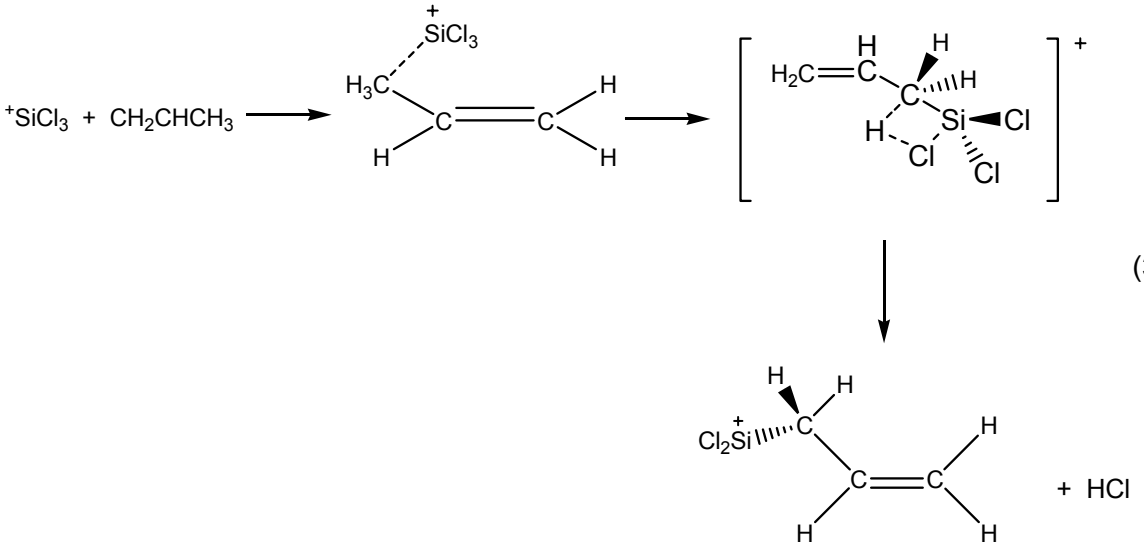


Figura 3.80: Diagrama de energia do mecanismo (3.75) que resulta na formação do íon $CH_3Cl_2Si^{+}C{=}CH_2$

O caminho que leva a formação do isômero Trans (mecanismo 3.73) apresenta a menor barreira de energia, -14,4 kcal mol^{-1} (Figura 3.78). Por outro lado, os caminhos que levam a formação do isômero Cis (mecanismo 3.74) e do produto com adição no carbono monossubstituído (mecanismo 3.75) apresentam barreiras, de -10,3 (Figura 3.79) e -10,5 kcal mol^{-1} (Figura 3.80), respectivamente. Esses resultados sugerem que o produto de maior abundância seja o isômero Trans. Contudo, o isômero Cis e o produto com adição no carbono monossubstituído podem ser formados em diferentes proporções por apresentarem barreiras de energia aproximadamente iguais, mostrando canais competitivos.

O diagrama de energia (Figura 3.81) que leva a formação do íon $Cl_2Si^{+}CH_2CHCH_2$ via adição de $^{+}SiCl_3$ no carbono com hibridização sp^3, mecanismo (3.76), mostra uma barreira acima da energia dos reagentes, 9,4 kcal mol^{-1}. Esse

resultado comprova energeticamente a dificuldade de se obter um produto adição-eliminação 1,3 HCl por esse caminho.



(3.76)

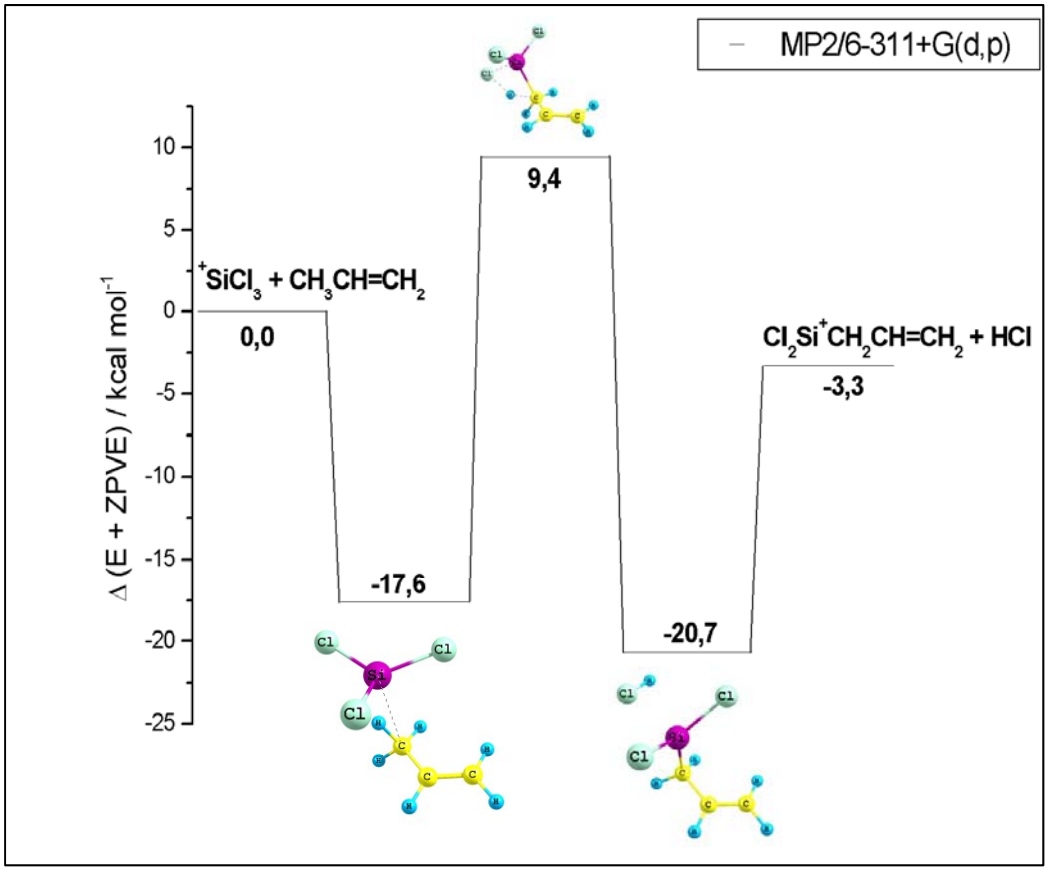
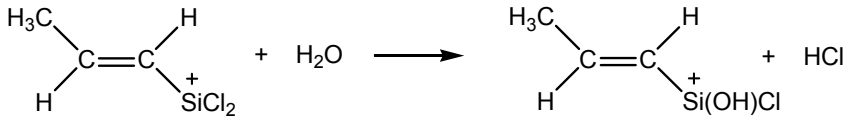
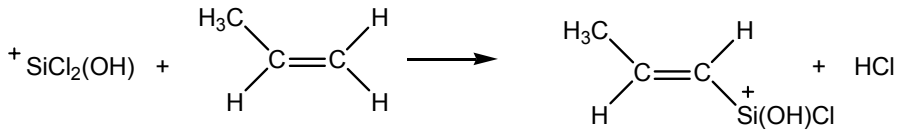


Figura 3.81: Diagrama de energia do mecanismo (3.76) que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}CH_2CH{=}CH_2$.

O íon $Cl(HO)Si^{+}C_3H_5$ pode ser formado da reação entre o íon $Cl_2Si^{+}C_3H_5$ e água (equação 3.77) ou entre o íon $Cl_2Si^{+}(OH)$ e propileno (equação 3.78). Pressupõe-se que isômero Trans-$Cl_2Si^{+}C_3H_5$ reaja com água e que o íon $Cl_2Si^{+}(OH)$ reaja com o propileno formando um produto Trans.

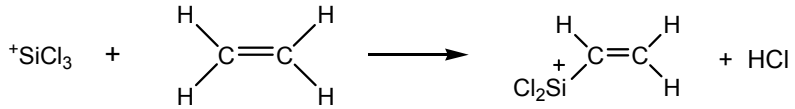


(3.77)



(3.78)

Estimativas teóricas usando o funcional híbrido B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) foram realizadas para analisar a possibilidade da reação entre o íon $^{+}SiCl_3$ e etileno pelo processo de adição-eliminação 1,3 de HCl, equação (3.79).



(3.79)

A entalpia dessa reação calculada pelo método MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) mostra que a reação é exotérmica, -4,7 kcal mol^{-1}. O mecanismo que leva a formação do íon $Cl_2Si^{+}CH{=}CH_2$ é similar aos descritos anteriormente. No entanto, há dúvidas com relação ao aduto de entrada, podendo ser a estrutura aberta (IV) com estabilização β-silil no carbênio ou a estrutura do tipo ponte (V), Figura 3.82.

(IV) (V)

Figura 3.82: Possíveis estruturas para o aduto de entrada correspondente a reação entre $^{+}SiCl_3$ e etileno.

A otimização da estrutura aberta (IV) levou à estrutura do tipo ponte (V). Esse resultado é um forte indicativo de que a estrutura (IV) não seja um mínimo global na superfície de energia potencial. Baseando-se nesse resultado teórico, similar ao descrito anteriormente, calculou-se o diagrama de energia (Figura 3.83) para o mecanismo que leva a formação do íon $Cl_2Si^{+}CH{=}CH_2$.

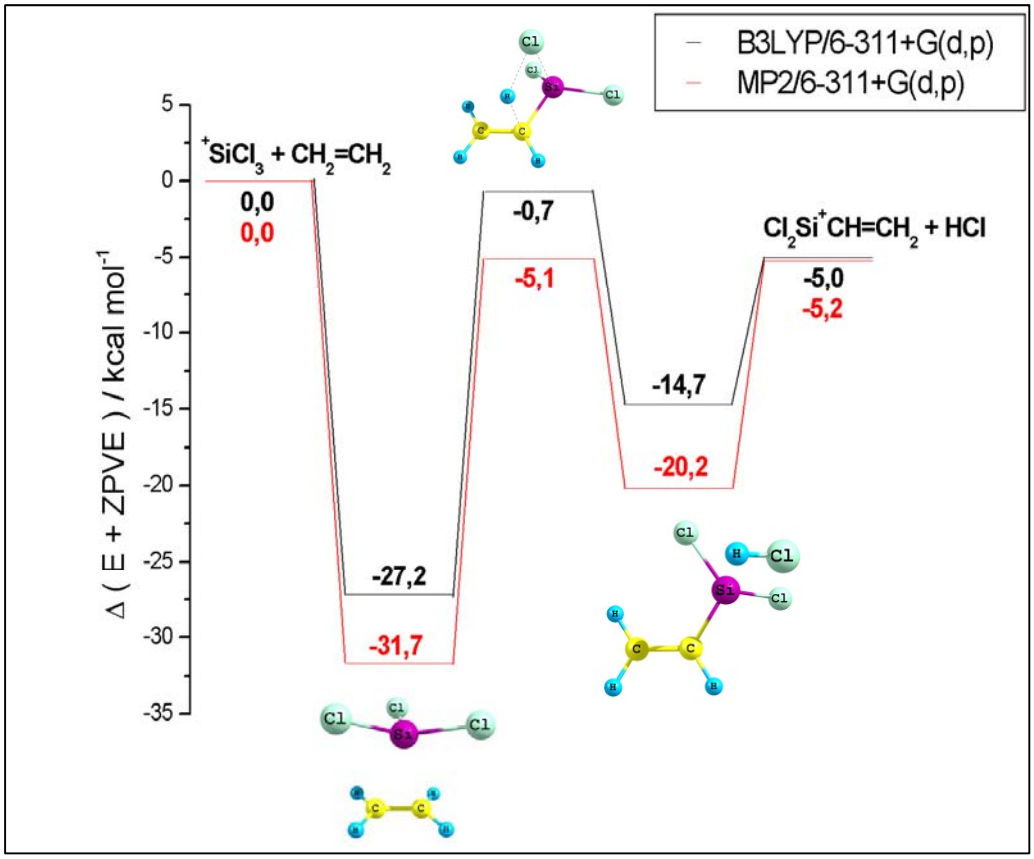


Figura 3.83: Diagrama de energia para o mecanismo que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}CH{=}CH_2$.

As barreiras de energia calculadas pelo funcional híbrido B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p), apresentam um valor de -0,7 e -5,1 kcal mol^{-1} com relação a energia dos reagentes, respectivamente. Esse valor é um indicativo de que a reação entre $^{+}SiCl_3$ e etileno via adição-eliminação 1,3 de HCl é muito lenta no espectrômetro de massas FTICR.

As energias relativas do aduto de entrada e o do estado de transição são menores para alcenos monossubstituídos, proporcionando que reações que envolvam adição-eliminação 1,3 de HCl sejam mais rápidas.

3.11 Reações entre $^{+}SiCl_3$ e metilacetileno

Um dos produtos da reação entre $^{+}SiCl_3$ e metilacetileno, $[^{35}Cl_2SiCCCH_3]^{+}$ apresenta m/z coincidente com a do íon $[^{37}Cl_2{}^{35}ClSi^{+}]$ (m/z 137). Nesse experimento, removeu-se os íons $^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+}$ (m/z 135) e $^{37}Cl_2{}^{35}ClSi^{+}$ (m/z 137) da cela de reação através de pulsos de radiofrequência sintonizados na frequência ciclotrônica desses íons. A Figura 3.84 mostra o espectro de massas após o isolamento do íon $^{35}Cl_3Si^{+}$ (m/z 133).

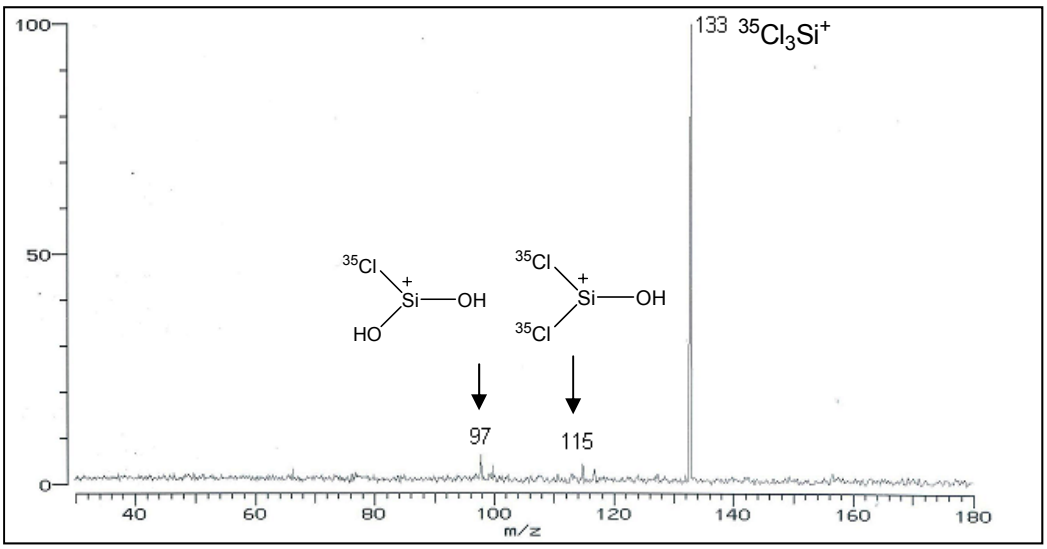


Figura 3.84: Espectro de massas obtido após 160 ms de ejeção dos íons $^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+}$ (m/z 135) e $^{37}Cl_2{}^{35}ClSi^{+}$ (m/z 137) da cela do espectrômetro FTICR. P_{SiCl4} = 1,15 x 10^{-8} Torr

Observam-se produtos mono e dissubstituídos pelo grupo OH, derivados de reações entre $^{+}Cl_3Si^{+}$ com traços de água existentes na cela da reação. Na Figura 3.85 nota-se a formação do íon $^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+}$ (m/z 135), produto da transferência de Cl da reação entre $^{35}Cl_3Si^{+}$ (m/z 133) e $SiCl_4$ (equação 3.80), já observada por Beauchamp *et al* [21].

$$\underset{m/z\ 133}{^{35}Cl_3Si^{+}} + SiCl_4 \longrightarrow \underset{m/z\ 135}{^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+}} + SiCl_4 \qquad (3.80)$$

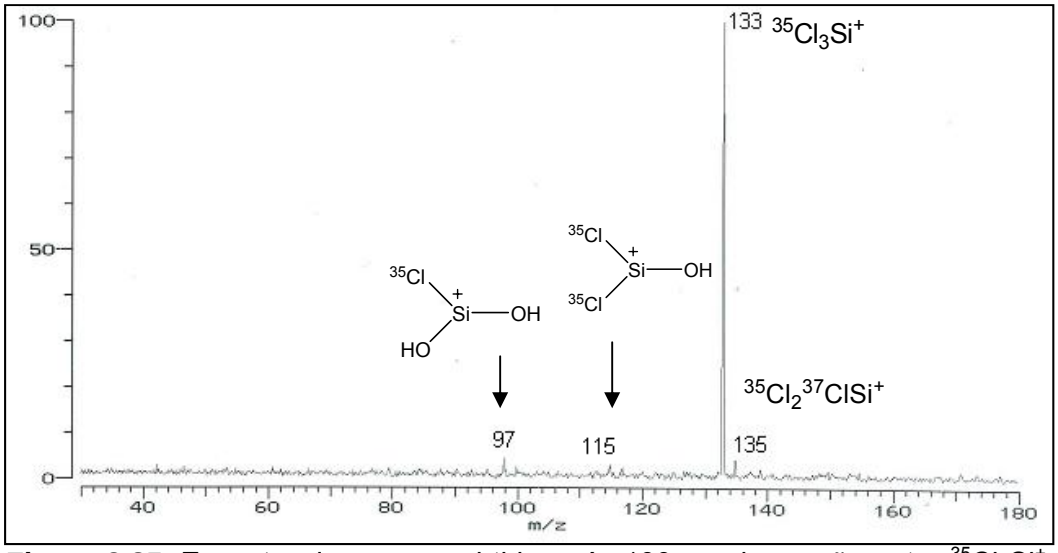


Figura 3.85: Espectro de massas obtido após 100 ms de reação entre $^{35}Cl_3Si^+$ e CH_3CCH na cela do espectrômetro FTICR. P_{SiCl4} = 1,15 x 10^{-8} Torr; P_{CH_3CCH} = 1,00 x 10^{-8} Torr.

Na Figura 3.86 observa-se a formação do íon m/z 137, produto que pode ser proveniente da reação do $^{+}Si^{35}Cl_3$ e CH_3CCH (equação 3.81) ou da reação de transferência de Cl entre $^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^+$ (m/z 135) e $SiCl_4$ (equação 3.82).

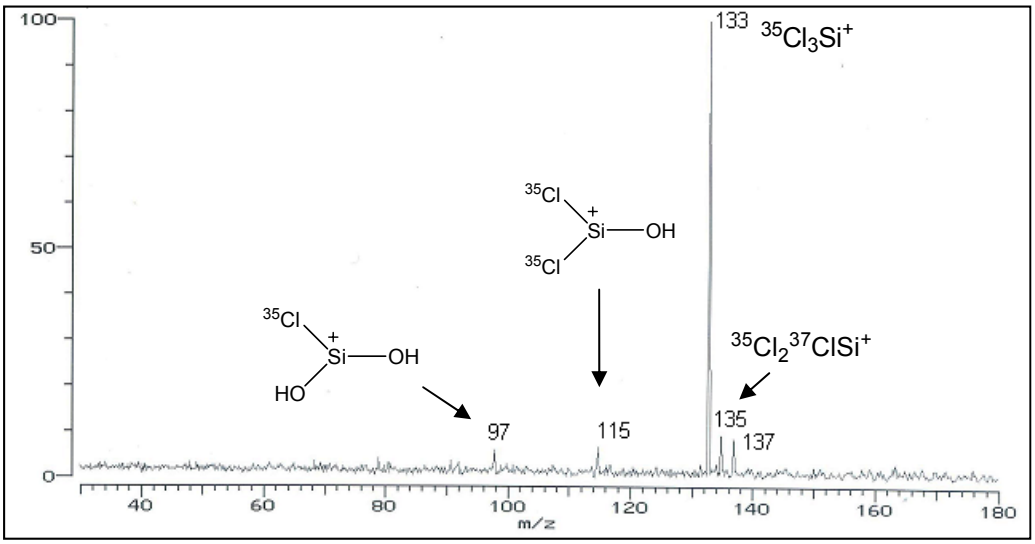


Figura 3.86: Espectro de massas obtido após 300 ms de reação entre $^{35}Cl_3Si^+$ e CH_3CCH na cela do espectrômetro FTICR. P_{SiCl4} = 1,15 x 10^{-8} Torr; P_{CH_3CCH} = 1,00 x 10^{-8} Torr.

$$^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+} + SiCl_4 \longrightarrow {}^{37}Cl_2{}^{35}ClSi^{+} + SiCl_4 \quad (3.81)$$

m/z 135 *m/z 137*

$$^{35}Cl_3Si^{+} + CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow {}^{35}Cl_2\overset{+}{S}iC{\equiv}CCH_3 + HCl^{35} \quad (3.82)$$

m/z 133 *m/z 137*

Em tempos longos de reação Figura 3.87, observa-se a formação do íon $C_6H_7^{+}$ (m/z 79), produto da reação entre CH_3CC^{+} e CH_3CCH (equação 3.83). Além disso, observa-se a formação do íon m/z 119, produto que pode ser proveniente da reação entre o íon $^{35}Cl_2Si^{+}CCH_3$ (m/z 137) e traços de água presentes na cela do espectrômetro de massas (equação 3.84) ou da reação entre o íon $^{35}Cl_2Si^{+}(OH)$ (m/z 115) e CH_3CCH (equação 3.85).

É pouco provável que o íon m/z 137 seja proveniente da reação de transferência de Cl entre $^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+}$ (m/z 135) e $SiCl_4$, porque a percentagem isotópica do ^{35}Cl é maior que a do ^{37}Cl, 75,77% e 24,23%, respectivamente. Assim, o íon m/z 137 pode ser tratado como produto da reação entre $^{35}Cl_3Si^{+}$ (m/z 133) e metilacetileno (equação 3.82). O íon $^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+}$ (m/z 135), produto da transferência de Cl entre $^{35}Cl_3Si^{+}$ (m/z 133) e $SiCl_4$ (equação 3.80) reage com metilacetileno produzindo o íon m/z 139 (equação 3.86)

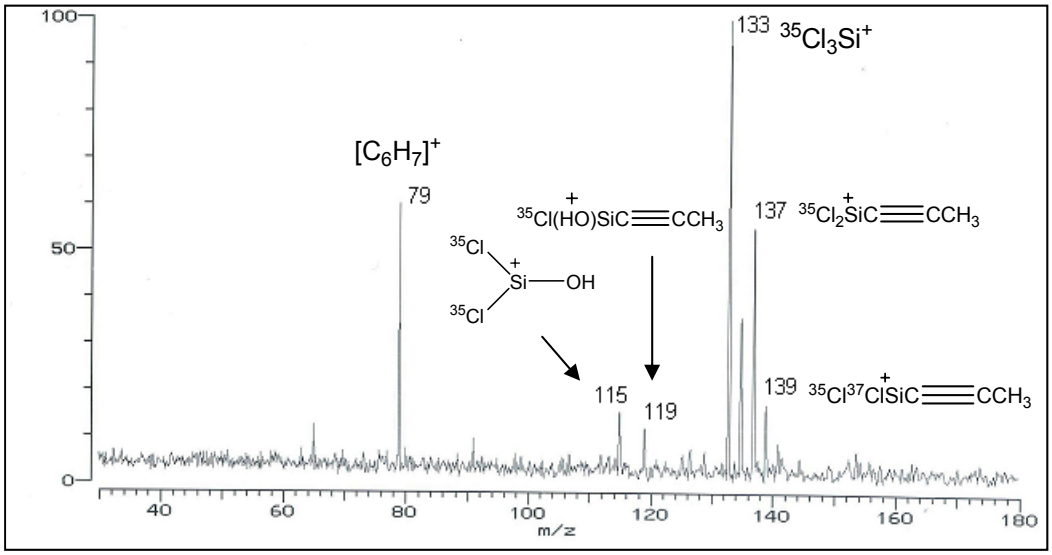


Figura 3.87: Espectro de massas obtido após 1200 ms de reação entre $^{35}Cl_3Si^{+}$ e CH_3CCH na cela do espectrômetro FTICR. P_{SiCl4} = 1,15 x 10^{-8} Torr; P_{CH_3CCH} = 1,00 x 10^{-8} Torr.

$$CH_3C\equiv\overset{+}{C} + CH_3C\equiv CH \longrightarrow \left[CH_3CC)_2H\right]^+ \quad (3.83)$$

m/z 39 *m/z 79*

$$^{35}Cl_2\overset{+}{Si}C\equiv CCH_3 + H_2O \longrightarrow {}^{35}Cl(HO)\overset{+}{Si}C\equiv CCH_3 + HCl^{35} \quad (3.84)$$

m/z 137 *m/z 119*

$$^{35}Cl_2\overset{+}{Si}(OH) + CH_3C\equiv CH \longrightarrow {}^{35}Cl(HO)\overset{+}{Si}C\equiv CCH_3 + HCl^{35} \quad (3.85)$$

m/z 115 *m/z 119*

$$^{35}Cl_2{}^{37}ClSi^{+} + CH_3C\equiv CH \longrightarrow {}^{35}Cl^{37}Cl\overset{+}{Si}C\equiv CCH_3 + HCl^{35} \quad (3.86)$$

m/z 135 *m/z 139*

O mecanismo que leva a formação do íon m/z 137 é similar aos mecanismos já descritos anteriormente. O diagrama de energia (Figura 3.88) ilustra a energética do mecanismo da reação que forma o íon $Cl_2Si^{+}CCCH_3$.

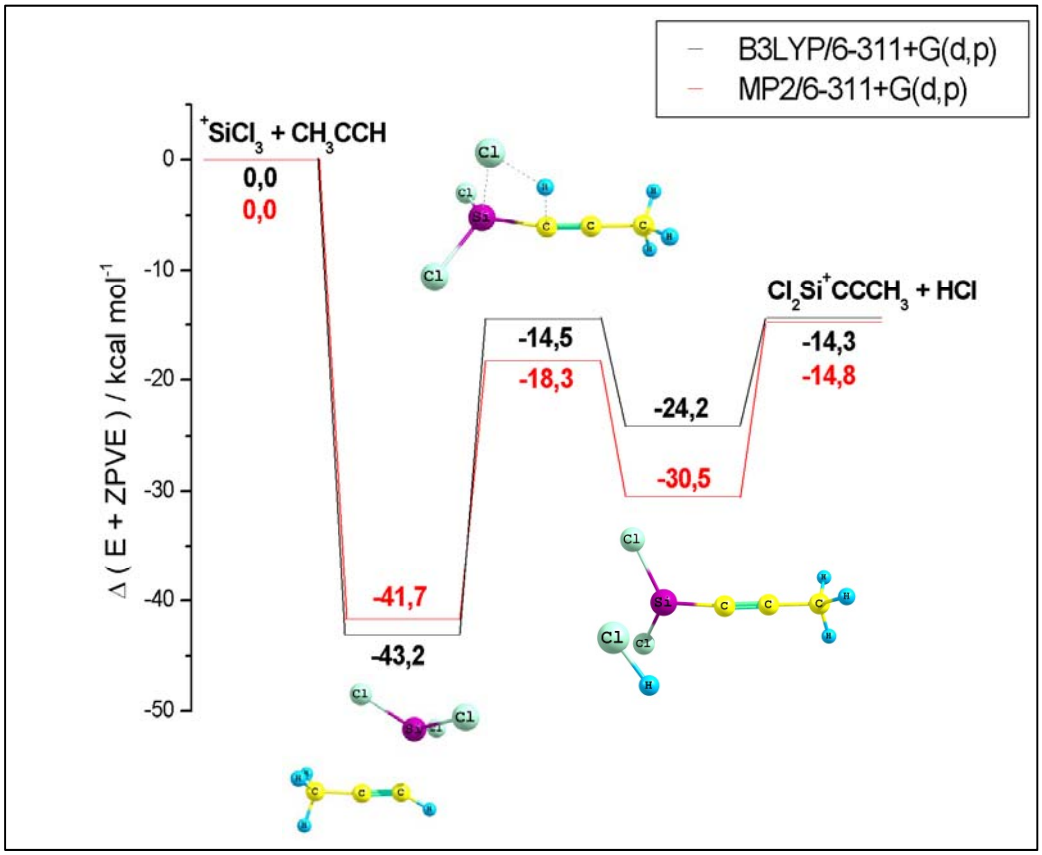
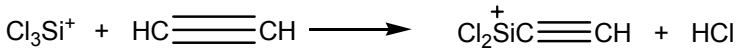


Figura 3.88: Diagrama de energia para o mecanismo que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}CCCH_3$.

Foram realizados cálculos teóricos B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) para predizer a possibilidade da reação entre o íon $^{+}SiCl_3$ e acetileno pelo processo de adição-eliminação 1,3 de HCl, equação (3.87).



(3.87)

Pressupõe-se que o mecanismo da reação que forme o íon $Cl_2Si^{+}CCCH$ seja similar aos mecanismos já discutidos. Com base nisso, calculou-se o diagrama de energia para o mecanismo que descreve essa reação, Figura 3.89.

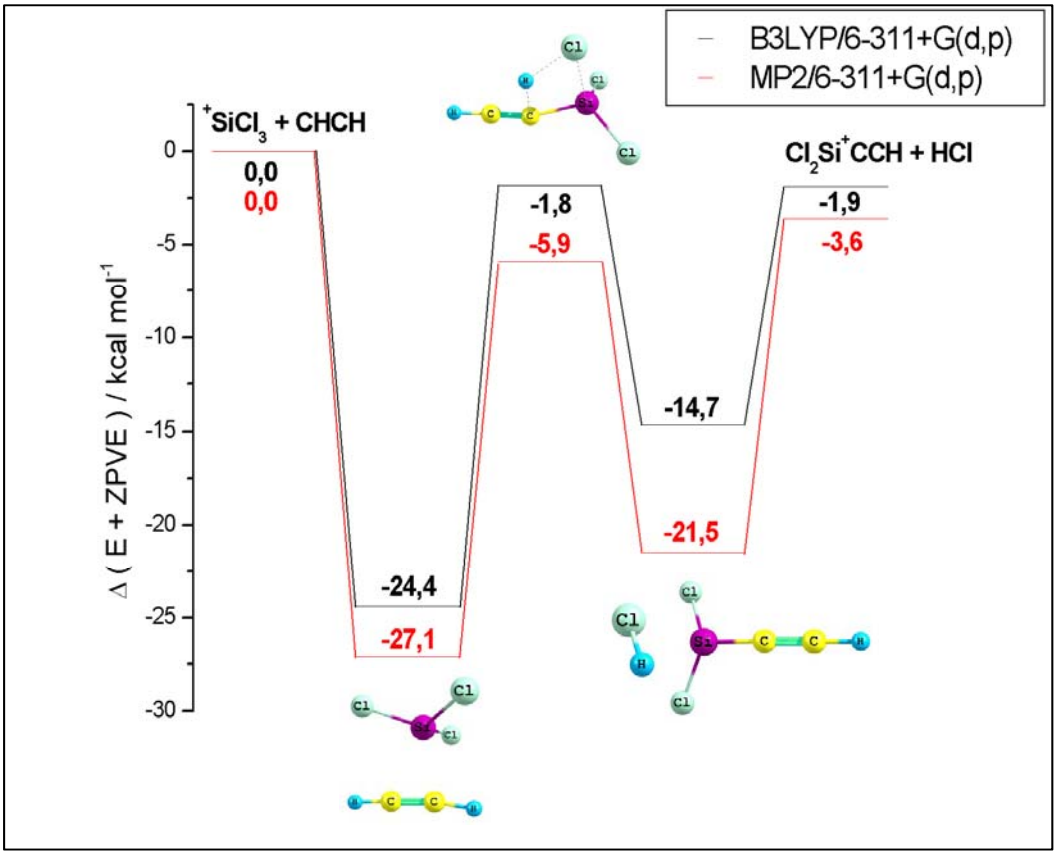


Figura 3.89: Diagrama de energia para o mecanismo que resulta na formação do íon $Cl_2Si^{+}CCH$.

As alturas das barreiras estimadas pelos métodos B3LYP/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p)//6-311+G(d,p), -5,9 e -1,8 kcal mol^{-1}, respectivamente, sugerem que essa reação seja lenta no espectrômetro de massas

FTICR. Por outro lado, a barreira de energia para o alcino monossubstituído revela uma barreira de energia menor e por conseguinte uma reação mais rápida.

3.12 Conclusões

Os íons $^{+}SiCl_3$ reagem rapidamente em fase gasosa com bases doadoras de elétrons n como água, metanol, etanol, propanol, amônia, metilamina e etilamina, e com bases doadoras de elétrons π como propileno e metilacetileno através de processos que se assemelham a reações de solvólise.

Observou-se que os íons $^{+}SiCl_3$ reagem com água, amônia e metanol por mecanismos de adição-eliminação que resultam na eliminação de HCl, Para estes casos, observou-se que todos os Cl podem ser facilmente substituídos pelos grupos OH, NH_2 e CH_3O, respectivamente. Por outro lado, apenas duas substituições são observadas nas reações com CH_3NH_2 e $CH_3CH_2NH_2$. Nas reações de $^{+}SiCl_3$ com CH_3CH_2OH e $CH_3CH_2CH_2OH$ observa-se exclusivamente a formação do íon carbênio proveniente do álcool.

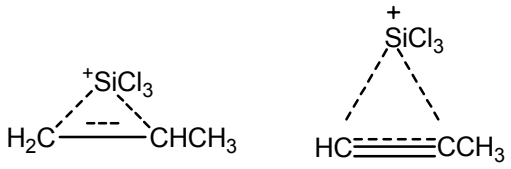
Os íons $^{+}Si(OH)_nCl_{3-n}$ (n = 1 a 3), resultantes da hidrólise sucessiva do $^{+}SiCl_3$, são capazes de promover reações secundárias de condensação com o precursor neutro $SiCl_4$ para gerar íons em fase gasosa contendo a funcionalidade de siloxanas (-Si-O-Si-). Estas reações se processam através da formação inicial de intermediárioe tipo clorônios, R_1-Cl^{+}-R_2, conforme sugerido por cálculos teóricos.

Os diagramas de energia calculados para as reações primárias de adição-eliminação revelam perfis característicos de reações íon/molécula em fase gasosa, caracterizados por um potencial de duplo mínimo separados por um estado de transição local. Por outro lado, pressupõe-se que as reações responsáveis pela geração de íons carbênios se processam através de superfícies de energia apresentando um único mínimo e sem estados de transição formais.

De forma geral, podemos concluir que, nas reações com os alcoóis $C_nH_{2n+1}OH$, a formação de íons carbênios se torna o canal principal na medida que *n* aumenta. Além disso, $^{+}SiCl_3$ pode ser considerado como um superácido de Lewis pela habilidade de gerar íons carbênios ao reagir com aminas de cadeia linear,

$C_nH_{2n+1}NH_2$, quando n≥2. Estimativas teóricas indicaram que a reação principal quando n≥3 ($C_nH_{2n+3}N$) é a de formação do íon carbênio.

Cálculos teóricos sugerem que os adutos de entrada de reações de adição-eliminação do elétrofilo $^{+}SiCl_3$ com propileno e metilacetileno correspondem a estruturas do tipo ponte (Figura 3.90). Essas estruturas representam um dos pontos de conexão do estado de transição, resultantes de cálculos da coordenada de reação intrínseca (IRC) e são mínimos globais na superfície de energia potencial.



(VI) (VII)

Figura 3.90: Adutos de entrada correspondentes a reações entre $^{+}SiCl_3$ e propileno (VI), e metilacetileno (VII).

O método DFT/B3LYP tem sido muito criticado nos últimos anos, principalmente em cálculos de superfície de energia. Nesta dissertação, grande parte dos resultados teóricos foi obtida por esta metodologia e os resultados teóricos se mostraram coerentes com os resultados experimentais, mostrando que esse funcional híbrido, além de ser computacionalmente barato, fornece uma descrição adequada dos sistemas estudados.

O funcional M05-2X foi testado para as reações de hidrólise dos íons $^{+}SiCl_3$ e para as reações secundárias dos produtos oriundos dessa hidrólise. Esse funcional subestimou todos os valores de energia obtidos pelo método DFT/B3LYP, mas os resultados tiveram concordância com a tendência das reações, mostrando que esse funcional pode ser uma alternativa computacionalmente barata.

O método MP2 subestimou todos os valores de energia obtidos pelo médodo DFT/B3LYP, superestimou os valores de energia para as reações de hidrólise dos íons $^{+}SiCl_3$ obtidos pelo funcional M05-2X e subestimou os valores de energia para as reações secundárias obtidos pelo funcional M05-2X. Esse método é considerado

exato e mais confiável, porém é computacionalmente caro quando se tem moléculas com número elevado de átomos e átomos pesados.

O método CCSD(T) subestimou os valores de energia para as reações de hidrólise obtidos pelo método DFT/B3LYP e superestimou os valores de energia para as mesmas reações obtidos pelos métodos MP2 e M05-2X. Esse método é computacionalmente caro e inviável para os sistemas estudados nessa dissertação e os resultados obtidos por esse método não diferem muito dos obtidos pelo método DFT/B3LYP.

3.13 Referências

[1] Eyler, J. R., Ausloos, P. & Lias, S. G. "Novel ion-molecule reaction involving cleavage of carbonyl bond in ketones and aldehydes" *Journal of the American Chemical Society* **96** , 3673-3675 (1974).

[2] Ausloos, P., Lias, S. G. & Eyler, J. R. "Reactions of halomethyl ions with carbonyl - containing compounds". *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **18**, 261-271 (1975).

[3] Giroldo, T. *Tese de doutorado* **2007**, Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

[4] Sorrilha, A. E. P. M.; Santos, L. S.; Gozzo, F. C.; Sparrapan, R.; Augusti, R.; Eberlin, M. N. "Intrinsic reactivity of gaseous halocarbocations toward model aromatic compounds". *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 7009-7020 (2004).

[5] Campbell S.A., *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication,* Oxford University Press,1996.

[6] Grandinetti, F., Occhiucci, G., Ursini, O., Depetris, G. & Speranza ,M. "Ionic Lewis superacids in the gas-phase.1. Ionic intermediates from the attack of gaseous SiF_3^+ on n-bases". *International Journal of Mass Spectrometry* **124**, 21-36 (1993).

[7] Grandinetti, F., Occhiucci, G., Crestoni, M. E., Fornarini , S. & Speranza , M. "Ionic Lewis superacids in the gas-phase .2. Reactions of gaseous CF(3)+ with oxygen bases". *International Journal of Mass Spectrometry* **127**, 123-135 (1993).

[8] Clayden J., Greeves N., Warren S. & Wothers P., *Organic Chemistry,* Oxford University Press, 2005.

[9] Chambers, D. B., Glocklin F. & Light, J. R. C. “Mass spectra of organometallic compounds”. *Quarterly Reviews* **22**, 317-& (1968).

[10] Orlov, V. Y. “Mass-spectra of group IVB organometallic compounds”. *Uspekhi Khimii* **42**, 1184-1198 (1973).

[11] Belzner, J. “Free or not, that is the question: Silyl and germyl cations in condensed phases”. *Angewandte Chemie –International Edition* **36**, 1277-1280 (1997).

[12] Ketvirtis, A. E.; Baranov, Y. I.; Hopkinson, A. C.; Bohme, D. K., "Experimental and theoretical studies of double minima in the potential-energy surfaces for HF-elimination reactions of $SiF_xOH_y^+$ with H_2O (x = 1-3, y = 0-2) via intramolecular H-atom transfer”. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 1162-1169 (1998).

[13] Ketvirtis, A. E., Baranov, V. I., Ling, Y., Hopkinson, A. C. & Bohme, D. K. “Experimental and theoretical studies of gas-phase reactions of SiFx+ (x = 1-3) with ammonia: intramolecular H-atom transfer reactions with SiF_3^+ and $F_2Si(NH_2)^+$.” *International Journal of Mass Spectrometry*, 381-392 (1999).

[14] Grandinetti, F., Occhiucci, G., Crestoni, M. E., Fornarini ,S. & Speranza ,M. “Ionic Lewis superacids in the gas-phase .3. Reactions of gaseous CF_3^+ with nitrogen bases”. *International Journal of Mass Spectrometry* **127**, 137-146 (1993).

[15] Stone, J. A. “Gas-phase association reactions of trimethylsilylium ((CH3)(3)Si+) with organic bases”. *Mass Spectrometry Reviews* **16**, 25-49 (1997).

[16] Apeloig, Y.; Karni, M.; Stanger, A.; Schwarz, H.; Drewello, T.; Czekay, G. “Rearrangement vs dissociation of gaseous silicon-containing cations - A Combined experimental theoretical approach”. *Journal of the American Chemical Society – Chemical Communications* 989-991 (1987).

[17] Hajdasz, D. & Squires, R. “Structure and thermochemistry of β-silicon carbenium ions in the gas-phase”. *Journal of the American Chemical Society - Chemical Communications* 1212-1214 (1988).

[18] Li, X. & Stone, J. A. “Determination of the β-silicon effect from a mass-spectrometry study of the association of trimethylsilylium with alkenes”. *Journal of the American Chemical Society* **111**, 5586-5592 (1989).

[19] Chiavarino, B., Crestoni, M. E. & Fornarini, S. “The trimethylsilylation of acetylene”. *Chemical Communications* 1418-1419 (2002).

[20] Apeloig, Y. & Stanger, A. "Are carbenium ions stabilized or destabilized by α-silyl substitution – The solvolysis of 2-(trimethylsilyl)-2-Adamantyl para-nitrobenzoate". *Journal of the American Chemical Society* **107**, 2806-2807 (1985).

[21] Murthy, S. and J. L. Beauchamp, "Examination of ion molecule reactions Chlorosilanes by Fourier-transform ion-cyclotron resonance spectrometry and determination of the relative stabilities of chlorosilyl ions," *Journal Physical. Chemistry*. **96**, 1247-1257 (1992).

[22] Su, T. & Bowers, M. T., "Ion-polar molecule collisions: the effect of ion size on ion-polar molecule rate constants: the parameterization of the average-dipole-orientation theory" *International Journal of Mass Spectrometry and ion processes* **12**, 347-356 (1973).

[23] Su, T. & Bowers, M. T. "Parameterization of average dipole orientation theory - temperature-dependence". *International Journal of Mass Spectrometry and ion processes* **17**, 211-212 (1975).

[24] Bowers, M. T., *Gas Phase Ion Chemistry Vol 1*, Academic Press, 1979, cap. 3.

[25] da Silva, M. L. P. & 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).

[26] Mootz, D. & Bartmann, K. "Fluorides and fluoro acids 19. The fluoronium ions H_2F^+ and $H_3F_2^+$ - characterization by crystal – structure analysis". *Angewandte Chemie-International Edition in English* **27**, 391-392 (1988).

[27] Lehmann, M., Schulz, A. & Villinger, A. "Bissilylated Halonium Ions: [Me_3Si-X-SiMe_3][B(C_6F_5)$_4$] (X = F, Cl, Br, I).". Angewandte Chemie-International Edition **48**, 7444-7447 (2009).