



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO

DIPARTIMENTO DI SCIENZE AMBIENTALI

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA
SCIENZE AMBIENTALI – XX CICLO

**CHIMICA DI SPECIE FLUORURATE NEUTRE E IONICHE DI INTERESSE
FONDAMENTALE, AMBIENTALE E APPLICATIVO**

CHIM/03

Coordinatore: Prof. Maurizio Petruccioli

Firma.....

Tutor: Prof. Felice Grandinetti

Firma.....

Dottoranda: Maria Giordani

Firma.....

*A mia madre
per essere stata la mia maestra di vita
e a mio padre
per essere stato sempre al suo fianco*

INDICE

Sommario 1

Introduzione 3

PARTE PRIMA

SPECIE FLUORURATE NEUTRE E IONICHE: METODOLOGIA DI STUDIO

Capitolo 1 - La chimica computazionale

- 1.1 Introduzione alla chimica computazionale 11
- 1.2 Tempo e temperatura 12
- 1.3 Cenni di meccanica quantistica 14
- 1.4 La teoria dell'orbitale molecolare (MO) 16
- 1.5 Teoria del funzionale della densità (DFT) 21
- 1.6 Basis set e basis set superposition error 23
- 1.7 La teoria "Atoms in molecules" 25
- 1.8 Geometrie molecolari e superfici di energia potenziale 28
- Bibliografia* 30

Capitolo 2 - La spettrometria di massa

- 2.1 Introduzione alla spettrometria di massa 31
- 2.2 Lo spettrometro di massa 32
- 2.3 Interpretazione di uno spettrometro di massa 38
- Bibliografia* 41

Capitolo 3 - Trifluoruro di azoto e ioni metallici

3.1 Introduzione	45
3.2 Dettagli computazionali	46
3.3 Risultati e discussione	47
<i>Bibliografia</i>	59

Capitolo 4 - Chimica ionica in fase gassosa della miscela germano/trifluoruro di azoto

4.1 Introduzione	63
4.2 Dettagli sperimentali e computazionali	64
4.3 Risultati e discussione	66
<i>Bibliografia</i>	83

Capitolo 5 - Stabilità e termochimica dei cationi fluorurati del germanio

5.1 Introduzione	89
5.2 Dettagli computazionali	90
5.3 Risultati e discussione	90
<i>Bibliografia</i>	101

Capitolo 6 - Cationi fluorurati del germanio e elementi del gruppo XIV

6.1 Introduzione	106
6.2 Dettagli computazionali	107
6.3 Risultati e discussione	108
<i>Bibliografia</i>	117

Capitolo 7 - Cationi fluorurati del germanio: studio della reazione tra GeF^+ e H_2O

7.1 Introduzione	120
7.2 Dettagli sperimentali e computazionali	121
7.3 Risultati e discussione	122
<i>Bibliografia</i>	134

PARTE QUARTA

CHIMICA IN FASE GASSOSA DELLE PERFLUOROALCANSOLFONAMMIDI

Capitolo 8 - Ossidazione in fase gassosa delle N-Etil-Perfluoroalcansolfonammidi

8.1 Introduzione	141
8.2 Dettagli computazionali	142
8.3 Risultati e discussione	143
<i>Bibliografia</i>	155

Conclusioni

159

Pubblicazioni

167

Comunicazioni a congressi

169

SOMMARIO

In questo lavoro di tesi, a conclusione del mio corso di Dottorato di Ricerca in Scienze Ambientali, ho riportato gli studi da me condotti sulla chimica in fase gassosa di alcune specie ioniche e neutre fluorurate.

In particolare, sono state prese in considerazione alcune sostanze che negli anni hanno suscitato interesse fondamentale e applicativo. L'interesse fondamentale nasce in quanto la reattività di queste specie è poco conosciuta ed essenzialmente inesplorata. L'interesse applicativo, invece, deriva dal fatto che queste sostanze, quali il trifluoruro di azoto, alcune specie fluorurate del germanio e le perfluoroalcansolfonammidi, vengono utilizzate in modo sempre crescente in molti settori industriali. Alla fine del processo produttivo, esse potrebbero risultare in eccesso ed essere rilasciate in atmosfera; pertanto diventa importante, da un punto di vista ambientale, conoscerne il comportamento chimico per poterne effettuare un corretto monitoraggio.

I lavori riportati di seguito sono di tipo teorico e sperimentale. Infatti, anche nell'ambito di una collaborazione con il Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata dell'Università di Torino, abbiamo ottenuto dati sperimentali, che sono stati discussi sulla base di quelli teorici. In alcuni lavori i dati sperimentali sono stati invece reperiti dalla letteratura.

I risultati ottenuti durante il mio corso di Dottorato di Ricerca sono stati oggetto di pubblicazioni su riviste internazionali e presentati a congressi nazionali e internazionali.

Introduzione

La tematica di ricerca che ha caratterizzato gli studi da me condotti durante il mio corso di Dottorato di Ricerca riguarda specie fluorurate, neutre e ioniche, che destano interesse fondamentale, ambientale e applicativo. Da un punto di vista fondamentale i nostri studi hanno fornito nuove e dettagliate informazioni sul comportamento chimico di queste specie; esse sono infatti sostanze delle quali non si conoscono, perché essenzialmente inesplorati, alcuni aspetti della struttura e della reattività. Per quanto riguarda l'interesse ambientale, esso nasce dal fatto che molte delle specie da noi studiate sono impiegate in modo massiccio in vari settori industriali e possono, una volta rilasciate in atmosfera, avere un impatto importante sull'ambiente.

L'atmosfera è il corpo gassoso che circonda la parte solida del nostro pianeta; vincolata ad esso dalla gravitazione, lo segue nei suoi movimenti. L'evoluzione della composizione atmosferica è continua e ha subito una brusca accelerazione alcuni milioni di anni fa con la comparsa dell'uomo e lo sviluppo delle attività antropiche. Più frequentemente viene adottata una classificazione basata sulle variazioni di temperatura dell'aria correlate con l'altitudine sul livello del mare, che consente l'individuazione di quattro zone: *troposfera*, *stratosfera*, *mesosfera* e *termosfera*, separate tra di loro da sottili fasce di transizione. Tra i vari gas che costituiscono l'atmosfera, alcuni sono presenti in proporzioni più o meno costanti, altri in quantità assai variabili. I gas appartenenti al primo gruppo sono anche quelli quantitativamente più rilevanti: l'atmosfera è costituita per i 4/5 di azoto molecolare e per il restante quinto di ossigeno; argon, xeno, neon, kripton, idrogeno ed elio, i quali sono presenti in quantità trascurabili. Oltre a questi, altri gas sono presenti in tracce a concentrazione variabile in funzione dell'altitudine, del periodo dell'anno e delle condizioni climatiche: anidride solforosa, acido solfidrico, monossido di carbonio, metano, ma soprattutto ozono, anidride carbonica e vapore acqueo. Questa miscela di sostanze sembra non reattiva negli strati più bassi dell'atmosfera, anche a temperature ben al di sopra di quelle naturalmente presenti alla superficie terrestre. La mancanza di una palese reattività chimica nell'atmosfera è ingannevole; infatti molti processi chimici importanti per l'ambiente si verificano nell'aria, sia essa pulita che inquinata.⁽¹⁾ Ogni gas presente in atmosfera, in condizioni di *stato*

stazionario, può essere caratterizzato da un *tempo di permanenza*, T_m , che rappresenta il tempo medio di permanenza di una di queste molecole nell'aria, prima di esserne allontanata in un modo o nell'altro. Esso può essere calcolato come il rapporto tra la quantità atmosferica totale e la velocità di immissione o allontanamento di una sostanza, grandezze che possono essere espresse in termini di concentrazione. In atmosfera, infine, sono presenti i *particolati*, minuscole particelle solide o liquide sospese nell'aria che, di solito, sono invisibili a occhio nudo. Una delle più importanti fonti del particolato a base di carbonio presente nell'atmosfera è rappresentata dalle emissioni dei motori a diesel. Le particelle più piccole, tuttavia, cadono così lentamente che restano in sospensione nell'aria pressoché indefinitamente, a meno che non si uniscano a qualche oggetto più grande. Le particelle con diametro inferiore a $2,5\ \mu\text{m}$ sono dette complessivamente *particolato fine* e rimangono nell'aria per giorni o settimane; le particelle di diametro maggiore a questo sono dette *particolato grossolano* e sedimentano rapidamente. Le particelle possono essere allontanate dall'aria anche per adsorbimento nelle goccioline d'acqua. In confronto alle particelle più piccole, quelle di maggiori dimensioni non rappresentano un grave problema per la salute dell'uomo.⁽²⁾ La chimica dell'atmosfera è caratterizzata da processi di natura radicalica o ionica: un elettrone spaiato (che da solo occupa un orbitale) impartisce ad un atomo o ad una molecola il carattere di *radicale*; atomi o molecole che invece presentano una carica, sia essa positiva che negativa, hanno carattere *ionico*. I radicali hanno, di norma, elevata reattività e si formano in seguito alla *omolisi* di un legame; questa rottura permette a ciascun atomo, coinvolto nel legame, di conservare il proprio elettrone e è causata dal calore o da radiazioni elettromagnetiche. I radicali sono coinvolti in genere in reazioni a catena e possono fungere da catalizzatori, specie che fanno variare la velocità di reazione e che si ritrovano chimicamente inalterate alla fine di essa.⁽³⁾ La gran parte dei gas che costituiscono l'atmosfera è gradualmente ossidata nell'aria, ma nessuno di loro reagisce direttamente con l'ossigeno biatomico; le loro reazioni iniziano tutte con l'attacco del radicale ossidrile, OH. Il radicale ossidrile è reattivo nei confronti di un'ampia varietà di altre molecole, tra cui gli idruri del carbonio, dell'azoto e dello zolfo, nonché nei confronti di molte molecole contenenti legami multipli. L'ossidazione di molti gas nella troposfera avviene attraverso una sequenza di reazioni che implica la formazione di radicali liberi. La reazione iniziale di un gas in atmosfera coinvolge i radicali liberi ossidrile piuttosto che l'ossigeno molecolare; infatti, perché quest'ultima reazione possa avere luogo, è necessaria un'elevata energia di attivazione. Il destino di molti radicali nell'aria è quello di reagire con l'ossigeno biatomico secondo una reazione di addizione; queste reazioni portano

alla formazione di *perossiradicali*, specie che contengono un legame O-O del tipo di quello presente nei perossidi. I perossiradicali sono meno reattivi della maggior parte degli altri radicali; nella troposfera non reagiscono con l'ossigeno atomico o con la luce UV a causa della loro concentrazione bassa in questa regione dell'atmosfera. I perossiradicali, però, reagiscono con l'ossido di azoto (NO), trasferendovi l'atomo di ossigeno e formando NO₂.⁽⁴⁾ La variazione della composizione chimica dell'atmosfera dovuta ad un incremento della concentrazione di alcune sostanze, presenti principalmente negli strati più bassi dell'atmosfera, determina fenomeni di inquinamento atmosferico. L'inquinamento atmosferico, è la condizione atmosferica risultante dalle emissioni dei gas di scarico degli autoveicoli, delle centrali elettriche, delle fabbriche, degli impianti di incenerimento e dalla combustione domestica dei combustibili fossili nelle aree urbane e industriali. Gli agenti inquinanti possono anche derivare dall'uso di pesticidi spruzzati nelle zone rurali, dalla polvere generata dall'estrazione mineraria e dall'agricoltura. Comunque, l'inquinamento atmosferico può avere anche cause naturali; per esempio può derivare dalle polveri prodotte dai forti venti che soffiano sui deserti, dalla sabbia, cenere e polvere provenienti dalle esplosioni vulcaniche e dai nuclei salati di acqua di mare portati a terra da forti venti. L'inquinamento prodotto dai gas naturali è causato da esplosioni vulcaniche, fumarole, acquitrini, paludi e materia in decomposizione. Gli agenti inquinanti vengono trasportati dai venti e dalle correnti d'aria ascensionali; le particelle più grandi ritornano rapidamente sulla superficie terrestre per effetto della forza di gravità, mentre le particelle più piccole vengono rimosse dall'atmosfera attraverso l'azione della pioggia. L'inquinamento atmosferico è definito dalla normativa italiana come *"ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze con qualità e caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo, ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; da alterare le risorse biologiche ed i beni materiali pubblici e privati"*. Le cause dell'inquinamento atmosferico sono da individuare nelle attività di produzione e utilizzo di combustibili fossili e carburanti, le attività di produzione industriale, l'estrazione dei minerali, l'incenerimento dei rifiuti e l'attività agricola. I principali inquinanti sono il biossido di zolfo (SO₂), gli ossidi di azoto (NO_x), il monossido di carbonio (CO), l'ozono, il benzene, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le polveri e il piombo. In ambito locale il problema riguarda l'inquinamento urbano di cui sono responsabili il traffico veicolare, il riscaldamento degli edifici, e gli impianti industriali ed energetici. Le città sono infatti i luoghi dove maggiormente si

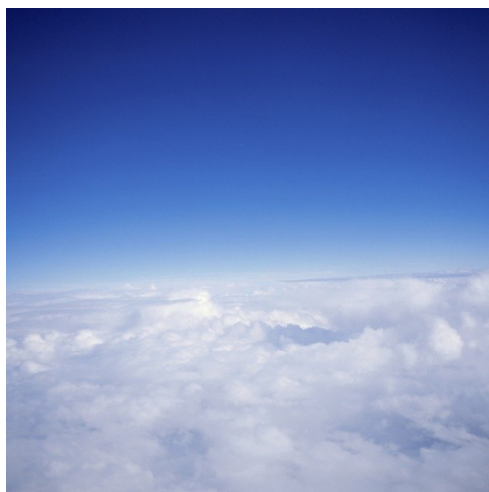
concentrano le fonti di squilibrio per l'ambiente con conseguenze dirette anche sulla salute dei cittadini.⁽⁵⁾ Le sostanze fluorurate da me esaminate durante il lavoro di tesi hanno caratteristiche che le rendono possibili inquinanti; in particolare esse possono dare fenomeni di inquinamento atmosferico, ma avere anche un importante impatto in altri comparti ambientali. Il trifluoruro di azoto (NF_3), ad esempio, ha le caratteristiche di un gas serra, in quanto ha un tempo di permanenza in atmosfera di 740 anni e uno spettro di assorbimento caratterizzato da un massimo nella finestra dell'infrarosso termico.⁽⁶⁾ Le perfluoroalcansolfonammidi, d'altra parte, sono sostanze che producono specie persistenti, quali gli acidi perfluoroalcancarbossilici, in grado di generare bioaccumulo e biomagnificazione in ambiente marino.⁽⁷⁾ La nostra ricerca può essere suddivisa in tre canali di studio: il primo riguarda il comportamento chimico del trifluoruro di azoto, il secondo la reattività di alcuni composti fluorurati neutri e ionici del germanio e il terzo semplici composti organici come le perfluoroalcansolfonammidi. Lo studio sul trifluoruro di azoto, NF_3 , è stato volto a fornire informazioni sul comportamento di questa specie come base bifunzionale di Lewis e, in aggiunta, a valutare la possibilità di usare tecniche come la spettrometria di massa per quantificarne le emissioni industriali. Infatti, l' NF_3 è uno dei perfluorocomposti più estensivamente usati nell'industria elettronica; in tale settore industriale, negli ultimi decenni, si è avuto un impiego sempre maggiore di sostanze fluorurate, utilizzate nelle varie fasi di assemblaggio e pulizia dei semiconduttori. In particolare, il trifluoruro di azoto viene impiegato durante le fasi di *etching* e *cleaning* del processo produttivo dei semiconduttori. Anche il germanio gioca un ruolo fondamentale nell'industria elettronica: grazie alla sue proprietà di semiconduttore, esso è stato inizialmente utilizzato soprattutto per la costruzione dei transistor, ma nel tempo ha trovato impiego nelle fibre ottiche di reti di comunicazione, nei sistemi di visione agli infrarossi, nei catalizzatori di reazioni di polimerizzazione e nelle lampade fluorescenti. Gli studi sul germanio, condotti nell'ambito del presente lavoro, hanno in particolare permesso di caratterizzare le geometrie e le stabilità delle specie fluorurate, sia neutre che ioniche, di questo importante elemento, fornendo inoltre informazioni sulla reattività, finora poco conosciuta, delle specie ioniche. Notevole interesse desta inoltre una classe di composti organici a cui abbiamo dedicato attenzione: le perfluoroalcansolfonammidi. Queste sostanze vengono da lungo tempo impiegate in numerose applicazioni, che vanno dalla produzione di erbicidi e insetticidi a quella dei cosmetici, dei grassi, dei lubrificanti, delle vernici e degli adesivi. Il nostro lavoro propone, in particolare, un insieme di reazioni che può aiutare a chiarire il meccanismo di degradazione di queste sostanze in atmosfera.

Bibliografia

- 1) R. Marchetti, Ecologia applicata, Città Studi Edizione, Milano, 1997.
- 2) C. Baird, Chimica dell'ambiente, Zanichelli Editore, Bologna, 1997.
- 3) P. Silvestroni, Fondamenti di chimica, Zanichelli, C.E.A. srl, Milano, 1999.
- 4) B.J Finlayson-Pitts; J.N. Pitts, Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, Londra, 2000.
- 5) http://www.minambiente.it/index.php?id_sezione=1261
- 6) L.T. Molina, P.J. Woolridge, M.J. Molina, Geophys. Res. Lett., 22, No.14 (1995) 1873.
- 7) J.W. Martin, S.A. Mabury, K.R. Solomon, D.C.G. Muir, Environ. Toxicol. Chem., 22 (2003) 189.

PARTE PRIMA

SPECIE FLUORURATE NEUTRE E IONICHE: METODOLOGIA DI STUDIO



Capitolo **1**

LA CHIMICA COMPUTAZIONALE

1.1 Introduzione alla chimica computazionale

La chimica computazionale, intesa come applicazione di metodi e modelli teorici allo studio di problemi chimici, ha compiuto progressi enormi negli ultimi due decenni grazie allo sviluppo di metodologie per la determinazione della struttura elettronica di solidi, liquidi e molecole isolate, di algoritmi di calcolo parallelo efficienti, nonché all'aumentata potenza di elaborazione. Oggi, la chimica computazionale si affianca a pieno titolo ad altre discipline per l'interpretazione e la comprensione di dati sperimentali e per la progettazione di nuovi sistemi con proprietà ben definite. I settant'anni che sono seguiti alla formulazione della meccanica quantistica hanno visto, da una parte, lo sviluppo vorticoso e continuo della potenza di elaborazione dei calcolatori elettronici, dall'altra la messa a punto di metodi e algoritmi sempre più avanzati ed efficienti volti alla soluzione delle equazioni della meccanica quantistica. La combinazione di questi due fattori ha portato alla nascita di una nuova importante disciplina, la chimica computazionale appunto. La definitiva consacrazione di questo campo è avvenuta verso la fine del secolo appena trascorso con l'assegnazione nel 1998 del Premio Nobel per la Chimica a due "padri" di questa disciplina, John Pople e Walter Kohn. Da notare che Pople di formazione è un matematico e Kohn un fisico, a dimostrare ancora una volta la natura interdisciplinare della scienza moderna e il ruolo fondamentale che

la matematica e la fisica hanno nei fondamenti della chimica. La chimica computazionale è in realtà una branca di un settore più ampio in rapida evoluzione che va sotto il nome di simulazioni al calcolatore o *scientific computing*. Questa nuova disciplina sta affiancando sempre di più l'approccio tradizionale alla soluzione di problemi scientifici e tecnologici basati sulla sperimentazione diretta, senza comunque sostituirla. La simulazione al calcolatore e il calcolo scientifico non vanno confusi con le aree più generali della chimica o della fisica teoriche. Gli esperimenti producono nuovi fatti e nuove scoperte e dischiudono all'uomo i segreti della natura. Il ruolo della teoria è quello di fornire un quadro di riferimento generale di spiegazione dei fenomeni osservati tramite un insieme di leggi matematiche.

Il calcolo scientifico è qualcosa a metà tra teoria ed esperimento: è basato su teorie e formalismi ben definiti e sviluppati, ma è usato per produrre nuovi risultati, in un modo sempre più simile a quello in cui vengono svolti gli esperimenti. L'uso combinato di software e algoritmi avanzati e di potenza di calcolo elevata permette, oggi, di simulare un esperimento al computer prima di effettuarlo, con costi più bassi e risposte più rapide. Ovviamente, la capacità predittiva di questi calcoli è molto legata agli algoritmi utilizzati e alle approssimazioni introdotte e, quindi, al livello di affidabilità della simulazione. Dopo alcuni decenni, in cui i progressi in questa direzione sono stati piuttosto lenti, si è assistito nell'ultima decade del secolo scorso a una definitiva affermazione della chimica computazionale, al punto che oggi una parte consistente dei lavori originali che appaiono sulla letteratura scientifica internazionale si basano su questo metodo o si giovano del suo sostanziale contributo.

1.2 Tempo e temperatura

Simulare i processi chimici significa, di fatto, riprodurre in un computer fenomeni estremamente complessi, che vanno dalla combinazione di due o più atomi isolati a formare una molecola gassosa, sino a molecole di grandi dimensioni in soluzioni a molti componenti come i processi biochimici. In tutti i casi, il livello di complessità cresce man mano che si introducono nuove variabili da cui dipendono le trasformazioni chimiche. Tra queste, due sono particolarmente importanti, il tempo e la temperatura. La totalità dei processi chimici avviene su scale temporali che vanno da frazioni infinitesimali di secondo sino a tempi geologici; si è di fronte a dei processi dinamici, in cui l'evoluzione temporale gioca un ruolo fondamentale. Più sono lunghi i tempi del processo, più sono lunghe le simulazioni e i relativi

calcoli. L'altra variabile fondamentale dei processi dinamici è la temperatura. La temperatura misura l'energia termica di un sistema, a sua volta legata al moto molecolare. La materia a temperature bassissime tende a bloccare il moto dei nuclei atomici e il limite fisico dello zero assoluto ($-273.16\text{ }^{\circ}\text{C}$) corrisponde, in pratica, ad assenza di movimento nucleare (a meno dei fenomeni di "punto zero"). Per considerare questi fattori è necessario fare delle simulazioni dinamiche, in cui si tiene conto della temperatura e l'evoluzione del sistema viene seguita per tempi sufficientemente lunghi. È questo l'ambito della dinamica molecolare, di fatto l'obiettivo finale di tutte le simulazioni chimiche. Per arrivare a una buona descrizione dei fenomeni dinamici è però necessario avere come base una conoscenza accurata dei campi di forze che governano le interazioni tra atomi e molecole, ossia dei processi elementari in cui legami chimici vengono rotti per formarne dei nuovi. È questa la vera base della teoria quantistica della chimica, ossia la capacità di prevedere e calcolare *a priori* la stabilità di nuovi composti, il costo energetico necessario per la loro formazione e la loro reattività. Per fare ciò non è necessario studiare il fenomeno su scale temporali o introdurre effetti di temperatura. È, invece, necessario risolvere le equazioni fondamentali della quanto-meccanica possibilmente con il minor numero possibile di approssimazioni, senza cioè introdurre nei calcoli nessun "ingrediente" dedotto dai dati sperimentali e partendo solo da costanti universali come massa e carica di nuclei ed elettroni. Esiste, quindi, una gerarchia di livelli di simulazione, a complessità crescente, dove si passa da un esame delle proprietà fondamentali di una singola molecola al suo modo di interagire con altre molecole anche in situazioni complesse.

Lo studio delle proprietà fondamentali senza uso di parametri empirici e di semplificazioni prende il nome di metodi *ab initio* o anche da primi principi, proprio per indicare l'assenza di assunzioni di sorta. Questi calcoli considerano le proprietà elettroniche e strutturali delle molecole alla temperatura dello zero assoluto e senza considerarne l'evoluzione nel tempo. Il fatto però di risolvere le complesse equazioni che descrivono la struttura elettronica in modo "esatto" rende questi metodi assai pesanti dal punto di vista computazionale, tanto che oggi essi sono ancora limitati a sistemi che contengono al massimo alcune centinaia di atomi. Solo verso la metà degli anni '80 due ricercatori italiani, Roberto Car e Michele Parrinello, riuscirono a provare la possibilità di estendere l'uso dei metodi *ab initio* allo studio di problemi dinamici, dando così l'avvio al fertile campo della dinamica molecolare, in cui evoluzione temporale e temperatura vengono inclusi senza approssimazioni empiriche. Oggi questo tipo di simulazioni rappresenta una realtà, anche se ristretta ancora a intervalli di tempo molto brevi e a insiemi di poche decine di atomi per via degli enormi costi

computazionali. Quando si rende necessario simulare situazioni molto complesse, l'uso dei metodi *ab initio* si rivela, allo stato attuale, impraticabile. Il problema può essere affrontato mediante l'introduzione di approssimazioni, come ad esempio l'uso di parametri empirici derivati da misure sperimentali in calcoli che vengono, quindi, detti *semi-empirici* o più drasticamente abbandonano la trattazione quantistica del problema e ricorrono a delle descrizioni approssimate delle energie in gioco nella rottura e formazione di legami. Essendo basate sulle leggi della fisica classica, queste simulazioni vanno sotto il nome di dinamica molecolare classica.

In questo modo è possibile effettuare simulazioni su scale temporali significative in tempi accettabili, al prezzo di rinunciare alla massima accuratezza dei risultati. Quando poi si debbono descrivere sistemi ancora più complessi (e questo è il caso reale della maggioranza dei processi chimici) la simulazione diviene di tipo sostanzialmente statistico e rinuncia in parte all'ambizioso progetto di partire dalla leggi fondamentali che descrivono la stabilità degli atomi per giungere a capire fenomeni chimici complessi. A seconda del problema che si vuole descrivere esistono, quindi, strumenti computazionali specifici, dai più complessi e accurati, ma anche molto "costosi", metodi *ab initio* statici o dinamici, sino ai più semplici metodi approssimati classici o statistici.⁽¹⁾

1.3 Cenni di meccanica quantistica

I primi esempi di calcoli di chimica quantistica risalgono agli anni '30, al tempo in cui la meccanica quantistica era stata ormai formulata nelle sue grandi linee. Fu solo tra il 1920 e il 1930 che la nuova e rivoluzionaria teoria, secondo cui l'energia viene emessa o assorbita dai sistemi atomici o molecolari secondo quantità ben definite dette "quanti", ebbe un suo pieno riconoscimento nonché un proprio apparato matematico grazie ai contributi di scienziati quali de Broglie, Pauli, Schrödinger, Heisenberg e Dirac.

La formulazione matematica della fisica quantistica proposta da Schrödinger con la sua funzione d'onda si prestava particolarmente per lo studio di sistemi atomici o molecolari. Alcune grandezze fisiche nei sistemi microscopici sono in relazione con l'energia totale del sistema, ossia con il lavoro che occorre compiere per distruggere il sistema stesso. Se si parla di una molecola, ad esempio, tale quantità corrisponde al lavoro necessario per "scollare" le une dalle altre tutte le particelle presenti (nuclei ed elettroni) e portarle a distanza infinita privandole della loro energia cinetica. Ad ogni sistema atomico o molecolare è possibile associare un operatore hamiltoniano, indicato con H , che descrive l'energia del sistema.

Applicare l'operatore hamiltoniano alla funzione d'onda Ψ porta alla celebre equazione di Schrödinger indipendente dal tempo, che nella forma più generale è scritta come:

$$H\Psi = E\Psi$$

dove H è l'operatore hamiltoniano, Ψ la funzione d'onda e E l'energia totale del sistema. Schrödinger dimostrò che tale equazione è risolvibile solo per valori quantizzati di E . Le informazioni relative al numero di elettroni e alla loro maggiore o minore distanza dal nucleo, alla loro disposizione spaziale sono, invece, contenute nella funzione d'onda Ψ . Il significato fisico di tale funzione è che essa, o meglio, il suo quadrato, descrive la probabilità di trovare un elettrone in una certa regione di spazio a un dato istante. Una soluzione significativa dell'equazione di Schrödinger si ottiene quando la funzione d'onda è continua, derivabile e antisimmetrica rispetto all'interscambio delle coordinate elettroniche. L'operatore hamiltoniano $\hat{H}$ è in generale:

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

dove ∇_i^2 è l'operatore che agisce sulla particella i . Le particelle sono elettroni e nuclei. I simboli m_i e q_i rappresentano rispettivamente la massa e la carica della particella i , mentre r_{ij} è la distanza tra le particelle.

Nell'operatore hamiltoniano sono contenuti due termini, i quali rappresentano l'energia cinetica e quella potenziale delle particelle presenti nel sistema. Nel caso di un atomo, composto da un nucleo carico positivamente e da un certo numero di elettroni, l'energia totale del sistema è data dalla somma di alcuni contributi. Innanzitutto, va considerata l'energia cinetica degli elettroni che, essendo in continua rotazione attorno al nucleo, possiedono una propria energia di movimento; poi va considerata l'attrazione elettrostatica nucleo-elettrone, nonché la repulsione che ogni elettrone esercita sugli altri elettroni. Quindi l'operatore hamiltoniano conterrà tre termini, ciascuno dei quali rappresenta uno di questi contributi all'energia totale del sistema. Questa è la formulazione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo. Per ottenerne la soluzione, i software correnti si basano, in particolare, sull'approssimazione di Born-Oppenheimer, secondo la quale il moto degli elettroni e quello del nucleo vengono trattati separatamente.

In particolare il nucleo diviene stazionario e l'operatore hamiltoniano assume l'espressione:

$$\hat{H} = - \sum_i^e \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{ne} \sum_j^{ne} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^e \sum_{i < j}^e \frac{1}{r_{ij}}$$

in cui il primo termine è l'energia cinetica del solo elettrone, il secondo è l'attrazione dell'elettrone verso il nucleo e il terzo la repulsione tra elettroni. La repulsione tra i nuclei viene inglobata alla fine del calcolo e l'insieme dei valori definisce una superficie di energia potenziale su cui questi si muovono. Una volta che la funzione d'onda è stata determinata, si può anche definire ogni proprietà di una singola molecola.^(1,2) Purtroppo l'equazione di Schrödinger, è esattamente risolvibile nel caso dell'atomo di idrogeno e, con grandi sforzi, di altri sistemi molto semplici; si trasforma invece in un complicato insieme di equazioni differenziali man mano che il sistema in esame aumenta le sue dimensioni. Descrivere, dunque, la struttura elettronica di una molecola richiede uno sforzo computazionale enorme. L'aumento progressivo della potenza di calcolo, dagli anni '80 a oggi, ha permesso tuttavia di lavorare con sistemi molecolari di dimensioni sempre maggiori.

1.4 Teoria dell'orbitale molecolare (MO)

La complessità delle equazioni da risolvere e del formalismo quantistico ha limitato notevolmente lo sviluppo della chimica computazionale almeno sin verso la metà degli anni '60, quando la diffusione dei primi programmi di calcolo di una certa efficienza nonché di elaboratori più potenti ha permesso a questa disciplina di staccarsi dalla fase puramente teorico-matematica per entrare in quella di interpretazione, verifica e infine previsione di dati sperimentali. Il tipo di calcolo prevede come unici dati di partenza le costanti fisiche del sistema, come la carica e la massa di elettroni e nuclei, e, ovviamente, il numero di elettroni e di nuclei presenti nella molecola, nonché le posizioni spaziali dei nuclei stessi. Fatta l'approssimazione che i nuclei siano fissi, dato che la loro velocità di movimento risulta estremamente più bassa rispetto a quella degli elettroni, il calcolo viene effettuato, senza introdurre quindi ulteriori approssimazioni. Secondo la teoria *Molecular Orbital* (MO), un orbitale molecolare è espresso come combinazione lineare di orbitali atomici e la forma, nonché l'energia, di tali orbitali molecolari viene determinata risolvendo un'equazione matriciale ad autovalori-autovettori in cui compaiono matrici di ordine n, dove n è il numero

di orbitali di base del sistema. Per poter risolvere l'equazione di Schrödinger per sistemi polielettronici, quando questa è indipendente dal tempo, esistono diversi metodi.

1.4.1 Il metodo Hartree-Fock

Esaminiamo l'equazione di Schrödinger nel contesto dell'hamiltoniano di un singolo elettrone. Quando i soli termini nell'hamiltoniano sono l'energia cinetica dell'elettrone e l'attrazione nucleare, l'operatore può essere separato e espresso come:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i$$

dove N è il numero totale degli elettroni e h_i è l'hamiltoniano del singolo elettrone espresso da:

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ij}}$$

dove M è il numero totale dei nuclei. L'autofunzione dell'hamiltoniano di un singolo elettrone così definito deve soddisfare la corrispondente equazione di Schrödinger per un elettrone:

$$h \psi_i = e_i \psi_i$$

Poiché l'operatore hamiltoniano può essere separato, la funzione d'onda che descrive il sistema atomico o molecolare è data dal prodotto di N funzioni d'onda monoelettroniche:

$$\Psi_{HP} = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$$

dove N è il numero di elettroni di cui è costituito il sistema. La funzione i-esima dipende solamente dalle coordinate spaziali e di spin dell'elettrone i-esimo e la densità di probabilità di un singolo elettrone è calcolata non considerando gli altri elettroni presenti nel sistema. Proprio per queste ragioni, il metodo di Hartree-Fock non include, nel calcolo, gli effetti dovuti alla *correlazione elettronica*, con la quale si intende l'effetto che l'intorno elettronico

genera sulla posizione del singolo elettrone preso in considerazione. A causa della correlazione elettronica occorre apportare una correzione all'energia totale del sistema, piccola in termini relativi, ma importantissima ai fini della descrizione accurata del legame chimico.⁽²⁾

L'introduzione della correlazione elettronica porta, invece, a un risultato praticamente identico a quello sperimentale. Purtroppo l'introduzione della correlazione elettronica a partire dalla funzione d'onda Hartree-Fock rappresenta un problema complesso, che ha impegnato i chimici quantistici per oltre trent'anni nel tentativo di mettere a punto algoritmi e metodi efficienti per introdurre questo termine. Il modello Hartree-Fock è un punto di ramificazione, da cui, a seconda che si aggiungano approssimazioni o un numero maggiore di determinanti, vengono generate soluzioni che convergono verso l'esatta soluzione dell'equazione di Schrödinger (Figura 1.1).

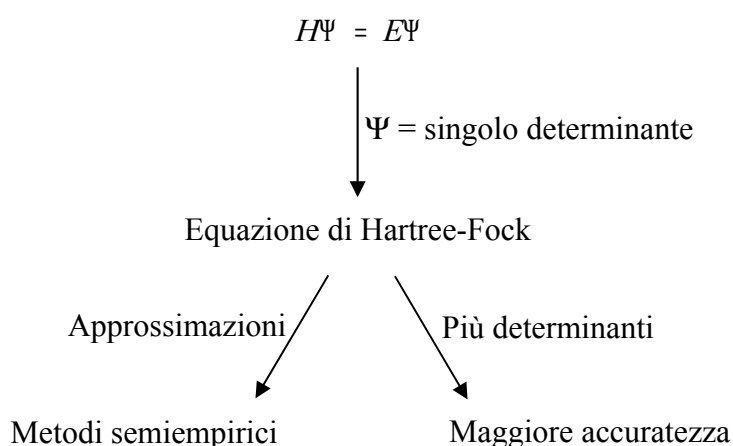


Figura 1.1 Il modello HF come punto di partenza per maggiori approssimazioni o trattamenti più accurati.

I metodi semiempirici rappresentano comunque un'implementazione della teoria dell'orbitale molecolare, ma a differenza dei metodi *ab initio*, essi si avvalgono di parametri che vengono ottenuti sperimentalmente. Quando i metodi *ab initio* non erano ancora ben sviluppati, quelli semiempirici erano i più usati; calcoli di questo tipo continuano ad apparire in larga misura nella letteratura chimica, soprattutto per ricerche su molecole che sono così grandi da non

poter essere trattate con metodi di tipo *ab initio*.⁽³⁾ Durante il mio lavoro di tesi ho utilizzato esclusivamente questi ultimi.

1.4.2 Il metodo Møller-Plesset

Per ottenere una maggiore accuratezza rispetto al metodo HF, sono stati sviluppati metodi di calcolo che introducono una perturbazione al sistema, secondo la *Many-Body Perturbation Theory* (MBPT). Nel caso generale, prendendo un dato operatore A , esso può essere definito come:

$$A = A^0 + \lambda V$$

dove A^0 è l'operatore per il quale possiamo trovare l'autofunzione, V è l'operatore che rappresenta la perturbazione e λ un parametro di piccole dimensioni che varia tra 0 e 1. Nei metodi che seguono la teoria della perturbazione, la premessa importante è che la parte che descrive la perturbazione deve essere molto piccola rispetto a quella di riferimento. Sia l'autofunzione che l'autovalore dello stato fondamentale possono essere espansi secondo una serie di Taylor in funzione del parametro λ , aggiungendo così n-ordini di correzioni al sistema. Al fine di applicare la teoria della perturbazione all'operatore hamiltoniano, Møller e Plesset hanno formulato un metodo, al quale ci si riferisce con l'acronimo MP_n , dove n è l'ordine a cui la serie di espansione, e quindi di perturbazione, viene troncata. L'operatore hamiltoniano diviene dunque:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V$$

dove $\hat{H}_0$ viene risolto in modo esatto e λV è la perturbazione ad esso applicata; in particolare λ è un parametro variabile che determina la forza della perturbazione. Secondo la teoria della perturbazione, la funzione d'onda e l'energia possono essere espanso in una serie di potenze di V in funzione del parametro λ assumendo la forma:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi^0 + \lambda \Psi^1 + \lambda^2 \Psi^2 + \dots \\ E &= E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots\end{aligned}$$

Sostituendo queste espressioni nell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo, troviamo una serie di relazioni che corrispondono ad ordini superiori di perturbazione.

Per potenze di λ pari a 0,1 e 2 abbiamo:

$$\begin{aligned}(\hat{H}_0 - E^0) \Psi^0 &= 0 \\(\hat{H}_0 - E^0) \Psi^1 &= (E^1 - V) \Psi^0 \\(\hat{H}_0 - E^0) \Psi^2 &= (E^1 - V) \Psi^1 + E^2 \Psi^0\end{aligned}$$

Nell'ultima espressione E^2 rappresenta la prima perturbazione all'energia HF ed è definita come energia MP2. E' possibile dimostrare che il contributo di questo termine all'energia totale del sistema è sempre negativo, per cui esso porta ad una diminuzione dell'energia del sistema e quindi ad un aumento della stabilità. Analogamente possono essere derivate le correzioni di ordine superiore [E(MP3, MP4, MP5)] all'energia HF.

1.4.3 Il metodo Coupled Cluster

Una delle tecniche più eleganti dal punto di vista matematico per stimare l'energia dovuta alla correlazione elettronica, è la teoria *Coupled-Cluster* (CC). La funzione d'onda Coupled-Cluster è così descritta:

$$\begin{aligned}\Psi_{cc} &= e^T \Phi_0 \\e^T &= 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k\end{aligned}$$

dove l'operatore T è dato da:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$$

Pertanto, la funzione d'onda risulta essere una combinazione lineare di più determinanti, i quali vengono ottenuti assegnando gli elettroni ad orbitali molecolari ad energia maggiore. Nello stato fondamentale, tali orbitali risultano non occupati e vengono definiti virtuali; con il metodo Coupled-Cluster si possono avere singole eccitazioni, quando viene promosso un solo elettrone, ma anche doppie e triple. La teoria CC si presenta quindi con vari ordini di

espansione, che vengono definiti CCSD, CCSDT e così via. In particolare, includere le triple eccitazioni da un punto di vista computazionale è molto costoso, in termini di tempi di calcolo e richiesta di memoria; pertanto è possibile farlo solo per molecole di piccole dimensioni. Le triple eccitazioni vengono incluse in maniera perturbativa e tra tutti gli approcci per stimarne gli effetti il più efficace, e anche il più comunemente usato, è quello definito CCSD(T), ideato da Raghavachari e collaboratori (1989), che include anche un termine che accoppia le singole e le triple eccitazioni.⁽²⁾

I calcoli *ab initio* forniscono buoni risultati sia da un punto di vista quantitativo che qualitativo e l'accuratezza del dato dipende strettamente dalle dimensioni delle molecole esaminate e dal metodo scelto. L'accuratezza dei risultati ottenuti con i metodi qui trattati segue in generale questo andamento: $HF < MP2 < MP4 < CCSD < CCSD(T) < CCSDT$.

1.5 Teoria del funzionale della densità (DFT)

Dall'inizio degli anni '90, la teoria del funzionale della densità (DFT), che sino ad allora occupava una posizione periferica in ambito chimico essendo stata sviluppata per lo studio di solidi cristallini, ha svolto un ruolo da protagonista nell'ambito della modellistica chimica. Lo sviluppo è dovuto essenzialmente all'eccellente accuratezza raggiunta dai metodi basati su questa teoria, ma anche al loro costo computazionale, decisamente inferiore rispetto a quello dei metodi tipo Hartree-Fock. La teoria del funzionale della densità ha trovato inizialmente applicazione nell'ambito della fisica dello stato solido, e solo in un secondo momento, anche in quello della chimica. La transizione non è stata semplice, in quanto il linguaggio della comunità dei fisici dello stato solido era completamente estraneo a quello ormai consolidato nella comunità dei chimici quantistici. Alla base della teoria del funzionale della densità c'è il teorema di Hohenberg e Kohn (1964), secondo cui l'energia elettronica dello stato fondamentale di un solido o di una molecola, E , è determinata completamente dalla densità elettronica ρ , una grandezza che descrive la distribuzione degli elettroni attorno ai nuclei atomici. In altre parole, nota la densità elettronica dello stato fondamentale, l'energia totale del sistema (come anche le altre proprietà elettroniche) è determinata in modo univoco. La conseguenza di questo teorema può essere meglio illustrata per confronto con la teoria degli orbitali molecolari. Mentre la complessità della funzione d'onda molecolare Ψ aumenta con il numero degli elettroni, la densità elettronica, che dipende solo dalle tre coordinate spaziali, ha lo stesso numero di variabili, indipendentemente dalle dimensioni del sistema. Nonostante sia stato dimostrato che a ciascuna densità elettronica corrisponde una differente energia dello

stato fondamentale, esiste ancora un problema non risolto per questa teoria: il funzionale che mette in relazione le due quantità, E e ρ , non è noto. L'obiettivo dei vari metodi basati sulla teoria del funzionale della densità, la DFT (*Density Functional Theory*), è la formulazione di funzionali in grado di mettere in relazione la densità elettronica con l'energia. I metodi DFT sono stati adottati dalla comunità dei chimici computazionali anche grazie all'introduzione degli orbitali di Kohn e Sham (1965). Alla base della teoria di Kohn-Sham vi è il calcolo dell'energia cinetica, E_c , nell'ipotesi che gli elettroni non interagiscano. Poiché nel sistema reale gli elettroni interagiscono, l'energia cinetica calcolata in questa approssimazione non è quella totale. Tuttavia, la differenza tra il valore esatto e quello calcolato è piccola e viene assorbita in un termine definito di "scambio-correlazione". Un'espressione generale per l'energia DFT può essere scritta come:

$$E_{\text{DFT}} = E_c(\rho) + E_{\text{ne}}(\rho) + J(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho)$$

dove E_c è l'energia cinetica nell'ipotesi di elettroni non-interagenti, E_{ne} è l'energia di attrazione nucleo-elettrone, J è l'energia di interazione coulombiana e E_{xc} è l'energia di scambio-correlazione. In questo modo, la correlazione elettronica, che con i metodi basati sulla determinazione della funzione d'onda tipo Hartree-Fock richiede calcoli estremamente onerosi, viene introdotta in modo molto diretto e senza sostanziale aggravio. Il risultato è una accuratezza elevata a fronte di un ragionevole costo di elaborazione. Il maggior problema nell'ambito della teoria DFT è ottenere funzionali in grado di descrivere bene il termine di scambio-correlazione. Una volta determinato il funzionale, il problema risulta molto simile a quello incontrato per la teoria degli orbitali molecolari. Nonostante si possano riscontrare molte somiglianze, esistono notevoli differenze rispetto alla teoria basata sugli orbitali molecolari. L'accuratezza dei risultati dei calcoli DFT dipende dalla scelta del *basis set* e del funzionale della densità; scegliere un opportuno funzionale della densità è molto difficile, in quanto ancora oggi creare nuovi funzionali rappresenta un'area di ricerca attiva.

Uno dei funzionali più utilizzati è il Becke3LYP, (B3LYP), il quale fornisce risultati accurati per un gran numero di composti, soprattutto per molecole organiche. Il modello B3LYP è definito da:

$$E_{\text{xc}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{B}} + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} + cE_c^{\text{LYP}}$$

dove a , b e c sono i parametri introdotti da Becke e sono stati, tramite *fitting* di dati sperimentali, ottimizzati come 0.2, 0.72, e 0.81 rispettivamente. Il termine LYP indica lo scambio definito da Lee Yang e Parr, che è stato concepito per calcolare l'energia totale di correlazione; LSDA invece rappresenta il contributo di Slater, che ha esteso, introducendo la polarizzazione di *spin*, la *Local Density Approximation* (secondo la quale si assume che la densità possa essere trattata localmente come un gas uniforme di elettroni). Il B3LYP è un metodo definito “ibrido”, in quanto contiene sia lo scambio HF che quello DFT ed è un metodo di *Connessione Adiabatica* (ACM), perché unisce i due stati di non-interazione e di interazione totale degli elettroni del sistema in esame.⁽³⁾

1.6 Basis set e basis set superposition error

Un *basis set* è un'insieme di funzioni usate per descrivere la forma degli orbitali atomici. Gli orbitali molecolari vengono creati combinando linearmente funzioni di base e funzioni angolari. Quando si fanno calcoli *ab initio*, bisogna specificare il basis set. Per la maggior parte dei metodi semiempirici si usano invece basis sets predefiniti. E' possibile creare basis sets ex novo, ma più spesso si effettuano calcoli usando basis sets esistenti. Il tipo di calcolo e il basis set sono i due fattori più importanti per determinare l'accuratezza dei risultati. Per descrivere matematicamente un basis set si usa l'espressione:

$$\phi = Y_{lm} \sum_i C_i \sum_j C_{ij} e^{-\zeta_{ij} r^2}$$

dove la funzione Y_{lm} dà agli orbitali la corretta simmetria; l'esponenziale $-r^2$ rappresenta la funzione gaussiana primitiva; i coefficienti di contrazione C_{ij} e gli esponenti ζ_{ij} sono standardizzati e non cambiano durante il calcolo. L'insieme dei coefficienti e degli esponenti predefiniti vengono chiamati basis set e vengono ottimizzati così da poter descrivere il meglio possibile un singolo atomo.

Usando un basis set predefinito, il programma deve solo ottimizzare i coefficienti C_i degli orbitali molecolari. Ogni C_i viene ottenuto sommando da una a più funzioni gaussiane primitive e tale operazione viene chiamata *contrazione*. Gli orbitali a cui si riferisce questa espressione sono orbitali di tipo gaussiano, o *GTO*, dato che incorporano funzioni gaussiane, $\exp(-\zeta r^2)$. L'esatta soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno è un orbitale di tipo Slater, o *STO*, di forma $\exp(-\zeta r)$. Il basis set GTO richiede più primitive per

descrivere la funzione d'onda che serve per calcolare gli STO. Tuttavia, l'integrale delle singole GTO può essere calcolato analiticamente, in modo molto più veloce del calcolo degli integrali numerici delle funzioni STO. I basis sets STO vengono usati per lavori in cui è richiesta un'elevata accuratezza, ma la maggior parte dei calcoli vengono effettuati, oggi, utilizzando i basis sets GTO. Questi ultimi vengono identificati con un certo numero di schemi di notazioni; tali abbreviazioni vengono poi impiegate negli input dei programmi che fanno calcoli *ab initio*. Il basis set più piccolo è detto basis set minimo e il più conosciuto è il basis set STO-3G. Questa notazione indica che il basis set approssima la forma degli orbitali STO usando una sola contrazione di tre orbitali GTO (Figura 1.2).

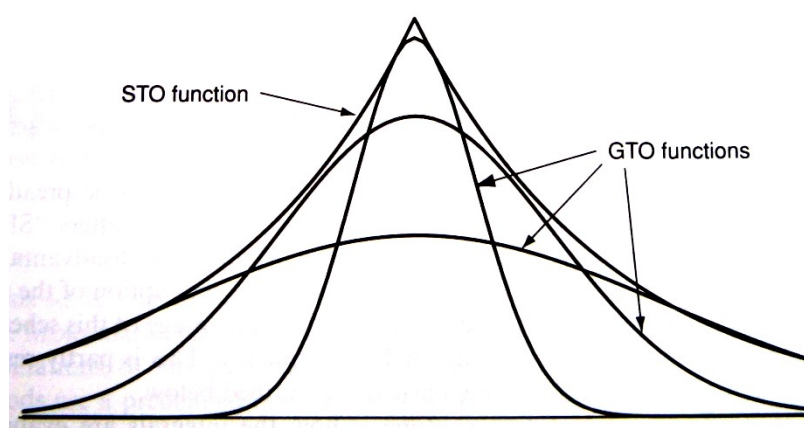


Figura 1.2 Approssimazione di un orbitale di tipo Slater con tre orbitali di tipo gaussiano.

Esso è utilizzato per una vasta gamma di molecole, ma fornisce dati quantitativamente poco significativi. Il numero dei basis sets che sono stati derivati è enorme; la notazione 6-31G, ad esempio, indica che gli orbitali di “core” sono descritti da una singola contrazione di sei primitive GTO, mentre gli orbitali di “valenza” sono descritti da due contrazioni, una di tre primitive, l'altra di una primitiva. Altri basis sets sono più complessi; se ad esempio aggiungiamo le funzioni di tipo “d” agli atomi pesanti di una molecola, la notazione diviene 6-31G*; l'aggiunta di funzioni di tipo “p” all'atomo di idrogeno della molecola in esame viene identificata con 6-31G**; infine, se si usano le funzioni diffuse per gli atomi pesanti della molecola abbiamo il basis set 6-31+G* e se si aggiungono le funzioni diffuse per

l'idrogeno otteniamo un basis set 6-31++G*. I basis sets che includono le funzioni diffuse vengono detti *estesi*.^(4,5) Consideriamo ora il caso in cui siamo in presenza di complessi di van der Waals o di molecole che formano legami idrogeno. Per calcolare l'energia di complessi di questo tipo, occorre tener conto dell'effetto del *Basis Set Superposition Error* (BSSE). Il BSSE nasce dal fatto che il complesso ha un'energia più bassa di quella che deriva dalla somma delle energie delle singole molecole. In pratica le energie di van der Waals e del legame idrogeno vengono sovrastimate, in quanto le funzioni di base di una molecola del complesso, vengono utilizzate per descrivere la densità elettronica su un'altra molecola, quando risultano incomplete le funzioni di base su quest'ultima. Un basis set esatto è un basis set in cui il valore del BSSE è nullo. L'errore è piccolo per basis set minimi, nei quali non si hanno funzioni diffuse sufficienti a descrivere un atomo adiacente; d'altra parte gli errori diventano più grandi quando si usano basis sets più estesi. La procedura per poter fare una correzione BSSE è chiamata *counterpoise correction*. In questa procedura per primo viene calcolato il complesso molecolare e subito dopo vengono calcolate le singole molecole usando tutte le funzioni di base del complesso. A tale scopo, la maggior parte dei programmi che svolgono calcoli *ab initio*, contiene un meccanismo per definire le funzioni di base che sono centrate in un punto in cui non si è su uno dei nuclei. L'energia di interazione è espressa come l'energia del complesso meno le energie delle singole molecole calcolata in questo modo. La forma dell'equazione è la seguente:

$$E_{interaction} = E_{AB}(AB) - E_{AB}(A) - E_{AB}(B)$$

dove il pedice denota le funzioni di base usate e le lettere in parentesi le molecole incluse in ogni calcolo.⁽⁶⁾ L'uso di una *counterpoise correction* è raccomandato per calcolare in modo accurato le energie di interazione molecolare con metodi *ab initio*. In generale, i metodi di tipo *ab initio* sono molto dispendiosi in termini di tempi di calcolo e di spazio di memoria; inoltre, risentono di più fonti di errore come l'approssimazione di Born-Oppenheimer, l'uso di basis sets incompleti e l'omissione degli effetti relativistici.

1.7 La teoria “Atoms in molecules”

Nel determinare una funzione d'onda elettronica il prodotto naturale che si ottiene è l'energia, ma possono essere derivate molte altre proprietà della molecola in esame. La descrizione

quanto-meccanica di una molecola è che esiste un nucleo positivo circondato da una nuvola di elettroni carichi negativamente e che gli atomi sono tenuti insieme da legami. E' possibile, dunque, data una funzione d'onda, definire un atomo e la popolazione elettronica ad esso associata oppure determinare se due atomi sono o non sono legati. L'*analisi di popolazione* è il modo matematico per suddividere una funzione d'onda o una densità elettronica in modo da ottenere informazioni su cariche atomiche, ordini di legame e altre proprietà correlate. La carica atomica è un esempio di proprietà usata spesso per discutere e razionalizzare le differenze strutturali e di reattività. Da un punto di vista sperimentale queste proprietà non sono facilmente determinate; se si considerano le cariche atomiche, ad esempio, non possono essere osservate perché ad esse non corrisponde un'unica proprietà fisica. Per assegnare una carica ad un dato atomo più comunemente si divide la funzione d'onda o in termini di funzioni di base, oppure basandosi sulla funzione d'onda stessa. In quest'ultimo caso, il problema sta nel definire un atomo insieme ad una molecola. Se il volume molecolare totale viene diviso in sottosezioni, ognuna appartenente ad un certo nucleo, allora il quadrato della funzione d'onda può essere integrato per ottenere il numero di elettroni presenti in ognuno di questi volumi. Bisogna pertanto stabilire se un certo punto nello spazio appartiene ad un nucleo o ad un altro. Il metodo più rigoroso per dividere un volume molecolare in sottovolumi tra gli atomi, è il metodo "Atoms in Molecules" (AIM).⁽⁷⁾ La densità elettronica è il quadrato della funzione d'onda integrata fino a N-1 coordinate (non importa quali coordinate, dato che tutti gli elettroni sono identici).

$$\rho(r_1) = \int |\Psi(r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N$$

La densità elettronica è una funzione delle tre coordinate dello spazio e può essere analizzata in termini della sua topologia (punti di massimo, di minimo o punti di sella). Nella maggior parte dei casi, solo sui nuclei (o vicino ad essi) si trovano i punti di massimo della densità elettronica, per questo è ragionevole pensare che questi siano sorgente solo di cariche positive.

I nuclei, dunque, agiscono come "attrattori" di densità elettronica. Ad ogni punto dello spazio il gradiente della densità elettronica punta verso l'attrattore vicino più forte. Si ha allora una divisione fisica dello spazio in "sottospazi" atomici: partendo da un dato punto nello spazio una serie di spostamenti infinitesimali conduce nella direzione del gradiente fino a che si incontra l'attrattore. L'insieme di tutti questi punti è il *basin* atomico associato all'attrattore (il



nucleo). Il basin dell'attrattore è un *punto stazionario* sulla superficie della densità elettronica e di solito si hanno anche altri punti stazionari tra i nuclei che sono “legati”. L'insieme di questi punti stazionari descrive una superficie definita a “flusso zero”, la quale è caratterizzata da punti in cui il prodotto scalare tra il gradiente della densità e il gradiente normale alla superficie è nullo. Lungo questa superficie si incontra un particolare punto, in cui il valore del gradiente della densità è zero. Questo punto è definito *punto critico* di legame ed è caratterizzato da un minimo di densità elettronica lungo la linea che congiunge i nuclei (Figura 1.3).⁽⁸⁾ Il metodo AIM è pensato per esaminare i piccoli effetti dovuti ai legami principalmente sulla densità elettronica; ad esempio è possibile prevedere l'ordine di legame in base alla grandezza della densità elettronica e del punto critico di legame.

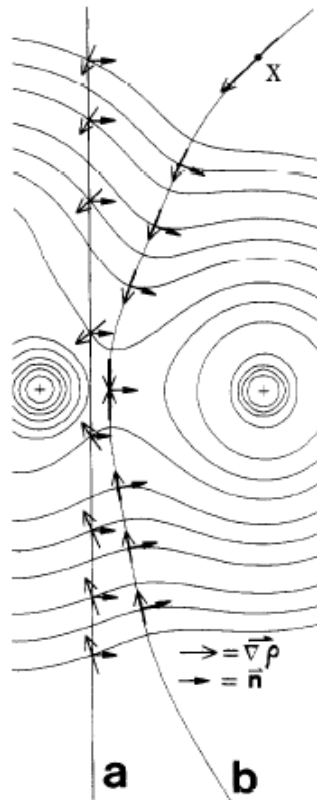


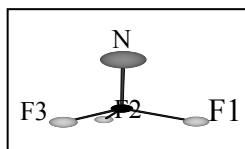
Figura 1.3 Porzione di un profilo di distribuzione di carica che mostra l'intersezione tra due superfici separate. La linea di intersezione della superficie **a** viene incrociata dai vettori gradienti di ρ , $\vec{\nabla} \rho$. Il vettore $\vec{\nabla} \rho$ è tangente alla linea di intersezione della superficie **b** ad ogni punto sulla superficie. Dove i vettori gradienti si incontrano sulla superficie **b**, si ha un punto in cui $\vec{\nabla} \rho = 0$, che viene chiamato *punto critico*.

1.8 Geometrie molecolari e superfici di energia potenziale

I lavori da me condotti in questi tre anni, sono stati caratterizzati soprattutto dallo studio della reattività delle sostanze prese in esame, proprietà che può essere direttamente associata alla struttura molecolare in termini di legami e angoli di legame. In generale, una geometria molecolare viene determinata con una particolare configurazione nucleare, che risulta essere la più stabile, poiché ad essa corrisponde il valore di energia elettronica più basso possibile. Per definire una geometria molecolare esistono molti metodi usati nei vari programmi di chimica computazionale; quello più comunemente usato è definire una *matrice-Z*. Tramite la matrice-Z è possibile fornire al programma di calcolo le informazioni necessarie perché possa, con i propri algoritmi di ottimizzazione, trovare la configurazione nucleare corrispondente a valori minimi di energia elettronica. Il programma che ho usato nei miei lavori è il *Gaussian03*, la versione più recente della serie *Gaussian* di programmi per il calcolo della struttura elettronica. Gaussian03 è usato da chimici, ingegneri chimici, biochimici e fisici per la ricerca in ambiti consolidati ed emergenti di interesse chimico. Partendo dalle leggi fondamentali della meccanica quantistica, Gaussian è in grado di prevedere le energie, le strutture molecolari e le frequenze di vibrazione di sistemi molecolari, insieme a numerose altre proprietà molecolari. Può essere applicato allo studio di molecole e reazioni in un'ampia finestra di condizioni, che include sia le specie stabili sia i composti che non possono, o possono solo con difficoltà, essere osservati sperimentalmente, come, ad esempio intermedi a vita breve e strutture di transizione.⁽⁹⁾ Riporto un esempio di input in cui viene richiesta al programma l'ottimizzazione a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d) della molecola del trifluoruro di azoto:

INPUT:

```
1:MP2(full)/6-311G(d) opt
2:
3:ottimizzazione di NF3
4:
5:0 2
6:N
7:F1 1 nf1
8:F2 1 nf2 2 fnf1
9:F3 1 nf3 2 fnf2 3 die
10:
11:nf1=1.3651
12:nf2=1.3651
13:nf3=1.3651
14:fnf1=102.253
15:fnf2=102.253
16:die=105.629
```



linea1: definisce il metodo di calcolo
linea2: vuota
linea3: titolo
linea4: vuota
linea5: carica e lo stato elettronico della molecola
linea6: il primo ad essere definito è l'azoto
linea7: il secondo atomo F1 si trova ad una distanza nf1 dall'azoto
linea8: il terzo atomo si trova ad una distanza nf2 dall'azoto e forma un angolo fnf1 con F2
linea9: il quarto atomo F3 si trova ad una distanza nf3 dall'azoto, forma con F2 un angolo fnf2 e con F3 un angolo diedro die.
linea10: vuota
linea11:
· valori delle variabili con i quali inizierà
· l'ottimizzazione
·
linea16:

Le strutture che vengono di volta in volta ottimizzate possono essere univocamente definite come *minimi* o *strutture di transizione* calcolandone le frequenze armoniche vibrazionali. Una descrizione completa dei conformeri e isomeri del sistema preso in esame si ha costruendo una *Superficie di Energia Potenziale* (PES). Nell'ambito del presente lavoro, sono stati studiati sistemi in cui avvengono reazioni bimolecolari, tipicamente reazioni ione-molecola. Le PES ottenute, dunque, rappresentano un cammino di reazione in cui si hanno i seguenti passaggi: vengono presi i reagenti a grande distanza; in seguito si fanno avvicinare e si studiano i complessi di van der Waals e gli isomeri strutturali che si formano tra essi; vengono presi in considerazione i possibili prodotti di reazione e si cercano i complessi di van der Waals che si formano tra questi ultimi; infine vengono studiate le strutture di transizione che connettono i diversi minimi in energia (Figura 1.4). Lo studio delle strutture di transizione (TS) è indispensabile per definire la velocità e l'efficienza di una reazione; esse infatti dipendono dalle barriere energetiche che devono essere superate perché una data reazione possa aver luogo. La geometria dei TS, infine, aiuta a capire e descrivere come avviene il meccanismo di una reazione. Uno stato di transizione è definito come una struttura corrispondente ad una configurazione nucleare, in cui i gradienti dell'energia elettronica calcolati rispetto alle variabili spaziali sono pari a zero e una delle corrispondenti derivate seconde è maggiore di zero.⁽¹⁰⁾

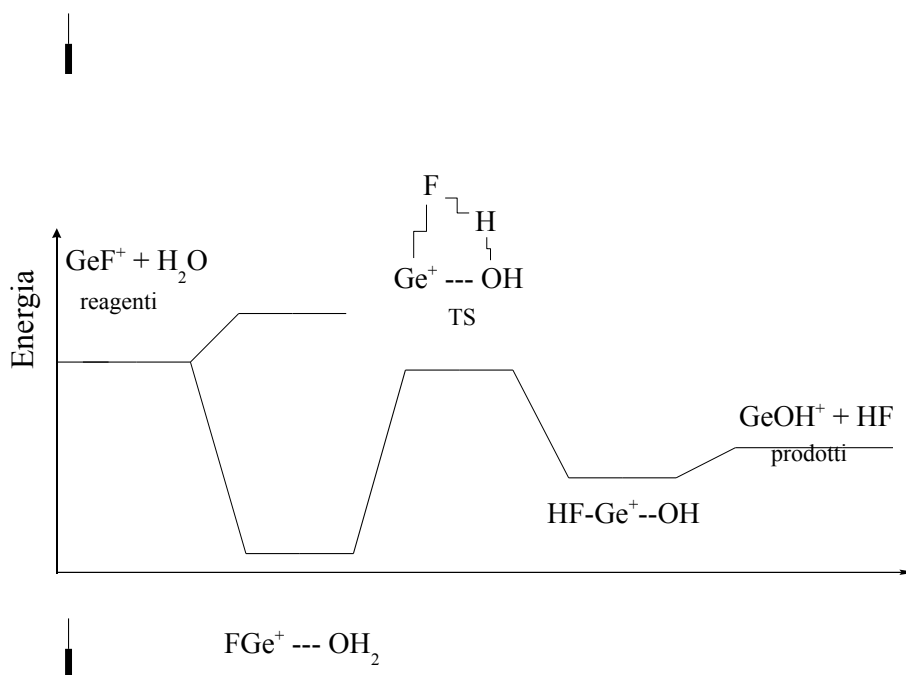


Figura 1.4 Possibile cammino della reazione tra lo ione GeF^+ e l'acqua.

Bibliografia

- 1) D. Young, Computational Chemistry, J. & Sons, Inc., New York, 2001.
- 2) C.J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, J. & Sons, Ltd., West Sussex, 2004.
- 3) F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, J. & Sons, Ltd., West Sussex, 1999.
- 4) P.W. Atkins, R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford, Oxford, 1997.
- 5) J. Simons, J. Nichols, Quantum Mechanism in Chemistry, Oxford, Oxford, 1997.
- 6) Van B. Duijneveldt, Molecular Interactions, Scheiner S., Ed., 81, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 7) R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- 8) R.F.W Bader, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 9.
- 9) J.B. Foresman, Æ. Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian, Pittsburg, 1996.
- 10) K.J. Laidler, M.C King, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2657.

Capitolo 2

LA SPETTROMETRIA DI MASSA

2.1 Introduzione alla spettrometria di massa

I dati sperimentali dei nostri lavori sono stati ottenuti mediante la spettrometria di massa. Gli spettrometri di massa sono strumenti, che producono, separano e rivelano ioni sia positivi che negativi in fase gassosa. Poiché i campioni sono comunemente neutri, essi devono dapprima essere ionizzati nello spettrometro. La ionizzazione di composti molecolari è spesso seguita da una serie di decomposizioni spontanee competitive o reazioni di frammentazione che producono ioni di varia natura. Le masse degli ioni (o più esattamente, i loro rapporti tra massa e carica) e la loro abbondanza relativa, sono rivelate in uno spettro di massa. Per lo più i composti producono insiemi di frammenti unici o caratteristici, per cui la maggior parte delle sostanze può essere identificata dai corrispondenti spettri di massa. La spettrometria di massa occupa un posto di rilievo tra i moderni metodi strutturali, poiché l'informazione prodotta è di natura chimica. I segnali forniti da uno spettrometro sono il risultato diretto di reazioni chimiche (ionizzazione e frammentazione) piuttosto che di assorbimenti di energia, caratteristici della maggior parte degli altri metodi spettroscopici.⁽¹⁾ Negli ultimi dieci anni si è avuto un rapido sviluppo di questa tecnica, soprattutto per quanto riguarda le metodiche di ionizzazione. La spettrometria di massa è oggi probabilmente il metodo analitico più versatile

e completo rispetto alle altre tecniche spettroscopiche, ma è un metodo d'analisi distruttivo (la molecola non rimane intatta dopo l'analisi), e soprattutto non si basa sull'interazione tra radiazioni e materia. La spettrometria di massa ha trovato applicazioni in molti campi della fisica, della chimica, della biologia, della medicina, della geologia e delle scienze ambientali. Essa è utilizzata di *routine* per ricavare i pesi molecolari e le informazioni strutturali delle sostanze in esame; per quantificare elementi presenti in traccia; per studiare la chimica degli ioni e le reazioni ione-molecola; per fornire dati sulle proprietà fisiche come l'energia di ionizzazione, l'entalpia di reazione e l'affinità per il protone, nonché per verificare calcoli teorici sugli orbitali molecolari.

Per ottenere uno spettro di massa il campione deve essere vaporizzato, ionizzato e quindi (sempre che la sostanza sia molecolare) lasciato frammentare e decomporre. I vari ioni devono quindi essere separati, a seconda dei loro rapporti di massa su carica (valori m/z) e finalmente rivelati.

2.2 Lo spettrometro di massa

Uno spettrometro di massa presenta quattro componenti principali: un sistema di entrata per la vaporizzazione; una sorgente, che serve a ionizzare le molecole e successivamente a trattenere gli ioni per un breve periodo di tempo (generalmente 1 μsec), in modo da permettere la frammentazione; un sistema di analisi di massa e un sistema di rivelazione (Figura 2.1). Da notare che il vuoto (che si aggira intorno ai 10^{-6} – 10^{-5} torr) è necessario per impedire una perdita di ionizzazione per urto con i gas atmosferici e per evitare le collisioni fra ioni; tali collisioni, infatti, provocherebbero deviazioni non volute dalla traiettoria normale e anche reazioni indesiderate (come ad esempio la formazione di ioni di maggiori dimensioni). Il principio su cui si basa è il seguente: una molecola è ionizzata per espulsione di un elettrone; il catione radicalico che si forma (*ione molecolare*) in parte si frammenta dando molecole e/o radicali neutri (che lo strumento non rileva), e cationi e/o radicali cationi (*ioni frammento*). Lo ione molecolare e i vari ioni che si originano per frammentazione vengono discriminati sulla base del loro rapporto massa su carica e rivelati da un detector. Questa tecnica consente di misurare le masse molecolari (sia nominali che esatte) e di ottenere dei profili di frammentazione che sono specifici per ciascun composto, di cui costituiscono quindi un'impronta digitale. Si può così individuare la formula di struttura di composti sconosciuti, anche avendone a disposizione piccole quantità.

Esaminiamo ora le vari fasi di una rivelazione spettrometrica di massa.

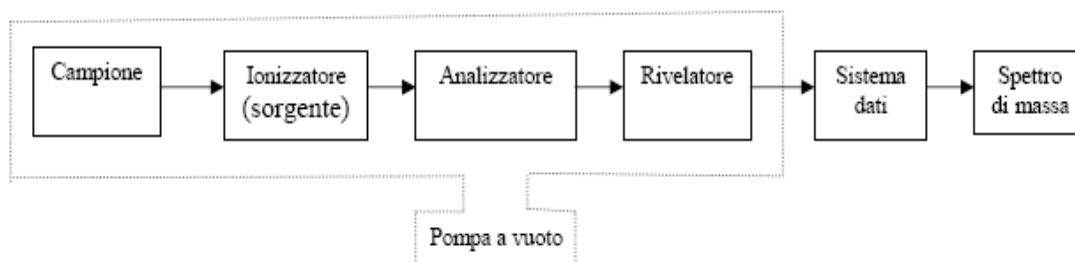


Figura 2.1 Schema di uno spettrometro di massa.

2.2.1 Introduzione del campione

L'introduzione del campione nella camera di ionizzazione può essere fatta sia allo stato solido, usando una sonda, che allo stato liquido o gassoso, usando un sistema di valvole che permettono di accedere alla camera di ionizzazione senza che questa venga a contatto con l'esterno. La quantità di prodotto necessario per registrare uno spettro è dell'ordine dei microgrammi/nanogrammi. È possibile utilizzare l'uscita di un sistema GC o HPLC come ingresso dello spettrometro di massa. Queste tecniche, note come GC-MS e HPLC-MS, sono estremamente utili nell'analisi di miscele di prodotti.

2.2.2 Camera di ionizzazione

Se una molecola viene investita in fase vapore da un fascio di elettroni di notevole energia cinetica, si può avere per urto la sua ionizzazione a ione positivo o negativo. In genere gli strumenti sono regolati per lavorare unicamente con ioni positivi, i quali possono spontaneamente o per urto decomporsi in una serie di frammenti di massa inferiore e questi a loro volta in altri. Ogni molecola avrà quindi una sua *frammentazione caratteristica e specifica*, che dipenderà sia dalla natura delle molecole sia dalle condizioni operative di ionizzazione. Il campione viene ionizzato in un'apposita camera di ionizzazione, in cui il fascio di elettroni viene prodotto da una *sorgente ionica*, che varia a seconda della tecnica utilizzata. In genere gli elettroni sono emessi da un filamento caldo di tungsteno e passano attraverso un condotto, che crea il raggio, nella parte centrale della camera, che contiene il campione gassoso. La frazione di elettroni che non urta contro le molecole è raccolta da una trappola per gli elettroni, le molecole che non sono ionizzate sono allontanate dalla pompa ad

alto vuoto, mentre quelle ionizzate sono accelerate e convogliate verso l'analizzatore. Il sistema di ionizzazione svolge un ruolo essenziale nella spettrometria di massa, perché da esso dipende anche il numero, la natura e l'abbondanza dei frammenti molecolari che compaiono nello spettro di massa. Per questo motivo le tecniche utilizzate sono numerose e alcune di esse danno origine a particolari varianti nella spettrometria di massa. Tra i vari dispositivi alcuni consentono di analizzare solo frammenti positivi, altri invece, permettono la rivelazione anche di ioni negativi. Inoltre, alcune tecniche di ionizzazione sono decisamente potenti, in quanto operano ad alta energia e portano ad una frammentazione spinta (TECNICHE HARD), altre invece operano a bassa energia producendo un numero inferiore di ioni (TECNICHE SOFT).

2.2.3 Sorgente

In base al tipo di sorgente utilizzata, la ionizzazione primaria del campione viene realizzata in vari modi. Le tecniche più utilizzate sono: impatto elettronico (E.I.), ionizzazione chimica (C.I.) ed electrospray (E.S.I.). La ionizzazione chimica viene utilizzata quando gli ioni molecolari, prodotti con il metodo dell'impatto elettronico, sono troppo poco stabili e si frammentano completamente. Questa è una tecnica di ionizzazione "mild", che si basa sull'interazione del campione vaporizzato con un reagente ionizzato, che di solito è un acido di Brønsted gassoso. Nell'electrospray il campione, sciolto in un solvente polare, è nebulizzato a pressione atmosferica, dentro la camera di ionizzazione, attraverso un ago tenuto ad un alto potenziale elettrico. Le goccioline di spray, che si sono caricate positivamente per azione del campo elettrico, vengono attratte verso una "lente di estrazione di ioni", che grossolanamente è costituita da un capillare mantenuto sotto vuoto e a un potenziale negativo; in tal modo il solvente evapora e gli ioni carichi sono accelerati verso l'analizzatore. Questa tecnica di ionizzazione è largamente usata negli strumenti HPLC-MS.⁽¹⁾ Il metodo di ionizzazione e di analisi dello strumento che abbiamo utilizzato per l'analisi dei campioni nei nostri lavori è ad impatto elettronico. La ionizzazione per impatto elettronico è la tecnica più comune. Un filamento di tungsteno incandescente emette un fascio di elettroni che, accelerati verso un anodo posto dalla parte opposta al filamento, acquistano un'elevata energia (ca. 70 eV). Quando questi elettroni vengono a contatto con la sfera elettronica di una molecola (impatto elettronico), le trasferiscono la loro energia, provocando l'espulsione di un elettrone con formazione di un radicale-catione (*ione molecolare*) M^+ . Siccome l'energia necessaria per ionizzare una molecola organica è di circa 13-14 eV, i radicali-cationi sono prodotti ad

un'energia vibrazionale molto alta, che ne può determinare la frammentazione con formazione di un radicale e un catione. Tutti gli ioni positivi (cationi e radicali-cationi) sono respinti da una piastra, tenuta ad un potenziale positivo, verso una serie di piastre forate, tenute a potenziale positivo crescente, dette piastre acceleratrici. Nel loro tragitto gli ioni subiscono un'accelerazione proporzionale al potenziale V delle piastre acceleratrici e vengono espulsi, attraverso una fenditura di uscita, con un'energia cinetica:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV$$

dove z è la carica degli ioni (in genere = 1), V è il potenziale della griglia, m è la massa dello ione e v è la velocità dello ione. Si può quindi far percorrere agli ioni la giusta traiettoria per giungere al rivelatore variando l'intensità del campo magnetico B , oppure quella del potenziale delle griglie V (di solito si fa variare B). Così per ogni valore B/V arriveranno al rivelatore solo gli ioni che possiedono il valore m/z che soddisfa la precedente equazione. Questo tipo di ionizzazione è *hard*. Gli ioni vengono generati ad un livello energetico molto alto e si possono avere frammentazioni estese, che lasciano poco o nulla dello ione molecolare.

Per risolvere questo problema sono state messe a punto altre tecniche di ionizzazione, dette tecniche *soft*.⁽²⁾

2.2.4 Analizzatore

L'analizzatore consente di differenziare gli ioni generati in base al loro rapporto massa/carica. I più comuni sono: l'analizzatore magnetico, l'analizzatore a doppia focalizzazione, l'analizzatore a quadrupolo, l'analizzatore a trappola ionica e l'analizzatore a tempo di volo. Di solito gli spettrometri di massa vengono classificati in base al tipo di separatore ionico; lo strumento da noi utilizzato è uno spettrometro di massa a trappola ionica. Un analizzatore a trappola ionica può essere considerato una variante dell'analizzatore a quadrupolo; qui infatti, anziché permettere agli ioni di attraversare il campo quadrupolare, la trappola ionica trattiene tutti gli ioni al suo interno (Figura 2.2).

Questa variante dell'analizzatore a quadrupolo usa tre elettrodi (un elettrodo anulare posto fra due elettrodi semisferici di entrata e uscita) per intrappolare ed accumulare gli ioni in una cavità di volume ristretto, la cosiddetta trappola ionica (*ion trap*), allo scopo di ottenere una elevata sensibilità. I due elettrodi laterali hanno un piccolo foro al centro attraverso il quale

passano gli ioni. Lo spettro di massa è generato variando il potenziale elettrico in modo da espellere, in sequenza, dalla trappola verso il rivelatore gli ioni secondo un valore m/z crescente.⁽³⁻⁵⁾

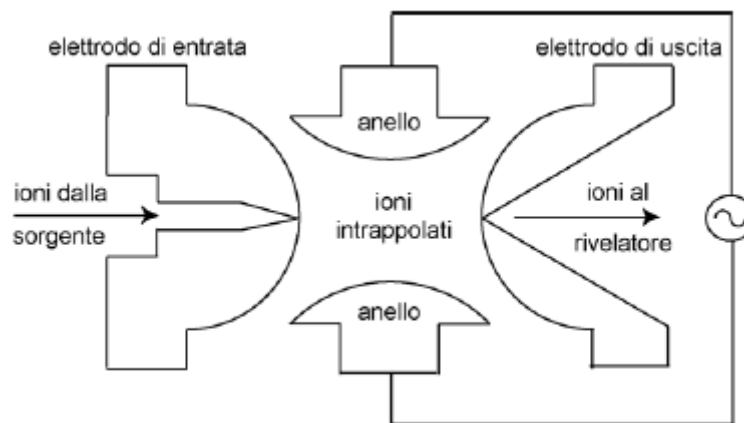


Figura 2.2 Schema di una trappola ionica.

Il più utilizzato è l'analizzatore magnetico, perchè consente di ottenere le migliori risoluzioni. E' costituito da un tubo lungo circa un metro, piegato con un raggio di curvatura ed immerso in un campo magnetico. Gli ioni che escono dalla camera di ionizzazione entrano nel tubo analizzatore e, per effetto del campo magnetico, subiscono una deviazione dalla loro traiettoria rettilinea (deflessione). La nuova traiettoria curvilinea ha un raggio di curvatura che è direttamente proporzionale alla quantità di moto dello ione e inversamente proporzionale al campo magnetico. Di conseguenza ad un certo valore di intensità del campo magnetico e del potenziale di accelerazione esisterà un solo valore di massa per cui il raggio di deflessione coincide con il raggio di curvatura del tubo. Gli ioni che hanno questo valore di massa escono dal tubo, gli altri restano intrappolati. Un analizzatore a doppia focalizzazione si ottiene aggiungendo, prima dell'analizzatore magnetico, un filtro elettrostatico; in esso il percorso degli ioni positivi viene focalizzato ulteriormente in direzione del campo elettrico statico. Nel settore elettrostatico gli ioni non vengono separati in funzione del rapporto massa su carica, ma solo focalizzati in base alla loro energia traslazionale; questo perché altrimenti nel settore successivo, quello magnetico, ioni con ugual rapporto m/z , ma differente energia traslazionale, seguirebbero traiettorie diverse, diminuendo la risoluzione dello strumento; è così possibile misurare la massa esatta fino alla quarta cifra decimale (spettrometri ad alta risoluzione). Un

analizzatore a quadrupolo, invece, è costituito da quattro barre cilindriche metalliche, lunghe circa 20 cm, che delimitano il "cammino" percorso dagli ioni provenienti dalla camera di ionizzazione e diretti al detector. Le barre sono mantenute ad un potenziale elettromagnetico oscillante, in modo che, quando le due barre verticali hanno potenziale positivo, quelle orizzontali l'hanno negativo, e viceversa. Gli elettroni, accelerati dalle piastre acceleratrici, entrano nel tunnel delimitato dalle barre e vengono respinti dai poli positivi ed attratti negativi da quelli negativi. Tuttavia, a causa dell'oscillazione del quadrupolo gli ioni assumono una traiettoria a zig zag e finiscono con lo scaricarsi su una delle barre. Fanno eccezione quelli che, per un certo valore di frequenza di oscillazione, hanno un'energia cinetica tale per cui il moto diventa sinusoidale e riescono ad uscire dal tunnel ed entrare nel sistema di rivelazione (fotomoltiplicatore). Operando quindi una scansione di frequenza di oscillazione del campo è possibile far uscire ioni a massa molecolare crescente; l'analizzatore a quadrupolo ha tempi di scansione e costi più bassi.

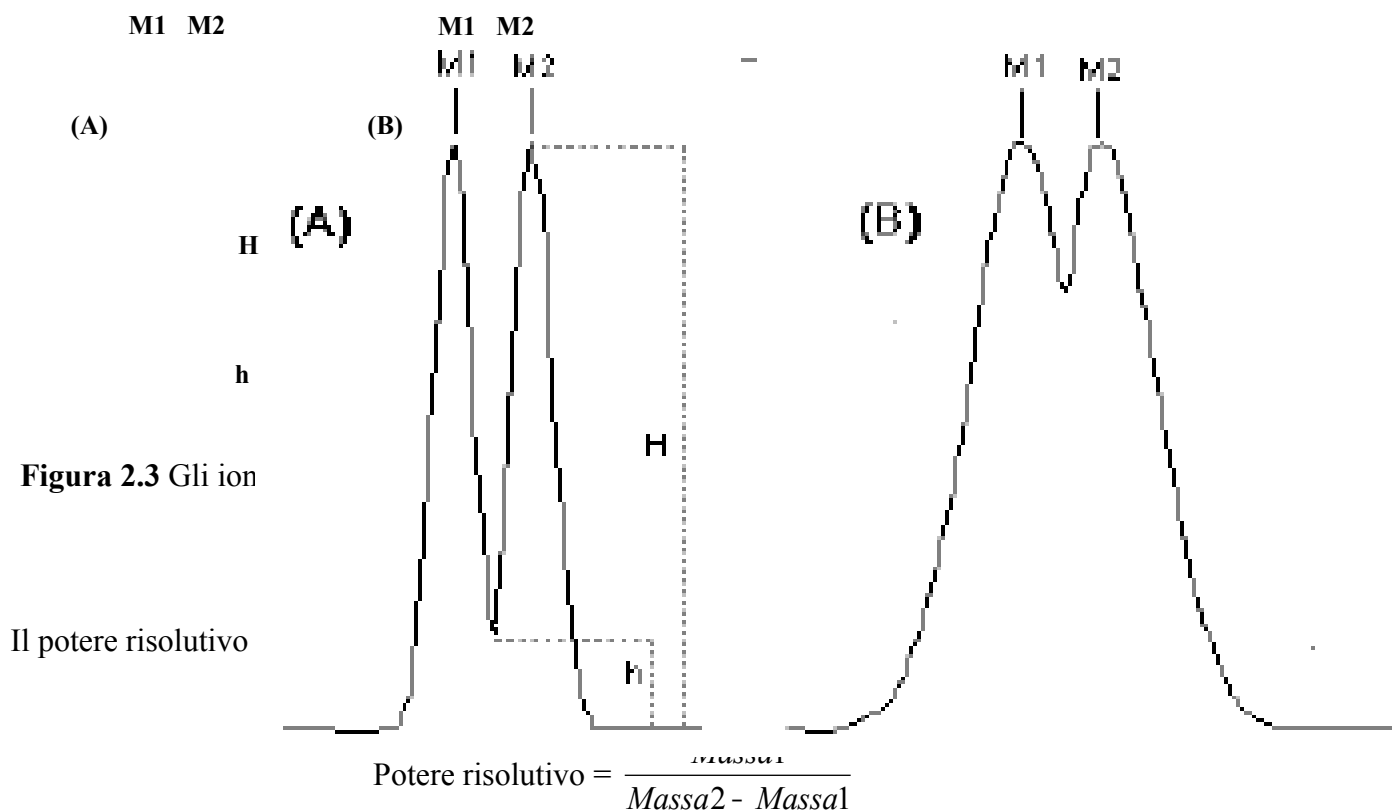
Infine, un analizzatore a tempo di volo si basa sul principio che ioni di stessa carica, con un differente valore massa/carica, hanno uguale energia, ma differente velocità dopo l'accelerazione subita nella camera di ionizzazione. Ne deriva che il tempo che ciascuno impiega per attraversare l'analizzatore (tempo di volo) è differente.⁽²⁾

2.2.5 Rivelatore

Come collettore e rivelatore degli ioni si usa comunemente un moltiplicatore elettronico, costituito da una serie di elettrodi a cascata.

Quando uno ione arriva sul primo elettrodo questo emette un fascio di elettroni che vanno a colpire il secondo elettrodo, il quale a sua volta emette una quantità maggiore di elettroni e così via. Il risultato è una forte amplificazione del segnale, che viene poi digitalizzato ed elaborato infine dal calcolatore dello spettrometro per la formulazione dello spettro di massa. Nel caso del metodo FTMS (Fourier transform mass spectrometry) il sistema di rivelazione è invece un ricevitore di radiofrequenza, che a sua volta è collegato al calcolatore per l'analisi di Fourier dell'interferogramma, da cui si ottiene lo spettro di massa. Il potere risolutivo dello strumento determina la capacità di separare tra di loro ioni di uguale massa nominale, ma di diversa massa esatta.

Nell'esame delle caratteristiche di uno strumento e' necessario stabilire cosa si intende per "separare". I dati di potere risolutivo sono per convenzione misurati su coppie di segnali separati tra di loro da una valle (h) alta il 10% dell'altezza (H) (Figura 2.3).

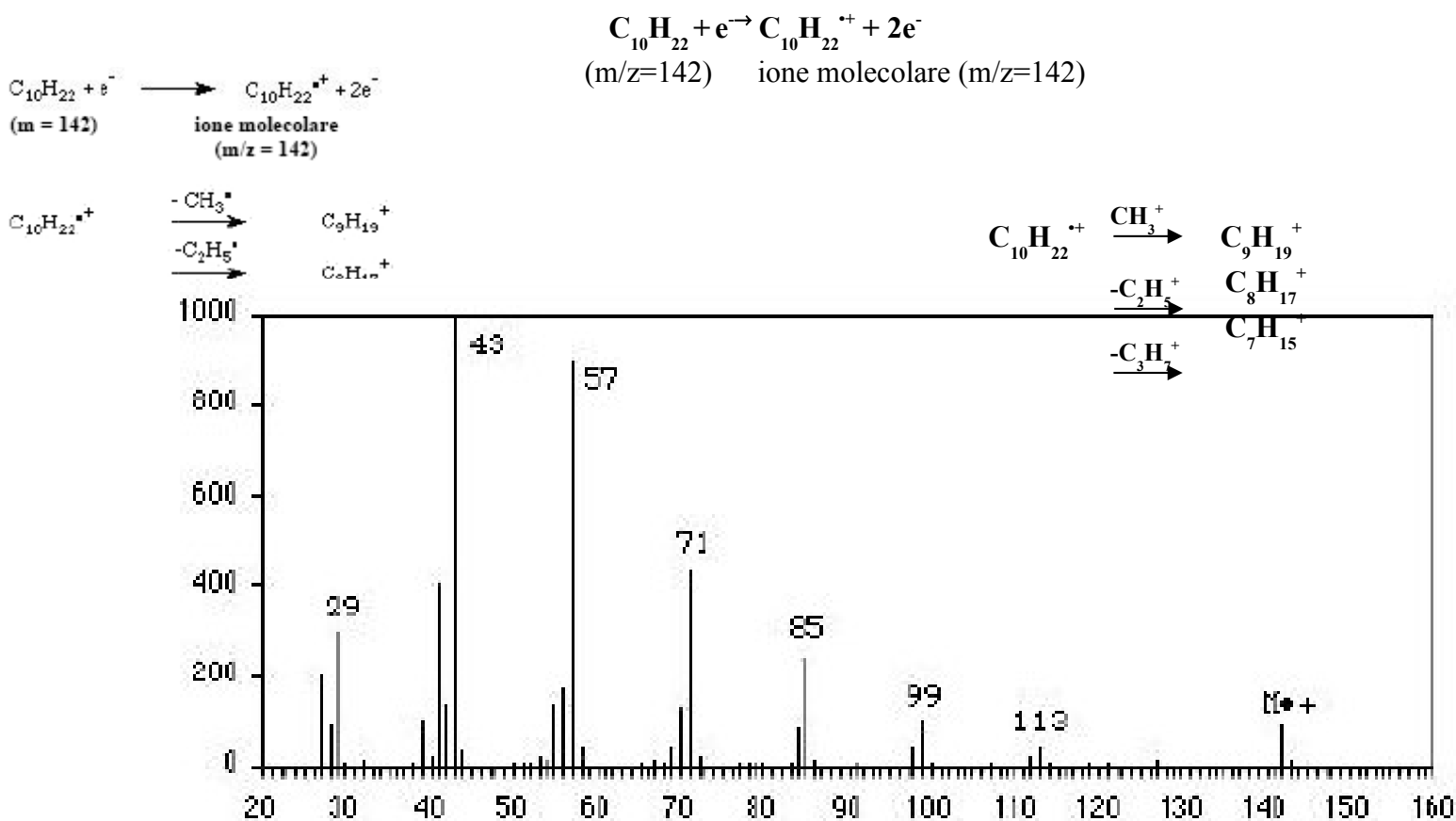


La risoluzione di uno strumento può essere regolata agendo su fenditure micrometriche che restringono la dispersione del fascio ionico. Riducendo l'ampiezza delle fenditure aumenta la risoluzione (fino al limite dello strumento), ma diminuisce la sensibilità (meno ioni raggiungono il rivelatore). Il livello di informazione che possiamo ottenere da uno spettrometro di massa dipende dal suo potere risolutivo. Strumenti a bassa risoluzione forniscono solo la massa nominale degli ioni. Strumenti ad alta risoluzione forniscono la massa esatta degli ioni, che in genere definisce univocamente la composizione elementare degli ioni corrispondenti.⁽²⁾

2.3 Interpretazione di uno spettro di massa

Lo spettro di massa (Figura 2.4) si presenta come un insieme di linee verticali (*picchi*) di intensità diversa, ciascuna corrispondente al valore di massa di uno ione frammento. Infatti, qualunque rivelatore si usi, si ha proporzionalità diretta tra la quantità di sostanza fluída e l'area del picco corrispondente (assegnazione degli ioni molecolari). Se il rivelatore è efficiente, questa proporzionalità sarà di tipo lineare lungo un ampio intervallo di concentrazioni. Per determinare la concentrazione assoluta di una sostanza si può utilizzare

una sostanza (standard interno) che viene aggiunta alla miscela da analizzare e di cui è nota la concentrazione assoluta. Dall'analisi gas-cromatografica si determina quindi la concentrazione relativa dell'incognito e dello standard interno; essendo nota la concentrazione assoluta di quest'ultimo, si può facilmente risalire a quella dell'incognito.



ricostruendo i meccanismi di frammentazione seguendo schemi tipici per le varie classi di composti. Nell'interpretazione di uno spettro si segue una procedura abbastanza semplice: si identifica lo ione molecolare e gli ioni caratteristici, si identificano i processi di frammentazione caratteristici e si ricostruisce la struttura della molecola sulla base della conoscenza di meccanismi di frammentazione standard. Per quanto riguarda l'assegnazione dei picchi, prendiamo qui in considerazione solo i picchi molecolari. Lo ione molecolare si genera dalla molecola originale M per eliminazione di un elettrone; esso è quindi un radicale catione contenente un elettrone a spin spaiato, indicato dal simbolo $\bullet$.



La sua massa è praticamente uguale a quella della molecola originaria, dato che la perdita di massa dovuta all'espulsione dell'elettrone è trascurabile. In pratica, assegnando con certezza il picco dello ione molecolare di una sostanza pura, si determina immediatamente la massa molecolare M . Tuttavia, il picco può essere poco intenso o addirittura assente nel caso di molecole facilmente frammentabili (l'intensità del picco dipende dalla stabilità della specie che lo genera); la sua intensità è maggiore per molecole lineari e minore per molecole ramificate e in una serie omologa diminuisce all'aumentare della massa molecolare. In generale pertanto, a parità di struttura, l'intensità del picco decresce all'aumentare del peso molecolare. Nel dubbio, se il picco è troppo basso, si può ricorrere alla misura alternativa dello spettro con ionizzazione chimica, che essendo più blanda dell'impatto elettronico dà poca frammentazione e un picco intenso corrispondente a massa $M + 1$. Se infatti agissimo diminuendo la differenza di potenziale tra filamento ed anodo (nell'impatto elettronico) dai normali 70 eV a 10 – 15 eV, il picco aumenterebbe sì di intensità, ma diminuirebbe di molto la sensibilità dello strumento. In alcuni casi l'identificazione del picco dello ione molecolare può essere verificata con la cosiddetta *regola dell'azoto*. Secondo quest'ultima, se la molecola contiene solamente C, H, O, S, alogeni o un numero pari di atomi di azoto, lo ione molecolare è di massa nominale pari; se invece la molecola contiene un numero dispari di atomi di azoto, la massa nominale dello ione molecolare è dispari. Nell'interpretazione di uno spettro è indispensabile conoscere i meccanismi di frammentazione standard delle molecole. Infatti ci si potrebbe aspettare che una data molecola produca una figura di frammentazione unica, che la distingua dalle altre molecole. Questo accade spesso, ma non sempre. Come in altre forme di spettroscopia, l'analista deve essere capace di interpretare la figura che sta osservando; questo richiede un'abilità ed un'esperienza considerevoli.⁽⁶⁾

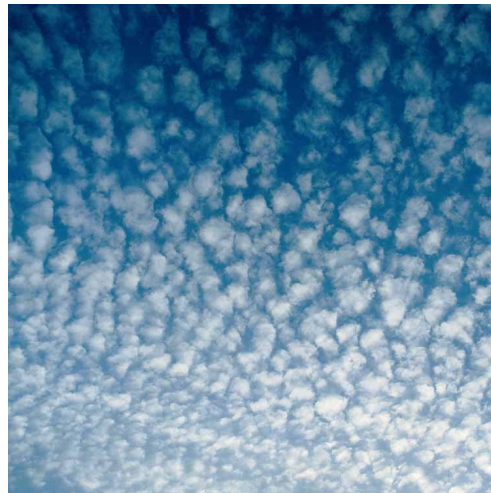
Il vantaggio principale della spettrometria di massa, rispetto ad altre tecniche quali la spettroscopia NMR, IR o ai raggi x, è la sua sensibilità; spettri analiticamente utili possono essere ottenuti con campioni in quantità di nanogrammi. Tuttavia, non si è ancora raggiunta una comprensione esauriente di tutti i meccanismi di frammentazione.

Bibliografia

- 1) H.H. Bauer, G.D. Christian, J.E O'Reilly, Analisi strumentale, Piccin Nuova Libreria, Padova, 1985.
- 2) R. Ugo, Analisi chimica strumentale, Guadagni, Milano, 1980.
- 3) G.C. Stafford, P.E. Kelley, J.E.P. Syka, W.E. Reynolds e J.F.J. Todd, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 60 (1984) 85.
- 4) M.M. Nibbering Nico, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 279.
- 5) J.N. Louris, R. Graham Cooks, J.E.P. Syka, P.E. Kelley, G.C. Stafford, J.F.J. Todd, Anal. Chem. 59 (1987) 1677.
- 6) J.H. [Gross](#), Mass Spectrometry: A Textbook, Springer-Verlag, Berlino, 2004.

PARTE SECONDA

**CHIMICA
DEL TRIFLUORURO DI AZOTO**



Capitolo 3

TRIFLUORURO DI AZOTO E IONI METALLICI

3.1 Introduzione

La struttura e la stabilità dei complessi del trifluoruro di azoto, NF_3 , con ioni monoatomici e semplici ioni poliatomici sono state studiate con vari metodi sperimentali e teorici.⁽¹⁻⁷⁾ Da un punto di vista fondamentale, questi studi forniscono informazioni dettagliate sul comportamento dell' NF_3 come base bifunzionale di Lewis. In aggiunta, essi servono a valutare la possibilità di usare tecniche, quali la spettrometria di massa con l'impiego del Li^+ come *ion-attachment*,⁽⁸⁻¹⁰⁾ per quantificare le emissioni industriali di NF_3 , uno dei perfluorocomposti più utilizzati nell'industria elettronica per effettuare i processi di *etching* e *cleaning*.^(11,12) In fase gassosa, il sito di protonazione termodinamicamente favorito del trifluoruro di azoto è l'atomo di fluoro, mentre l'atomo di azoto è meno basico di ca. 6-8 kcal mol⁻¹.⁽¹⁻⁴⁾ Al contrario, gli studi sperimentali e teorici sugli addotti dell' NF_2^+ ^(3,6) e del CH_3^+ ⁽⁴⁾ con NF_3 , indicano che questi due ioni si addizionano preferenzialmente all'atomo di azoto, essendo il complesso con il fluoro meno stabile di circa 9 kcal mol⁻¹ per NF_2^+ e ca. 23 kcal mol⁻¹ per CH_3^+ . Un nostro precedente studio sui complessi $\text{Li}^+(\text{NF}_3)$ ⁽⁵⁾ conferma che, analogamente allo ione H^+ , il legame degli ioni monoatomici Li^+ avviene preferenzialmente all'atomo di fluoro dell' NF_3 , con formazione di isomeri monocoordinati e dicoordinati, i

quali, a livello di teoria CCSD(T)/6-311+G(2d)//B3LYP/6-311+G(2d), sono praticamente degeneri e più stabili dell'isomero coordinato all'azoto di ca. 5 kcal mol⁻¹. Inoltre, allo stesso livello computazionale, il Li⁺ ha un'affinità ionica per l'NF₃ di ca. 13 kcal mol⁻¹ a 298.15 K. I nostri risultati teorici sono stati confermati da Li e collaboratori,⁽⁷⁾ i quali hanno anche trovato che, al livello di teoria QCISD/6-311+G(2d), l'isomero più stabile di tutti i complessi M⁺-(NF₃) (M = Li, Na e K), è la struttura dicoordinata al fluoro, la quale è praticamente degenera con la struttura monocoordinata al fluoro ed è più stabile dell'isomero coordinato all'azoto di circa 4 kcal mol⁻¹ per M = Li e di circa 3 kcal mol⁻¹ per M = Na e K. Li e collaboratori⁽⁷⁾ hanno inoltre stabilito che, passando da Li⁺ a K⁺, l'affinità del catione in fase gassosa per il trifluoruro di azoto decresce da 13 kcal mol⁻¹ a circa 7 kcal mol⁻¹, e diviene ancora più bassa, circa 5 kcal mol⁻¹, per lo ione K⁺. Stimolati da questi precedenti studi sull'interazione di ioni monoatomici M⁺ con NF₃, dato il nostro continuo interesse teorico e sperimentale per la chimica in fase gassosa di questa molecola,^(2,4-6,13-21) abbiamo deciso di estendere lo studio agli addotti dell'NF₃ con gli ioni monoatomici del secondo gruppo Be⁺ e Mg⁺. Lo studio dei complessi Be⁺-(NF₃) e Mg⁺-(NF₃) è di interesse per varie ragioni. In primo luogo, l'NF₃ è un prototipo di legante fluorurato, idoneo a sondare caratteristiche ancora inesplorate dell'acidità di Lewis di Be⁺ e Mg⁺. Infatti, malgrado il forte interesse teorico e sperimentale focalizzato nel corso degli anni sui complessi degli ioni Be⁺ e Mg⁺ con diversi ligandi inorganici e organici,⁽²²⁻⁴³⁾ l'interazione di Be⁺ e Mg⁺ con molecole fluorurate è ancora essenzialmente inesplorata. In secondo luogo, lo studio dell'interazione del trifluoruro di azoto con cationi "open-shell" quali Be⁺ e Mg⁺ può fornire nuove informazioni sul comportamento di questa molecola come base bifunzionale di Lewis. Infine, l'affinità cationica del magnesio per l'NF₃ potrebbe essere abbastanza elevata da suggerire il possibile uso dello ione Mg⁺ per determinare il trifluoruro di azoto gassoso mediante spettrometria di massa. I risultati teorici discussi nel presente capitolo rivelano in effetti un'elevata affinità del legame del Be⁺ e del Mg⁺ per gli atomi di fluoro dell'NF₃, e lo studio dettagliato della struttura, della stabilità e della termochimica dei complessi Be⁺-(NF₃) e Mg⁺-(NF₃) non solo confermano la loro possibile formazione come specie stabili in fase gassosa, ma rivelano anche nuovi e in qualche modo inattesi aspetti dell'interazione di NF₃ con ioni monoatomici M⁺.

3.2 Dettagli computazionali

Tutti i calcoli sono stati eseguiti con i programmi GAUSSIAN 98⁽⁴⁴⁾ e MOLPRO 2000.1.⁽⁴⁵⁾ Le geometrie sono state dapprima ottimizzate a livello di teoria B3LYP,⁽⁵⁰⁾ in cui la

correlazione “non-local” è fornita dall’espressione di Lee-Yang-Parr,⁽⁵¹⁾ usando i basis sets 6-311G(d), 6-311+G(2d) e 6-311+G(3df),⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾ e successivamente rifinite, con un basis set 6-311G(d), al livello di teoria “restricted” Coupled Cluster,⁽⁵²⁻⁵⁵⁾ includendo il contributo delle singole e doppie sostituzioni. Le geometrie ottimizzate RCCSD/6-311G(d) sono state quindi utilizzate per fare calcoli a punto singolo, con i basis sets 6-311G(d) e 6-311+G(2d), a livello di teoria “restricted” Coupled Cluster, così da includere il contributo delle triple eccitazioni, RCCSD(T). E’ stato accertato che le strutture ottenute fossero dei veri minimi o dei punti di sella sulla superficie di energia potenziale B3LYP calcolandone le frequenze armoniche vibrazionali, i cui valori sono stati anche usati per valutare le energie “zero-point” e il contributo vibrazionale alla correzione termica a 298.15 K⁽⁵⁶⁾ (entrambi i contributi, traslazionale e rotazionale, sono stati calcolati come $3/2RT$). Il “basis set superposition error” (BSSE) è stato stimato in accordo con il metodo di Boys e Bernardi.⁽⁵⁷⁾ Le analisi dei legami chimici sono state basate sulla teoria *Atoms in Molecules*,⁽⁵⁸⁾ usando l’implementazione disponibile nel GAUSSIAN98 dovuta a Cioslowski e collaboratori^(59,60) e il programma AIM2000.⁽⁶¹⁾ In particolare, a livello B3LYP/6-311+G(2d), abbiamo calcolato la carica totale q , la densità di carica ρ , il Laplaciano della densità di carica $\nabla^2\rho$ e i punti critici di legame (bcp), intesi come i punti sulle linee su cui giacciono gli attrattori dove $\nabla\rho = 0$, e l’ordine di legame covalente dei vari legami chimici.

3.3 Risultati e discussione

3.3.1 Struttura e stabilità dei complessi $Be^+-(NF_3)$ e $Mg^+-(NF_3)$

Le connettività dei vari isomeri $Be^+-(NF_3)$ e $Mg^+-(NF_3)$ localizzati come punti stazionari sulla superficie di energia potenziale B3LYP e RCCSD, indicati come **1-4** e **5-8**, rispettivamente, sono mostrati nelle Figure 3.1 e 3.2. I loro parametri geometrici e i risultati dell’analisi dei legami chimici sono raccolti nelle Tabelle 3.1 e 3.2, mentre le loro energie relative a 0 e 298.15 K sono riportate nella Tabella 3.3. A scopo comparativo e allo stesso tempo per apprezzare la qualità dei risultati ottenuti ai vari livelli teorici impiegati, abbiamo anche studiato il trifluoruro di azoto non coordinato. Per prima cosa notiamo che tutti i livelli teorici impiegati predicono in modo corretto l’angolo di legame calcolato sperimentalmente F-N-F di NF_3 , 102.2°.⁽⁶²⁾ La lunghezza del legame N-F è invece più sensibile al livello teorico usato e all’estensione del basis set, e va da 1.361 Å a livello RCCSD/6-311G(d) a 1.382 Å a livello

B3LYP/6-311+G(2d). E' interessante notare il buon accordo tra il valore di 1.375 Å ottenuto a livello B3LYP/6-311+G(3df) ed il valore sperimentale 1.371 di Å.⁽⁶²⁾ L'aggiunta di Be⁺ (1s²2s, ²S),⁽⁶³⁾ all'atomo di azoto dell'NF₃ porta alla formazione dello ione **1** di simmetria C_{3v}. Tale specie è stata caratterizzata, per ogni basis set, come un minimo sulla superficie di energia potenziale B3LYP.

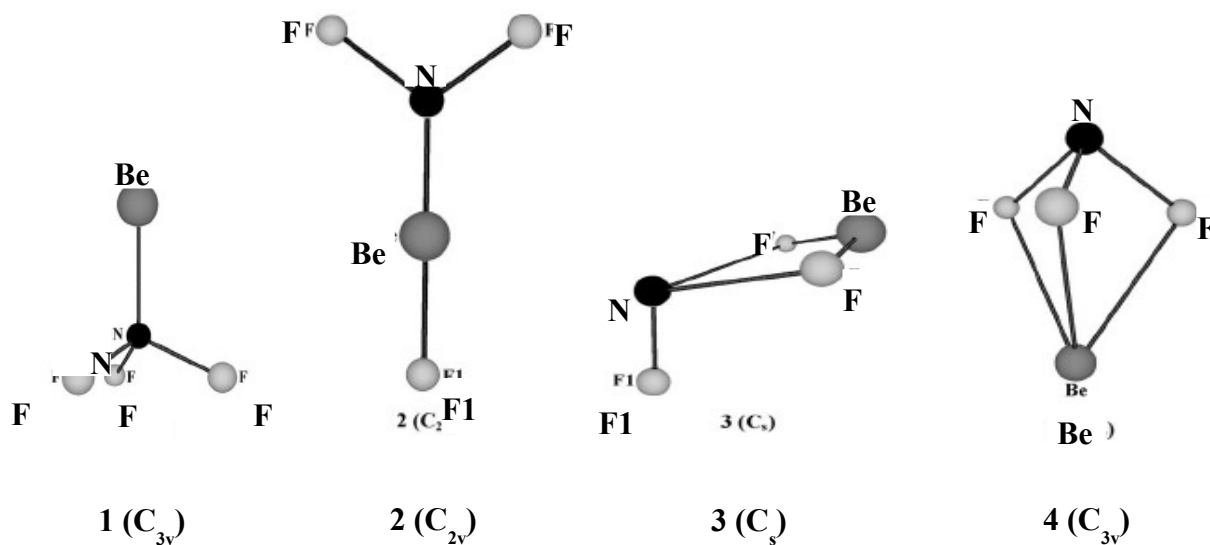


Figura 3.1 Connettività degli ioni 1-4 Be⁺-(NF₃).

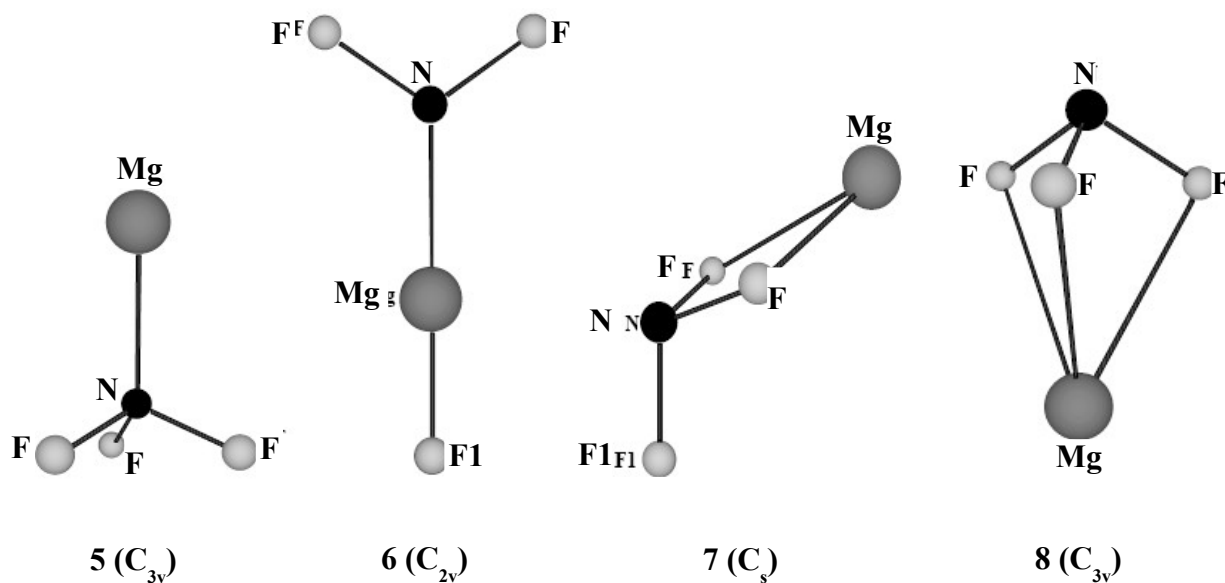


Figura 3.2 Connettività degli ioni 5-8 Mg⁺-(NF₃).

A prescindere dal livello computazionale impiegato e dal basis set, la distanza Be-N di questo ione è sempre maggiore di 1.8 Å ed esso può pertanto essere descritto come un complesso ione-dipolo tra Be⁺ e NF₃. Dalla Tabella 3.3, la carica sull'atomo di Be è +0.981e, mentre l'ordine di legame covalente del Be-N è minore di 0.3. In aggiunta, al punto critico del legame Be-N, la densità di carica ρ è piccola, (0.379 e/Å³) ed il Laplaciano di ρ è positivo. Questi risultati sono tipici di un'interazione di legame non covalenti.

Parametri	B3LYP			RCCSD
	6-311G(d)	6-311+G(2d)	6-311+G(3df)	6-311G(d)
1 (²A₁)				
Be-N	1.843	1.844	1.840	1.840
N-F	1.346	1.348	1.342	1.333
Be-N-F	112.6	112.8	112.8	112.6
F-N-F	106.2	105.9	106.0	106.2
2 (²B₁)				
Be-N	1.698	1.699	1.702	1.707
Be-F1	1.335	1.331	1.330	1.336
N-F	1.297	1.299	1.295	1.290
Be-N-F	124.7	124.8	124.9	124.7
3 (²A')				
Be-N	2.440	2.452	2.438	2.733
Be-F	1.407	1.399	1.396	1.393
N-F	2.317	2.332	2.324	2.601
N-F1	1.212	1.213	1.207	1.181
F-Be-F	135.8	136.5	136.7	139.3
F-N-F	68.5	67.7	67.9	60.3
F-N-F1	115.0	114.8	114.6	100.4
3 (²A'')				
Be-N	2.509	2.509	2.502	2.685
Be-F	1.407	1.398	1.397	1.395
N-F	2.294	2.303	2.299	2.493
N-F1	1.213	1.214	1.208	1.185
F-Be-F	128.9	129.7	129.9	133.8
F-N-F	67.2	66.7	66.8	62.0
F-N-F1	102.7	102.8	102.8	100.1
4 (²A₁)				
Be-F	2.383	2.363	2.295	2.356
N-F	1.394	1.395	1.390	1.376
Be-F-N	87.3	87.0	86.3	87.3
F-N-F	99.3	99.3	99.2	99.4
NF₃ (¹A₁)				
N-F	1.380	1.382	1.375	1.361
F-N-F	102.1	101.9	102.0	102.2

Tabella 3.1 Geometrie ottimizzate dell'²NF₃ e dei complessi **1-4** Be⁺-(NF₃). Le lunghezze di legame sono espresse in angstroms, gli angoli di legame in gradi (le connettività e le identificazioni degli atomi sono quelle riportate in Figura 3.1).

Dalla Tabella 3.1, come già abbiamo notato per l'angolo di legame F-N-F dell' NF_3 , gli angoli di legame Be-N-F e F-N-F di **1** sono praticamente indipendenti dal livello di teoria impiegato e dall'estensione del basis set e sono previsti pari a circa 113.0° e 106.0° , rispettivamente. Inoltre, i parametri ottimizzati e l'analisi di legame di **1** rivelano che l'attacco formale del Be^+ all'atomo di N del trifluoruro di azoto, promuove uno spostamento della carica e aumenta il grado di interazione N-F. Notiamo infatti che, indipendentemente dal basis set impiegato sia a livello B3LYP che a livello RCCSD/6-311G(d), la distanza N-F di **1** è minore di quella dell' NF_3 non coordinato di ca. $0.03 \text{ \AA}$, e l'angolo di legame F-N-F è più grande di circa 4° . L'isomero **1** corrisponde all'analogo complesso azoto-coordinato tra Be^+ e NH_3 , di recente identificato come minimo di simmetria C_{3v} sulla superficie di energia potenziale MP2(full)/6-311++G(d,p).⁽³⁷⁾ Facendo un confronto con l' NF_3 , l'interazione del Be^+ con l'atomo di N dell' NH_3 è più forte e la distanza Be-N del complesso Be^+-NH_3 è consistentemente prevista pari a $1.683 \text{ \AA}$.⁽³⁷⁾

Parametri	B3LYP			RCCSD
	6-311G(d)	6-311+G(2d)	6-311+G(3df)	6-311G(d)
5 ($^2\text{A}_1$)				
Mg-N	2.517	2.538	2.519	2.528
N-F	1.359	1.362	1.356	1.345
Mg-N-F	114.1	114.4	114.3	114.1
F-N-F	104.4	104.1	104.3	104.4
6 ($^2\text{B}_1$)				
Mg-N	2.195	2.179	2.180	2.208
Mg-F1	1.734	1.720	1.712	1.733
N-F	1.311	1.313	1.308	1.302
Mg-N-F	125.7	125.8	125.9	125.8
7 ($^2\text{A}'$)				
Mg-N	3.147	3.175	3.133	3.189
Mg-F	2.454	2.487	2.451	2.508
N-F	1.440	1.437	1.430	1.402
N-F1	1.315	1.322	1.316	1.319
F-Mg-F	52.3	51.6	52.2	50.0
F-N-F	97.4	97.8	97.9	98.3
F-N-F1	102.7	102.5	102.6	102.6
8 ($^2\text{A}_1$)				
Mg-F	2.872	2.928	2.889	2.916
N-F	1.388	1.390	1.383	1.370
Mg-F-N	91.9	92.4	92.0	92.5
F-N-F	100.6	100.6	100.7	100.7

Tabella 3.2 Geometrie ottimizzate dei complessi **5-8** $\text{Mg}^+(\text{NF}_3)$. Le lunghezze di legame sono espresse in angstroms, gli angoli di legame in gradi (le connettività e le identificazioni degli atomi sono quelle riportate in Figura 3.2).

Specie	q (Be or Mg) ^a	q (N) ^a	q (F) ^a	q (F1) ^a	Bond	ρ^b	$\nabla^2\rho^c$	BO ^d
NF ₃ (¹ A ₁)		0.732	-0.244		N-F	2.058	-2.747	1.208
1 (² A ₁)	0.981	0.570	-0.182		Be-N	0.379	5.446	0.283
					N-F	2.348	-7.061	1.212
2 (² B ₁)	1.751	0.359	-0.145	-0.821	Be-N	0.512	8.362	0.162
					Be-F1	1.140	38.462	0.358
					N-F	2.585	-13.592	1.407
3 (² A')	1.763	0.827	-0.763	-0.063	Be-F	0.911	28.798	0.260
					N-F	0.209	3.085	0.304
					N-F1	3.165	-32.534	1.753
3 (² A'')	1.768	0.827	-0.765	-0.070	Be-F	0.911	28.916	0.256
					N-F	0.213	2.844	0.292
					N-F1	3.151	-32.196	1.736
4 (² A ₁)	0.988	0.887	-0.300		Be-F	0.108	0.105	0.112 ^e
					N-F	2.045	-3.085	1.125 ^e
5 (² A ₁)	0.991	0.702	-0.226		Mg-N	0.123	1.229	0.193
					N-F	2.247	-5.880	1.182
6 (² B ₁)	1.769	0.428	-0.180	-0.834	Mg-N	0.229	4.531	0.138
					Mg-F1	0.597	20.773	0.391
					N-F	2.477	-11.688	1.379
7 (² A')	1.022	0.873	-0.359	-0.186	Mg-F	0.094	1.104	0.003
					N-F	1.822	0.581	1.072
					N-F1	2.490	-10.965	1.257
8 (² A ₁)	1.010	0.878	-0.300		Mg-F	0.050	0.282	0.071
					N-F	2.072	-3.470	1.127

Tabella 3.3 Analisi *Atoms in Molecules* (AIM) a livello B3LYP/6-311+G(2d) dell'NF₃, dei complessi **1-4** Be⁺-(NF₃) e dei complessi **5-8** Mg⁺-(NF₃) (vedere Figure 3.1 e 3.2). ^a Carica formale AIM (e). ^b Densità di carica (e/Å³) al punto critico di legame sul legame specificato. ^c Laplaciano della densità di carica (e/Å⁵) al punto critico di legame sul legame specificato. ^d Ordine di legame covalente del legame specificato. ^e A livello di teoria B3LYP/6-311+G(d).

Messo a confronto con studi precedenti sui complessi H⁺-(NF₃),⁽¹⁻⁴⁾ Li⁺-(NF₃) [5,7], Na⁺-(NF₃)⁽⁷⁾ e K⁺-(NF₃)⁽⁷⁾ lo studio dell'interazione tra lo ione Be⁺ e gli atomi di fluoro dell'NF₃ porta a risultati alquanto inaspettati. Basandoci sulla accertata capacità dell'NF₃ di formare addotti stabili monocoordinati al fluoro di connettività F₂N-F-X⁺ (X = H, Li, Na e K), abbiamo in primo luogo cercato un possibile isomero stabile del tipo F₂N-F-Be⁺. Tuttavia,

nonostante un'accurata ricerca effettuata a vari livelli di teoria, non abbiamo trovato alcun punto critico con questa connettività. Piuttosto, l'avvicinarsi del Be^+ ad uno degli atomi di fluoro dell' NF_3 , si risolve sempre in un allungamento del legame N-F, accompagnato da una concomitante rotazione del BeF^+ fino a formare un prodotto di "inserzione" **2** di connettività $\text{F}_2\text{N}-\text{Be}-\text{F}^+$. La geometria, l'analisi di legame e la termochimica di questo isomero suggeriscono che si tratta in effetti di un complesso ione-dipolo tra lo stato fondamentale del BeF^+ ($^1\Sigma^+$)⁽⁶⁴⁾ e NF_2 ($^2\text{B}_1$).⁽⁶⁵⁾ Dalla Tabella 3.3, la carica netta del BeF^+ è quasi +1e, l'ordine di covalenza del legame Be-N è minore di 0.2, la densità di carica ρ al bcp sul legame Be-N è di $0.512\text{e}/\text{\AA}^3$, ed il corrispondente Laplaciano è decisamente positivo. In aggiunta, a 298.15 K l'entalpia di dissociazione di **2** in BeF^+ e NF_2 è calcolata pari a $42.3\text{ kcal mol}^{-1}$ al livello di teoria $\text{RCCSD(T)/6-311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d)}$ (inclusendo una correzione BSSE di 3.9 kcal mol^{-1}). Il risultato tuttavia più rilevante riguardo l'isomero **2** è che esso è molto più stabile dell'isomero **1**.

Notiamo infatti dalla Tabella 3.4 che, ad ogni livello computazionale, la differenza di entalpia tra i due isomeri risulta pari a circa 110 kcal mol^{-1} ed è in particolare prevista $109.2\text{ kcal mol}^{-1}$ al livello di teoria $\text{RCCSD(T)/6-311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d)}$. Confrontata con gli ioni precedentemente studiati $\text{M}^+(\text{NF}_3)$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na} \text{ e } \text{K}$)^(1-5,7), i cui isomeri azoto- e fluoro-coordinati sono generalmente abbastanza vicini in energia, la stabilità relativa degli isomeri $\text{Be}^+(\text{NF}_3)$ **1** e **2** è alquanto inaspettata e fornisce il primo esempio di una maggiore stabilità maggiore dell'isomero fluoro-coordinato derivante dal legame tra l' NF_3 e un singolo catione carico in fase gassosa. A livello di teoria B3LYP, con ogni basis set impiegato, lo ione **3** dicoordinato, di simmetria C_s , è un punto di sella del primo ordine, instabile rispetto alla formazione dei due isomeri **2** equivalenti. I due stati elettronici $^2\text{A}'$ e $^2\text{A}''$ di questi ioni (le frequenze immaginarie B3LYP/6-311+G(3df) sono $755.1i$ ($^2\text{A}'$) e $462.5i\text{ cm}^{-1}$ ($^2\text{A}''$), rispettivamente), sono praticamente degeneri e meno stabili dell'isomero **2** di circa 10 kcal mol^{-1} . Le loro geometrie ottimizzate e l'analisi di legame sono prevedibilmente abbastanza simili e indicano un debole complesso elettrostatico tra lo stato fondamentale dell' NF^+ ($^2\Pi$)⁽⁶⁶⁾ e quello del BeF_2 ($^1\Sigma_g^+$).⁽⁶⁷⁾ In particolare, a livello di teoria $\text{RCCSD(T)/6-311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d)}$ e a 298.15 K, essi sono più stabili dei frammenti NF^+ e BeF_2 di solo 3.1 ($^2\text{A}'$) e 4.2 kcal mol^{-1} ($^2\text{A}''$), rispettivamente. Infine, la struttura tricoordinata **4** è la meno stabile tra tutti gli isomeri fluoro-coordinati $\text{Be}^+(\text{NF}_3)$ ed è anche meno stabile di circa 9 kcal mol^{-1} della struttura **1** azoto-coordinata. Questa specie è stata caratterizzata come un punto di sella del secondo ordine sulla superficie di energia potenziale B3LYP, instabile rispetto al moto di "bending" dell'atomo di berillio (a livello B3LYP/6-311+G(3df) la

frequenza immaginaria doppiamente degenere è pari a $209.6i \text{ cm}^{-1}$). I risultati sui complessi tra lo stato fondamentale doppietto del Mg^+ ($[\text{Ne}]3s^2S$) e l' NF_3 sono qualitativamente simili a quelli ottenuti per i complessi $\text{Be}^+(\text{NF}_3)$.

Specie	B3LYP						RCCSD(T) ^a			
	6-311G(d)		6-311+G(2d)		6-311+G(3df)		6-311G(d)		6-311+G(2d)	
1 (2A_1)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)
2 (2B_1)	-110.8	(-111.2)	-111.3	(-111.7)	-110.4	(-110.9)	-108.5	(-109.0)	-109.2	(-109.7)
3 ($^2A'$)	-98.4	(-98.7)	-99.8	(-100.1)	-97.9	(-98.3)	-97.2	(-97.6)	-100.2	(-100.6)
3 ($^2A''$)	-100.1	(-100.4)	-101.6	(-101.9)	-99.8	(-100.1)	-98.3	(-98.6)	-101.3	(-101.6)
4 (2A_1)	+9.0	(+9.5)	+10.2	(+10.7)	+10.3	(+10.8)	+9.1	(+9.6)	+8.8	(+9.3)
5 (2A_1)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)
6 (2B_1)	-54.9	(-55.4)	-57.2	(-57.7)	-57.7	(-58.3)	-56.0	(-56.6)	-59.2	(-59.8)
7 ($^2A'$)	-4.8	(-4.4)	-2.6	(-2.2)	-2.5	(-2.2)	-4.2	(-3.9)	-3.0	(-2.7)
8 (2A_1)	-2.6	(-1.7)	-0.5	(+0.4)	-0.4	(+0.5)	-2.7	(-1.8)	-1.6	(-0.7)

Tabella 3.4 Stabilità relative (kcal mol^{-1}) a 0 K (in parentesi) e 298.15 K dei complessi **1-4** $\text{Be}^+(\text{NF}_3)$ e dei complessi **5-8** $\text{Mg}^+(\text{NF}_3)$. ^a Calcolate sulle geometrie ottimizzate RCCSD/6-311G(d).

Infatti, sulla superficie di energia potenziale, indipendentemente dal basis set usato, abbiamo localizzato l'isomero **5** azoto-coordinato e il prodotto **6** di connettività $\text{F}_2\text{N-Mg-F}^+$, caratterizzati come minimi in energia,⁽⁶⁸⁾ lo ione **7** dicoordinato caratterizzato come un punto di sella del primo ordine e lo ione **8** tricoordinato caratterizzato come un punto di sella del secondo ordine. Tuttavia, da un punto di vista quantitativo, le stabilità degli ioni $\text{Be}^+(\text{NF}_3)$ e $\text{Mg}^+(\text{NF}_3)$ mostrano significative differenze, che originano essenzialmente dalla più debole acidità di Lewis del Mg^+ e del MgF^+ rispetto al Be^+ e BeF^+ . In analogia con l'isomero **1** Be^+-NF_3 , l'analisi di legame dell'isomero **5** indica un complesso elettrostatico tra Mg^+ e NF_3 . Confrontata con l'addizione del Be^+ all'atomo di azoto dell' NF_3 , esotermica di circa 18 kcal mol^{-1} a livello di teoria RCCSD(T)/6-311+G(2d)/RCCSD/6-311G(d), La corrispondente interazione del Mg^+ è molto più debole e pari a circa 3 kcal mol^{-1} . Consistentemente, dalla Tabella 3.2, la distanza Mg-N dell'isomero **5** è ca. $2.5 \text{ \AA}$ e i parametri strutturali, la distribuzione di carica e la densità di carica dell' NF_3 si discostano di poco dall' NF_3 non coordinato. Come per l'isomero **2**, il prodotto di inserzione **6** è un complesso ione-dipolo tra NF_2 e lo stato fondamentale e quello di MgF^+ ($^1\Sigma^+$).⁽⁶⁹⁾ La carica netta dell' MgF^+ è quasi $+1e$,

l'ordine di covalenza del legame Mg-N è minore di 0.2, la densità di carica ρ al bcp sul legame Mg-N è piuttosto bassa, $0.229 \text{ e}/\text{\AA}^3$ e il corrispondente Laplaciano è positivo. In aggiunta, dalla Tabella 3.2, la distanza di legame Mg-N, calcolata pari a $2.2 \text{ \AA}$, è apprezzabilmente maggiore, in modo apprezzabile, della distanza Be-N dell'isomero **2**, e l'entalpia di dissociazione in MgF^+ e NF_2 , calcolata pari a $17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ a livello di teoria RCCSD(T)/6-311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d) e a 298.15 K (inclusendo una correzione BSSE di $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), è consistentemente più bassa dell'entalpia di dissociazione dell'isomero **2** in BeF^+ e NF_2 . Dalla Tabella 3.4, a livello di teoria RCCSD(T)/6-311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d) e a 298.15 K, l'isomero **6** è più stabile dell'isomero **5** di $59.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Sebbene questa differenza sia significativamente più bassa rispetto alla differenza di entalpia tra gli isomeri **1** e **2** $\text{Be}^+(\text{NF}_3)$ è ancora possibile evincere con chiarezza che, in modo simile al Be^+ , il prodotto dell'inserzione del Mg^+ nel legame N-F dell' NF_3 è di molto più stabile dell'addotto azoto-coordinato. E' interessante a tal proposito notare che, nell'ambito di uno studio teorico dettagliato sulla struttura e sulla stabilità dei complessi $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)$,⁽²³⁾ Bohme e collaboratori hanno identificato il prodotto d'inserzione $\text{H}_2\text{N-Mg-H}^+$ come un minimo sulla superficie di energia potenziale B3LYP/6-31+G(d). Tuttavia, a questo livello di teoria, tale specie risulta essere meno stabile dell'isomero azoto-coordinato di $51.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e perfino più alta di $10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ in energia dei frammenti Mg^+ e NH_3 . Questo risultato mette chiaramente in evidenza il profondo effetto del grado di fluorurazione sulla stabilità delle strutture isomeriche $\text{Mg}^+\text{-NX}_3$ e $\text{X}_2\text{N-MgX}^+$ ($\text{X} = \text{H}$ e F). L'affinità relativamente più bassa del Mg^+ , rispetto al Be^+ , per gli atomi di fluoro del trifluoruro di azoto è chiaramente evidente dalla geometria ottimizzata della struttura **7** dicoordinata, caratterizzata come lo stato di transizione per l'interconversione di due isomeri **6** equivalenti (la frequenza immaginaria B3LYP/6-311+G(3df) è $96.3i \text{ cm}^{-1}$). A differenza del corrispondente ione **3**, il quale è un complesso tra NF^+ e BeF_2 (la carica all'atomo di Be è ca. $+1.8e$), lo ione **7** è un complesso tra Mg^+ e NF_3 . Dalla Figura 3.2 e dalla Tabella 3.2, la carica all'atomo di Mg è $+1.0e$, le distanze di legame Mg-F sono piuttosto lunghe, circa $2.5 \text{ \AA}$, e i parametri dell' NF_3 mostrano solo una piccola differenza rispetto all' NF_3 non coordinato. L'interazione tra Mg^+ e NF_3 , chiaramente elettrostatica dai risultati dell'analisi di legame, vale $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ a livello RCCSD(T)/6-311G(2d)//RCCSD/6-311G(d) e a 298.15 K. Lo ione **7** è pertanto leggermente più stabile dell'isomero **5** azoto-coordinato, ma è meno stabile del prodotto d'inserzione **6** di ca. 55 kcal mol^{-1} . La caratterizzazione di **7** come un punto di sella del primo ordine è in linea con i risultati di uno studio recente di Dunbar e Petrie⁽⁴¹⁾ sui complessi del catione Mg^+ con diversi

ligandi, incluse molecole bifunzionali quali HCOOH, CH₃COOH, HCOOCH₃, HCOCH₂OH e HCONH₂. In particolare, è stato stabilito che solo HCOCH₂OH forma un complesso bidentato

con Mg⁺, mentre tutti gli sforzi effettuati per identificare strutture chelanti con HCOOH, CH₃COOH, e HCOOCH₃, hanno invariabilmente portato all'uno o all'altro dei complessi monodentati tra Mg⁺ e l'ossigeno carbonilico o ossidrilico. In analogia con lo ione **4**, la struttura **8** tricoordinata è instabile rispetto al moto degenerare di "bending" dell'atomo di magnesio (la frequenza immaginaria doppiamente degenerare è 83.0i cm⁻¹). L'interazione elettrostatica tra Mg⁺ e NF₃ è persino più debole di quella trovata per lo ione **7** e vale circa 4.3 kcal mol⁻¹ a livello di teoria RCCSD(T)/6-311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d).

3.3.2 Affinità ionica del Be⁺ e dell'Mg⁺ per l'NF₃: termochimica dei complessi Be⁺-(NF₃) e Mg⁺-(NF₃)

Le affinità cationiche in fase gassosa del berillio e del magnesio per il trifluoruro di azoto, qui definite come la differenza di entalpia cambiata di segno della reazione



e ottenute a vari livelli computazionali, assumendo la formazione degli isomeri **1** e **5** azoto-coordinati e dei prodotti di inserzione **2** e **6**, sono state raccolte nella Tabella 3.5. Abbiamo anche calcolato le affinità ioniche del Be⁺ e del Mg⁺ per l'NH₃ e confrontato i nostri risultati con studi precedenti sia teorici che sperimentali sui complessi Be⁺-(NH₃)⁽⁶⁰⁾ e su Mg⁺-(NH₃).^(23,27,28,41,70) In generale, notiamo in primo luogo che a entrambi i livelli di teoria B3LYP e RCCSD(T), che il basis set meno esteso, 6-311G(d), sovrastima l'affinità sperimentale dell'Mg⁺ per l'ammoniaca, ottenuta, attraverso misure di dissociazione indotta da collisione,⁽²⁷⁾ pari a 36.9±2.8 kcal mol⁻¹ a 0 K ed estrapolata pari a 38.0 ± 2.8 kcal mol⁻¹ a 298 K. Tutti i valori calcolati a 0 K usando i basis sets più estesi 6-311+G(2d) e 6-311+G(3df) si aggirano invece intorno a 37 kcal mol⁻¹, ed il valore stimato a livello RCCSD(T)/6-311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d), 36.9 kcal mol⁻¹ (corretto a 38.0 kcal mol⁻¹ a 298.15 K), coincide con il valore sperimentale. Passando all'NF₃, la scarsa esperienza di calcolo sull'affinità ionica del Be⁺ e del Mg⁺ per semplici molecole fluorurate impedisce una valutazione critica delle stime B3LYP e RCCSD(T) riportate in Tabella 3.5. Notiamo, in ogni caso che tutti i valori ottenuti mostrano una variabilità massima di meno di 2 kcal mol⁻¹, e si farà qui riferimento al dato, in via di principio più accurato, ottenuto a livello RCCSD(T)/6-

311+G(2d)//RCCSD/6-311G(d). A 298.15 K, l'interazione del Be^+ con l'atomo di azoto dell' NF_3 , con formazione dell'isomero **1**, è esotermica di 18.1 kcal mol⁻¹. Questo valore è molto più basso dell'affinità ionica del Be^+ per l' NH_3 , stimato in precedenza pari a 75.2 kcal mol⁻¹ ⁽³⁷⁾ e da noi ottenuto pari a 75.9 kcal mol⁻¹. Questo risultato conferma la forte decrescita della basicità dell'atomo di azoto di solito riscontrata con tutti gli elettrofili passando dall' NH_3 all' NF_3 . Tuttavia, se si considera la formazione del prodotto **2** di inserzione, la differenza di entalpia della reazione (1) (M = Be) diventa molto grande (-127.3 kcal mol⁻¹) e l'affinità ionica del Be^+ per l' NF_3 risulta di 50 kcal mol⁻¹ più elevata rispetto quella per l' NH_3 . Questo risultato alquanto sorprendente riflette l'alta stabilità dell'isomero **2** e suggerisce che, con determinati elettrofili, l' NF_3 può comportarsi come una base di Lewis estremamente forte, capace di dar luogo a prodotti di inserzione di eccezionale stabilità termodinamica.

	B3LYP		RCCSD(T) ^a				Letteratura	
	6-311G(d)	6-311+G(2d)	6-311+G(3df)	6-311G(d)	6-311+G(2d)		Exp.	Theory
NH₃	75.8 (74.6)	75.2 (73.9)	75.5 (74.2)	78.9 (77.6)	75.9 (74.6)			75.2 ^b
	40.5 (39.4)	38.4 (37.2)	38.3 (37.2)	39.6 (38.5)	38.0 (36.9)	36.9 ± 2.8 ^c		35.5 ^d ; 36.1 ^e ; 37.7 ^f ; 38.3 ^b ; 39.7 ^g ; 40.1 ^h ; 40.5 ⁱ
NF₃(N)^j	20.3 (19.7)	20.3 (19.7)	21.3 (20.7)	18.1 (17.5)	18.1 (17.5)			
	4.7 (4.6)	4.5 (4.3)	5.1 (5.0)	3.2 (3.1)	3.3 (3.2)			
NF₃(F)^k	131.1 (130.9)	131.6 (131.4)	131.7 (131.6)	126.6 (126.5)	127.3 (127.2)			
	59.6 (60.0)	61.7 (62.0)	62.8 (63.3)	59.2 (59.7)	62.5 (63.0)			

Tabella 3.5 Affinità ionica del Be^+ (valori superiori) e dell' Mg^+ (kcal mol⁻¹) a 0 K (in parentesi) e a 298.15 K per l' NH_3 e l' NF_3 (tutti i valori ottenuti includono il BSSE). ^a Alle geometrie ottimizzate a livello di teoria RCCSD/6-311G(d). ^b A livello di teoria CCSD(T) (full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311++G(d,p), Rif. 37. ^c Dissociazione indotta da collisione misurata a 0 K, Rif. 27. Il valore estrapolato a 298 K trovato nello stesso lavoro è 38.02 ± 2.8 kcal mol⁻¹. ^d A livello di teoria MP2(full)/6-311+G(2d,2p)//MP2(full)/6-31G(d) e a 0 K, Rif. 27. ^e A livello di teoria CP-dG2thaw, Rif. 41. ^f A livello di teoria MCPF/TZP e a 0 K, Rif. 70. ^g A livello di teoria MP4SDTQ(fc)/6-311++G(2df,p), Rif. 23. ^h A livello di teoria B3LYP/DZVP, Rif. 28. ⁱ A livello di teoria B3LYP/6-31+G(d), Rif. 28. ^j Con formazione degli isomeri **1** e **5**, rispettivamente. ^k Con formazione degli isomeri **2** e **6**, rispettivamente.

Questa conclusione viene confermata dalla termochimica della complessazione dell' NF_3 da parte del Mg^+ . Se si considera in particolare il legame all'atomo di azoto, l'affinità ionica del Mg^+ per l' NF_3 , 3.3 kcal mol⁻¹, è persino più bassa di quella per i ligandi deboli quali il CO e

CO₂.⁽⁴¹⁾ Se si assume invece la formazione del prodotto **6** d'inserzione, la differenza di entalpia della reazione (1) (M= Mg) diventa decisamente più grande, -62.5 kcal mol⁻¹, e

l'affinità ionica del Mg⁺ per l'NF₃ diventa significativamente più alta di quella per l'NH₃ e per altri ligandi tipicamente forti quali H₂NCN e HCONH₂, la cui affinità per lo ione Mg⁺ si aggira intorno a 45 e 48 kcal mol⁻¹, rispettivamente.⁽⁴¹⁾ Possiamo notare inoltre come le affinità del Be⁺ e del Mg⁺ per l'NF₃ sono sufficientemente grandi da suggerire la possibilità di osservarle come specie stabili in fase gassosa. Questo suggerisce la possibilità di utilizzare lo ione Mg⁺ in esperimenti di "ion-attachment" per determinare il trifluoruro di azoto gassoso. Combinando le differenze di entalpia a 298 K della reazione (1) (M = Be o Mg) con l'entalpia sperimentale di formazione del Be⁺, (292.4 kcal mol⁻¹), Mg⁺ (211.5 9 kcal mol⁻¹) ed NF₃ (-31.6 kcal mol⁻¹), le entalpie di formazione degli isomeri **1** e **5** sono ottenute pari a 242.7 e 176.6 kcal mol⁻¹, rispettivamente. Usando le stabilità relative riportate in Tabella 3.4, le entalpie di formazione dei vari ioni Be⁺-(NF₃) e Mg⁺-(NF₃) sono inoltre ricavabili pari a 133.5 (**2**), 142.5 (**3** (²A')), 141.4 (**3** (²A'')), 251.5 (**4**), 117.4 (**6**), 173.6 (**7**) e 175.0 (**8**) kcal mol⁻¹, rispettivamente.

3.3.3 Confronto tra i vari complessi M⁺-(NF₃) (M = H, Li, Na, K, Be e Mg)

Il confronto tra i complessi Be⁺-(NF₃) e Mg⁺-(NF₃) qui studiati e gli ioni M⁺-(NF₃) (M= H, Li, Na e K)^(1-5,7), studiati precedentemente, suggerisce alcune considerazioni generali sui fattori che controllano la struttura e la stabilità dei complessi dell'NF₃ con ioni monoatomici M⁺. A causa dell'effetto di attrazione elettronica dei tre atomi di fluoro, l'atomo di azoto dell'NF₃ è di solito molto meno basico che quello dell'NH₃. Confrontata ad esempio con l'affinità del protone per l'NH₃, 204.0 kcal mol⁻¹, l'addizione dell'H⁺ all'NF₃ con formazione dell'isomero H-NF₃⁺ è esotermica di circa 130 kcal mol⁻¹,⁽¹⁻⁴⁾ mentre l'affinità degli ioni Li⁺, Na⁺ e K⁺ per l'atomo di azoto dell'NF₃, valutata pari a 7.5, 3.4, e 2.0 kcal mol⁻¹, rispettivamente,⁽⁷⁾ è significativamente più bassa dell'affinità del Li⁺, del Na⁺ e del K⁺ per l'NH₃ (39.1,⁽⁷¹⁾ 24.4⁽⁷²⁾ e 19.6 kcal mol⁻¹,⁽⁷³⁾ rispettivamente). Le affinità del Be⁺ e del Mg⁺ per l'atomo di azoto dell'NF₃ da noi calcolate sono significativamente più basse di quelle per l'NH₃. Tutti i complessi azoto-coordinati M⁺-NF₃ (M = Li, Na, K, Be e Mg) sono invariabilmente previsti essere elettrostatici, ed il loro ordine di stabilità segue l'andamento periodico, Li⁺< Na⁺< K⁺ e Be⁺< Mg⁺. Per quanto riguarda il legame degli ioni M⁺ agli atomi di fluoro dell'NF₃, la caratterizzazione da noi effettuata dei prodotti di inserzione F₂N-BeF⁺ e F₂N-MgF⁺ come complessi ione-molecola tra NF₂ e MF⁺ (M = Be e Mg), la precedente identificazione

dell'isomero F_2N-FH^+ come un complesso elettrostatico tra NF_2^+ e HF ⁽¹⁻⁴⁾ e la caratterizzazione degli addotti tra i cationi dei metalli alcalini e gli atomi di fluoro dell' NF_3 come deboli complessi elettrostatici, suggeriscono le seguenti considerazioni. Se un catione M^+ ha un'affinità per l'atomo di fluoro che è più bassa dell'energia di dissociazione del legame F_2N-F , ca. 60 kcal mol⁻¹, l'interazione con gli atomi di fluoro dell' NF_3 non può produrre un'apprezzabile riorganizzazione strutturale e porta a strutture monocoordinate e dicoordinate, le quali sono essenzialmente dei complessi elettrostatici tra M^+ e NF_3 . Questo è il caso, per esempio, degli ioni dei metalli alcalini Li^+ , Na^+ e K^+ , le cui affinità per gli atomi di fluoro dell' NF_3 decrescono regolarmente da ca. 13 a ca. 5 kcal mol⁻¹. D'altra parte, i cationi come H^+ , Be^+ e Mg^+ , i quali hanno in generale una forte affinità per l'atomo di fluoro, formano ioni F_2N-FM^+ , il cui legame N-F è fortemente elongato. Se il potenziale di ionizzazione (IP) di MF è più alto di quello dell' NF_2 , 11.6 eV, questi ioni sono previsti avere connettività F_2N^+-MF , la quale garantisce l'orientazione più favorevole del dipolo MF rispetto all' NF_2^+ . Questo è il caso, per esempio, dell'isomero F_2N^+-FH (il potenziale di HF è 16.0 eV). D'altra parte, se il potenziale di ionizzazione di MF è più basso di quello dell' NF_2 , ci si aspetta che la connettività degli ioni sia F_2N-MF^+ , la quale assicura l'interazione più favorevole tra la carica positiva dell'atomo M dell' MF^+ e l'azoto dell' NF_2 . Questo è il caso degli ioni F_2N-BeF^+ e F_2N-MgF^+ (i potenziali di ionizzazione del BeF e dell'MgF sono 9.1 e 7.7 eV, rispettivamente), la cui stabilità è così grande che l'affinità degli ioni M^+ per l' NF_3 diventa paragonabile, se non più alta, di quella per le basi di Lewis tipicamente forti.

Bibliografia

- 1) J.J. Fisher, T.B. McMahon, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 7599.
- 2) F. Grandinetti, J. Hrusák, D. Schröder, S. Karrass, H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 2806.
- 3) K. Hiraoka, M. Nasu, S. Fujimaki, S. Yamabe, J. Phys. Chem. 99 (1995) 15822.
- 4) F. Grandinetti, P. Cecchi, V. Vinciguerra, Chem. Phys. Lett. 281 (1997) 431.
- 5) F. Grandinetti, V. Vinciguerra, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 574 (2001) 185.
- 6) F. Grandinetti, V. Vinciguerra, Int. J. Mass Spectrom. 216 (2002) 285.
- 7) K. Pei, J. Liang, H. Li, J. Mol. Struct. 690 (2004) 159.
- 8) S. Arulmozhiraja, T. Fujii, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 9613.
- 9) T. Fujii, M. Ogura, H. Jimba, Anal. Chem. 61 (1989) 1026.
- 10) T. Fujii, M. Yashiro, H. Tokiwa, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 12280.
- 11) F. Ishii, Y. Kita, in: T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud (Eds.), Advanced Inorganic Fluorides, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 629 (Capitolo 19).
- 12) D.T. Meshri, in: T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud (Eds.), Advanced Inorganic Fluorides, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 673 (Capitolo 20).
- 13) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 123.
- 14) M. Aschi, F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2713.
- 15) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 2173.
- 16) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, J. Phys. Chem. 98 (1994) 8009.
- 17) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, Inorg. Chem. 34 (1995) 1325.
- 18) F. Grandinetti, F. Pepi, A. Ricci, Chem. Eur. J. 2 (1996) 495.
- 19) M. Aschi, F. Grandinetti, V. Vinciguerra, Chem. Eur. J. 4 (1998) 2366.
- 20) M. Aschi, F. Grandinetti, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 497 (2000) 205.
- 21) P. Antonioti, S. Borocci, F. Grandinetti, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 1125.
- 22) M. Trachtman, G.D. Markham, J.P. Glusker, P. George, C.W. Bock, Inorg. Chem. 37 (1998) 4421.
- 23) R.K. Milburn, V.I. Baranov, A.C. Hopkinson, D.K. Bohme, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 9803.
- 24) J. Hinze, O. Friedrich, A. Sundermann, Mol. Phys. 96 (1999) 711.
- 25) J.E. Reddic, M.A. Duncan, J. Chem. Phys. 110 (1999) 9948.

- 26) S.S. Wesolowski, R.A. King, H.F. Schaefer III, M.A. Duncan, J. Chem. Phys. 113 (2000) 701.
- 27) A. Andersen, F. Muntean, D. Walter, C. Rue, P.B. Armentrout, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 692.
- 28) T. Shoeib, R.K. Milburn, G.K. Koyanagi, V.V. Lavrov, D.K. Bohme, K.W.M. Siu, A.C. Hopkinson, Int. J. Mass Spectrom. 201 (2000) 87.
- 29) E. Magnusson, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 3881.
- 30) R.K. Milburn, D.K. Bohme, A.C. Hopkinson, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 540 (2001) 5.
- 31) S. Yoshida, N. Okai, K. Fuke, Chem. Phys. Lett. 347 (2001) 93.
- 32) S. Yoshida, K. Daigoku, N. Okai, A. Takahata, A. Sabu, K. Hashimoto, K. Fuke, J. Chem. Phys. 117 (2002) 8657.
- 33) A.M. Sapse, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 783.
- 34) A. Gil, J. Bertran, M. Sodupe, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7461.
- 35) D. Moran, H.L. Woodcock, Z. Chen, H.F. Schaefer III, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 11442.
- 36) S. Petrie, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 10441.
- 37) P. George, J.P. Glusker, G.D. Markham, M. Trachtman, C.W. Bock, Mol. Phys. 101 (2003) 2451.
- 38) K. Daigoku, K. Hashimoto, J. Chem. Phys. 121 (2004) 3569.
- 39) J.I. Lee, D.C. Sperry, J.M. Farrar, J. Chem. Phys. 121 (2004) 8375.
- 40) X. Bu, C. Zhong, A.F. Jalbout, Chem. Phys. Lett. 387 (2004) 410.
- 41) R.C. Dunbar, S. Petrie, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 1411.
- 42) C.S. Yeh, J.S. Pilgrim, K.F. Willey, D.L. Robbins, M.A. Duncan, Int. Rev. Phys. Chem. 13 (1994) 231.
- 43) D. Bellert, W.H. Breckenridge, Chem. Rev. 102 (2002) 1595.
- 44) M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratman, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W.

Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, GAUSSIAN 98, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA,

1998.

- 45) MOLPRO è un *package* di programmi ab initio scritto da H.-J. Werner e P.J. Knowles, con i contributi di R.D. Amos, A. Bernhadsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R. Manby, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schatz, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni e T. Thorsteinsson.
- 46) A.D. McLean, G.S. Chandler, J. Chem. Phys. 72 (1980) 5639.
- 47) R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 72 (1980) 650.
- 48) T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schleyer, J. Comput. Chem. 4 (1983) 294.
- 49) M.J. Frish, J.A. Pople, J.S. Binkley, J. Chem. Phys. 80 (1984) 3265.
- 50) P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frish, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623.
- 51) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- 52) K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 479.
- 53) C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 1.
- 54) P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 99 (1993) 5219.
- 55) J.D. Watts, J. Gauss, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98 (1993) 8718.
- 56) D.A. Mc Quarry, Statistical Mechanics, Harper & Row, New York, 1973.
- 57) S. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553.
- 58) R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 59) J. Cioslowski, S.T. Mixon, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 4142.
- 60) J. Cioslowski, A. Nanayakkara, Chem. Phys. Lett. 219 (1994) 151.
- 61) AIM2000, F. Biegler-König, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany (<http://www.aim2000.de/>).
- 62) J. Sheridan, W. Gordy, Phys. Rev. 79 (1950) 513.
- 63) I dati termochimici sono stati presi da: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute

of Standard and Technology, Gaithersburg, MD 20899, March 2003
(<http://webbook.nist.gov/>).

- 64) F.R. Ornellas, F.B.C. Machado, O. Roberto-Neto, *Mol. Phys.* 77 (1992) 1169.
- 65) A. Papakondylis, A. Mavridis, *Chem. Phys. Lett.* 216 (1993) 167. J. Czernek, O. Zivny, *Chem. Phys.* 303 (2004) 137.
- 66) J.M. Dyke, T.G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* 169 (1990) 138.
- 67) A livello di teoria B3LYP, con tutti i basis set impiegati, abbiamo anche collocato un minimo di connettività $F_2N-F-Mg^+$, il quale risulta meno stabile dell'isomero **6** di circa 22 kcal mol⁻¹. Tuttavia, non abbiamo potuto confermare l'esistenza di questo isomero a livello di teoria RCCSD/6-311G(d).
- 68) H. Partridge, S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher Jr, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4489.
- 69) C.W. Bauschlicher Jr, M. Sodupe, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 4453.
- 70) P. Burk, I.A. Koppel, I. Koppel, R. Kurg, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Herreros, R. Notario, J.-L.M. Abboud, F. Anvia, R.W. Taft, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2824.
- 71) P.B. Armentrout, M.T. Rodgers, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2238.
- 72) J.K.-C. Lau, C.H.S. Wang, P.S. Ng, F.M. Siu, N.L. Ma, C.W. Tsang, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 3383.

Capitolo 4

CHIMICA IONICA IN FASE GASSOSA DELLA MISCELA GERMANO/TRIFLUORURO DI AZOTO

4.1 Introduzione

Nel 1973, Northrop e Lampe hanno riportato il primo studio sperimentale sulle reazioni ione-molecola che avvengono nel GeH_4 ionizzato.⁽¹⁾ Gli autori hanno in particolare misurato le costanti di velocità per le reazioni del secondo e terzo ordine di tutti gli ioni positivi primari GeH_n^+ ($n = 0-3$) e degli ioni secondari osservati fino a Ge_2H_7^+ e Ge_3H_9^+ . In seguito sono stati riportati molti studi sperimentali⁽²⁻⁵⁾ e teorici⁽⁶⁻¹⁷⁾ sulla struttura, stabilità e termochimica di GeH_n^+ ($n \geq 1$) e Ge_mH_n^+ ($m > 1, n \geq 1$). Nel corso degli anni, l'interesse per la chimica delle miscele ionizzate contenenti GeH_4 è diventato progressivamente correlato alla preparazione, mediante tecniche di deposizione chimica da vapore (PECVD),⁽¹⁸⁾ di semiconduttori amorfi utilizzati per costruire dispositivi elettronici e optoelettronici.^(19,20) In particolare il gruppo di Torino (in collaborazione con il quale parte di questa tesi è stata svolta) ha studiato la formazione di carburi di germanio amorfi ottenuti per deposizione indotta da raggi-X a partire da miscele gassose contenenti GeH_4 e idrocarburi a catena corta.⁽²¹⁾ Anche se la stechiometria

di questi solidi non può essere direttamente correlata con la composizione della fase gassosa, lo studio dei processi ionici coinvolti nei primi stadi di polimerizzazione fornisce tuttavia importanti indicazioni per ottimizzare le condizioni di lavoro che portano al materiale finale di composizione voluta.⁽²²⁾ Queste considerazioni hanno stimolato numerosi studi sperimentali e teorici sulla chimica ionica che si verifica in miscele binarie e ternarie contenenti GeH_4 , idrocarburi saturi ed insaturi e altri semplici composti quali O_2 , CO , CO_2 , SiH_4 , NH_3 e PH_3 .⁽²³⁻³⁴⁾ Dal punto di vista fondamentale questi studi, hanno rivelato molte caratteristiche inesplorate della reattività di Ge^+ , GeH_n^+ ($n \geq 1$) e Ge_mH_n^+ ($m > 1$, $n \geq 1$), ed evidenziato numerosi processi ionici che coinvolgono GeH_4 come substrato gassoso. In questa parte della tesi abbiamo esteso lo studio alla chimica ionica, ancora inesplorata, che avviene in miscele gassose di germano e fluorocomposti. Così come avviene per le miscele contenenti GeH_4 e idrocarburi, i sistemi binari da noi studiati GeH_4/NF_3 , $\text{GeH}_4/\text{SiF}_4$ e GeH_4/SF_6 sono sia di interesse fondamentale che applicativo. Miscele che contengono GeH_4 e SiF_4 o SF_6 , sono state infatti utilizzate per depositare con tecniche al plasma^(35,36) leghe idrogenate e fluorurate del tipo Si-Ge e S-Ge. E' quindi d'interesse studiare l'eventuale contributo di canali ionici alla formazione di questi materiali amorfi. Dal punto di vista fondamentale, risulta interessante studiare la reattività di Ge^+ e GeH_n^+ ($n \geq 1$) verso donatori di atomi di fluoro, di forza variabile ($\text{NF}_3 > \text{SF}_6 > \text{SiF}_4$), così come accertare il verificarsi di reazioni ancora inesplorate tra cationi fluorurati quali NF_x^+ , SF_x^+ , e SiF_x^+ ($x \geq 1$) e substrati contenenti atomi di germanio. La presente ricerca estende inoltre una nostra recente serie di studi sperimentali e teorici⁽³⁷⁻⁴⁰⁾ sulla struttura, stabilità e reattività di cationi fluorurati degli elementi del gruppo XIV.

4.2 Dettagli sperimentali e computazionali

4.2.1 Dettagli sperimentali

Gli esperimenti sono stati effettuati utilizzando uno strumento Finnigan ITMS e condotti ad una temperatura di 333 K. I reagenti gassosi e l'elio utilizzato come buffer sono stati introdotti nella trappola a pressioni tipiche di circa 6.0×10^{-7} e 1.0×10^{-4} Torr (1 Torr = 133 Pa), regolate empiricamente così da massimizzare l'abbondanza dei segnali e misurati con un "ion gauge" di tipo Bayard Alpert. I valori nominali delle pressioni sono stati corretti per la diversa sensibilità nei confronti di gas diversi⁽⁴¹⁾ e per un fattore di calibrazione che dipende dalla geometria dello strumento.⁽⁴²⁾ I domini di pressione utilizzati, se da una parte assicurano

un apprezzabile rapporto segnale-rumore (S/N), dall'altra impediscono che si abbiano densità di ioni troppo elevate nella trappola. Questo evita gli effetti di tipo “space-charge” che possono compromettere le assegnazioni del rapporto m/z o causare problemi nella discriminazione delle masse. Le densità degli ioni sono state inoltre ottimizzate rispetto ai tempi di ionizzazione mediante una procedura “Automatic Gain Control”.⁽⁴³⁾ La ionizzazione elettronica è stata effettuata utilizzando un fascio di elettroni di 35 eV (energia nominale). Le sequenze di reazione e le costanti di velocità sono state determinate attraverso uno “storage” selettivo di ioni della specie reagente effettuato con il metodo “apex” (sovrapposizione delle tensioni dc e rf).

Questo evita la presenza di ioni interferenti e permette di rendere massima l'abbondanza degli ioni selezionati, così da ottenere rapporti S/N apprezzabili. Inoltre le reazioni secondarie sono state minimizzate utilizzando tempi di reazione tipici inferiori a 40 ms. I metodi di scansione e i metodi utilizzati per l'elaborazione dei diagrammi cinetici dei singoli ioni isolati sono stati descritti precedentemente.⁽⁴²⁾ Assumendo le usuali incertezze nella misurazione delle pressioni assolute effettuate con l'“ion gauge” di tipo Bayard Alpert, le costanti di reazione fenomenologiche (ottenute come media di almeno due determinazioni) sono accurate di circa il 20%.

4.2.2 *Dettagli computazionali*

I calcoli ab initio sono stati effettuati utilizzando il programma GAUSSIAN03.⁽⁴⁴⁾ Le geometrie dei vari intermedi e prodotti coinvolti nelle reazioni tra GeH_n^+ e NF_3 ($n = 0-2$) sono state ottimizzate a livello di teoria Møller-Plesset⁽⁴⁵⁾ con l'inclusione degli elettroni interni, (MP2(full)), utilizzando metodi basati sui gradienti analitici⁽⁴⁶⁾, senza imporre vincoli di simmetria ed usando il set di base 6-311G(d,p).⁽⁴⁷⁾ Tutte le strutture individuate sono state caratterizzate come minimi di energia attraverso il calcolo analitico delle relative frequenze armoniche vibrazionali. Le frequenze non scalate MP2(full)/6-311G(d,p) sono state inoltre utilizzate per calcolare le energie vibrazionali di “punto zero” (ZPE) e il contributo vibrazionale alla correzione termica, ottenuto a 298.15 K per mezzo della meccanica statistica.⁽⁴⁸⁾

Il termine complessivo TC è stato infine ottenuto aggiungendo i contributi traslazionali ($3/2$ RT) e rotazionali (RT o $3/2$ RT) a questa temperatura. Energie totali accurate sono state infine ottenute da calcoli a punto singolo effettuati a livello di teoria Coupled Cluster “full electrons”, compreso il contributo delle single e doppie eccitazioni e una valutazione delle

triple, CCSD(T,full),^(49,50) con i basis sets 6-311+G(d) e 6-311++G(d,p).⁽⁴⁷⁾ Tutte le strutture di transizione localizzate a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p) sono state univocamente correlate ai minimi di energia da esse connesse mediante calcoli di tipo “IRC” (Intrinsic Reaction Coordinate).⁽⁵¹⁾ Energie totali accurate CCSD(T,full)/6-311+G(d,p) a 298.15 K sono state quindi ottenute utilizzando la stessa procedura impiegata per i minimi di energia.

Per la reazione tra Ge^+ e NF_3 , la geometria dell'isomero **2** GeF-NF_2^+ è stata ottimizzata al livello di teoria “Complete Active Space” Multi-configuration SCF (CAS-MCSCF)⁽⁵²⁾, utilizzando metodi basati sui gradienti analitici⁽⁴⁶⁾, senza utilizzare vincoli di simmetria ed usando il basis set 6-31G(d).⁽⁴⁷⁾ Lo spazio attivo consiste di nove elettroni distribuiti in otto orbitali, scelti in modo tale da assicurare una descrizione adeguata della rottura del legame N-F dell'isomero **2**. Abbiamo incluso in particolare i due orbitali sigma di legame e di antilegame ($\sigma_{\text{N-F}}$ e $\sigma_{\text{N-F}}^*$), i tre orbitali ibridi s-p dell'atomo di fluoro legato al Ge, e i tre orbitali p di Ge. Dopo l'ottimizzazione della geometria a livello CAS-MCSCF(9,8) dell'isomero **2**, abbiamo costruito un profilo di reazione approssimato per la sua dissociazione lungo la distanza N-F.

A questo scopo abbiamo aumentato la distanza del legame N-F del minimo di energia, 1.50 Å, con un passo fisso di 0.02 Å, e abbiamo effettuato l'ottimizzazione della geometria senza vincoli nel sottospazio dei rimanenti parametri. Ad ogni geometria ottimizzata, abbiamo effettuato una serie di calcoli di tipo “average state”, utilizzando lo spazio attivo descritto sopra, in modo da descrivere l'incrocio (“crossing”) tra i due stati di più bassa energia, vale a dire lo stato fondamentale e il primo stato eccitato, derivante dalla promozione dell'elettrone dell'orbitale p singolarmente occupato di Ge all'orbitale $\sigma_{\text{N-F}}^*$ vuoto nello stato fondamentale dell'isomero **2**.

4.3 Risultati e discussione

Le reazioni ione-molecola osservate nella miscela GeH_4/NF_3 sono elencate nella Tabella 4.1 (non sono incluse le ben note reazioni di autocondensazione che coinvolgono le specie ionizzate di GeH_4 ,⁽¹⁾ NF_3 ,⁽⁵³⁾ SF_6 ⁽⁵⁴⁾ e SiF_4 ⁽⁵⁵⁾). Le velocità di reazione sono ottenute mediante diagrammi cinetici come quello riportato in Figura 4.1 e le entalpie di reazione (ΔH) sono calcolate sulla base dei dati termochimici raccolti in Tabella 4.2.⁽⁵⁶⁾ Non sono stati riportati i ΔH di reazione che coinvolgono prodotti neutri e/o specie neutre o ioniche i cui dati termochimici non siano noti sperimentalmente.

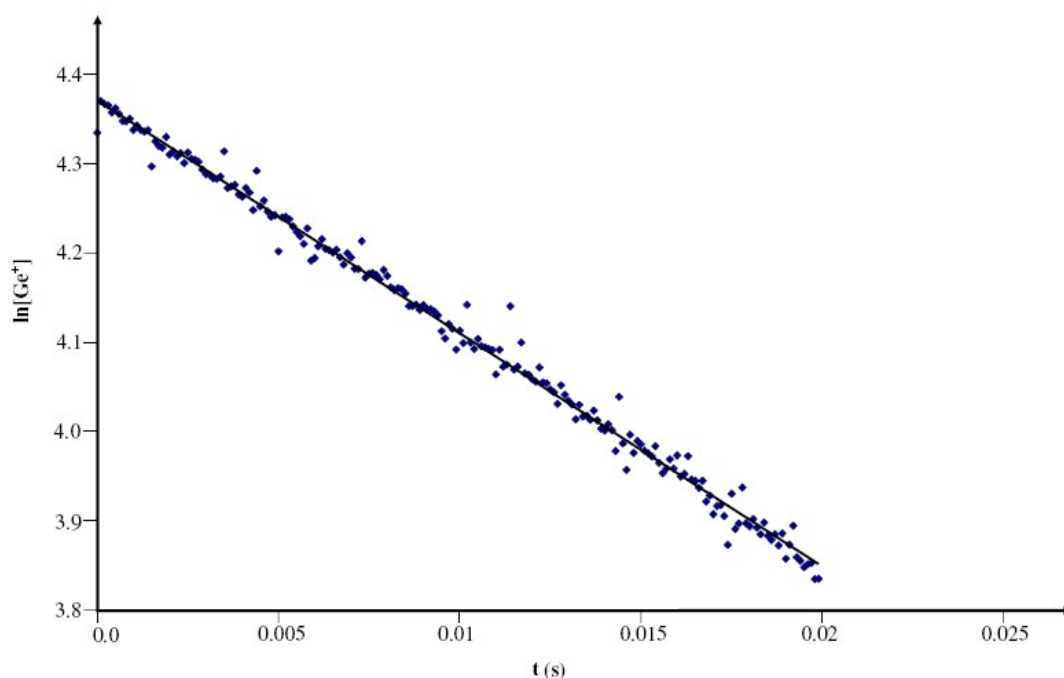


Figura 4.1 Dipendenza dal tempo di $\ln[\text{Ge}^+]$ per la reazione tra Ge^+ e NF_3 .

Reazione	$k_{\text{exp}}^{\text{a}}$	Σk_{exp}	$k_{\text{coll}}^{\text{b}}$	Efficienza ^c	$\Delta H(\text{kcal mol}^{-1})^{\text{d}}$
$\text{NF}^+ + \text{GeF}_4 \rightarrow \text{GeH}_4^+ + \text{NF}$	4.3	4.3	10.9	0.39	-39.9
$\text{NF}_2^+ + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_4^+ + \text{NF}_2$	2.6		9.4	0.28	-25.4
$\rightarrow \text{GeF}^+ + (\text{N}, \text{H}_4, \text{F})$	0.9	3.5		0.10	
$\text{NF}_3^+ + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_4^+ + \text{NF}_3$	n.m. ^e				-55.6
$\rightarrow \text{GeF}^+ + (\text{N}, \text{H}_4, \text{F}_2)$	n.m. ^e				
$\text{Ge}^+ + \text{NF}_3 \rightarrow \text{GeF}^+ + \text{NF}_2$	6.7	6.7	7.8	0.86	≤ -75.0
$\text{GeH}^+ + \text{NF}_3 \rightarrow \text{GeF}^+ + (\text{N}, \text{H}, \text{F}_2)$	n.m. ^e				
$\text{GeH}_2^+ + \text{NF}_3 \rightarrow \text{GeFH}_2^+ + \text{NF}_2$	2.5	2.5	7.8	0.32	
$\text{GeF}^+ + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_3^+ + (\text{Ge}, \text{H}, \text{F})$	0.20	0.20	8.1	0.02 ₅	
$\text{SF}^+ + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_3^+ + (\text{F}, \text{H}, \text{S})$	1.8	1.8	9.4	0.19	
$\text{SF}_3^+ + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{SF}_3^+ + (\text{Ge}, \text{H}_4, \text{F}_2)$	n.m. ^e				
$\rightarrow \text{GeH}_3^+ + \text{SF}_4 + \text{HF}$	n.m. ^e				-38.2
$\text{Ge}^+ + \text{SF}_6 \rightarrow \text{GeF}^+ + \text{SF}_5$	n.m. ^e				≤ -42.1
$\rightarrow \text{SF}_3^+ + \text{GeF}_3$	n.m. ^e				-91.1
$\text{SiF}_3^+ + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_3^+ + \text{HSiF}_3$	6.2	6.2	8.2	0.76	-44.2

Tabella 4.1 Reazioni ione-molecola osservate nelle miscele ionizzate GeH_4/NF_3 , GeH_4/SF_6 e $\text{GeH}_4/\text{SiF}_4$. ^a Le velocità di reazione sono espresse come $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; gli esperimenti sono stati condotti a 333 K; l'incertezza è compresa entro il 20%. Malgrado la presenza dell'elio come buffer, è sempre difficile stimare quanto siano realmente termalizzati gli ioni nella trappola ionica. I valori riportati devono quindi essere considerati costanti fenomenologiche. ^b Le costanti di velocità collisionali sono state calcolate in base alla Teoria ADO (Rif. 70) prendendo la polarizzabilità di GeH_4 , NF_3 e SF_6 e il momento di dipolo di NF_3 dal Rif. 71. ^c Calcolate come il rapporto $\Sigma k_{\text{exp}}/k_{\text{coll}}$. ^d Basati sui dati termochimici a 298 K riportati in Tabella 4.2. ^e La reazione era osservabile ma la costante di velocità era troppo piccola per poter essere misurata.

Neutri	IE (eV)	ΔH_f° (kcal mol ⁻¹)	Ione	ΔH_f° (kcal mol ⁻¹)
NF	12.26	59.5	NF ⁺	342.2 ^b
NF ₂	11.63	10.1	NF ₂ ⁺	278.3 ^b
NF ₃	12.94	-31.6	NF ₃ ⁺	266.8 ^b
Ge	7.90	89.0	Ge ⁺	271.2 ^b
GeH		≤86 (76.8) ^c	GeH ⁺	<266 ^d
GeH ₂	≤9.25 ^d	≥59.3 (61.8) ^c	GeH ₂ ⁺	≤272.6 ± 0.2 ^d
GeH ₃	≤7.95 ^d	<58.1 (54.7 ± 2) ^c	GeH ₃ ⁺	<241 (238) ^c
GeH ₄	≤10.53 ^e	24.2 ^d	GeH ₄ ⁺	267 ^d
GeF	7.46		GeF ⁺	≤154.5 ± 16.1 ^f
GeF ₂	11.65 ^g	-136.9 ^h	GeF ₂ ⁺	≤110.7 ± 6.9 ^f
GeF ₃	≤10.3 ± 0.3 ^f	-180 ± 5 ⁱ	GeF ₃ ⁺	≤13.8 ± 6.9 ^f
S	10.36	66.2	S ⁺	305.1 ^b
SF	10.1	3.1	SF ⁺	236.0 ^b
SF ₂	10.08	-70.9	SF ₂ ⁺	161.5 ^b
SF ₃	8.18	-120.2	SF ₃ ⁺	68.4 ^b
SF ₄	12.0	-182.4	SF ₄ ⁺	94.3 ^b
SF ₅	9.60	-217.1	SF ₅ ⁺	4.3 ^b
SF ₆	15.32	-291.7	SF ₆ ⁺	61.6 ^b
Si	8.15	108.0	Si ⁺	295.9 ^b
SiF	7.54	-4.8	SiF ⁺	169.1 ^b
SiF ₂	10.78	-140.5	SiF ₂ ⁺	108.1 ^b
SiF ₃	9.99	-259.4	SiF ₃ ⁺	-29.0 ^b
SiF ₄	15.24	-386.0	SiF ₄ ⁺	-34.6 ^b
HSiF ₃		-287.0		
HF	16.03	-65.3	HF ⁺	304.4 ^b

Tabella 4.2 Dati termochimici (stato fondamentale, 298 K) delle specie coinvolte nella chimica ionica di GeH₄/NF₃, GeH₄/SF₆ e GeH₄/SiF₄ (vedere Tabella 4.1). ^a Se non indicato altrimenti, tutti i dati termochimici sono presi dal Rif. 56. ^b Ottenuta come la somma di ΔH_f° e la IE del neutro corrispondente. ^c Preso dal Rif. 3. Le quantità in parentesi sono considerate i valori più probabili. ^d Preso dal Rif. 3. ^e Valore a 0 K citato in Rif. 3. ^f Preso dal Rif. 72. ^g Valore Verticale. ^h Preso dal Rif. 73. ⁱ Preso dal Rif. 74.

4.3.1 Chimica ionica nelle miscele gassose di GeH₄/NF₃: reazioni tra GeH_n⁺ (n = 0-3) e NF₃

L'energia di ionizzazione (IE) di GeH₄, ≤10.53 eV, è più bassa di quella degli NF_x (x = 1-3) e, in effetti, gli ioni NF_x⁺ (x = 1-3) reagiscono con GeH₄ principalmente attraverso il trasferimento esotermico di carica. La IE dei radicali GeH_n (n = 1-3) è invece apprezzabilmente più bassa di quella di NF₃, 12.94 eV e ciò impedisce il trasferimento di carica da parte degli ioni GeH_n⁺. Gli ioni open-shell Ge⁺ e GeH₂⁺ reagiscono con NF₃ esclusivamente attraverso l'estrazione di atomi di fluoro secondo le reazioni



La reazione (1) è esotermica di almeno 75 kcal mol⁻¹, e i nostri calcoli (discussi più avanti) prevedono che la reazione (2), con formazione di F-GeH₂⁺, sia esotermica di circa 60 kcal mol⁻¹. I due processi sono entrambi efficienti e la loro osservazione conferma la capacità di NF₃ di agire come fluorurante di cationi gassosi, incluse le specie del XIV gruppo, quali CO⁺⁽⁵⁷⁾ e Si⁺.⁽⁴⁰⁾ Dato l'interesse intrinseco per le reazioni di fluorurazione ossidativa⁽⁵⁸⁾ e considerando il diffuso uso sintetico ed industriale di NF₃ quale agente fluorurante,⁽⁵⁹⁾ abbiamo deciso di studiare i dettagli meccanicistici delle reazioni (1) e (2). L'esplorazione teorica delle superfici di energia potenziale (Ge,N,F₃)⁺ e (Ge,H₂N,F₃)⁺ ha fornito i risultati riportati nelle Figure 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, nello Schema 4.1 e nelle Tabelle 4.3 e 4.4.

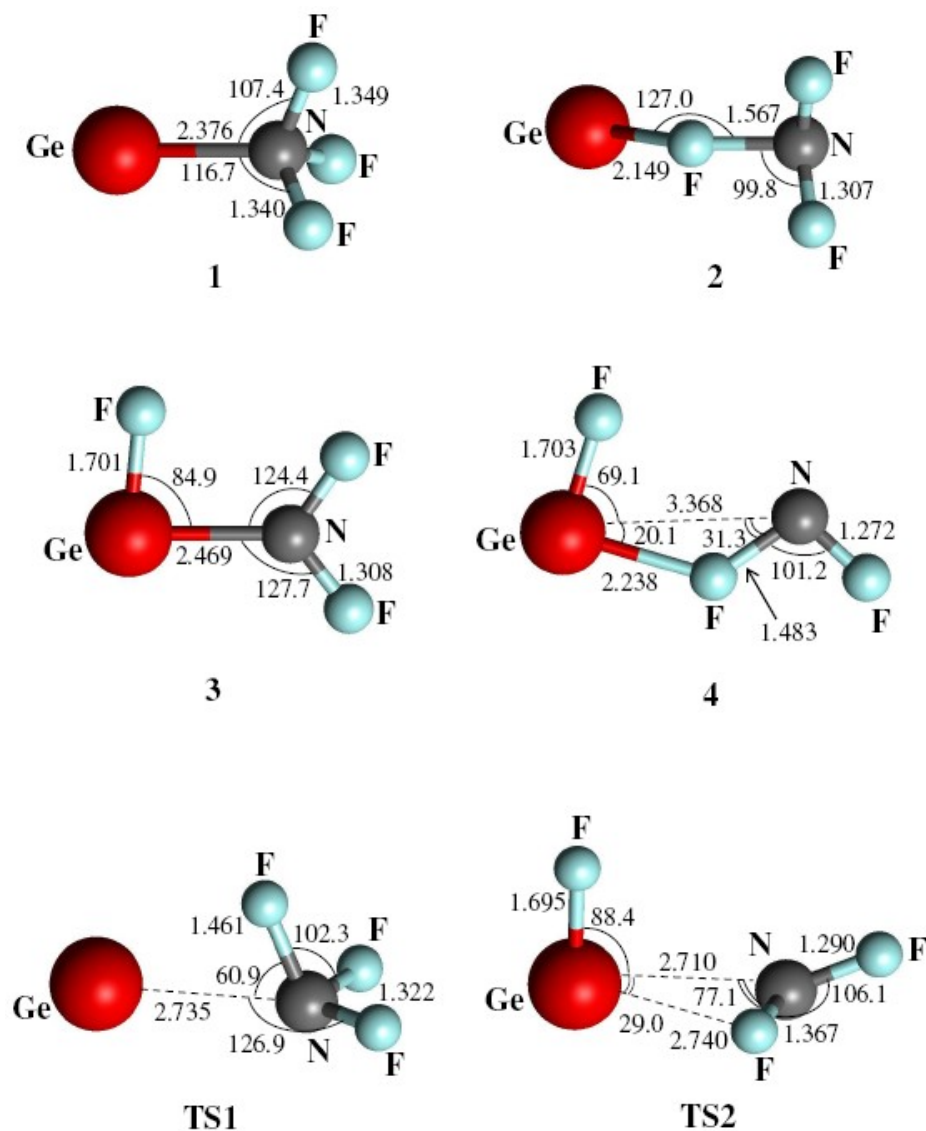


Figura 4.2 Geometrie ottimizzate a livello MP2(full)/6-311G(d) (Å e °) delle specie coinvolte nella reazione tra Ge⁺ e NF₃.

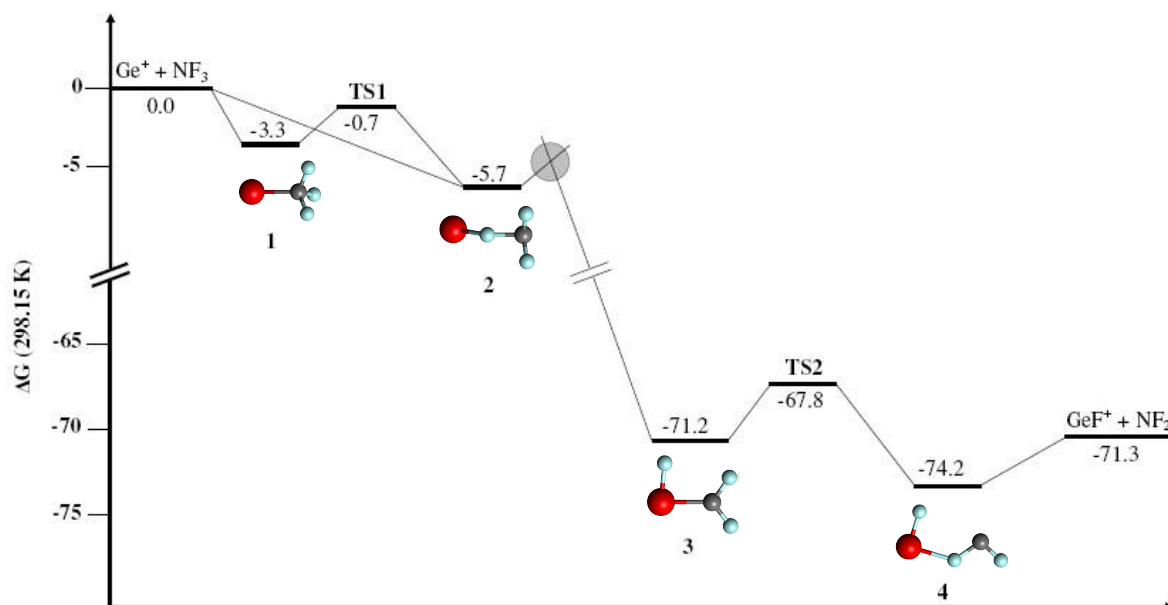


Figura 4.3 Energie libere relative ΔG (kcal mol⁻¹) a livello CCSD(T)/6-311+G(d)//MP2(full)/6-311G(d) delle specie coinvolte nella reazione tra Ge^+ e NF_3 .

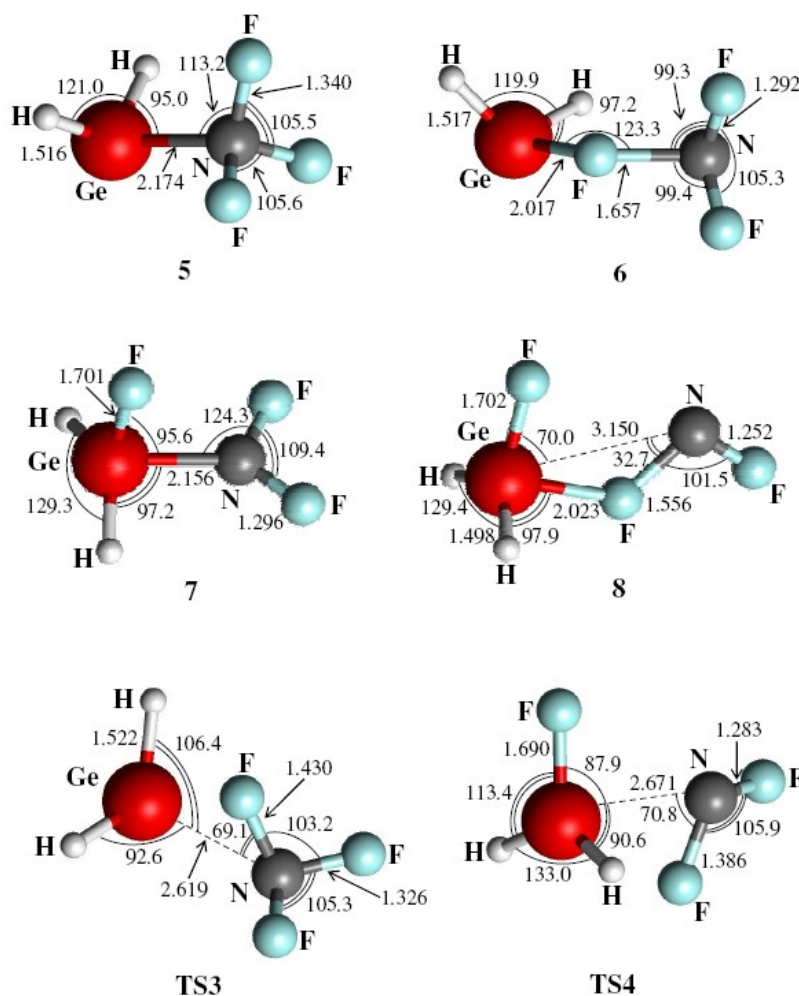


Figura 4.4 Geometrie ottimizzate a livello MP2(full)/6-311G(d) (Å e °) delle specie coinvolte nella reazione tra GeH_2^+ e NF_3 .

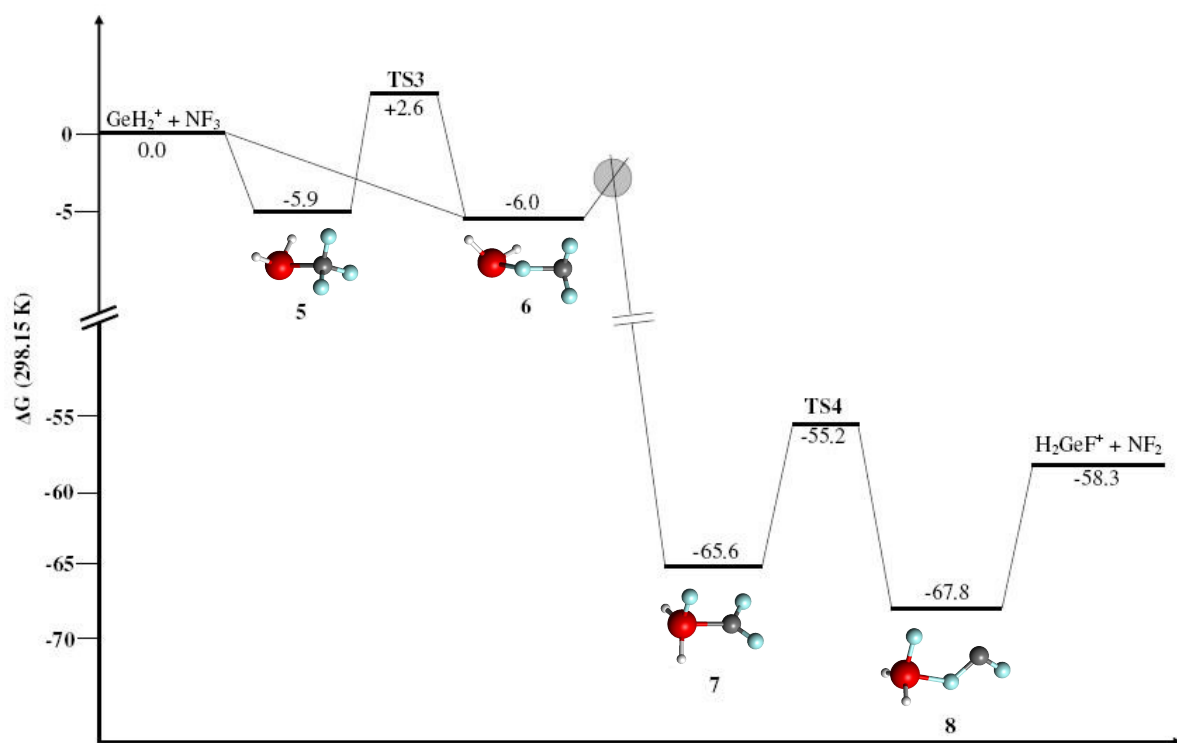
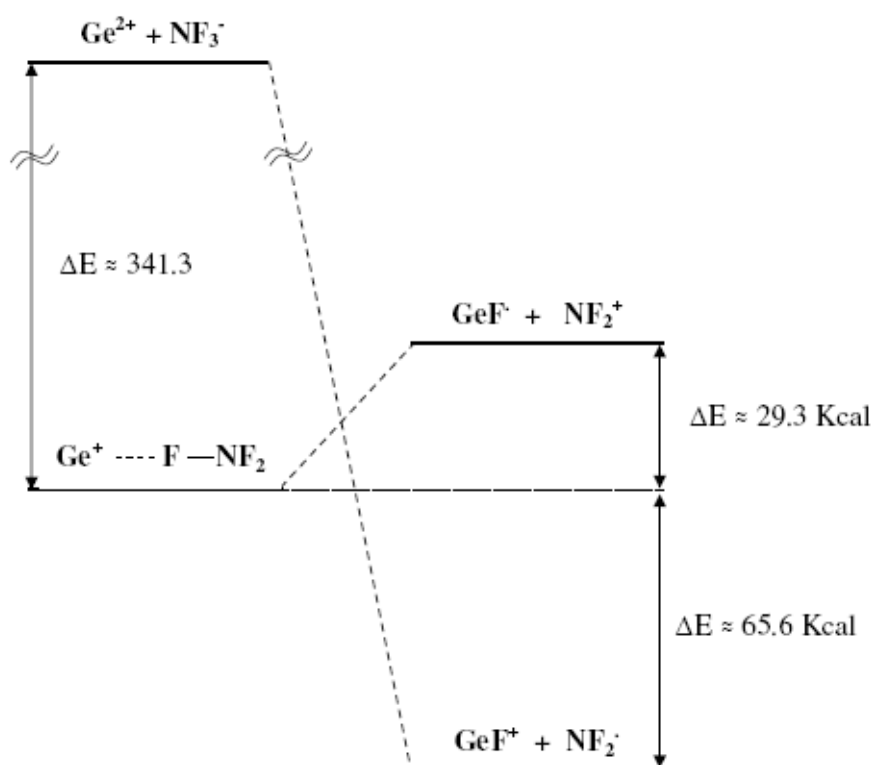


Figura 4.5 Energie libere relative ΔG (kcal mol⁻¹) a livello CCSD(T)/6-311+G(d)//MP2(full)/6-311G(d) delle specie coinvolte nella reazione tra GeH_2^+ e NF_3 .



Schema 4.1 Diagramma di correlazione tra i vari stati elettronici per la dissociazione del legame F-N dello ione Ge-F-NF_2^+ (isomero 2). Energie libere relative ΔG (kcal mol⁻¹) calcolate a livello CCSD(T)/6-311+G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p).

Specie	CCSD(T,full)/ 6-311+G(d) ^a	ZPE ^b	TC (298.15 K) ^b	S (298.15 K) ^c	ΔE (0 K) ^d	ΔG (298.15 K) ^d
1	-2428.98965	0.01199	0.00557	81.1	-9.4	-3.3
2	-2428.99177	0.01157	0.00578	84.2	-11.0	-5.7
3	-2429.09361	0.00991	0.00670	88.0	-76.0	-71.2
4	-2429.09646	0.00868	0.00693	89.9	-78.5	-74.2
TS1	-2428.98510	0.01100	0.00502	78.8	-7.2	-0.7
TS2	-2429.08753	0.00904	0.00619	86.4	-72.7	-67.8
Ge ⁺	-2075.41693	0.00000	0.00142	40.2		
					0.0	0.0
NF ₃	-353.55638	0.01068	0.00350	62.1		
GeF ⁺	-2175.19408	0.00182	0.00244	54.2		
					-68.3	-71.3
NF ₂	-253.88549	0.00629	0.00305	59.5		
GeF	-2175.46520	0.00152	0.00249	55.8		
					26.6	29.3
NF ₂ ⁺	-253.46469	0.00807	0.00294	57.3		
Ge ²⁺	-2074.84420	0.00000	0.00142	38.8		
					337.0	341.3
NF ₃ [□]	-353.58808	0.00667	0.00454	70.2		

Tabella 4.3 Energie totali (a.u.), energia di punto zero (ZPE, a.u.), correzione termica (TC, a.u.) ed entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) delle specie coinvolte nella reazione tra Ge⁺ e NF₃ (vedere Figura 4.2). ^a Alle geometrie ottimizzate MP2(full)/6-311G(d). ^b Basate sulle frequenze armoniche MP2(full)/6-311G(d). ^c Basate sulle frequenze armoniche e i momenti di inerzia MP2(full)/6-311G(d). ^d A livello di teoria CCSD(T,full)/6-311+G(d)//MP2(full)/6-311G(d) (kcal mol⁻¹) ed includendo la ZPE.

Specie	CCSD(T,full)/ 6-311++G(d,p) ^a	ZPE ^b	TC (298.15 K) ^b	S (298.15 K) ^c	ΔE (0 K) ^d	ΔG (298.15 K) ^d
5	-2430.17449	0.02759	0.00641	83.3	-14.9	-5.9
6	-2430.17185	0.02636	0.00692	87.6	-14.1	-6.0
7	-2430.26734	0.02741	0.00700	89.1	-73.3	-65.6
8	-2430.26850	0.02581	0.00736	91.4	-75.1	-67.8
TS3	-2430.15779	0.02537	0.00641	85.3	-5.9	+2.6
TS4	-2430.24837	0.02544	0.00691	89.6	-62.7	-55.2
GeH ₂ ⁺	-2076.58930	0.01193	0.00290	53.5		
					0.0	0.0
NF ₃	-353.55638	0.01068	0.00350	62.1		
F-GeH ₂ ⁺	-2176.35221	0.01731	0.00325	59.9		
					-57.1	-58.3
NF ₂	-253.88549	0.00629	0.00305	59.5		

Tabella 4.4 Energie totali (a.u.), energie di punto zero (ZPE, a.u.), correzioni termiche (TC, a.u.) ed entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) delle specie coinvolte nella reazione GeH₂⁺ e NF₃ (vedi Figura 4.4). ^a Alle geometrie ottimizzate MP2(full)/6-311G(d). ^b Basate sulle frequenze armoniche MP2(full)/6-311G(d). ^c Basate sulle frequenze armoniche e i momenti di inerzia MP2(full)/6-311G(d). ^d A livello di teoria CCSD(T,full)/6-311+G(d)//MP2(full)/6-311G(d) (kcal mol⁻¹) ed includendo la ZPE.

Le caratteristiche meccanicistiche delle reazioni (1) e (2) sono in generale abbastanza simili, e discuteremo per primo i dettagli della reazione (1). Cercando un complesso ione-molecola tra Ge⁺ e NF₃, abbiamo individuato due strutture isomere Ge⁺-(NF₃) distinte, vale a dire

l'isomero coordinato all'azoto **1** e l'isomero coordinato al fluoro **2**. Dalla Tabella 4.3, si evince che quest'ultimo isomero è più stabile del primo di ca. 2.5 kcal mol⁻¹ (abbiamo inoltre individuato un isomero dicoordinato al fluoro, che tuttavia è meno stabile di **2** di ca. 5 kcal mol⁻¹). Dalla Figura 4.2, le geometrie ottimizzate di **1** e **2** indicano la formazione di complessi ione-dipolo debolmente legati tra Ge⁺ e NF₃. La distanza Ge-N di **1** e la distanza Ge-F di **2** sono infatti previste pari a 2.38 e 2.15 Å, rispettivamente, e l'energia di complessazione rispetto a Ge⁺ e NF₃ risulta, a 0 K, di sole 9.4 e 11.0 kcal mol⁻¹, rispettivamente. A più alte temperature, queste quantità si riducono ulteriormente per l'inclusione del contributo entropico (in particolare di circa 6 kcal mol⁻¹ a 298.15 K). E' prevista per gli isomeri **1** e **2** una facile interconversione attraverso la struttura di transizione **TS1**, che si trova al di sopra dei due minimi di energia soltanto di poche chilocalorie per mole. Cercando ulteriori strutture isomeriche (Ge,N,F₃)⁺, abbiamo localizzato due isomeri di connettività FGe-NF₂⁺, **3** e **4**, formalmente derivanti dall'inserzione di Ge⁺ nel legame N-F di NF₃. La IE di GeF, 7.46 eV, è significativamente più bassa di NF₂, 11.63 eV, e gli isomeri **3** e **4** devono quindi essere considerati, rispettivamente, come l'isomero coordinato all'azoto e l'isomero coordinato al fluoro di un complesso ione-dipolo tra GeF⁺ e NF₂. E' interessante notare come la maggiore stabilità dell'isomero **4** di circa 2-3 kcal mol⁻¹ rifletta la differenza di energia tra gli isomeri **1** e **2**. In più, analogamente a quanto trovato per i due addotti Ge⁺-(NF₃), gli ioni **3** e **4** sono dei complessi debolmente legati tra GeF⁺ e NF₂. La distanza Ge-N di **3** e la distanza di Ge-F di **4** sono infatti pari a 2.47 e 2.24 Å, rispettivamente, e le loro energie di complessazione, previste pari a circa 8-10 kcal mol⁻¹ a 0 K, diventano significativamente più piccole a 298.15 K (vedere Tabella 4.3). Analogamente agli isomeri **1** e **2**, gli isomeri **3** e **4** sono anch'essi facilmente interconvertibili attraverso la struttura di transizione a bassa energia **TS2**. Questi risultati sulla capacità di legare lo ione Ge⁺ da parte di NF₃ stimolano un confronto con i complessi di NF₃ con ioni monoatomici H⁺,^(53,60,61) Li⁺,^(61,62) Na⁺,⁽⁶¹⁾ K⁺,⁽⁶¹⁾ Be⁺ e Mg⁺⁽⁶³⁾ e Si⁺⁽⁴⁰⁾ studiati in precedenza. Dato l'effetto elettrone-attraente dei tre atomi di fluoro, l'atomo di azoto di NF₃ è in generale molto meno basico di NH₃. L'affinità per il protone di NF₃ con formazione di H-NF₃⁺ (cioè, la variazione di entalpia a 298.15 K cambiata di segno della reazione H⁺ + NF₃ → H-NF₃⁺), prevista pari a circa 130 kcal mol⁻¹,^(53,60,61) è significativamente più bassa di NH₃, 204.0 kcal mol⁻¹. Le affinità assolute di Li⁺, Na⁺, K⁺, Be⁺ e Mg⁺ per l'atomo azoto di NF₃, valutate a livelli di teoria comparabili pari a 7.5,⁽⁶¹⁾ 3.4,⁽⁶¹⁾ 2.0,⁽⁶¹⁾ 18.1⁽⁶³⁾ e 3.3 kcal mol⁻¹,⁽⁶³⁾ sono apprezzabilmente più basse dell'affinità per Li⁺, Na⁺, K⁺, Be⁺ e Mg⁺ di NH₃ (39.1, 24.4, 19.6, 75.9 e 38.0 kcal mol⁻¹, rispettivamente). Le affinità di Si⁺ e Ge⁺ per l'atomo N di NF₃, calcolate in questo lavoro 10.8 e 9.6 kcal mol⁻¹,

rispettivamente, sono significativamente più basse di NH_3 (56.4 e 51.0 kcal mol⁻¹, rispettivamente), e l'ordine previsto di stabilità $\text{Si}^+-\text{NF}_3 > \text{Ge}^+-\text{NF}_3$ conferma l'andamento periodico degli altri complessi coordinati all'azoto M^+-NF_3 , vale a dire $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ e $\text{Be}^+ > \text{Mg}^+$. Per quanto riguarda la capacità di legare ioni M^+ all'atomo o agli atomi di fluoro di NF_3 , i risultati confermano la prevista esistenza di due prodotti strutturalmente distinti, vale a dire specie debolmente legate quali $\text{Li}^+-\text{F}-\text{NF}_2$, $\text{Na}^+-\text{F}-\text{NF}_2$, $\text{K}^+-\text{F}-\text{NF}_2$ e $\text{Ge}^+-\text{F}-\text{NF}_2$ e prodotti di "inserzione" di gran lunga più stabili quali quelli studiati in precedenza $\text{F}_2\text{N}-\text{BeF}^+$,⁽⁶³⁾ $\text{F}_2\text{N}-\text{MgF}^+$,⁽⁶³⁾ $\text{F}_2\text{N}-\text{SiF}^{+(40)}$ e $\text{F}_2\text{N}-\text{GeF}^+$. La concomitante o alternativa formazione di questi isomeri può essere qualitativamente razionalizzata come segue. Se un catione M^+ ha un'affinità termochimica per l'atomo di fluoro significativamente più bassa dell'energia di dissociazione del legame $\text{F}_2\text{N}-\text{F}$, ca. 60 kcal mol⁻¹, l'interazione con l'atomo o gli atomi di fluoro di NF_3 non produce un'apprezzabile riorganizzazione strutturale e porta alla formazione di strutture monocoordinate e/o dicoordinate che sono essenzialmente complessi elettrostatici tra M^+ e NF_3 . E' il caso, per esempio, degli ioni dei metalli alcalini Li^+ , Na^+ e K^+ . D'altra parte, cationi come H^+ , Be^+ , Mg^+ , Si^+ e Ge^+ , che hanno una forte affinità per l'atomo di fluoro, formano ioni $\text{F}_2\text{N}-\text{FM}^+$ che posseggono legami N-F fortemente elongati. Se la IE di MF è maggiore di NF_2 , 11.6 eV, questi ioni hanno una connettività prevista $\text{F}_2\text{N}^+-\text{FM}$, che garantisce l'orientazione più favorevole del dipolo MF rispetto a NF_2^+ . E' il caso, per esempio, dell'isomero $\text{F}_2\text{N}^+-\text{FH}$ (la IE di HF è 16.0 eV). D'altra parte, se la IE di MF è più bassa di NF_2 , la struttura prevista per lo ione è del tipo $\text{F}_2\text{N}-\text{MF}^+$, che garantisce l'interazione più favorevole tra l'atomo M carico positivamente di MF^+ e l'atomo N di NF_2 . E' il caso di $\text{F}_2\text{N}-\text{BeF}^+$, $\text{F}_2\text{N}-\text{MgF}^+$, $\text{F}_2\text{N}-\text{SiF}^+$ e $\text{F}_2\text{N}-\text{GeF}^+$ (le IE di BeF, MgF, SiF e GeF sono infatti comprese tra 7.5 e 9.1 eV). La stabilità di questi ioni è così grande che l'affinità per lo ione M^+ di NF_3 diventa paragonabile, se non addirittura maggiore, di quella delle tipiche basi forti di Lewis.

Per quanto riguarda il meccanismo della reazione (1), la Figura 4.3 mostra le stabilità relative degli isomeri **1**, **2**, **3** e **4**, rispetto al canale d'ingresso $\text{Ge}^+ + \text{NF}_3$. L'indicazione più rilevante è che la superficie di energia potenziale $(\text{Ge,N,F}_3)^+$ consiste essenzialmente di due parti sostanzialmente distinte, separate da una differenza di energia di circa 70 kcal mol⁻¹. La regione ad alta energia include i complessi $\text{Ge}^+(\text{NF}_3)$ **1** e **2**, facilmente interconvertibili, mentre la regione a bassa energia include i complessi $\text{GeF}^+(\text{NF}_2)$ **3** e **4**, facilmente interconvertibili attraverso il **TS2** e dissociabili in GeF^+ e NF_2 senza significative barriere di attivazione. In più, dalla Figura 4.2, l'isomero **2** ha una distanza di legame $\text{GeF}-\text{NF}_2^+$ (1.57 Å) che risulta apprezzabilmente maggiore di quella che si ha in NF_3 (1.37 Å). Ciò suggerisce che

la specie **2** possa facilmente dissociarsi per rottura del legame N-F. Spieghiamo quindi l'osservazione della reazione (1) assumendo che il complesso di entrata **2** (formato direttamente o attraverso l'isomero **1**) subisce la conversione nel complesso **3** e/o **4** (che a sua volta dissocia in GeF^+ e NF_2) o dissocia direttamente nel prodotto di reazione osservato. Gli isomeri **3** e/o **4** si potrebbero anche formare direttamente dall'isomero **1** attraverso uno shift 1,2 di un atomo di fluoro. Tuttavia, indipendentemente dalla procedura impiegata per la ricerca degli stati di transizione, a livello di teoria MP2 non è stato possibile localizzare alcuna struttura per lo shift 1,2 dell'atomo di F da **1** a **3**, per lo shift 1,3 dell'atomo di F da **2** a **4**, o per la dissociazione diretta di **2** in GeF^+ e NF_2 . Questo riflette l'inadeguatezza dei metodi monodeterminanti per descrivere queste regioni della superficie di energia potenziale. Solo lo studio CAS-MCSCF della dissociazione dell'isomero **2** lungo il legame GeF-NF_2^+ ha permesso di evidenziare l'esistenza di un'intersezione tra la funzione d'onda del reagente e lo stato eccitato del prodotto GeF e NF_2^+ , che porta alla formazione dei frammenti dissociati GeF^+ e NF_2 . I dettagli delle configurazioni coinvolte sono mostrati nello Schema 4.1. È interessante notare che il processo coinvolge l'eccitazione dell'elettrone dall'orbitale p singolarmente occupato di Ge all'orbitale vuoto $\sigma_{\text{N-F}}^*$, favorendo in questo modo la rottura omolitica del legame N-F, e che l'intersezione degli strati avviene ad una distanza di legame GeF-NF_2^+ di ca. 1.65-1.70 Å, che è abbastanza vicina al valore del minimo di energia, 1.50 Å. Questi risultati suggeriscono un'energia di "crossing" relativamente bassa (valutata in effetti di pari a circa 6-8 kcal mol⁻¹ a livello di teoria CAS-MCSCF(9,8)/6-31G(d)). Ciò è consistente con l'alta efficienza misurata per la reazione (1). Il meccanismo della reazione (1), vale a dire un'estrazione di atomo di fluoro mediante eccitazione dell'elettrone del legame X-F, assomiglia da vicino al meccanismo "bonded-harpoon" proposto in precedenza per la formazione di MF^+ dalla reazione tra lantanidi ed altri cationi metallici e composti C-F.^(64,65)

Il gruppo di Torino aveva precedentemente studiato la reazione in fase gassosa tra Si^+ e NF_3 .⁽⁴⁰⁾ Rispetto alla reazione (1), l'estrazione osservata dell'atomo di fluoro



pur essendo più esotermica di circa 10 kcal mol⁻¹, risulta tuttavia meno efficiente di circa un fattore 3 (0.32 vs 0.89). I risultati dei calcoli, eseguiti allo stesso livello di teoria di quello utilizzato per lo studio della reazione (1), hanno rivelato che, analogamente a $(\text{Ge,N,F}_3)^+$, la superficie di energia potenziale $(\text{Si,N,F}_3)^+$ consiste di due regioni distinte separate da un "gap" di circa 90 kcal mol⁻¹. La regione a bassa energia è pressoché sovrapponibile con la Figura 4.3

e comprende due complessi isomeri $\text{SiF}^+(\text{NF}_2)$, strutturalmente analoghi a **3** e **4**, facilmente interconvertibili e quasi degeneri con i loro prodotti di dissociazione SiF^+ e NF_2 . La parte ad alta energia è sostanzialmente differente dalla Figura 4.3. Non è stato infatti possibile localizzare alcun complesso fluoro-coordinato $\text{Si}^+(\text{NF}_3)$. Inoltre, il complesso azoto-coordinato $\text{Si}^+\text{-NF}_3$ (strutturalmente analogo allo ione **1**) si è rivelato connesso con il complesso $\text{SiF}^+\text{-NF}_2$ (strutturalmente analogo allo ione **4**) attraverso una struttura di transizione analoga a **TS1**. La barriera di attivazione calcolata pari a circa 9 kcal mol⁻¹ (è più bassa dell'energia di complessazione di $\text{Si}^+\text{-NF}_3$, pari a circa 14 kcal mol⁻¹, e questa differenza è compatibile con l'efficienza della reazione (3) determinata sperimentalmente. Di conseguenza, il confronto tra le reazioni (1) e (3) mostra che, anche per ioni monoatomici dello stesso gruppo, la fluorurazione ossidativa da parte di NF_3 può avvenire con diversi meccanismi di reazione. Questa complessità meccanicistica deve essere tenuta in considerazione quando si discutono i processi di fluorurazione mediante NF_3 .⁽⁵⁹⁾

Il meccanismo della reazione (2) è sostanzialmente analogo a quello della reazione (1). Infatti, come riportato in Figura 4.5, gli intermedi e le strutture di transizione da noi individuati risiedono in due distinte regioni della superficie di energia potenziale $(\text{Ge}, \text{H}_2, \text{N}, \text{F}_3)^+$, separate da quasi 60 kcal mol⁻¹. La parte ad alta energia include le strutture isomeriche $\text{GeH}_2^+(\text{NF}_3)$ **5** e **6**, separate dallo stato di transizione **TS3**. Analogamente agli isomeri $\text{Ge}^+(\text{NF}_3)$ **1** e **2**, le geometrie ottimizzate di **5** e **6** (vedere Figura 4.4) indicano complessi ione-dipolo di stabilità comparabile. Dalla Tabella 4.4, le energie di associazione (energie libere) rispetto a GeH_2^+ e NF_3 sono previste pari a circa 15 (circa 6) kcal mol⁻¹. La parte a bassa energia della superficie di energia potenziale $(\text{Ge}, \text{H}_2, \text{N}, \text{F}_3)^+$ include gli isomeri $\text{F-GeH}_2^+(\text{NF}_2)$ **7** e **8**, strutturalmente analoghi a **3** e **4**, collegati attraverso **TS4** e stabili a 298.15 K, di quasi 10 kcal mol⁻¹ rispetto a F-GeH_2^+ e NF_2 . Analogamente alla reazione tra Ge^+ e NF_3 , indipendentemente dalla procedura computazionale impiegata, a livello di teoria MP2 non è stato possibile individuare alcuna struttura di transizione che connetta gli isomeri **5** e/o **6** con gli isomeri **7** e/o **8** o con i prodotti di dissociazione F-GeH_2^+ e NF_2 . Quindi, come schematizzato in Figura 4.5, ciò suggerisce, analogamente alla reazione (1), l'esistenza di un punto di intersezione tra la parte ad alta energia e quella a bassa energia della superficie di energia potenziale, che è accessibile attraverso la dissociazione dell'isomero **6** lungo il legame sigma N-F. In più, rispetto alla di poco più efficiente (0.9 vs 0.35) reazione (1), l'energia di intersezione di (2) è prevista essere leggermente più alta. Alternativamente, se si assume un ruolo cinetico degli isomeri **1** e **5** coordinati all'azoto, la minore efficienza di (2) rispetto a (1) potrebbe riflettere una maggiore energia di **TS3** rispetto a **TS1**. Notiamo in ogni caso dalle Figure 4.3 e 4.5 che il passaggio

attraverso **TS1** e **TS3** non è strettamente indispensabile, giacchè gli isomeri **2** e **6** potrebbero essere formati direttamente dai reagenti. Passando dagli ioni “open-shell” Ge^+ e GeH_2^+ a quelli “closed-shell” GeH^+ e GeH_3^+ , la reattività nei confronti di NF_3 diminuisce fortemente. Nelle nostre condizioni sperimentali GeH_3^+ è infatti totalmente non reattivo, mentre GeH^+ subisce esclusivamente la seguente poco efficiente reazione



Dal punto di vista fondamentale, questo processo di formale scambio H/F è tuttavia interessante e abbiamo quindi deciso di studiarne teoricamente i dettagli meccanicistici. I dati da noi ottenuti sono riassunti in Tabella 4.5 e nelle Figure 4.6 e 4.7. Analogamente a Ge^+ e GeH_2^+ , gli isomeri coordinati all’azoto e al fluoro del complesso $\text{GeH}^+(\text{NF}_3)$ sono dei minimi di energia sulla superficie di energia potenziale. Si nota inoltre, dalla Figura 4.6, che l’isomero coordinato al fluoro può esistere in due distinte conformazioni, **10a** e **10b**, che differiscono per l’orientazione del gruppo $-\text{NF}_2$ rispetto al piano H-Ge-F. Analogamente agli ioni $\text{Ge}^+(\text{NF}_3)$ e $\text{GeH}_2^+(\text{NF}_3)$, le geometrie ottimizzate di **9**, **10a** e **10b** indicano la formazione di deboli complessi ione-dipolo, con energie libere di stabilizzazione pari a circa 2-5 kcal mol⁻¹. L’isomero **9** coordinato all’azoto è meno stabile dell’isomero coordinato al fluoro di ca. 2-3 kcal mol⁻¹. Questo stabilisce un parallelo tra la stabilità relativa degli isomeri $\text{Ge}^+(\text{NF}_3)$ **1** e **2** e degli isomeri $\text{GeH}_2^+(\text{NF}_3)$ **5** e **6**. In più, tutti questi ioni sono facilmente interconvertiti attraverso le strutture di transizione **TS5** e **TS6**. Il conformero **10b** coordinato al fluoro, anche se leggermente meno stabile del **10a** di circa 1 kcal mol⁻¹, gioca tuttavia un ruolo cinetico cruciale nel meccanismo della reazione (4). Ciò è mostrato graficamente in Figura 4.7. Passando attraverso la struttura di transizione **TS7**, **10b** può essere convertito nell’isomero **11**, che è più stabile di **10b** di quasi 30 kcal mol⁻¹. Questo processo coinvolge la migrazione del gruppo $-\text{NF}_2$ dall’atomo di fluoro all’atomo di germanio di **10b**, portando alla formale inserzione di GeH^+ nel legame N-F di NF_3 . L’intermedio **11** potrebbe anche essere formato per migrazione dell’atomo di fluoro dall’isomero **9**, ma la struttura di transizione **TS8** è più alta in energia del **TS7** di più di 17 kcal mol⁻¹. Dato ancor più importante, tale TS si trova sopra i reagenti di più di 25 kcal mol⁻¹. Dalla Figura 4.7, la successiva evoluzione dell’isomero **11** include tre distinti canali, vale a dire la dissociazione senza barriera in H-Ge-F^+ e NF_2 , la decomposizione in GeF^+ , $\text{NF}(\Sigma^+)$ e HF attraverso la struttura di transizione **TS10** e la conversione per migrazione dell’atomo di idrogeno (che avviene attraverso **TS9**), nell’isomero più stabile **12**.

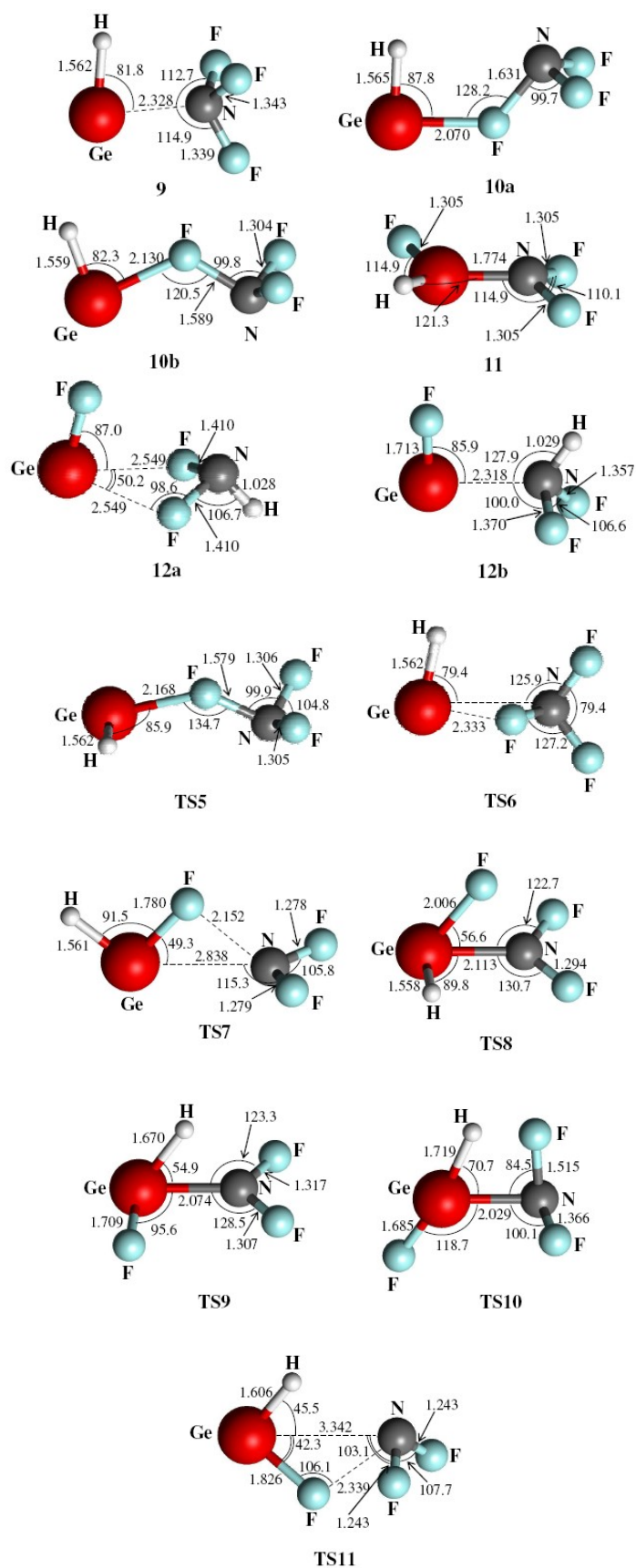


Figura 4.6 Geometrie ottimizzate a livello MP2(full)/6-311G(d) (Å e °) delle specie coinvolte nella reazione tra GeH^+ e NF_3

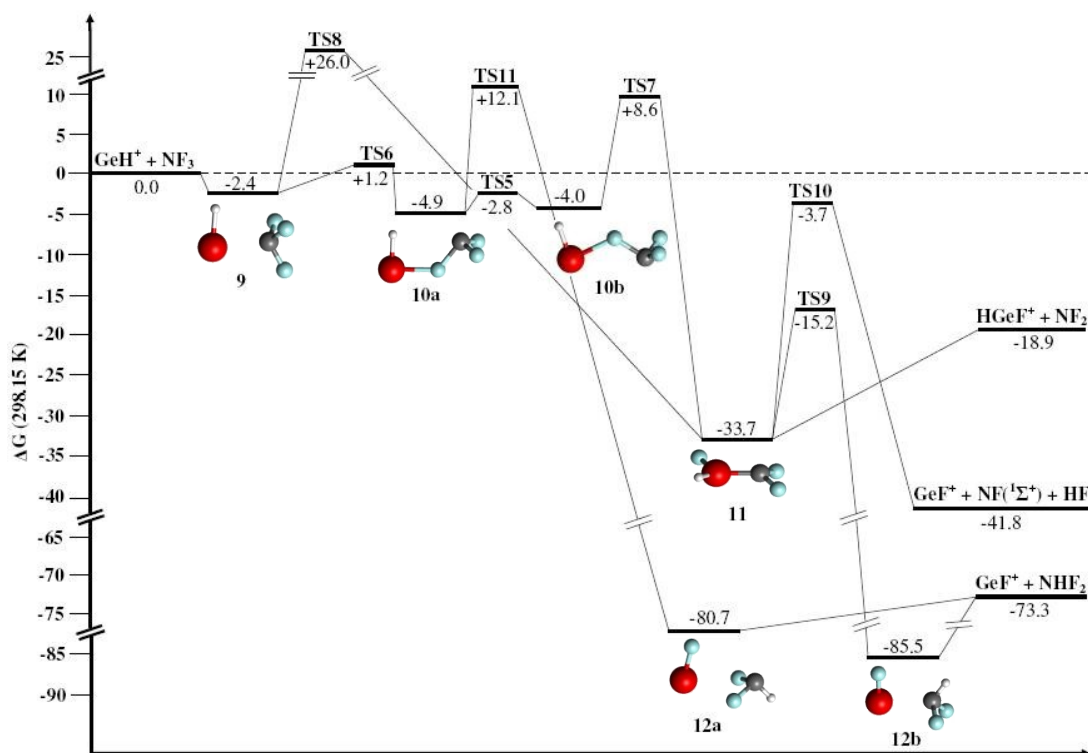


Figura 4.7 Energie libere relative ΔG (kcal mol⁻¹) a livello CCSD(T)/6-311+G(d)//MP2(full)/6-311G(d) delle specie coinvolte nella reazione tra GeH⁺ e NF₃.

Quest'ultimo intermedio può a sua volta dissociare in GeF⁺ e H-NF₂. Mentre **TS10** è senza dubbio più alto in energia di **TS9** e H-Ge-F⁺ + NF₂, la stabilità relativa di questi ultimi due canali non può essere prevista con assoluta certezza. Se non si include il contributo del termine entropico, **TS9** risulta più basso in energia di H-Ge-F⁺ + NF₂ di quasi 8 kcal mol⁻¹. Tuttavia, una volta incluso il termine entropico, i prodotti dissociati sono più stabili di **TS9** di quasi 4 kcal mol⁻¹. Questa differenza è paragonabile se non più piccola dell'accuratezza prevista per i nostri calcoli, e non permette una conclusione definitiva sulla stabilità relativa dei due canali. In ogni caso, l'esclusiva osservazione sperimentale del prodotto GeF⁺ dalla reazione (4) indica che il passaggio di **11** attraverso **TS9** è comparativamente più veloce rispetto alla sua dissociazione in H-Ge-F⁺ e NF₂. La Figura 4.7 spiega inoltre l'efficienza estremamente bassa della reazione. Infatti, mentre **TS9** è ben al disotto del canale d'entrata GeH⁺ + NF₃, il reale "collo di bottiglia" cinetico è il passaggio di **10b** attraverso la struttura di transizione **TS7**, la cui energia libera è circa 9 kcal mol⁻¹ più alta dell'energia libera di complessazione di **10b**. Di conseguenza, sulla base del modello del potenziale a doppia buca per le reazioni ione-molecola,⁽⁶⁶⁾ nelle nostre condizioni sperimentali, uno ione GeH⁺ efficacemente termalizzato dovrebbe risultare essenzialmente non reattivo nei confronti di

NF₃. Dalla Tabella 4.5, notiamo tuttavia che il primo stato vibrazionale eccitato di GeH⁺ si trova circa 6-9 kcal mol⁻¹ sopra lo stato fondamentale. Di conseguenza, per uno ione GeH⁺ vibrazionalmente eccitato (ad esempio $v = 2$ o 3), il canale d'ingresso GeH⁺ + NF₃ diventa quasi degenerare con TS7, facendo sì che la reazione (4) risulti osservabile ancorchè poco efficiente.

Specie	CCSD(T,full)/ 6-311++G(d,p) ^a	ZPE ^b	TC (298.15 K) ^b	S (298.15 K) ^c	ΔE (0 K) ^d	ΔG (298.15 K) ^d
9	-2429.60037	0.01865	0.00636	83.8	-9.8	-2.4
10a	-2429.60239	0.01731	0.00675	86.2	-11.9	-4.9
10b	-2429.60102	0.01765	0.00671	85.9	-11.0	-4.0
11	-2429.65222	0.01915	0.00620	80.5	-42.0	-33.7
12a	-2429.72866	0.02276	0.00683	86.2	-87.7	-80.7
12b	-2429.73714	0.02365	0.00651	85.4	-92.5	-85.5
TS5	-2429.59864	0.01665	0.00626	84.5	-10.0	-2.8
TS6	-2429.59515	0.01763	0.00568	79.5	-7.1	1.2
TS7	-2429.58111	0.01678	0.00619	83.4	1.1	8.6
TS8	-2429.55613	0.01764	0.00567	78.4	17.3	26.0
TS9	-2429.61994	0.01641	0.00590	80.1	-23.5	-15.2
TS10	-2429.59323	0.01521	0.00602	81.0	-11.8	-3.7
TS11	-2429.57503	0.01685	0.00638	84.8	5.0	12.1
GeH ⁺	-2076.02521	0.00478	0.00236	47.6		
					0.0	0.0
NF ₃	-353.55638	0.01068	0.00350	62.1		
H-Ge-F ⁺	-2175.71938	0.00740	0.00308	61.5		
					-15.7	-18.9
NF ₂	-253.88547	0.00629	0.00305	59.5		
GeF ⁺	-2175.19408	0.00182	0.00243	54.2		
					-71.7	-73.3
H-NF ₂	-254.50834	0.02018	0.00313	60.2		
GeF ⁺ + NF (¹ Σ)	-2329.32881	0.00473	0.00481	102.8		
					-32.9	-41.8
HF	-100.30421	0.00969	0.00236	41.4		

Tabella 4.5 Energie totali (a.u.), energie di punto zero (ZPE, a.u.), correzioni termiche (TC, a.u.), ed entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) delle specie coinvolte nella reazione GeH⁺ e NF₃ (vedere Figura 4.3). ^a Alle geometrie ottimizzate MP2(full)/6-311G(d). ^b Basate sulle frequenze armoniche MP2(full)/6-311G(d). ^c Basate sulle frequenze armoniche e i momenti di inerzia MP2(full)/6-311G(d). ^d A livello di teoria CCSD(T,full)/6-311+G(d)//MP2(full)/6-311G(d) (kcal mol⁻¹) ed includendo la ZPE.

Questo parziale contributo di ioni GeH⁺ vibrazionalmente eccitati non è incompatibile con la loro formazione per impatto elettronico da GeH₄ e conseguente termalizzazione attraverso collisioni non reattive con elio. I nostri calcoli suggeriscono quindi che la reazione (4) coinvolge ioni GeH⁺ vibrazionalmente eccitati e permettono di assegnare il corrispondente prodotto neutro come H-NF₂. Dalla Figura 4.7, la formazione di H-NF₂ e GeF⁺ potrebbe anche derivare direttamente dall'isomero **10a**. Abbiamo trovato tuttavia che il processo richiede un'alta energia di attivazione (pari a circa 17 kcal mol⁻¹) e passa attraverso una

struttura di transizione, **TS11**, che è più alta in energia di **TS7** di 3-4 kcal mol⁻¹. Ciò suggerisce come questo canale di reazione, contribuisca in modo trascurabile al meccanismo generale della reazione (4).

4.3.2 Chimica ionica in fase gassosa delle miscele gassose GeH₄/SF₆ e GeH₄/SiF₄

Sulla base dei risultati ottenuti dallo studio delle miscele GeH₄/NF₃, abbiamo investigato i sistemi binari GeH₄/SF₆ e GeH₄/SiF₄. Passando da NF₃ a SF₆ e SiF₄, l'energia media del legame X-F aumenta infatti da circa 70 (X = N) a 79 (X = S) e 142 kcal mol⁻¹ (X = Si). Ciò permette di valutare la reattività degli ioni GeH_n⁺ (n = 0-3) nei confronti di agenti fluoruranti di forza decrescente. La scelta di investigare le miscele binarie GeH₄/SiF₄ e GeH₄/SF₆ è inoltre correlata all'uso che di esse si fa industrialmente per depositare, attraverso la tecnica al plasma,^(34,35) leghe di Si-Ge e S-Ge idrogenate e fluorurate. L'identificazione dell'eventuale contributo di canali ionici alla formazione di questi materiali amorfi potrebbe fornire utili indicazioni per le condizioni da utilizzare per la loro preparazione.

In generale, passando da NF₃ a SF₆ e SiF₄, la reattività degli ioni GeH_n⁺ si riduce drasticamente. Dalla Tabella 4.1, Ge⁺ reagisce con SF₆ e forma SF₃⁺ e GeF⁺. Rispetto alle reazioni (1) e (2), quest'ultimo processo è tuttavia molto meno efficiente, e la corrispondente costante di velocità è troppo bassa per poter essere quantitativamente misurata nelle nostre condizioni sperimentali. Questa diminuita reattività riflette una ridotta esotermicità di quasi 30 kcal mol⁻¹. La formazione di GeF⁺ da Ge⁺ e SiF₄ è sostanzialmente endotermica, ed infatti Ge⁺ è risultato non reattivo nei confronti SiF₄. In più, in accordo con la minore reattività nei confronti di NF₃ degli ioni GeH_n⁺ (n = 1-3) rispetto a Ge⁺, tutti gli ioni GeH_n⁺ (n = 1-3) sono risultati non reattivi nei confronti di SF₆ e SiF₄.

Dalla Tabella 4.1, la sola reazione efficiente osservata dalla ionizzazione della miscela GeH₄/SF₆ è il formale trasferimento di idruro



Ammettendo un processo non endotermico, i dati di Tabella 4.1 permettono di fissare un limite inferiore di 22.2 kcal mol⁻¹ all'entalpia di formazione del prodotto o dei prodotti neutri formati. Ciò esclude il contributo di HS + F (52 kcal mol⁻¹) e FS + H (55 kcal mol⁻¹), e lascia HF + S (0.9 kcal mol⁻¹) e l'acido tioipofluoroso F-S-H come gli unici prodotti possibili. La reazione (5) è quindi una delle poche reazioni in fase gassosa che coinvolgono la formazione

di questa specie assai instabile.⁽⁶⁷⁾ Per concludere, l'unica reazione ione-molecola osservata nella miscela ionizzata $\text{GeH}_4/\text{SiF}_4$ è l'efficiente trasferimento di idruro tra SiF_3^+ e GeH_4 (vedi Tabella 4.1). Di conseguenza, né la ionizzazione di GeH_4/SF_6 né quella di $\text{GeH}_4/\text{SiF}_4$ producono prodotti ionici di connettività S-Ge o Si-Ge. Pertanto, i materiali idrogenati e fluorurati Si-Ge e S-Ge depositati da questi sistemi binari probabilmente derivano essenzialmente da reazioni di tipo radicalico. Una conclusione definitiva su questo punto richiederebbe però uno studio diretto della chimica ionica ad alta pressione di GeH_4/SF_6 e $\text{GeH}_4/\text{SiF}_4$.

Per concludere, la chimica ionica in fase gassosa di semplici sistemi del germanio è di interesse non solo dal punto di vista fondamentale ma anche per il loro ruolo nella formazione di vari materiali.⁽⁶⁸⁾ Il nostro studio sulla chimica ionica che avviene in miscele gassose di GeH_4 e MF_n (NF_3 , SF_6 e SiF_4) indica che i cationi MF_n^+ reagiscono con GeH_4 principalmente attraverso il trasferimento di carica o di idruro. Gli ioni GeH_n^+ ($n = 0-3$) mostrano invece una spiccata preferenza per gli atomi di fluoro di MF_n e formano esclusivamente prodotti ionici quali GeF^+ e F-GeH_2^+ . Questo è in linea con l'esclusiva osservazione del GeF^+ dalla reazione tra Ge^+ e CH_3F .⁽⁶⁹⁾ In aggiunta, abbiamo discusso il meccanismo di queste reazioni come un meccanismo del tipo "harpoon", quale quello in precedenza proposto per spiegare la formazione di ioni MF^+ dalla reazione tra i lantanidi e altri cationi metallici e i composti C-F.^(64,65) La capacità dei composti MF_n di agire come agenti fluoruranti è inoltre strettamente correlata con la forza del legame M-F e decresce nell'ordine $\text{NF}_3 \gg \text{SF}_6 > \text{SiF}_4$. I nostri risultati suggeriscono poi che la reattività degli ioni GeH_n^+ nei confronti di substrati fluorurati è influenzata dalla molteplicità di spin e dal grado di idrogenazione e diminuisce nell'ordine $\text{Ge}^+ > \text{GeH}_2^+ > \text{GeH}^+ \gg \text{GeH}_3^+$. Ciò suggerisce ulteriori studi sperimentali e teorici per inquadrare questi andamenti in una prospettiva più generale.

Bibliografia

- 1) J.K. Northrop, F.W. Lampe, J. Phys. Chem. 77 (1973) 30.
- 2) S.N. Senzer, R.N. Abernathy, F.W. Lampe, J. Phys. Chem. 84 (1980) 3066.
- 3) B. Ruscic, M. Schwarz, J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 92 (1990) 1865.
- 4) P. Jackson, M. Diefenbach, R. Srinivas, D. Schröder, H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 1445.
- 5) P. Jackson, N. Sändig, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, R. Srinivas, Chem. Eur. J. 7 (2001) 151.
- 6) K.K. Das, K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. 93 (1990) 5883.
- 7) P.R. Schreiner, H.F. Schaefer III, PvR. Schleyer, J. Chem. Phys. 101 (1994) 2141.
- 8) E.F. Archibong, J. Leszczyński, J. Phys. Chem. 98 (1994) 10084.
- 9) J. Kapp, P.R. Schreiner, PvR. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 12154.
- 10) E.F. Archibong, P.F. Schreiner, J. Leszczyński, PvR. Schleyer, H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 102 (1995) 3667.
- 11) E.D. Jemmis, G.N. Srinivas, J. Leszczyński, J. Kapp, A.A. Korkin, PvR. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 11361.
- 12) S. Roszac, P. Babinec, J. Leszczyński, Chem. Phys. 256 (2000) 177.
- 13) J. Mineva, N. Russo, E. Sicilia, M. Toscano, Int. J. Quantum Chem. 56 (1995) 669.
- 14) S.P. So, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8250.
- 15) S.P. So, Chem. Phys. Lett. 291 (1998) 523.
- 16) S.P. So, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 587.
- 17) G. Rasul, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 455 (1998) 101.
- 18) M.L. Hitchman, K.F. Jensen, Academic Press: London, 1993.
- 19) J.G. Ekerdt, Y.M. Sun, A. Szabo, G.J. Szulczewski, Chem. Rev. 96 (1996) 1499.
- 20) P. Hess, Marcel Dekker: New York, 1996.
- 21) P. Benzi, E. Bottizzo, L. Operti, R. Rabezzana, G.A. Vaglio, P. Volpe, Chem. Mater. 14 (2002) 2506.
- 22) (a) R. Belluati, M. Castiglioni, P. Volpe, M.C. Gennaro, Polyedron 6 (1987) 441; (b) P. Benzi, M. Castiglioni, P. Volpe, L. Battezzati, M. Venturi, Polyedron 7 (1988) 597.
- 23) P. Benzi, L. Operti, G.A. Vaglio, P. Volpe, M. Speranza, R. Gabrielli, J. Organomet. Chem. 354 (1988) 39.
- 24) P. Benzi, L. Operti, G.A. Vaglio, P. Volpe, M. Speranza, R. Gabrielli, 373 (1989) 289.

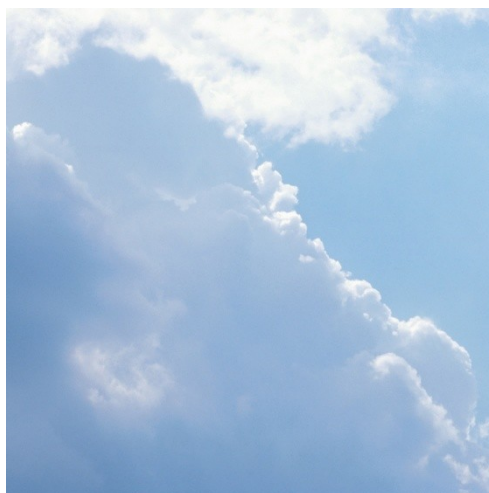
- 25) P. Benzi, L. Operti, G.A. Vaglio, P. Volpe, M. Speranza, R. Gabrielli, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 100 (1990) 647.
- 26) L. Operti, M. Splendore, G.A. Vaglio, P. Volpe, *Spectrochim. Acta* 49A (1993) 1213.
- 27) L. Operti, M. Splendore, G.A. Vaglio, P. Volpe, *Organometallics* 12 (1993) 4516.
- 28) P. Benzi, L. Operti, R. Rabezzana, M. Splendore, P. Volpe, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 152 (1996) 61.
- 29) P. Antoniotti, L. Operti, R. Rabezzana, G.A. Vaglio, *Int. J. Mass Spectrom.* 182/183 (1999) 63.
- 30) P. Benzi, L. Operti, R. Rabezzana, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 505.
- 31) P. Antoniotti, C. Canepa, A. Maranzana, L. Operti, R. Rabezzana, G. Tonachini, G.A. Vaglio, *Organometallics* 20 (2001) 382.
- 32) P. Benzi, L. Operti, R. Rabezzana, G.A. Vaglio, *J. Mass Spectrom.* 37 (2002) 603.
- 33) L. Operti, R. Rabezzana, G.A. Vaglio, *Int. J. Mass Spectrom.* 228 (2003) 403.
- 34) L. Operti, R. Rabezzana, F. Turco, G.A. Vaglio, *J. Mass Spectrom.* 40 (2005) 591.
- 35) G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, F. Cramarossa, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 366.
- 36) (a) T.P. Druesedau, P. Wickboldt, J.H. Chen, D. Pang, H. Freistedt, J. Blaesing, W. Bock, *J. Non-Cryst. Solids* 198-200 (1996) 111; (b) T.P. Druesedau, D. Pang, J.H. Chen, P. Wickboldt, *Philos. Mag. Lett.* 71 (1995) 185.
- 37) P. Antoniotti, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4900.
- 38) P. Antoniotti, R. Rabezzana, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, *Int. J. Mass Spectrom.* 257 (2006) 50.
- 39) P. Antoniotti, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 3010
- 40) P. Antoniotti, L. Operti, R. Rabezzana, F. Turco, G.A. Vaglio, 255 (2006) 225.
- 41) M. Decouzon, J.F. Gal, P.C. Maria, A.S. Tchianianga, Private communication.
- 42) L. Operti, M. Splendore, G.A. Vaglio, A.M. Franklin, J.F.J. Todd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 136 (1994) 25.
- 43) R.E. March, J.F.J. Todd, *Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry*, vol. 1. CRC Press: Boca Raton, 1995.
- 44) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.

- Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. GAUSSIAN03. Gaussian Inc: Wallingford CT, 2004.
- 45) C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
 - 46) (a) H.B. Schlegel, In *Computational Theoretical Organic Chemistry*, I.G. Csizsmadia, R. Daudel (eds). D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Neth., 1981; 129; (b) H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3676; (c) H.B. Schlegel, J.S. Binkley, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1976; (d) H.B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 214.
 - 47) W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*. Wiley: New York, 1986.
 - 48) D.A. Mc Quarry, *Statistical mechanics*, Harper & Row: New York, 1973.
 - 49) K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479.
 - 50) C. Hampel, K. Peterson, H-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 1.
 - 51) C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5523.
 - 52) (a) B. Roos, In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, vol. 2, K.P. Lawley (ed). Wiley: New York, 1987; (b) D. Hegarty, M.A. Robb, *Mol. Phys.* 38 (1979) 1795; (c) M.A. Robb, R.H.A. Eade, *Single- and multi-configuration self consistent field methods*, NATO Advan. Study Inst. Ser. C67 1981 21.
 - 53) K. Hiraoka, M. Nasu, S. Fujimaki, S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 15822.
 - 54) R. Sparrapan, M.A. Mendes, I.P.P. Ferreira, M.N. Eberlin, C. Santos, J.C. Nogueira, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 5189.
 - 55) W.D. Reents Jr, A.M. Mujsce, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 59 (1984) 65.
 - 56) P.J. Linstrom, W.G. Mallard (eds). *NIST Chemistry Webbook*, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
 - 57) F. Grandinetti, F. Pepi, A. Ricci, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 495.
 - 58) K.A. Christe, D.A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2978.

- 59) A. Tasaka, J. Fluorine Chem. 128 (2007) 296.
- 60) F. Grandinetti, J. Hrusák, D. Schröder, S. Karras, H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 2806.
- 61) K. Pei, J. Liang, H. Li, J. Mol. Struct. 690 (2004) 159.
- 62) F. Grandinetti, V. Vinciguerra, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 574 (2001) 185.
- 63) S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, Int. J. Mass Spectrom. 255-256 (2006) 11.
- 64) J.N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz, Chem. Phys. Lett. 278 (1997) 391.
- 65) H. Cornehl Hans, G. Hornung, H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 9960.
- 66) W.N. Olmstead, J.I. Brauman, 99 (1977) 4219.
- 67) F. Grandinetti, A. Ricci, Chem. Phys. Lett. 253 (1996) 189.
- 68) J.M. Riveros, Int. J. Mass Spectrom. 221 (2002) 177.
- 69) X. Zhao, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 10607.
- 70) T. Su, W.J. Chesnavich, J. Chem. Phys. 76 (1982) 5183.
- 71) R.D. Lide (ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics (73rd edn). CRC Press: Boca Raton, FL, 1992.
- 72) P.W. Harland, S. Cradock, J.C.J. Thynne, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 10 (1972/73) 169.
- 73) G.P. Adams, J.L. Margrave, R.P. Steiger, P.W. Wilson, J. Chem. Thermodyn. 3 (1971) 297.
- 74) J.L-F. Wang, J.L. Margrave, J.L. Franklin, J. Chem. Phys. 60 (1974) 2158.

PARTE TERZA

**CHIMICA
DEGLI IONI FLUORURATI
DEL GERMANIO**



Capitolo 5

STABILITA' E TERMOCHIMICA DEI CATIONI FLUORURATI DEL GERMANIO

5.1 Introduzione

Le proprietà delle specie fluorurate neutre del germanio GeF_n ($n = 1-5$) sono state oggetto di un intenso studio nel corso degli anni sia con metodi sperimentali che con metodi teorici,⁽¹⁻⁵¹⁾ non solo per ragioni fondamentali, ma anche per il loro ruolo attivo nelle fasi finali del processo di assemblaggio dei semiconduttori.⁽⁵²⁻⁵⁴⁾ Recentemente, la struttura, la stabilità e la termochimica delle corrispondenti specie anioniche GeF_n^- ($n = 1-5$) sono state sistematicamente studiate con metodi basati sulla teoria del funzionale della densità (DTF),⁽⁴¹⁾ e confrontate con dati teorici e sperimentali precedentemente ottenuti.^(3j,k,35-37,55-60)

Per quanto riguarda i cationi fluorurati del germanio, gli studi teorici e sperimentali^(55a,61) indicano che, nello stato fondamentale, GeF_4^+ è instabile e tende a dissociare in GeF_3^+ ed un atomo di fluoro.

D'altra parte, tutti gli altri GeF_n^+ ($n = 1-3$), nel loro stato fondamentale, sono stabili in fase gassosa e per questo motivo facilmente osservabili, per esempio, dalla frammentazione per impatto elettronico del GeF_4 .^(55a) Gli ioni GeF^+ e GeF_2^+ sono stati studiati con tecniche

spettroscopiche^(19a,62) ed i vari GeF_n^+ ($n = 1-3$)^(32,36,63-65) sono stati inoltre investigati a differenti livelli di teoria.

Mancava tuttavia uno studio comparativo delle strutture, stabilità e termochimica di queste specie, svolto ad un livello di teoria uniforme ed accurato. Per questo motivo, nell'ambito del nostro interesse per la chimica di ioni inorganici fluorurati,⁽⁶⁶⁾ abbiamo deciso di intraprendere lo studio computazionale degli ioni GeF_n^+ e dei loro corrispettivi neutri GeF_n ($n = 1-3$).

5.2 Dettagli computazionali

I calcoli teorici sono stati svolti utilizzando la versione Unix di Gaussian03⁽⁶⁷⁾ e MOLPRO 2000.1,⁽⁶⁸⁾ installati sulle macchine Alphaserwer 1200 ed HP Proliant DL585. Le geometrie di GeF_n e GeF_n^+ ($n = 1-3$) sono state inizialmente ottimizzate, utilizzando il basis set 6-311G(d),⁽⁶⁹⁾ a livello di teoria MP2(full),⁽⁷⁰⁾ e successivamente rifinite utilizzando il basis set di Dunning (cc-pVTZ) a livello di teoria Coupled Cluster “full electrons” includendo il contributo delle singole e doppie sostituzioni, ed una stima delle triple CCSD(T,full).⁽⁷²⁻⁷³⁾ Per le specie nello stato di doppietto, abbiamo utilizzato il metodo “spin-restricted” Coupled Cluster implementato in MOLPRO.⁽⁷⁴⁻⁷⁵⁾

Le frequenze non scalate MP2(full)/6-311G(d) sono state utilizzate per calcolare le energie vibrazionali “zero-point” (ZPE) delle specie investigate ed il loro contributo all'energia termica (TC), ottenuto a 298.15 K sulla base di formule standard di meccanica statistica.⁽⁷⁶⁾ Il termine TC è stato ottenuto aggiungendo i contributi traslazionale ($3/2 RT$) e rotazionale (RT) a 298.15 K. Le entalpie di formazione sono state determinate attraverso la procedura dell'energia di atomizzazione,⁽⁷⁷⁾ prendendo le entalpie di formazione a 298.15 K di Ge, Ge^+ , F, e F^+ dalle tabelle JANAF-NIST.⁽⁷⁸⁾

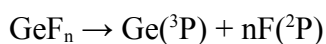
5.3 Risultati e discussione

Le geometrie ottimizzate e le frequenze armoniche vibrazionali di GeF_n e GeF_n^+ ($n = 1-3$) sono raccolte nelle Tabelle 5.1 e 5.2, e le loro energie assolute, riportate in Tabella 5.3, sono state utilizzate per ricavare i dati termochimici raccolti nelle Tabelle 5.4-5.6. Abbiamo inoltre incluso i potenziali di ionizzazione adiabatici (IP) di GeF_n ($n = 1-3$), ottenuti come differenza tra l'energia assoluta di GeF_n^+ e GeF_n , le entalpie di dissociazione di legame (BDH) dei GeF_n

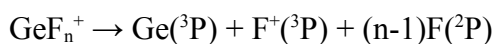
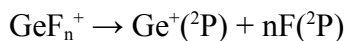
e GeF_n^+ , calcolate come variazione di entalpia delle seguenti reazioni (tutti i reagenti ed i prodotti sono nel loro stato fondamentale)



Le entalpie di formazione ($\Delta_f H_{298.15}$) delle specie neutre GeF_n sono state ottenute combinando la variazione di entalpia a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ a 298.15 K della reazione di atomizzazione



con l'entalpia di formazione sperimentale⁽⁷⁸⁾ di Ge, 89 kcal mol⁻¹, e F, 18.97 kcal mol⁻¹. Per quanto riguarda le specie cationiche, GeF_n^+ , le entalpie di formazione calcolate sono la media di due stime indipendenti ottenute combinando la variazione di entalpia di dissociazione a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ



con le entalpie di formazione sperimentale di Ge, Ge^+ , 271.2 kcal mol⁻¹, F e F^+ 415.6 kcal mol⁻¹. Per ulteriori confronti, abbiamo riportato nelle Tabelle 5.1, 5.2, 5.4, 5.5 e 5.6 informazioni basate su precedenti studi teorici e sperimentali.

5.3.1 Ge e Ge^+

Il potenziale di ionizzazione a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ dello stato fondamentale di $\text{Ge}(^3\text{P})$ è pari a 7.9 eV ed è in perfetto accordo con i due valori sperimentali più accurati (7.899⁽⁷⁹⁾ e 7.89944 ± 0.00002 eV⁽⁸⁰⁾) ottenuti da metodi spettroscopici.

5.3.2. GeF e GeF^+

Il radicale GeF ha uno stato fondamentale di doppietto $^2\Pi$,⁽³¹⁾ e la distanza di legame, da noi trovata a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ, pari a 1.744 Å, è in ottimo accordo con i due valori sperimentali (1.745^(8a) e 1.7495 Å⁽²⁰⁾) ottenuti da spettroscopia a microonde. La nostra frequenza armonica, a livello MP2(full)/6-311G(d) di 668.0 cm⁻¹, è anch'essa in buon accordo con i tre valori sperimentali (665.7,^(8a) 662.4,⁽²⁰⁾ e 670 ± 80 cm⁻¹,⁽³⁵⁾) ottenuti da spettri a microonde di GeF e dallo spettro fotoelettronico di GeF⁻. La distanza di legame a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ di GeF⁺, pari a 1.670 Å, è più corta della distanza di GeF di circa 0.07 Å, e la frequenza armonica a livello MP2(full)/6-311G(d), 798.6 cm⁻¹, è invece maggiore di GeF di circa 130 cm⁻¹. Questi valori sono coerenti con i valori precedentemente stimati⁽⁶⁴⁾ 1.669 Å e 770 cm⁻¹ ottenuti a livello CASSCF/SOCI, e sono del tutto confrontabili con i valori sperimentali di 1.665 Å e 815.6 cm⁻¹ ottenuti da spettroscopia laser a diodi infrarossi.
(62a)

Le differenze strutturali tra GeF e GeF⁺ vanno di pari passo con le differenze nella loro struttura elettronica. In particolare, nell'ambito del loro studio dettagliato sui vari stati elettronici di GeF⁽³¹⁾ e GeF⁺,⁽⁶⁴⁾ Liao e Balasubramanian hanno trovato che le funzioni d'onda CASSCF/CI (CASSCF/FOCI) dello stato fondamentale di GeF e GeF⁺ sono dominate (per il 95%) dalle distribuzioni degli elettroni di valenza, $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\sigma^4 2\sigma^1$ e $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\sigma^4$, rispettivamente (la validità di una descrizione monodeterminantale della funzione di riferimento di GeF e GeF⁺ è confermata dal fatto che, similmente a tutte le altre specie studiate GeF_n e GeF_n⁺, il loro "T1 diagnostic"⁽⁸¹⁾ a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ vale circa 0.012 ed è più basso del valore soglia imposto pari a 0.02). Il carattere antilegante degli orbitali esterni 2π di GeF suggerisce inoltre che, passando da GeF a GeF⁺, la distanza di legame dovrebbe diminuire e la frequenza vibrazionale dovrebbe aumentare.

Notiamo inoltre dalla Tabella 5.4 che il BDH di GeF⁺ a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ, 132.2 kcal mol⁻¹, è più grande di GeF, 119.6 kcal mol⁻¹, ed entrambi questi valori sono in ottimo accordo con i valori sperimentali disponibili ^(1a,1b,3a,3j,8c,31,,55a) e con le stime teoriche^(31,48,64) (l'unico valore che si discosta è la stima teorica a livello BHLYP/DZP++ pari a 110.1 kcal mol⁻¹ dell'energia di dissociazione (BDE) di GeF⁽⁴¹⁾). Il BDH a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ di GeF fornisce un Δ_fH_{298.15} di -11.6 kcal mol⁻¹, che è in ottimo accordo con il recente valore G3//DFT stimato pari a -13.2 kcal mol⁻¹.⁽⁴⁸⁾ Inoltre, il valor medio del Δ_fH_{298.15} di GeF⁺, pari a 158.4 kcal mol⁻¹, si confronta positivamente con il valore sperimentale di 154.5 ± 16.1 kcal mol⁻¹.^(55a) Tuttavia, come già evidenziato da altri autori,^(3j,41) i dati termochimici di

GeF_n e GeF_n⁺ (n = 1-4), precedentemente ottenuti da Harland, Cradock e Thynne^(55a) dalla misura dei potenziali di apparizione (APs) di GeF_n⁺ (n = 0-4), dalla ionizzazione di GeF₄,

sembrano dover essere considerati solo come valore limite, dato che sono inevitabilmente influenzati dall'eccesso di energia cinetica e/o dall'energia di eccitazione che deriva dalla ionizzazione. La differenza tra il $\Delta_f H_{298.15}$ di GeF e GeF⁺ fornisce un IP adiabatico di GeF pari a 7.37 eV, che è praticamente coincidente con il valore 7.34 eV ottenuto dalla loro differenza di energia assoluta a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ.

Specie	Simmetria	Ge-F	F-Ge-F
GeF(²Π)	$C_{\infty v}$	1.744 ^b	
		1.727 ^c	
		1.760 ^d	
		1.736 ^e	
		(1.745) ^f	
		(1.7495) ^g	
GeF⁺(¹Σ⁺)	$C_{\infty v}$	1.670 ^b	
		1.669 ^h	
		(1.665) ⁱ	
GeF₂(¹A₁)	C_{2v}	1.731 ^b	97.4 ^b
		1.745 ^d	97.2 ^d
		1.727 ^e	97.8 ^e
		1.723 ^j	97.1 ^j
		1.732 ^k	97.6 ^k
		1.750 ^l	97.8 ^l
		(1.73 ± 0.05) ^m	(94 ± 4) ^m
		(1.732) ⁿ	(97.15) ⁿ
GeF₂⁺(²A₁)	C_{2v}	1.666 ^b	116.9 ^b
		1.651 ^j	117.2 ^j
		1.777 ^o	127.0 ^o
GeF₃(²A₁)	C_{3v}	1.706 ^b	112.2 ^b
		1.716 ^d	106.4 ^d
		1.706 ^e	106.6 ^e
GeF₃⁺(¹A₁)	D_{3h}	1.644 ^b	
		1.677 ^p	

Tabella 5.1 Parametri geometrici, teorici e sperimentali (in parentesi), di GeF_n e GeF_n⁺ (n = 1-3). ^a Lunghezze di legame in angstroms e angoli di legame in gradi. ^b CCSD(T,full)/cc-pVTZ dal presente lavoro. ^c CASSCF/secondo ordine CI, Rif. 31. ^d BHLYP/DZP++, Rif. 41. ^e MP2(full)6-31G(2df), Rif.48. ^f Da spettroscopia a microonde, Rif. 8a. ^g Da spettroscopia a microonde, Rif.20. ^h CASSCF/secondo ordine CI, Rif. 64. ⁱ Da spettroscopia laser a diodi infrarossi, Rif. 62a. ^j MRSDCI(+Q) con ECPs relativistici di Christiansen et al., Rif. 62. ^k CCSD(DZP(2f), Rif.33. ^l CCSD(T) con ECPs relativistici del gruppo Stuttgart/Bonn, Rif.47. ^m Da spettroscopia infrarossa, Rif. 3d. ⁿ Da spettroscopia a microonde, Rif.6b. ^o Densità di spin “non local”/funzionale di Perdew-Yang, Rif. 36. ^p MP2/VDZ+P, Rif.65.

Specie	Simmetria	Tipo	Dati teorici	Dati sperimentali
--------	-----------	------	--------------	-------------------

GeF	σ	stretch	668.0 ^a , 633 ^b , 662.3 ^c , 710 ^d	665.7 ^e , 662.4 ^f , 670 $\pm$ 80 ^g
GeF⁺	σ	stretch	798.6 ^a , 770 ^h	815.6 ⁱ
GeF₂(C_{2v})	a ₁	bend	267.0 ^a , 253.1 ^c , 250 ^d	263 ^j , 265 ^k , 263.9 ^l
	b ₂	stretch	673.1 ^a , 662.1 ^c , 689 ^d	663 ^j , 677 ^k
	a ₁	stretch	690.6 ^a , 686.3 ^c , 709 ^d	692 ^j , 707 ^k
GeF₂⁺(C_{2v})	a ₁	bend	202.3 ^a	
	a ₁	stretch	769.6 ^a	
	b ₂	stretch	834.6 ^a	
GeF₃(C_{3v})	e	deform.	214.4 ^a , 210.0 ^c , 209 ^d	
	a ₁	umbrella	273.1 ^a , 268.3 ^c , 260 ^d	
	a ₁	stretch	699.6 ^a , 700.9 ^c , 703 ^d	
	e	stretch	734.1 ^a , 729.5 ^c , 739 ^d	
GeF₃⁺(D_{3h})	e'	deform.	211.4 ^a	
	a ₂ ''	umbrella	229.9 ^a	
	a ₁ '	stretch	757.4 ^a	
	e'	stretch	879.3 ^a	

Tabella 5.2 Frequenze armoniche vibrazionali (cm⁻¹) di GeF e GeF_n⁺ (n = 1-3). ^a MP2(full)/6-311G(d) dal presente lavoro. ^b CASSCF/secondo ordine CI, Rif. 31. ^c BHLYP/DZP++, Rif. 41. ^d MP2(FULL)/6-31G(2df), Rif. 48. ^e Da spettroscopia a microonde, Rif. 8a. ^f Da spettroscopia a microonde, Rif. 20. ^g Dallo spettro fotoelettronico di GeF⁻, Rif. 35. ^h CASSCD/secondo ordine CI, Rif. 64. ⁱ Da spettroscopia con diodi a laser infrarossi, Rif. 62a. ^j Da spettroscopia infrarossa, Rif. 3d. ^k Da spettroscopia a microonde, Rif. 6b. ^l Da spettroscopia da emissione indotta da lesa, Rif. 33.

Specie	0 K	298.15 K	ZPE
GeF(²II)	-2175.37246	-2175.36997	0.00249
GeF⁺(¹Σ⁺)	-2175.10281	-2175.10037	0.00244
GeF₂(¹A₁)	-2275.21557	-2275.21204	0.00354
GeF₂⁺(²A₁)	-2274.80269	-2274.79914	0.00355
GeF₃(²A₁)	-2374.96363	-2374.95896	0.00468
GeF₃⁺(¹A₁)	-2374.60600	-2374.60136	0.00464
Ge(³P)	-2075.55103	-2075.54961	
Ge⁺(²P)	-2075.26131	-2075.25989	
F(²P)	-99.63211	-99.63069	
F⁺(³P)	-99.00212	-99.00070	

Tabella 5.3 Energie assolute e energie “zero-point” (a.u.) di GeF_n e GeF_n⁺ (n = 1-3). ^a CCSD(T,full)/cc-pVTZ. ^b MP2(full)/6-311G(d).

Questo IP di GeF calcolato è la prima conferma di tipo teorico, dei dati sperimentali basati sullo studio degli stati di Rydberg dei radicali GeF (7.28,^(1b) 7.46,^(8c) e 7.44 eV⁽²²⁾). Questo dato è inoltre in accordo con il valore di 7.8 $\pm$ 0.4 eV ottenuto dalla ionizzazione per impatto

elettronico di GeF.^(3a) Il limite superiore di 7.0 eV ottenuto dalla misura del potenziale di apparizione dalla ionizzazione di GeF₄^(55a) sembra invece leggermente sottostimato.

Dissociazione	Dati teorici	Dati sperimentali
GeF → Ge + F	119.6 ^a , 116.2 ^b , 110.1 ^c , 121.1 ^d	113.0 ^e , 116.2 ± 4.6 ^f , 115.3 ^g , 119.9 ^h
GeF⁺ → Ge⁺ + F	132.2 ^a , 128.7 ⁱ	129 ^j , 131.4 ^k
GeF₂ → GeF + F	133.2 ^a , 119.4 ^c , 131.4 ^d , 120.4 ^l	115.3 ± 18.4 ^f , 147.6 ^k , 100 ^g
GeF₂⁺ → GeF⁺ + F	43.3 ^a	64.6 ^k
GeF₃ → GeF₂ + F	73.6 ^a , 59.4 ^c , 68.3 ^d	106.1 ^k , 61.4 ^g
GeF₃⁺ → GeF₂⁺ + F	108.2 ^a	117.6 ^k

Tabella 5.4 Entalpie di dissociazione teoriche e sperimentali (298.15 K, kcal mol⁻¹) di GeF_n⁺ GeF_n⁺ (n = 1-3) (tutte le molecole e gli ioni sono nel loro stato fondamentale). ^a CCSD(T,full)/cc-pVTZ dal presente lavoro. ^b CASSCF/secondo ordine CI+ Q a 0 K, Rif. 31. ^c BHLYP/DZP++ senza ZPE, Rif. 41. ^d G3//DFT e 0 K, Rif. 48. ^e Da spettri di emissione di GeF, Rif. 1a. ^f Da misure di spettrometria di massa in condizioni Knudsen, Rif. 3a. ^g Rif. 3j. ^h Da studi spettroscopici di GeF a 0 K, Rif. 8c. ⁱ CASSCF/secondo ordine CI+Q senza ZPE, Rif. 64. ^j Dallo studio degli stati di Rydberg di GeF, Rif. 1b. ^k Da misure spettrometriche di massa, Rif. 55a. ^l MRSDCI(+Q) con ECPs relativistici di Christiansen et al. senza ZPE, Rif. 32.

Specie	Dati teorici	Dati sperimentali
GeF	-11.6 ^a , -13.2 ^b	
GeF⁺	158.4 ^a	≤ 154.5 ± 16.1 ^c
GeF₂	-125.9 ^a , -126.6 ^b	-136.9 ^d
GeF₂⁺	134.1 ^a	≤ 110.7 ± 6.9 ^c
GeF₃	-180.4 ^a , -176.5 ^b	-180 ± 5 ^e
GeF₃⁺	44.8 ^a	≤ 13.8 ± 6.9 ^c

Tabella 5.5 Entalpie di formazione teoriche e sperimentali (298.15 K, kcal mol⁻¹) di GeF_n e GeF_n⁺ (n = 1-3). ^a CCSD(T,full)/cc-pVTZ dal presente lavoro. ^b G3//DFT, Rif. 48. ^c Da misure spettrometriche di massa, Rif. 55a. ^d Dall'entalpia di sublimazione di GeF₂, Rif. 3h. ^e Dal potenziale di apparizione di GeF₃⁻, Rif. 3j.

Specie	Dati teorici	Dati sperimentali
GeF	7.3 ^a ,	7.28 ^b , 7.8 ± 0.4 ^c , 7.46 ^d , 7.44 ^e , ≤ 7.0 ^f
GeF₂	11.2 ^a , 11.24 ^g , 11.6 ^h	11.6 ± 0.3 ⁱ , 11.8 ± 0.1 ^j , 11.65 ^k , ≤ 10.8 ± 0.6 ^f
GeF₃	9.7 ^a	≤ 10.3 ± 0.3 ^f
Ge	7.9 ^a	7.899 ^l , 7.89944 ± 0.00002 ^m

Tabella 5.6 Potenziale di ionizzazione teorico e sperimentale (298.15 K, kcal mol⁻¹) di GeF_n (n = 1-3) e Ge. ^a Valori adiabatici CCSD(T,full)/cc-pVTZ dal presente lavoro. ^b Dall'energia degli stati di Rydberg del GeF, Rif. 1b. ^c Da ionizzazione per impatto elettronico del GeF, Rif. 3a. ^d Dall'energia degli stati di Rydberg del GeF, Rif. 8c. ^e Dall'energia degli stati di Rydberg del GeF, Rif. 22. ^f Da misure spettrometriche di massa, Rif. 55a. ^g MRSDCI(+Q) senza ZPE, Rif. 32. ^h G3//DFT e 0 K, Rif. 48. ⁱ Da ionizzazione per impatto elettronico del GeF₂, Rif. 3a. ^j Da ionizzazione per impatto elettronico del GeF₂, Rif. 3b. ^k Dallo spettro fotoelettrico del GeF₂, Rif. 19a. ^l Da misure spettroscopiche, Rif. 79. ^m Da misure spettroscopiche, Rif. 80.

5.3.3 GeF₂ e GeF₂⁺

Gli spettri infrarosso e microonde del gas GeF₂, prodotto dalla volatilizzazione del difluoruro di germanio solido, sono stati tempo fa studiati da Hastie, Hauge e Margrave,^(3d) da Takeo, Curl e Wilson.⁽⁶⁾ La molecola ha una struttura piegata di simmetria C_{2v}, con una distanza Ge-F ed un angolo F-Ge-F stimati pari a 1.73 ± 0.05 Å e 94 ± 4° con spettroscopia IR,^(3d) e 1.732 Å and 97.15° con spettroscopia MW.^(6b) I valori da noi calcolati a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ sono 1.731 Å per la distanza e 97.4° per l'angolo, in ottimo accordo con i valori sperimentali sopra menzionati. Inoltre, dalla Tabella 5.2, le frequenze armoniche, ottenute a livello MP2(full)/6-311G(d), 267.0, 673.1 e 690.6 cm⁻¹, sono favorevolmente confrontate con i valori sperimentali disponibili^(3d,6,33) e sono inoltre consistenti con gli altri valori teorici disponibili dalla letteratura.^(41,48) Possiamo in particolare confermare che lo stretching asimmetrico (b₂) è più basso in energia del corrispondente movimento simmetrico (a₁). Per quanto riguarda la termochimica di GeF₂, il suo BDH è calcolato pari a 133.2 kcal mol⁻¹ a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ ed è del tutto confrontabile con il valore di 131.4 kcal mol⁻¹ recentemente ottenuto a livello di teoria G3//DFT e 0 K.⁽⁴⁸⁾ Tenendo conto delle rispettive incertezze, entrambi questi valori sono inoltre confrontabili con il valore sperimentale più accurato di 115.3 ± 18.4 kcal mol⁻¹ (vedere Tabella 5.4), ottenuto con tecniche di spettrometria di massa.⁽⁴⁸⁾ Entrambi i valori sono tuttavia più elevati degli altri due valori teorici pari a 119.4 e 120.4 kcal mol⁻¹ ottenuti, rispettivamente, a livello BHLYP/DZP++⁽⁴¹⁾ e MRCISD(+Q).⁽³²⁾ Inoltre, dalla Tabella 5.5, i valori di ΔH_{298.15} a livello

di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ e G3//DFT di GeF₂ si aggirano attorno a -126 kcal mol⁻¹ e sono almeno 10 kcal mol⁻¹ più elevati del valore sperimentale di -136.9 kcal mol⁻¹ ottenuto dall'entalpia standard di sublimazione del GeF₂ solido.^(3h) Notiamo tuttavia che, in questo esperimento, il GeF₂ gassoso è stato rilevato come GeF₂⁺ con un AP di 12.9 ± 0.3 eV, che è significativamente più alto del IP di GeF₂; suggeriamo quindi la possibile presenza di ulteriori

specie neutre e ioniche come $(\text{GeF}_2)_2$ e $(\text{GeF}_2)_2^+$. La struttura di GeF_2^+ non è ancora stata studiata sperimentalmente, e, fino ad oggi lo studio teorico più accurato è stato svolto da Balasubramanian e collaboratori⁽³²⁾ a livello di teoria CASSCF seguito da uno studio a livello MRSDCI(+Q). Lo stato fondamentale di GeF_2^+ , $^2\text{A}_1$, ha, a livello MRSDCI(+Q), una distanza di legame ed un angolo di legame pari a 1.651 Å e 117.2°, rispettivamente, ed è previsto essere più stabile dello stato $^2\text{B}_1$ di circa 3 eV. I nostri parametri ottimizzati a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ sono 1.666 Å per la distanza di legame, e 116.9° per l'angolo, entrambi in accordo con i valori precedentemente stimati. Questo conferma che i valori di 1.777 Å e 127.0° ottenuti da calcoli (NLSD/PP)⁽³²⁾ sono effettivamente sovrastimati. Le frequenze armoniche di GeF_2^+ non sono state ancora calcolate teoricamente, ed i nostri calcoli a livello MP2(full)/6-311G(d) forniscono una frequenza di bending pari a 202.3 cm⁻¹, una frequenza di stretching simmetrico pari a 769.6 cm⁻¹ ed una frequenza di stretching asimmetrico pari a 834.6 cm⁻¹. Di conseguenza, rispetto al GeF_2 , l'ordine dei due movimenti di stretching è previsto invertito. Inoltre notiamo dalla Tabella 5.1 e 5.2 che le differenze strutturali tra GeF_2 e GeF_2^+ sono simili a quelle discusse precedentemente per la specie neutra e ionica GeF. Quindi, sia a livello di teoria MRSDCI(+Q) che CCSD(T,full)/cc-pVTZ, la distanza di legame di GeF_2^+ è più corta di quella di GeF_2 di circa 0.07 Å, e l'angolo è più grande di circa 20°. Inoltre, la frequenza di bending di GeF_2^+ è più bassa rispetto a quella di GeF_2 di circa 65 cm⁻¹, e lo stretching simmetrico e asimmetrico hanno numeri d'onda maggiori di quelli di GeF_2 di circa 80 e 160 cm⁻¹, rispettivamente. Per quanto riguarda la termochimica di GeF_2^+ , il suo BDH è stato stimato in passato da Harland, Cradock e Thynne^(55a) pari a 64.6 kcal mol⁻¹ e l'entalpia di formazione $\Delta_f H_{298.15}$ di GeF_2^+ è stata stimata $\leq 110.7 \pm 6.9$ kcal mol⁻¹. Non sorprendentemente, questi valori sono probabilmente poco accurati e differiscono significativamente dai nostri valori teorici 43.3 e 134.1 kcal mol⁻¹ ottenuti a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ. Dalla Tabella 5.6, il nostro IP adiabatico calcolato per GeF_2 vale 11.2 eV ed è più basso del valore sperimentale di 11.65 eV ottenuto dallo spettro fotoelettrico di $\text{GeF}_2^{(19a)}$ e dei valori di 11.6 ± 0.3 eV e 11.8 ± 0.1 eV ottenuti dalla ionizzazione per impatto elettronico di $\text{GeF}_2^{(3a,3b)}$. Esso è tuttavia quasi coincidente con la stima di 11.24 eV⁽³²⁾ ottenuta a livello MRSDCI(+Q), ma è più basso del valore di 11.6 eV⁽⁴⁸⁾ ottenuto a livello G3//DFT.

5.3.4 GeF_3 e GeF_3^+

Le strutture e le frequenze armoniche di GeF_3 e GeF_3^+ non sono ancora note sperimentalmente. La specie GeF_3 è stata recentemente studiata teoricamente a livello (BHLYP/DZP++)⁽⁴¹⁾ e MP2(full)/6-31G(2df).⁽⁴⁸⁾ In linea con i precedenti calcoli fatti a livello HF,^(27b) entrambi questi metodi predicono una struttura di minimo, di simmetria C_{3v} , con un angolo di legame pari a 106.5° ed una distanza di legame pari a $1.716 \text{ \AA}$ a livello BHLYP/DZP++ e $1.706 \text{ \AA}$ a livello MP2(full)/6-31G(2df). I nostri calcoli a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ confermano una distanza di legame di $1.706 \text{ \AA}$, ma predicono un valore per l'angolo leggermente più grande, ovvero 112.2° . Inoltre, dalla Tabella 5.2, le frequenze armoniche da noi ottenute a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d) sono in accordo sia da un punto di vista qualitativo che quantitativo con le stime fatte a livello BHLYP/DZP++ e MP2(full)/6-31G(2df). Le frequenze da noi previste includono anche due moti di bending degeneri a 214.4 cm^{-1} , il moto ad “ombrello” a 273.1 cm^{-1} e tre moti di stretching a $699.6(a_1)$ e $734.1(e) \text{ cm}^{-1}$. Per quanto riguarda la termochimica della specie GeF_3 , la sua entalpia di formazione è stata calcolata da Wang, Margrave e Franklin^(3j) come $-180 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ combinando le energie di apparizione di GeF_3^- e F^- ottenute dal bombardamento elettronico di GeF_4 con una stima spettroscopica dell'energia elettronica di eccitazione di GeF_3 . Il valore da noi calcolato a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ vale $-180.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ed è pienamente in accordo con il valore stimato ed è inoltre consistente con la stima ottenuta a livello G3//DFT, $-176.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.⁽⁴⁸⁾ Inoltre, la discrepanza tra il BDH di GeF_3 da noi calcolato, $73.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, ed il valore riportato da Wang, Margrave e Franklin^(3j), $61.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, deriva probabilmente dall'entalpia di formazione di GeF_2 , $-137 \text{ kcal mol}^{-1}$, da loro impiegata. Come discusso sopra, questo valore è probabilmente sottostimato di circa $10\text{-}12 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ancora una volta, la stima precedente^(55a) di $106.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ per il BDH di GeF_3 è probabilmente poco accurata. La rimozione di un elettrone da GeF_3 porta ad una struttura planare, il GeF_3^+ , di simmetria D_{3h} , la cui distanza di legame a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ vale $1.644 \text{ \AA}$ ed è più corta di quella di GeF_3 di circa $0.06 \text{ \AA}$. Inoltre, dalla Tabella 5.2, passando da GeF_3 a GeF_3^+ , i numeri d'onda delle frequenze di stretching di simmetria a_1 e simmetria e aumentano di circa 60 e 150 cm^{-1} , rispettivamente, mentre il moto ad “ombrello” diminuisce di circa 40 cm^{-1} . Queste differenze strutturali tra la

specie neutra e ionizzata di GeF_3 , parallelamente a quelle già discusse in precedenza per GeF/GeF^+ e $\text{GeF}_2/\text{GeF}_2^+$, riflettono un aumento, passando da GeF_3 a GeF_3^+ , della donazione σ dall'atomo di Ge agli atomi di F. Questo suggerimento deriva dallo studio teorico dettagliato fatto da Frenking e collaboratori⁽⁶⁵⁾ sulla capacità “ Π -donor” degli alogeni nei cationi AX_3^+ ($\text{A} = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$). È stato trovato in particolare che la popolazione $p(\Pi)$

degli atomi A decresce sempre dallo iodio al fluoro e vale meno di 0.25 e per GeF_3^+ . Tutti gli alogeni sono invece forti accettori σ in $\text{SiX}_3^+ \text{-PbX}_3^+$, e seguono l'andamento $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Per quanto riguarda la termochimica del GeF_3^+ , il suo BDH calcolato a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ è 108.2 kcal mol⁻¹. Questo valore non si discosta molto da quello ottenuto da Harland, Cradock e Thynne mediante misure di spettrometria di massa^(55a) di 117.6 kcal mol⁻¹ ed il loro limite superiore di 10.3 ± 0.3 eV per il IP di GeF_3 non è inconsistente con il valore di 9.7 eV da noi ottenuto a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ. Tuttavia, il loro limite superiore di 13.8 ± 6.9 kcal mol⁻¹ per il $\Delta_f H_{298.15}$ di GeF_3^+ sembra sottostimato rispetto al nostro valore di 44.8 kcal mol⁻¹.

Concludendo, tutte le specie GeF_n^+ sono state osservate in fase gassosa dalla frammentazione per impatto elettronico di GeF_4 ^(55a) e dalla ionizzazione diretta di GeF e GeF_2 .^(3a,b) Tutti gli stati fondamentali di GeF_n^+ vengono previsti essere stabili ai livelli MP2(full)/6-311G(d) e CCSD(T,full)/cc-pVTZ rispetto alla perdita di atomi e molecole di fluoro. La distanza di GeF^+ a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ vale 1.670 Å e la sua frequenza armonica a livello MP2(full)/6-311G(d) è pari a 798.6 cm⁻¹, valore confrontabile con quelli sperimentali di 1.665 Å e 815.6 cm⁻¹.^(62a) possiamo inoltre affermare che c'è un buon accordo tra la teoria e l'esperimento per le specie GeF e GeF_2 . Dunque, i nostri calcoli di geometrie e frequenze per GeF_2^+ , GeF_3 , e GeF_3^+ potrebbero essere un buon aiuto per eventuali misure sperimentali. Passando da GeF_n a GeF_n^+ , la distanza di legame Ge-F diminuisce di circa 0.07 Å e gli angoli di legame F-Ge-F di GeF_2^+ e GeF_3^+ sono più grandi, da 20° e 8°, rispetto ai loro neutri. Parallelamente a questi cambiamenti geometrici, le frequenze di stretching di GeF_n^+ sono più alte rispetto alle specie neutre e le frequenze di bending di GeF_2^+ e GeF_3^+ sono più basse di GeF_2 e GeF_3 . Questi risultati indicano che la ionizzazione positiva di GeF, GeF_2 e GeF_3 produce effetti strutturali che sono opposti a quelli risultanti dall'aggiunta di elettroni. Nella serie $\text{GeF}_n/\text{GeF}_n^-$ ($n = 1-3$),⁽⁴⁸⁾ la distanza di legame e gli angoli di legame degli anioni sono infatti invariabilmente maggiori e minori, rispettivamente, dei corrispondenti neutri e le frequenze di stretching di GeF_n^- sono più basse rispetto ai neutri GeF_n . Per quanto riguarda la termochimica di GeF_n e GeF_n^+ , i nostri IP calcolati valgono per GeF 7.3 eV, per GeF_2 11.2 eV e per GeF_3 9.7 eV e sono in buon accordo con i valori sperimentali disponibili. Inoltre, i nostri calcoli relativi all'entalpia di dissociazione e all'entalpia di formazione di GeF_n possono essere favorevolmente confrontati con i dati sperimentali più accurati. Per i GeF_n^+ , queste quantità termochimiche sono talora piuttosto distanti dai valori sperimentali riportati da Harland, Cradock e Thynne.^(55a) Questi ultimi dati sono tuttavia probabilmente poco accurati e

sono richieste ulteriori prove sperimentali per la stima della termochimica dei GeF_n^+ . Ci auguriamo che il nostro lavoro possa stimolare future prove sperimentali in questa direzione.

Bibliografia

- 1) (a) E.B. Andrews, R.F. Barrow, Proc. Phys. Soc., London, 63A (1950) 185; (b) J.W. Johns, R.F. Barrow, Proc. Phys. Soc., London, 71 (1958) 476; (c) R.F. Barrow, D. Butler, J.W.C. Johns, J.L. Powell, Proc. Phys. Soc., London, 73 (1959) 317.
- 2) (a) A.D. Caunt, L.N. Short, L.A. Woodward, Nature 168 (1951) 557; (b) A.D. Caunt, H. Mackle, L.E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 47 (1951) 943; (c) A.D. Caunt, L.N. Short, L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 873.
- 3) (a) T.C. Ehlert, J.L. Margrave, J. Chem. Phys. 41 (1964) 1066; (b) K.F. Zmbov, J.W. Hastie, R. Hauge, J.L. Margrave, Inorg. Chem. 7 (1968) 608; (c) R.H. Hauge, V.M. Khanna, J.L. Margrave, J. Mol. Spectrosc. 27 (1968) 143; (d) J.W. Hastie, R.H. Hauge, J.L. Margrave, J. Phys. Chem. 72 (1968) 4492; (e) J.W. Hastie, R.H. Hauge, J.L. Margrave, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1969), 1452; (f) G.P. Adams, T.V. Charlu, J.L. Margrave, J. Chem. Eng. Data 15 (1970) 42; (g) G.P. Adams, J.L. Margrave, P.W. Wilson, J. Chem. Thermodyn. 2 (1970) 741; (h) G.P. Adams, J.L. Margrave, R.P. Steiger, P.W. Wilson, J. Chem. Thermodyn. 3 (1971) 297; (i) J.L. Gole, R.H. Hauge, J.L. Margrave, J.W. Hastie, J. Mol. Spectrosc. 43 (1972) 441; (j) J.L.-F. Wang, J.L. Margrave, J.L. Franklin, J. Chem. Phys. 60 (1974) 2158; (k) J.L. Franklin, J.L.-F. Wang, S.L. Bennett, P.W. Harland, J.L. Margrave, Adv. Mass Spectrom. 6 (1974) 319.
- 4) A.N. Uzikov, Yu.Ya. Kuzyakov, Moscow Univ. Chem. Bull. Engl. Transl. 24 (1969) 22.
- 5) R.J.H. Clark, D.M. Rippon, J. Mol. Spectrosc. 44 (1972) 479.
- 6) (a) H. Takeo, R.F. Curl, P.W. Wilson, J. Mol. Spectrosc. 38 (1971) 464; (b) H. Takeo, R.F. Curl, J. Mol. Spectrosc. 43 (1972) 21.
- 7) W.E. Morgan, J.R. Van Wazer, J. Phys. Chem. 77 (1973) 964.
- 8) (a) R.W. Martin, A.J. Merer, Can. J. Phys. 51 (1973) 125; (b) R.W. Martin, A.J. Merer, Can. J. Phys. 51 (1973) 727; (c) R.W. Martin, A.J. Merer, Can. J. Phys. 52 (1974) 1458.
- 9) B.R. Hollebone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 17 (1974) 1889.
- 10) H. Huber, E.P. Kuendig, G.A. Ozin, Vander Voet, A. Can. J. Chem. 52 (1974) 95.
- 11) J. Singh, Indian J. Pure Appl. Phys. 13 (1975) 204.
- 12) (a) G. Simons, C.E. Choc, Chem. Phys. Lett. 25 (1974) 413; (b) S. Diab, G. Simons, Chem. Phys. Lett. 34 (1975) 311.
- 13) K.C. Mishra, B. Padhy, B.S. Mohanty, Indian J. Pure Appl. Phys. 15 (1977) 405.
- 14) R.A. Anderson, L. Hanco, S.J. Davis, J. Chem. Phys. 68 (1978) 3286.

- 15) K.R.P. Rao, P.C. Dash, K.C. Mishra, B.S. Mohanty, Indian J. Pure Appl. Phys. 16 (1978) 105.
- 16) V. Sengodan, K.G. Srinivasacharya, Indian J. Pure Appl. Phys. 17 (1979) 770.
- 17) J.-C. Barthelat, B. Saint Roch, G. Trinquier, J. Satgé, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4080.
- 18) W.J. Rosano, J.M. Parson, J. Chem. Phys. 79 (1983) 2696.
- 19) (a) G. Jonkers, S.M. Van der Kerk, R. Mooyman, C.A De Lange, Chem. Phys. Lett. 90 (1982) 252; (b) S.M. Van der Kerk, Polyhedron 2 (1983) 509.
- 20) M. Tanimoto, S. Saito, Y. Endo, E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. 116 (1986) 499.
- 21) (a) M.J.S. Dewar, G.L. Grady, E.F. Healy, Organometallics 6 (1987) 186; (b) M.J.S. Dewar, C. Jie, Organometallics 8 (1989) 1544.
- 22) F. Melen, I. Dubois, J. Mol. Spectrosc. 124 (1987) 476.
- 23) R.D. Johnson III, B.P. Tsai, J.W. Hudgens, J. Chem. Phys. 89 (1988) 6064.
- 24) J.H. Wang, B.S. Cheong, J.M. Parson, J. Chem. Phys. 91 (1989) 2834.
- 25) L.G.M. Pettersson, J. Schuele, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 67 (1990) 137.
- 26) P. Riviere, A. Castel, J. Satge, C. Abdennadher, Organometallics (1991) 10 1227.
- 27) (a) J. Moc, Z. Latajka, H. Ratajczak, Zeitschrift fuer Physik D (1988) 9 319; (b) J. Moc, J.M. Rudzinski, H. Ratajczak, Chem. Phys. 159 (1992) 197.
- 28) M. Fernandez Gomez, J.J. Lopez Gonzalez, N. Rajamanickam, E.J. Martinez-Torres, Mol. Struct. 271 (1992) 237.
- 29) (a) S. Yagi, N. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2677; (b) S. Yagi, T. Ohta, K. Saito, K. Obi, J. Appl. Phys. 74 (1993) 1480.
- 30) C. Styger, M.C.L. Gerry, J. Mol. Spectrosc. 158 (1993) 328.
- 31) D.W. Liao, K. Balasubramanian, J. Mol. Spectrosc. 163 (1994) 284.
- 32) D. Dai, M.M. Al-Zahrani, K. Balasubramanian, J. Phys. Chem. 98 (1994) 9233.
- 33) J. Karolczak, R.S. Grev, D.J. Chlouthier, J. Chem. Phys. 101 (1994) 891.
- 34) A. Schulz, T.M. Klapötke, Spectrochim. Acta A 51 (1995) 905.
- 35) Y. Negishi, H. Kawamata, T. Hayase, M. Gomei, R. Kishi, F. Hayakawa, A. Nakajima, K. Kaya, Chem. Phys. Lett. 269 (1997) 199.
- 36) E. Sicilia, M. Toscano, T. Mineva, N. Russo, Int. J. Quantum Chem. 61 (1997) 571.
- 37) N.H. Morgon, J.M. Riveros, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 10399.
- 38) K.J. Boyle, D.P. Seccombe, R.P. Tuckett, H. Baumgärtel, H.W. Jochims, Chem. Phys. Lett. 294 (1998) 507.

- 39) A.E. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R. Custódio, R.E. Bruns, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 4615.
- 40) I. Bytheway, M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 219.
- 41) Q. Li, G. Li, W. Xu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7945.
- 42) S. Escalante, R. Vargas, A. Vela, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 5590.
- 43) J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *Computational Chemistry* 5 (2000) 243.
- 44) V.A. Radtsig, *Kinetics and Catalysis* 42 (2001) 631.
- 45) V. Boudon, H. Burger, E.B. Mkadmi, *J. Mol. Spectrosc.* 206 (2001) 172.
- 46) N. Prithivikumaran, N. Rajamanickam, *Asian J. Spectrosc.* 6 (2002) 85.
- 47) A. Szabados, M. Hargittai, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4314.
- 48) L. Wang, J. Zhang, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10346.
- 49) (a) J. Oláh, F. De Proft, T. Veszprémi, P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 490;
(b) J. Oláh, F. De Proft, T. Veszprémi, P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1608.
- 50) B. Minaev, I. Tunell, P. Salek, O. Loboda, O. Vahtras, H. Agren, *Mol. Phys.* 102 (2004) 1391.
- 51) K.J. Doland, M.C. Böhm, H.J. Lindner, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 713 (2005) 215.
- 52) A. Ferreira, J.D.P. Pontcharra, C. Jaussaud, *Vacuum* 39 (1989) 775.
- 53) H. Shirai, Y. Fukuda, T. Nakamura, K. Azuma, *Thin Solid Films* 350 (1999) 38.
- 54) H.-J. Li, P. Zeitzoff, L. Larson, S. Banerjee, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (2004) 2380.
- 55) (a) P.W. Harland, S. Cradock, J.C.J. Thynne, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 10 (1972/73) 169; (b) S. Cradock, P.W. Harland, J.C.J. Thynne, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6 (1970) 425; (c) P.W. Harland, S. Cradock, J.C.J. Thynne, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 53.
- 56) I. Wharf, M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 2250.
- 57) A.M. McNair, B.S. Ault, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2603.
- 58) (a) T.E. Mallouk, B. Desbat, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3160; (b) T.E. Mallouk, G.L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3167.
- 59) N.H. Morgon, L.A. Xavier, J. Riveros, M. Int. *J. Mass Spectrom.* 195/196 (2000) 363.
- 60) H. Fleischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 393.
- 61) (a) J.F.M. Aarts, *Chem. Phys. Lett.* 114 1985 114; (b) J.F.M. Aarts, *Chem. Phys.* 101 1986 105; (c) H. Van Lonkhuyzen, J.F.M. Aarts, *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 434; (d) R.A. Beërda, H.R.R. Wiersinga, J.F.M. Aarts, J.J.C. Mulder, *Chem. Phys.* 137 (1989) 157.

- 62) (a) Y. Akiyama, K. Tanaka, T. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1989) 335; (b) K. Tanaka, Y. Akiyama, T. Tanaka, C. Yamada, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* 171 (1990) 175.
- 63) (a) A. Surkus, *Lietuvos Fizikos Rinkiny*s 32 1992 460; (b) A. Surkus, *Lietuvos Fizikos Zurnal*as 34 (1994) 224.
- 64) H. Xu, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995) 7.
- 65) G. Frenking, S. Fau, C.M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6648.
- 66) (a) F. Grandinetti, J. Hrušák, D. Schröder, S. Karrass, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2806; (b) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 123; (c) F. Grandinetti, F. Pepi, A. Ricci, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 495; (d) F. Grandinetti, P. Cecchi, V. Vinciguerra, *Chem. Phys. Lett.* 281 (1997) 431; (e) M. Aschi, F. Grandinetti, V. Vinciguerra, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2366; (f) M. Aschi, F. Grandinetti, *Int. J. Mass Spectrom.* 184 (1999) 89; (g) M. Aschi, F. Grandinetti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 1690; (h) F. Grandinetti, V. Vinciguerra, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 574 (2001) 185; (i) F. Grandinetti, V. Vinciguerra, *Int. J. Mass Spectrom.* 216 (2002) 285; (j) P. Antoniotti, P. Facchini, F. Grandinetti, *Chem. Phys. Lett.* 372 2003 455; (k) P. Antoniotti, S. Borocci, F. Grandinetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1125.
- 67) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 68) MOLPRO 2000.1 (package di programmi ab initio scritto da H.-J. Werner, e P.J. Knowles, con il contributo di: R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Lloyd, W. Meyer, M.E.

- 69) Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, T. Thorsteinsson.
- 70) (a) R.C. Binning, Jr., L.A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 1206; (b) L.A. Curtiss, M.P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N.E. Davis, R.C. Binning, Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 6104; (c) M.P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 511.
- 71) C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- 72) (a) D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358; (b) R.A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796; (c) T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007; (d) K.A. Peterson, D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7410; (e) A. Wilson, T. Van Mourik, T.H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 388 (1997) 339.
- 73) K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M.Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479.
- 74) C. Hampel, K. Peterson, H.-J.Werner, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 1.
- 75) P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 5219.
- 76) J.D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8718.
- 77) D. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row: New York, 1976.
- 78) L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1063.
- 79) M.W.J. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1 (1998).
- 80) R.L. Kelly, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16 (1987) 1.
- 81) C.M. Brown, S.G. Tilford, M.L. Ginter, *J. Opt. Soc. Am.* 67 (1977) 584.
- 82) T.J. Lee, P.R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 23 (1989) 199.

Capitolo 6

CATIONI FLUORURATI DEL GERMANIO E DEGLI ALTRI ELEMENTI DEL GRUPPO XIV

6.1 Introduzione

Nel 1996, Schleyer e i suoi collaboratori hanno svolto uno studio teorico di fondamentale importanza⁽¹⁾ sulla struttura e sulla stabilità dei cationi congeneri del metile del gruppo XIV. Prima di questo studio, le geometrie di simmetria D_{3h} di tutti gli ioni AH_3^+ ($X = C, Si, Ge, Sn, Pb$) erano date per scontate, dato che ci si aspetta che queste specie seguano le leggi di Walsh per composti a sei elettroni di valenza.⁽²⁾ In effetti, per CH_3^+ , la struttura D_{3h} è l'unica a minima energia trovata ai più alti livelli di teoria.⁽³⁾ Tuttavia, per i più pesanti Sn e Pb, i calcoli mostrano⁽¹⁾ che i complessi ione-molecola $HSn^+-(H_2)$ e $HPb^+-(H_2)$ sono molto più stabili delle strutture covalenti SnH_3^+ PbH_3^+ a simmetria D_{3h} di circa 5 e 23 kcal mol⁻¹, rispettivamente. In aggiunta, anche se SiH_3^+ e GeH_3^+ sono molto più stabili di $HSi^+-(H_2)$ e $HGe^+-(H_2)$, la differenza di energia tra le strutture covalenti ed i complessi ione-molecola si riduce in modo sostanziale da 28 a 10 kcal mol⁻¹ passando dal silicio al germanio.⁽¹⁾ L'ordine di stabilità degli isomeri GeH_3^+ e $HGe^+-(H_2)$ è stato confermato da Schwarz e collaboratori,⁽⁴⁾ i quali hanno trovato anche che il complesso $Ge^+-(H_2)$ è quasi degenere con la struttura covalente $H-Ge-H^+$ (simmetria C_{2v}) e gioca un ruolo attivo nella chimica ionica in fase gassosa di GeH_2^+ . L'ordine di stabilità di $Si^+-(H_2)$ e $H-Si-H^+$ è tuttavia opposto, e la seconda

specie risulta più stabile di 12 kcal mol⁻¹.⁽⁵⁾ Da un punto di vista generale, questi risultati teorici e sperimentali sono in linea con la tendenza all'aumento, lungo il gruppo XIV, della stabilità di specie a numeri di ossidazione bassi. Ciò si riflette per esempio, nella instabilità termodinamica di vari composti di Pb(IV).^(6,7) Per quanto riguarda la struttura di cationi del tipo AHX⁺, AX₂⁺, AH₂X⁺, AHX₂⁺ e AX₃⁺ (A = C, Si, Ge, Sn, Pb; X = gruppo monovalente), di solito essi sono ritenuti essere strutture covalenti “regolari” e il possibile ruolo di complessi ione-molecola, quali A⁺-(HX), AH⁺-(HX) o AX⁺-(H₂), è essenzialmente ancora inesplorato. Come primo passo in questa direzione, stimolati dal nostro continuo interesse per la chimica dei cationi fluorurati,⁽⁸⁾ abbiamo deciso di intraprendere uno studio ab-initio sui congeneri pesanti dei cationi fluorometilici CH₂F⁺, CHF₂⁺ e CF₃⁺, i quali sono noti essere strutture covalenti di simmetria C_{2v} o di simmetria D_{3h},⁽⁹⁻¹²⁾ e di specie, quali SiHF⁺ e GeHF⁺. Mentre gli ioni isomerici (Si,H,F)⁺ e (Si,H_n,F_{3-n})⁺ (n = 0-3) risultano essere strutturalmente simili ai loro congeneri del carbonio, i minimi sulla superficie di energia potenziale (Ge,H,F)⁺, (A,H₂,F)⁺ e (A,H,F₂)⁺ (A = Ge, Sn, Pb) risultano essere inequivocabilmente dei complessi ione-molecola, come Ge⁺-(HF), HA⁺-(HF) o FA⁺-(H₂). Di conseguenza, i nostri calcoli forniscono un esempio ulteriore circa il ruolo cruciale di isomeri non covalenti nella chimica ionica in fase gassosa degli elementi più pesanti del gruppo XIV, quali germanio, stagno e piombo.

6.2 Dettagli computazionali

I calcoli teorici sono stati svolti utilizzando la versione Unix dei programmi Gaussian03⁽²⁵⁾ e MOLPRO 2000.1⁽²⁶⁾ installati sulle macchine 1200 e HP Proliant DL585. Le geometrie di tutti gli ioni contenenti silicio e germanio sono state inizialmente ottimizzate utilizzando il basis set 6-311G(d,p),⁽²⁷⁾ a livello di teoria Møller-Plesset con l'aggiunta degli elettroni interni, MP2(full),⁽²⁸⁾ e in seguito sono state rifinite, utilizzando la base di Dunning cc-pVTZ⁽²⁹⁾ a livello di teoria Coupled Cluster (con tutti gli elettroni), includendo il contributo delle singole e doppie sostituzioni e una stima delle triple, CCSD(T,full).^(30,31) Per valutare l'influenza delle funzioni diffuse, abbiamo fatto calcoli a punto singolo a livello di teoria CCSD(T,full) con il basis set aug-cc-pVTZ. Per le specie nello stato di doppietto, abbiamo utilizzato la teoria Coupled Cluster “spin-restricted” così come implementata nel programma MOLPRO.^(32,33) Le frequenze non scalate a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p) sono state utilizzate per calcolare le energie vibrazionali “zero-point” (ZPE) ed il contributo vibrazionale

alla correzione termica (TC), ottenuto a 298.15 K mediante formule di meccanica statistica.⁽³⁴⁾

Il valore finale di TC è stato ottenuto aggiungendo il contributo traslazionale (3/2 RT) e

rotazionale (RT) a questa temperatura. La struttura e le frequenze armoniche delle specie contenenti stagno e piombo sono state calcolate a livello di teoria MP2(full), utilizzando il basis set 6-311G(d,p) per H e F e lo pseudopotenziale LANL2DZ (Los Alamos ECP plus DZ) per Sn e Pb.⁽³⁵⁾

6.3 Risultati e discussione

Tutti gli ioni isomerici $(\text{Si}, \text{H}, \text{F})^+$, $(\text{Ge}, \text{H}, \text{F})^+$, $(\text{Si}, \text{F}_3)^+$, $(\text{Ge}, \text{F}_3)^+$, e $(\text{A}, \text{H}_n, \text{F}_{3-n})^+$ ($\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $n = 1$ e 2) mostrati nelle Figure 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 sono stati caratterizzati come strutture di minima energia sulla superficie di energia potenziale MP2(full)/6-311G(d,p) (Si e Ge) o MP2(full)/6-311G(d,p)/LANL2DZ (Sn e Pb). Le geometrie degli ioni che contengono silicio e germanio sono state rifinite a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ, dando come risultato piccole differenze per i valori della distanza di legame e dell'angolo di legame rispetto a quelli a livello MP2(full)/6-311G(d,p).

Le strutture ottimizzate a livello di teoria CCSD(T,full)/cc-pVTZ sono state utilizzate per fare calcoli a punto singolo a livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ, così da ottenere una stima più accurata della stabilità relativa dei vari isomeri e valutare l'accuratezza dei corrispondenti valori ottenuti a livello di teoria MP2. I dati ottenuti, riportati in Tabella 6.1 e 6.2, rivelano che il livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p) predice il corretto ordine di stabilità dei vari isomeri, ma, in generale, sopravvaluta la stabilità dei complessi ione-molecola di 4-6 kcal mol⁻¹ per gli ioni contenenti silicio e di 10-12 kcal mol⁻¹ per gli ioni contenenti germanio. D'altra parte, dalla Tabella 6.3, la grande differenza di energia fino ad alcune decine di kilocalorie per mole predetta a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p)/LANL2DZ tra le varie strutture isometriche $(\text{A}, \text{H}_2, \text{F})^+$ e $(\text{A}, \text{H}, \text{F}_2)^+$ ($\text{A} = \text{Sn}$ e Pb) si conferma entro poche kilocalorie per mole dai calcoli a punto singolo a livello di teoria CCSD(T).

6.3.1 Struttura e stabilità degli ioni isomerici $(\text{Si}, \text{H}, \text{F})^+$ e $(\text{Si}, \text{H}_n, \text{F}_{3-n})^+$ ($n = 0-3$)

I parametri ottimizzati e le frequenze armoniche dell'isomero **1** piegato $\text{H-Si-F}^{+(13)}$ sono in ottimo accordo con i precedenti dati HF/6-31G(d)^(14,15) ed identificano il catione come una tipica struttura covalente, con le distanze di legame Si-H e Si-F di circa 1.5 Å e le

corrispondenti frequenze di stretching attorno a 2150 e 1050 cm⁻¹, rispettivamente. D'altra parte, le geometrie e le frequenze degli isomeri degeneri **2a** e **2b** $\text{Si}^+(\text{HF})$, localizzati come

distinti minimi sulla doppia superficie di energia potenziale A' e A'' , indicano un complesso ione-dipolo tra Si^+ e HF. La distanza Si-F è maggiore di $2.0 \text{ \AA}$, le corrispondenti frequenze di stretching sono attorno a 250 cm^{-1} , e l'energia di dissociazione a livello CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T,full)/cc-pVTZ in $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ e HF è circa $22.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ per l'isomero **2a** e $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ per l'isomero **2b**.

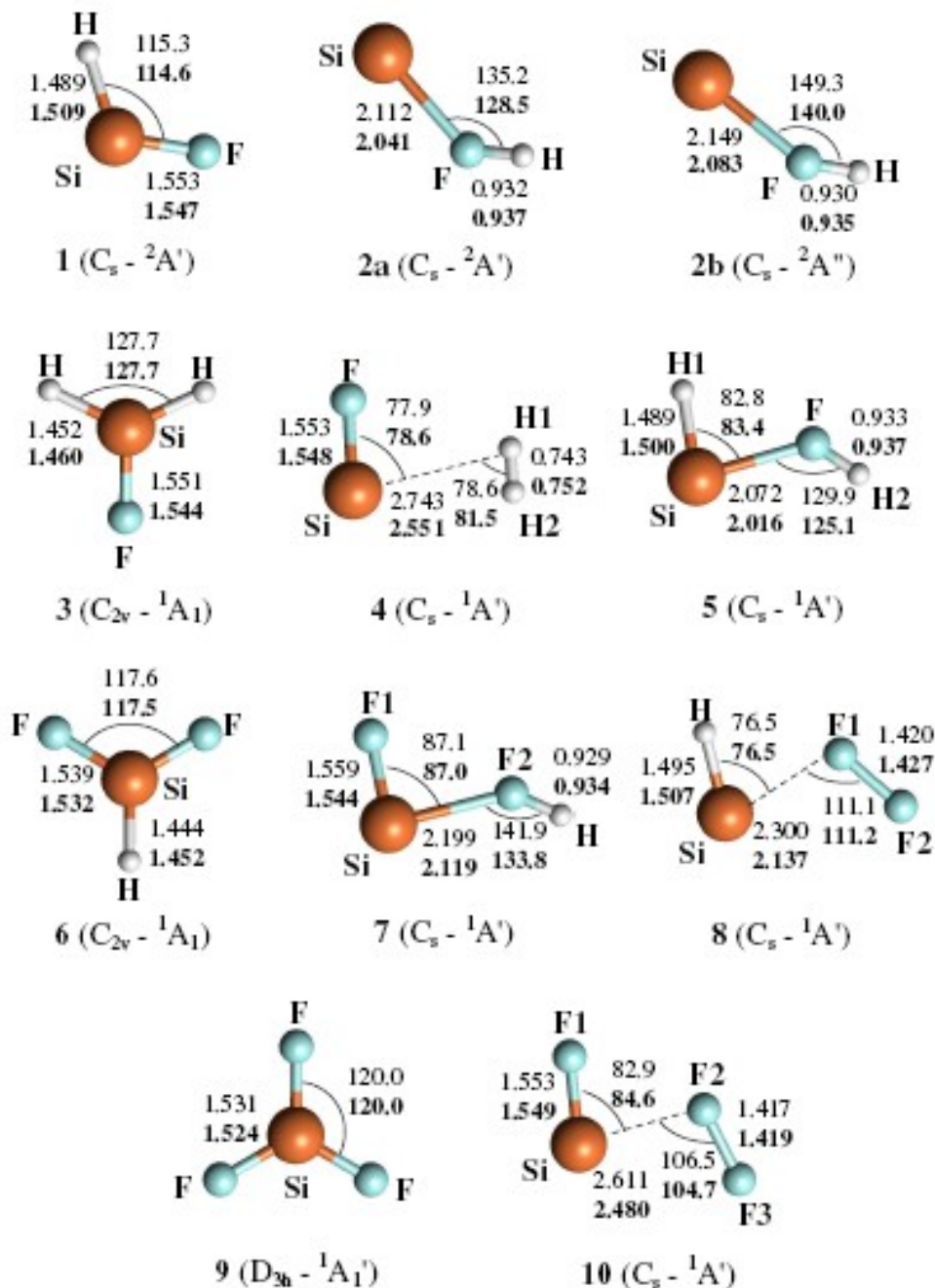


Figura 6.1 Geometrie ottimizzate ($\text{\AA}$ e $^\circ$) ai livelli MP2(full)/6-311G(d,p) e CCSD(T,full)/cc-pVTZ (grassetto) degli ioni isomerici $(\text{Si}, \text{H}, \text{F})^+$ e $(\text{Si}, \text{H}_n, \text{F}_{3-n})^+$ ($n = 0-3$).

Allo stesso livello computazionale, i due ioni sono meno stabili dello ione **1** di 23.1 e 24.3 kcal mol^{-1} , rispettivamente. Questa differenza di energia è maggiore di quella tra SiH_2^+ (C_{2v}) e

$\text{Si}^+(\text{H}_2)$ ottenuta pari a $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ a livello di teoria CASSCF-SOCI⁽⁵⁾ e da noi confermata pari a $11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ a livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T,full)/cc-pVTZ.

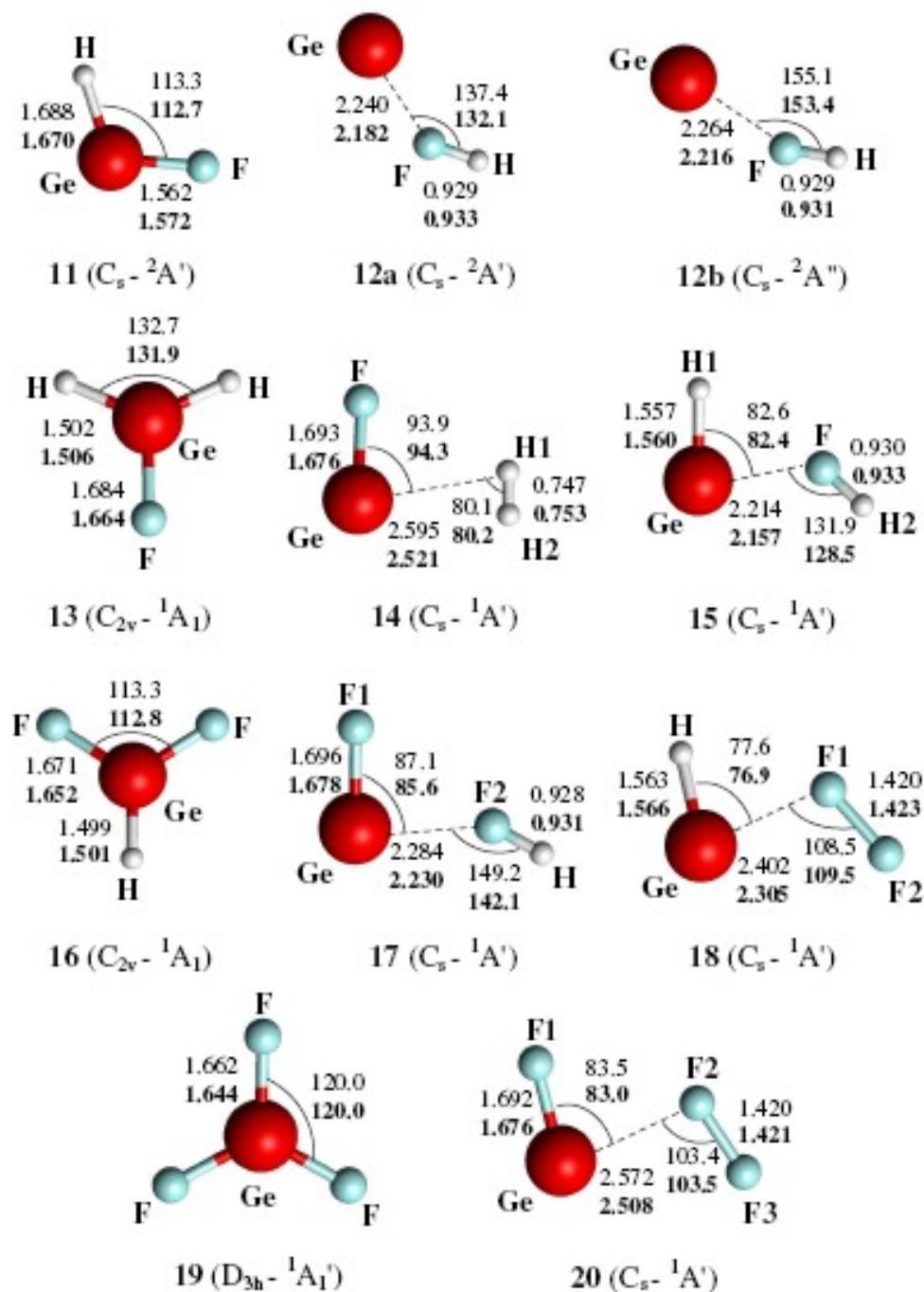


Figure 6.2 Geometrie ottimizzate (Å e °) ai livelli MP2(full)/6-311G(d,p) e CCSD(T,full)/cc-pVTZ (grassetto) degli ioni isomerici $(\text{Ge}, \text{H}, \text{F})^+$ e $(\text{Ge}, \text{H}_n, \text{F}_{3-n})^+$ ($n = 0-3$).

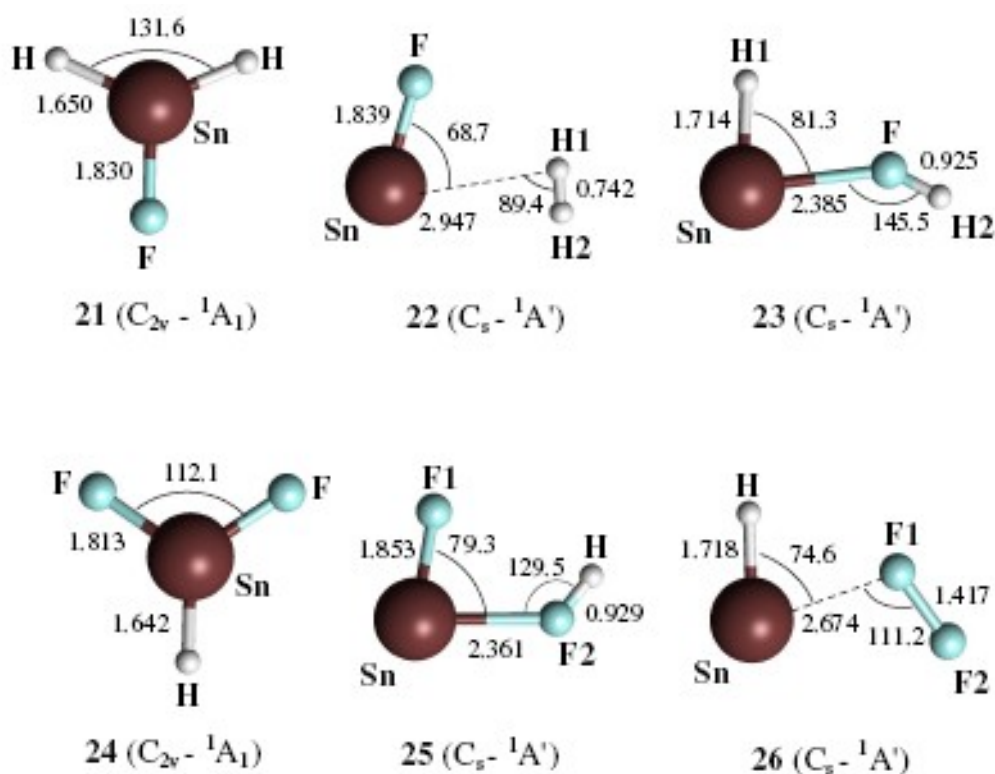


Figura 6.3 Geometrie ottimizzate (Å e °) a livello MP2(full)/6-311G(d,p)/LANL2DZ degli ioni isomerici $(\text{Sn}, \text{H}_2\text{F})^+$ e $(\text{Sn}, \text{H}, \text{F}_2)^+$.

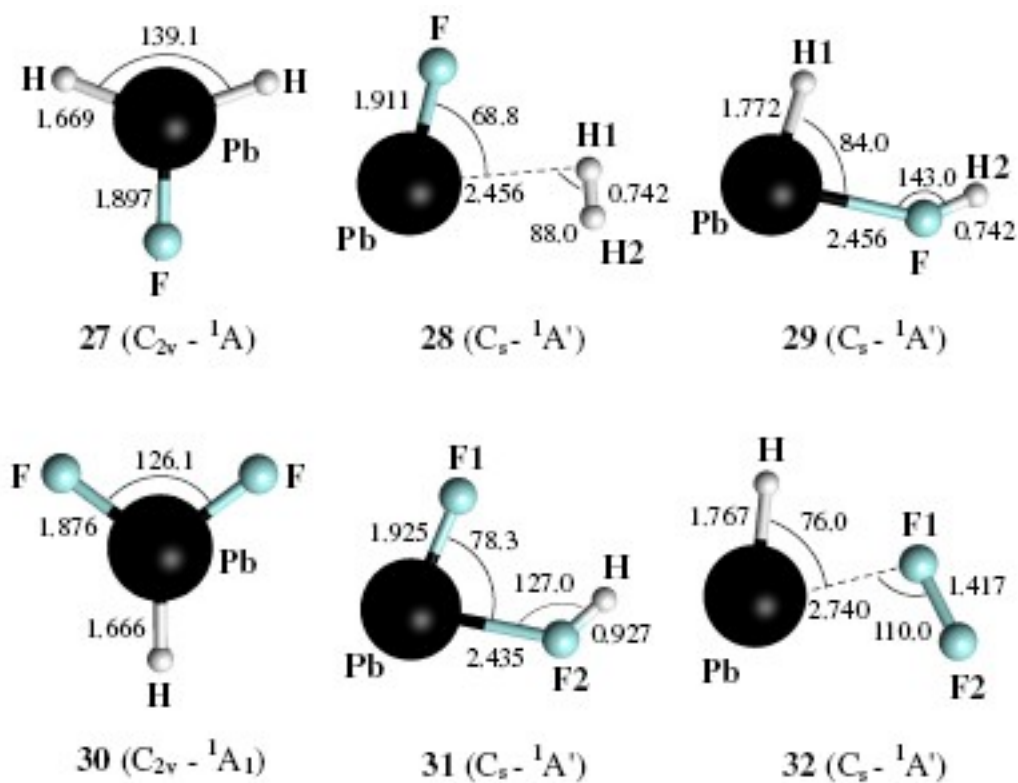


Figura 6.4 Geometrie ottimizzate (Å e °) a livello MP2(full)/6-311G(d,p)/LANL2DZ degli ioni isomerici $(\text{Pb}, \text{H}_2\text{F})^+$ e $(\text{Pb}, \text{H}, \text{F}_2)^+$.

Le geometrie e le frequenze armoniche dell'isomero **3** F-SiH₂⁺ e dell'isomero **6** H-SiF₂⁺, di simmetria C_{2v} risultano in buon accordo con i precedenti studi ab-initio a livello di teoria HF, ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ MP2, ^(10,17) e CASSCF⁽¹⁸⁾ ed anche in questo caso i risultati indicano strutture tipicamente covalenti. Le distanze di legame, le frequenze armoniche e l'energia di dissociazione degli isomeri **4** e **5** (Si,H₂,F)⁺ e degli isomeri **7** e **8** (Si,H,F₂)⁺ indicano invece complessi ione-molecola tra lo ione SiF⁺ nello stato fondamentale (¹Σ⁺)⁽¹⁹⁾ e H₂ (**4**) o HF (**7**) e lo ione SiH⁺ nello stato fondamentale (¹Σ⁺)⁽²⁰⁾ e HF (**5**) o F₂ (**8**).

Specie	CCSD(T,full)/ aug-cc-pVTZ ^a	ZPE ^b	TC (298.15 K) ^b	S (298.15 K) ^c	ΔE (0 K) ^d	ΔG (298.15 K) ^d
(Si,H,F) ⁺						
1a	-389.12644	0.00890	0.00297	58.1	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
2a	-389.09152	0.01073	0.00353	59.8	+23.1 (+17.2)	+22.9 (+17.0)
2b	-389.08922	0.01036	0.00373	60.0	+24.3 (+18.0)	+24.2 (+17.9)
(Si,H ₂ ,F) ⁺						
3	-389.78084	0.01917	0.00310	56.6	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
4	-389.76142	0.01463	0.00497	67.0	+9.3 (+8.9)	+7.4 (+7.0)
5	-389.71984	0.01868	0.00388	61.3	+38.0 (+34.2)	+37.1 (+33.3)
(Si,H,F ₂) ⁺						
6	-489.00399	0.01445	0.00352	61.9	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
7	-488.97642	0.01373	0.00484	69.6	+16.9 (+10.8)	+15.4 (+9.3)
8	-488.67361	0.00967	0.00490	70.4	+204.3 (+203.5)	+202.7 (+201.9)
(Si,F ₃) ⁺						
9	-588.21217	0.00959	0.00412	64.7	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
10	-587.93165	0.00521	0.00596	81.1	+173.3 (+169.1)	+169.5 (+165.3)

Tabella 6.1 Energie totali (a.u.), energie “zero-point” (ZPE, a.u.), correzione termica (TC, a.u.) e entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) degli ioni isomeri (Si,H,F)⁺ e (Si,H_n,F_{3-n})⁺ (n = 0-3) (vedere Figura 6.1). ^a Geometrie ottimizzate a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ. ^b Valori basati sulle frequenze armoniche a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^c Valori basati sulle frequenze armoniche e momenti d'inerzia a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^d A livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)/cc-pVTZ (in parentesi i valori MP2(full)/6-311G(d,p)).

La distanza di legame varia da circa 2.0 Å (per l'isomero **5**) a circa 2.6 Å (per l'isomero **4**) e la loro energia di interazione CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T,full)/cc-pVTZ, calcolata pari a 3.3 kcal mol⁻¹ per l'isomero **4**, 8.4 kcal mol⁻¹ per l'isomero **8** e 22.1 e 18.6 kcal mol⁻¹, rispettivamente, per l'isomero **5** e **7**, segue la crescente capacità di solvatazione di H₂, F₂ e HF. Dalla Tabella 6.1, questi ioni sono meno stabili delle corrispondenti strutture covalenti **3**

o **6** di 9.3 kcal mol⁻¹ per l'isomero **4**, 38.0 kcal mol⁻¹ per l'isomero **5**, 16.9 kcal mol⁻¹ per l'isomero **7** e 204.3 kcal mol⁻¹ per l'isomero **8** (la differenza di energia tra l'isomero **6** e **7** era stata in precedenza ottenuta⁽²¹⁾ pari a 15.9 kcal mol⁻¹ a livello di teoria G2). Queste differenze in energia e questi andamenti di stabilità, vale a dire FSi⁺-(H₂) > HSi⁺-(HF) e FSi⁺-(HF) >> HSi⁺-(F₂) riflettono un equilibrio di diversi fattori, incluse la diversa forza del legame covalente Si-H⁺ e Si-F⁺⁽²²⁾ (75 vs. 151 kcal mol⁻¹), la diversa stabilità termodinamica di H₂, HF, e F₂ e la diversa capacità di solvatazione di questi ligandi. In accordo con queste considerazioni, il complesso ione-molecola **10**, che deriva dalla debole interazione (5.5 kcal mol⁻¹ a livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T,full)/cc-pVTZ) tra SiF⁺ e F₂ debolmente solvatato, è meno stabile della specie SiF₃⁺ di simmetria D_{3h} di più di 170 kcal mol⁻¹.

6.3.2 Struttura e stabilità degli ioni isomerici (Ge,H,F)⁺ e (Ge,H_nF_{3-n})⁺ (n = 0-3)

Come già richiamato nell'Introduzione, la differenza di energia di circa 28 kcal mol⁻¹ tra la specie SiH₃⁺ (D_{3h}) e HSi⁺-(H₂)⁽¹⁾ si riduce a circa 10 kcal mol⁻¹ passando a GeH₃⁺ e HGe⁺-(H₂).⁽⁴⁾ Similmente, H-Si-H⁺ (C_{2v}) è più stabile di Si⁺-(H₂) di circa 11 kcal mol⁻¹,⁽⁵⁾ ma, sulla base di calcoli ab-initio molto accurati,⁽⁴⁾ H-Ge-H⁺ e Ge⁺-(H₂) sono quasi degeneri. Pertanto, passando da (Si,H,F)⁺ e (Si,H_nF_{3-n})⁺ (n = 0-3) a (Ge,H,F)⁺ e (Ge,H_nF_{3-n})⁺ (n = 0-3), è lecito prevedere una generale stabilizzazione dei complessi ione-molecola rispetto alle corrispondenti strutture covalenti. Dalla Tabella 6.2, la conferma più chiara di questa aspettativa è data dalla stabilità dell'isomero **17** FGe⁺-(HF), il quale è più stabile dell'isomero covalente H-GeF₂⁺ (**16**) di più di 17 kcal mol⁻¹ a livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T,full)/cc-pVTZ. L'isomero **14** FGe⁺-(H₂) è più stabile dell'isomero F-GeH₂⁺ (**13**) di circa 2 kcal mol⁻¹, mentre i due isomeri **12a** e **12b** Ge⁺-(HF), localizzati come strutture a minima energia sulla superficie di energia potenziale ²A' ed ²A", sono quasi degeneri con il catione **11** H-Ge-F⁺. Tutti gli ioni **12a**, **12b**, **14** e **17**, così come l'isomero **15** HGe⁺-(HF) e l'isomero **18** HGe⁺-(F₂), hanno distanze di legame, angoli di legame e frequenze armoniche che indicano complessi ione-molecola tra lo stato fondamentale di Ge⁺(²P), GeH⁺(¹Σ⁺)⁽²³⁾ e GeF⁺(¹Σ⁺)⁽²⁴⁾ e H₂, HF o F₂. In analogia con i loro corrispettivi contenenti silicio, le distanze tra lo ione e la molecola variano da circa 2.0 Å a più di 2.5 Å. Inoltre, a livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T,full)/cc-pVTZ l'energia di interazione aumenta regolarmente dal complesso **14** contenente H₂ (4.6 kcal mol⁻¹) al complesso **18** contenente F₂ (8.6 kcal mol⁻¹) ed arriva a circa 20-22 kcal mol⁻¹ per tutti i complessi contenenti HF **12**, **15** e

17. Inoltre, l'ordine di stabilità dei vari isomeri, vale a dire $\text{FGe}^+(\text{H}_2) > \text{HGe}^+(\text{HF})$ e $\text{FGe}^+(\text{HF}) \gg \text{HGe}^+(\text{F}_2)$ segue in maniera speculare quello dei corrispondenti ioni contenenti silicio e di nuovo riflette la diversa forza dei legami covalenti Ge-H^+ e Ge-F^+ (68 vs. 125 kcal mol⁻¹) e la diversa stabilità termodinamica e capacità solvatante di H_2 , HF e F_2 . Non sorprende quindi che il complesso **20** $\text{FGe}^+(\text{F}_2)$ sia debolmente legato (l'interazione tra GeF^+ e F_2 è pari a 7.0 kcal mol⁻¹) e meno stabile di GeF_3^+ (D_{3h}) di 114.6 kcal mol⁻¹.

Specie	CCSD(T,full)/ aug-cc-pVTZ ^a	ZPE ^[b]	TC (298.15 K) ^b	S (298.15 K) ^c	ΔE (0 K) ^d	ΔG (298.15 K) ^d
(Ge,H,F) ⁺						
11	-2175.66017	0.00740	0.00308	61.5	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
12a	-2175.66498	0.01057	0.00365	63.1	-1.0 (-13.9)	-1.2 (-14.1)
12b	-2175.66326	0.01018	0.00389	63.2	-0.2 (-13.4)	-0.2 (-13.4)
(Ge,H ₂ ,F) ⁺						
13	-2176.30594	0.01731	0.00325	59.9	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
14	-2176.30696	0.01459	0.00469	68.2	-2.4 (-8.7)	-4.0 (-10.3)
15	-2176.28782	0.01765	0.00414	65.2	+11.6 (+0.6)	+10.6 (-0.4)
(Ge,H,F ₂) ⁺						
16	-2275.49306	0.01225	0.00383	65.5	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
17	-2275.52119	0.01266	0.00525	74.2	-17.4 (-29.6)	-19.1 (-31.3)
18	-2275.24304	0.00893	0.00507	74.0	+154.8 (+145.9)	+153.1 (+144.2)
(Ge,F ₃) ⁺						
19	-2374.66216	0.00722	0.00464	68.7	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
20	-2374.47694	0.00463	0.00602	83.4	+114.6 (+104.6)	+111.1 (+101.1)

Tabella 6.2 Energie totali (a.u.), energie “zero-point” (ZPE, a.u.), correzione termica (TC, a.u.) e entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) degli ioni isomeri (Ge,H,F)⁺ e (Ge,H_n,F_{3-n})⁺ (n = 0-3) (vedere Figura 6.2). ^a Geometrie ottimizzate a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ. ^b Valori basati sulle frequenze armoniche a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^c Valori basati sulle frequenze armoniche e momenti d'inerzia a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^d A livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)/cc-pVTZ (in parentesi i valori MP2(full)/6-311G(d,p)).

6.3.3 Struttura e stabilità degli ioni isomerici (A,H₂,F)⁺ e (A,H,F₂)⁺ (A = Sn e Pb)

Passando agli ioni contenenti stagno e piombo (A,H₂,F)⁺ e (A,H,F₂)⁺ (A = Sn e Pb), con la sola eccezione dell'isomero **26** $\text{HSn}^+(\text{F}_2)$ e dell'isomero **32** $\text{HPb}^+(\text{F}_2)$, tutti gli isomeri $\text{FA}^+(\text{H}_2)$ e $\text{HA}^+(\text{HF})$ **22**, **23**, **25**, **28**, **29** e **31** (A = Sn e Pb) diventano apprezzabilmente più stabili delle corrispondenti strutture covalenti **21** (F-SnH₂⁺), **24** (H-SnF₂⁺), **27** (F-PbH₂⁺) e **30** (H-

PbF₂⁺). La differenza di energia a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p)/LANL2DZ vale circa 17 kcal mol⁻¹ per HSn⁺-(HF) e 26.0 kcal mol⁻¹ per FSn⁺-(H₂) e varia da circa 50 kcal mol⁻¹ a circa 85 kcal mol⁻¹ per FSn⁺-(HF), FPb⁺-(H₂), HPb⁺-(HF) e FPb⁺-(HF). I calcoli a punto singolo fatti a livello di teoria CCSD(T) danno risultati essenzialmente simili. Non si deve tuttavia sottovalutare il fatto che essi potrebbero essere influenzati da ottimizzazioni di geometria effettuate a livello CCSD(T). Notiamo infatti dalle Figure 6.1 e 6.2, che sia per il Si che per il Ge, le distanze ottenute a livello MP2 dei complessi ione-molecola sono considerevolmente maggiori dei valori a livello CCSD(T). Dalle Figure 6.3 e 6.4 alcune strutture isomeriche come FA⁺-(H₂), HA⁺-(HF), HA⁺-(F₂) e FA⁺-(HF) (A = Sn e Pb) mostrano distanze di legame tra le parti costituenti che sono tipiche di complessi ione-molecola.

Specie	E	ZPE	TC (298.15 K)	S (298.15 K)	ΔE (0 K) ^a	ΔG (298.15 K) ^a
(Sn,H ₂ F) ⁺						
21	-103.87133	0.01560	0.00340	62.1	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
22	-103.91097	0.01373	0.00512	72.2	-26.0 (-27.2)	-28.0 (-29.2)
23	-103.89916	0.01649	0.00450	68.4	-16.9 (-19.6)	-18.1 (-20.8)
(Sn,H,F ₂) ⁺						
24	-202.98699	0.01079	0.00406	68.0	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
25	-203.06645	0.01323	0.00480	73.5	-48.3 (-50.6)	-49.5 (-51.8)
26	-202.78237	0.00797	0.00538	77.6	+126.6 (+113.6)	+124.6 (+111.6)
(Pb,H ₂ F) ⁺						
27	-103.93178	0.01498	0.00347	64.1	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
28	-104.01583	0.01379	0.00504	73.5	-53.5 (-52.8)	-55.3 (-54.6)
29	-104.00859	0.01634	0.00445	70.0	-47.3 (-48.6)	-48.5 (-49.8)
(Pb,H,F ₂) ⁺						
30	-203.03090	0.00987	0.00426	70.4	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
31	-203.16985	0.01303	0.00492	76.0	-85.2 (-86.0)	-86.5 (-87.3)
32	-202.89244	0.00757	0.00551	80.3	+85.4 (+73.7)	+83.3 (+71.6)

Tabella 6.3 Energie totali (E, a.u.) a livello MP2(full)/6-311G(d,p)/LANL2DZ, energie “zero-point” (ZPE, a.u.) correzione termica (TC, a.u.) e entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) degli ioni isomerici (M,H₂F)⁺ e (M,H,F₂)⁺ (M = Sn e Pb) (vedere Figure 6.3 e 6.4). ^a I valori in parentesi sono basati su calcoli a punto singolo CCSD(T,full)/6-311G(d,p)/LANL2DZ.

Inoltre, in analogia con i loro corrispondenti contenenti silicio e germanio, la loro energia di stabilizzazione rispetto agli ioni e neutri presi separatamente è calcolata pari a 0.5 kcal mol⁻¹ per gli isomeri **22** e **28** a circa 3 kcal mol⁻¹ per gli isomeri **26** e **32** e varia da 17 a

24 kcal mol⁻¹ per gli isomeri **23**, **25**, **29** e **31**. Tali valori sono di nuovo correlati con l'aumento della capacità di solvatazione di H₂, F₂ e HF. L'ordine di stabilità è inoltre simile a quello già visto per gli ioni contenenti Si e Ge, ovvero FA⁺-(H₂) > HA⁺-(HF) e FA⁺-(HF) >> HA⁺-(F₂) (A = Sn e Pb).

In conclusione, gli studi teorici di Schleyer e collaboratori⁽¹⁾ sui cationi AH₃⁺ del gruppo XIV ha per la prima volta evidenziato una periodica inversione di stabilità tra le strutture covalenti e i complessi ione-molecola. Questo si riflette, in particolare, nell'elevata stabilità di HSn⁺-(H₂) e HPb⁺-(H₂) rispetto a SnH₃⁺ e PbH₃⁺. I risultati dei nostri calcoli indicano che, per gli analoghi cationi contenenti fluoro, questa "inversione" strutturale è ancora più marcata e i complessi ione-molecola quali FGe⁺-(H₂), FGe⁺-(HF) e Ge⁺-(HF) risultano molto più stabili delle loro corrispondenti strutture covalenti. Inoltre, per gli analoghi contenenti stagno e piombo, la maggiore stabilità dei complessi ione-molecola ammonta a alcune decine di kilocalorie per mole. Da un punto di vista generale, questi risultati suggeriscono che le strutture covalenti di cationi del gruppo XIV del tipo AH₂X⁺ e AHX₂⁺ non possono essere date per scontate, e, specialmente per gli ioni contenenti germanio, stagno e piombo, il ruolo di complessi ione-molecola del tipo A⁺-(HX), AH⁺-(HX) o AX⁺-(H₂) deve essere attentamente valutato e approfondito.

Bibliografia

- 1) J. Kapp, P.R. Schreiner, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 12154.
- 2) A.H. Pakiari, F. Nazari, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 717 (2005) 189.
- 3) K. Raghavachari, R.A. Whiteside, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 5649.
- 4) P. Jackson, N. Sändig, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, R. Srinivas, Chem. Eur. J. 7 (2001) 151.
- 5) S.P. Mort, N.A. Jennings, G.G. Balint-Kurti, D.M. Hirst, J. Chem. Phys. 101 (1994) 10576.
- 6) F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition, Wiley, New York, 1999.
- 7) X. Wang, L. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 6581.
- 8) a) F. Grandinetti, Recent Res. Devel. Mol. Struct. 1 (2002) 23; b) P. Antoniotti, P. Facchini, F. Grandinetti, Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 455; c) N. Bronzolino, F. Grandinetti, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 635 (2003) 221; d) S. Borocci, N. Bronzolino, F. Grandinetti, Helv. Chim. Acta 87 (2004) 1467; e) S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, Int. J. Mass Spectrom. 257 (2006) 50.
- 9) L. Andrews, F.T. Prochaska, J. Chem. Phys. 70 (1979) 4714.
- 10) G. Frenking, S. Fau, C.M. Marchand, H. Grützmacher, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 6648.
- 11) G. Rasul, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 466 (1999) 245.
- 12) C.W. Bauschlicher Jr., A. Ricca, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 4581.
- 13) A livello di teoria CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T,full)/cc-pVTZ abbiamo anche collocato sulla doppia superficie un isomero lineare (Si-H: 1.473 Å, Si-F: 1.550 Å), il quale risulta tuttavia meno stabile di **1** di circa 55 kcal mol⁻¹.
- 14) A.C. Hopkinson, M.H. Lien, Can. J. Chem. 67 (1989) 991.
- 15) E.W. Ignacio, H.B. Schlegel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 7439.
- 16) a) Y. Apeloig, Tetrahedron Lett. (1977) 4647; b) Y. Apeloig, S.A. Godleski, D.J. Heacock, J.M. McKelvey, *ibid.* 22 (1981) 3297.
- 17) M. Sana, M. Decrem, G. Leroy, M.T. Nguyen, L.G. Vanquickenborne, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90 (1994) 3505.
- 18) H. Basch, T. Hoz, S. Hoz, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 6458.
- 19) K.A. Peterson, R.C. Woods, P. Rosmus, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 93 (1990) 1889.

- 20) C.J. Reid, *J. Phys. B* 26 (1993) 2359.
- 21) I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8861.
- 22) M.W. J. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* 9, 1 (1998).
- 23) K.K. Das, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 5883.
- 24) P. Antonietti, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4900.
- 25) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H.P. Hratchian, J. B., Cross, C., Adamo, J., Jaramillo, R., Gomperts, R.E., Stratmann, O., Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 26) MOLPRO 2000.1 (package di programmi ab initio scritto da H.-J. Werner, e P.J. Knowles, con il contributo di: R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Lloyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, T. Thorsteinsson.
- 27) W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- 28) C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- 29) a) D.E. Woon, T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358; b) R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796; c) T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007; d) K.A. Peterson, D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7410; e) A. Wilson, T. Van Mourik, T.H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 388 (1997) 339.
- 30) K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479.

- 31) C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 1.
- 32) P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 99 (1993) 5219.
- 33) J.D. Watts, J. Gauss, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98 (1993) 8718.
- 34) D. McQuarrie, Statistical Mechanics, Harper & Row, New York, 1976.
- 35) a) P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270; b) W.R. Wadt, P.J. Hay, *ibid.* 82 (1985) 284; c) P.J. Hay, W.R. Wadt, *ibid.* 82 (1985) 299.

Capitolo 7

CATIONI FLUORURATI DEL GERMANIO: STUDIO DELLA REAZIONE TRA GeF^+ E H_2O

7.1 Introduzione

Le specie fluorurate del germanio, sia neutre che ioniche, $\text{GeF}_n^{+/0/-}$ ($n = 1-5$) sono di notevole interesse non solo per ragioni fondamentali, ma soprattutto per il loro ruolo nella fase finale del processo di produzione dei semiconduttori.⁽²⁻⁴⁾ Facendo in particolare riferimento alle specie cariche, la struttura, la stabilità e la termochimica dei GeF_n^- ($n = 1-5$) sono state studiate con metodi DFT (density functional theory)⁽⁵⁾ e discusse in relazione a dati teorici e sperimentali precedenti.⁽⁶⁻¹⁹⁾

Per quanto riguarda invece i cationi fluorurati del germanio, studi teorici e sperimentali^(8,20) indicano che, nello stato fondamentale, GeF_4^+ è instabile e tende a dissociarsi in GeF_3^+ ed un atomo di fluoro. D'altra parte, tutti gli altri GeF_n^+ ($n = 1-3$), nel loro stato fondamentale, sono abbastanza stabili in fase gassosa e rilevati in abbondanza, per esempio, dalla frammentazione per impatto elettronico di GeF_4 .⁽⁸⁾ Gli ioni GeF^+ e GeF_2^+ sono stati studiati anche con metodi spettroscopici,⁽²¹⁻²³⁾ e sono stati effettuati vari calcoli, a diversi livelli di teoria, soprattutto per studiare le proprietà di GeF_n^+ ($n = 1-3$).^(9,24-28) Come illustrato nel Capitolo 5, nell'ambito del nostro continuo interesse per la chimica di ioni inorganici fluorurati,⁽²⁹⁻³³⁾ abbiamo di recente riportato uno studio teorico comparativo, ad un livello di teoria accurato ed uniforme, sulla

struttura, sulla stabilità e la termochimica di GeF_n^+ ($n=1-3$) ed i loro corrispettivi neutri GeF_n . La reattività degli ioni GeF_n^+ è invece tuttora essenzialmente inesplorata e riportiamo qui un primo contributo allo studio di questa problematica discutendo la reazione tra GeF^+ e H_2O . In analogia con gli ioni SiF_n^+ ($n = 1-3$)⁽³⁴⁻³⁶⁾ e ad altri cationi fluorurati come NF_2^+ ⁽³⁷⁾ e PF_2^+ ,⁽³⁸⁾ il GeF^+ attiva la molecola di H_2O in modo analogo a quanto avviene nella reazione tra SiF^+ e H_2O .⁽³⁶⁾ Da un punto di vista generale, la possibilità che si abbiano ulteriori somiglianze tra la reattività dei GeF_n^+ e la ricca e varia chimica dei SiF_n^+ ^(34-36,39-46) suggerisce nuove e attraenti opportunità che possono venire dallo studio della chimica in fase gassosa degli ioni positivi del germanio.

7.2 Dettagli sperimentali e computazionali

7.2.1 Dettagli sperimentali

Le prove di spettrometria di massa sono state effettuate utilizzando uno strumento a trappola ionica Finnigan ITMS mantenuto a 333 K. I gas reagenti e il “buffer” (elio) sono stati introdotti nella trappola alle pressioni variabili tra 6.0×10^{-7} e 1.0×10^{-4} Torr (1 Torr = 133 Pa), empiricamente impostate così da massimizzare l'abbondanza dei segnali. I valori nominali delle pressioni sono stati corretti per la differente sensibilità del misuratore nei confronti dei vari gas⁽⁴⁷⁾ e per un fattore di calibrazione che dipende dalla geometria dello strumento.⁽⁴⁸⁾

La ionizzazione elettronica è stata ottenuta con un fascio di elettroni di 35 eV (energia media) e l'isolamento degli ioni è stato effettuato con un metodo “apex” (sovrapposizione dei dc e voltaggi rf).

Il metodo utilizzato per determinare le sequenze di reazione e le costanti di velocità, così come le relative modalità di trasformazione dei dati, sono descritti in dettaglio⁽⁴⁸⁾ in un precedente lavoro. Anche se le reazioni sono state effettuate in presenza di He come “buffer”, è sempre difficile stimare l'effettivo grado di termalizzazione degli ioni in una trappola ionica. Tenendo conto dell'incertezza nella misura delle pressioni, l'accuratezza delle costanti misurate è prevista essere intorno al 20%. In tutti gli esperimenti, il “range” di rilevamento degli ioni è stato impostato tra 10 e 300 Th. L' NF_3 ad elevata purezza (Rivoira) e il GeH_4 , preparato come descritto in letteratura,^(50,51) sono stati essiccati con solfato di sodio prima dell'utilizzo, mentre He estremamente puro (SIAD) è stato utilizzato senza ulteriore purificazione.

7.2.2 Dettagli computazionali

I calcoli ab-initio sono stati svolti utilizzando il programma GAUSSIAN98 ⁽⁵⁰⁾ installato sulle macchine Alphaserwer 1200 e DS20E Compaq.

Le geometrie degli intermedi, delle strutture di transizione e dei prodotti coinvolti nella reazione tra XF^+ singoletto e H_2O ($\text{X} = \text{Si}$ e Ge) sono state ottimizzate, usando il basis set 6-311G(d,p), ⁽⁵²⁾ a livello di teoria Møller-Plesset, ⁽⁵³⁾ includendo gli elettroni interni (MP2(full)); le strutture trovate sono state inequivocabilmente caratterizzate calcolando le loro frequenze armoniche vibrazionali. Per le strutture di transizione, è stato effettuato uno “scan” della coordinata di reazione ⁽⁵⁴⁾ al fine di confermare le strutture a minima energia da essi connesse. Le frequenze non scalate a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p) sono state utilizzate per calcolare le energie vibrazionali al punto zero ed il contributo vibrazionale alla correzione termica (TC), ottenuto a 298.15 K attraverso formule standard di meccanica statistica. ⁽⁵⁵⁾ Il termine complessivo TC è stato ottenuto aggiungendo il contributo traslazionale ($3/2 \text{ RT}$) e rotazionale (RT o $3/2 \text{ RT}$) a questa temperatura.

Energie totali accurate delle specie investigate sono state infine ottenute da calcoli a punto singolo a livello di teoria Coupled Cluster (full electrons), includendo il contributo delle single e doppie sostituzioni ed una stima delle triple, CCSD(T,full), ^(56,57) con il basis set 6-311++G(d,p). ⁽⁵²⁾ Il BSSE (basis set superposition error) è stato calcolato mediante la procedura di Boys e Bernardi. ⁽⁵⁸⁾

7.3 Risultati e discussione

7.3.1 Parte sperimentale

I cationi GeF^+ sono stati prodotti dalla ionizzazione della miscela di GeH_4/NF_3 ⁽⁵⁹⁾ e sono stati fatti reagire con l'acqua. Si è osservata l'esclusiva formazione di GeOH^+ secondo la seguente reazione



La costante di velocità della reazione (1), misurata pari a $3.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, è approssimativamente un decimo (0.14) del valore della costante collisionale, stimata pari a $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dalla teoria ADO (average dipole orientation). ⁽⁶¹⁾

L'analogia reazione che coinvolge la specie SiF^+ , mostrata nell'Equazione (2)



era stata in precedenza studiata da Bohme ed i suoi collaboratori⁽³⁶⁾ utilizzando il metodo di spettrometria di massa SIFT (selected-ion flow tube) e calcoli ab initio. La costante di velocità assoluta era stata misurata pari a $7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e l'efficienza trovata pari a 0.03 dal rapporto con la costante collisionale ADO di $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pertanto, gli esperimenti suggeriscono che, sebbene SiF^+ e GeF^+ reagiscano con l'acqua secondo una reazione identica, il processo che coinvolge GeF^+ risulta più efficiente di circa cinque volte.

7.3.2 Parte computazionale

Le geometrie degli intermedi più importanti degli stati di transizione, dei reagenti e dei prodotti coinvolti nelle reazioni (1) e (2), sono state ottimizzate a livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p). I risultati sono mostrati in Figura 7.1 e 7.2. Le loro frequenze armoniche sono raccolte nelle Tabelle 7.1 e 7.2, mentre i valori di energia relativa, di energia assoluta e di energia libera delle varie specie esaminate sono stati riportati in Tabella 7.3 e 7.4. Gli isomeri **1** e **4** sono complessi tra lo stato fondamentale di XF^+ ($^1\Sigma^+$)^(1,61) ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) ed H_2O . La distanza di legame X-O si aggira attorno a 2.0 Å ed è apprezzabilmente più lunga di quella tipica del legame covalente Si-O e Ge-O (ad esempio 1.613 Å in F_3SiOH e 1.732 Å in F_3GeOH) e le corrispondenti frequenze armoniche sono basse e cadono a 342 e 417 cm^{-1} , rispettivamente. Le energie di interazione tra XF^+ e H_2O sono di gran lunga inferiori ai valori tipici delle energie di legame covalente tipo Si-O e Ge-O e sono calcolate, a livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) e 0 K, pari a 36.5 kcal mol^{-1} per $\text{X} = \text{Si}$ (32.7 kcal mol^{-1} una volta corretto per il BSSE) ed a 34.9 kcal mol^{-1} per $\text{X} = \text{Ge}$ (30.9 kcal mol^{-1} una volta corretto per il BSSE). Pertanto, gli ioni SiF^+ e GeF^+ appaiono acidi di Lewis di forza confrontabile. Gli isomeri **2** e **5** sono complessi debolmente legati tra lo stato fondamentale di singoletto degli ioni X-OH^+ ^(62,63) ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) e HF. Notiamo in particolare le basse energie di interazione tra i frammenti formati, stimate in particolare a livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) e a 0 K pari a 10.0 kcal mol^{-1} per $\text{X} = \text{Si}$ (8.5 kcal mol^{-1} una volta corretta per il BSSE). Notiamo inoltre le lunghe distanze Si-F (2.379 Å) e Ge-F (2.253 Å), ed i bassi valori dei corrispondenti moti di vibrazione, calcolati attorno a 200 cm^{-1} . Dalle Tabelle 7.3 e 7.4, a 0 K, gli isomeri **2** e **5** di connettività HOX^+-FH

sono meno stabili dei corrispondenti isomeri **1** e **4** di connettività FX^+-OH_2 di $11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ per $\text{X} = \text{Si}$ e di $11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ per $\text{X} = \text{Ge}$.

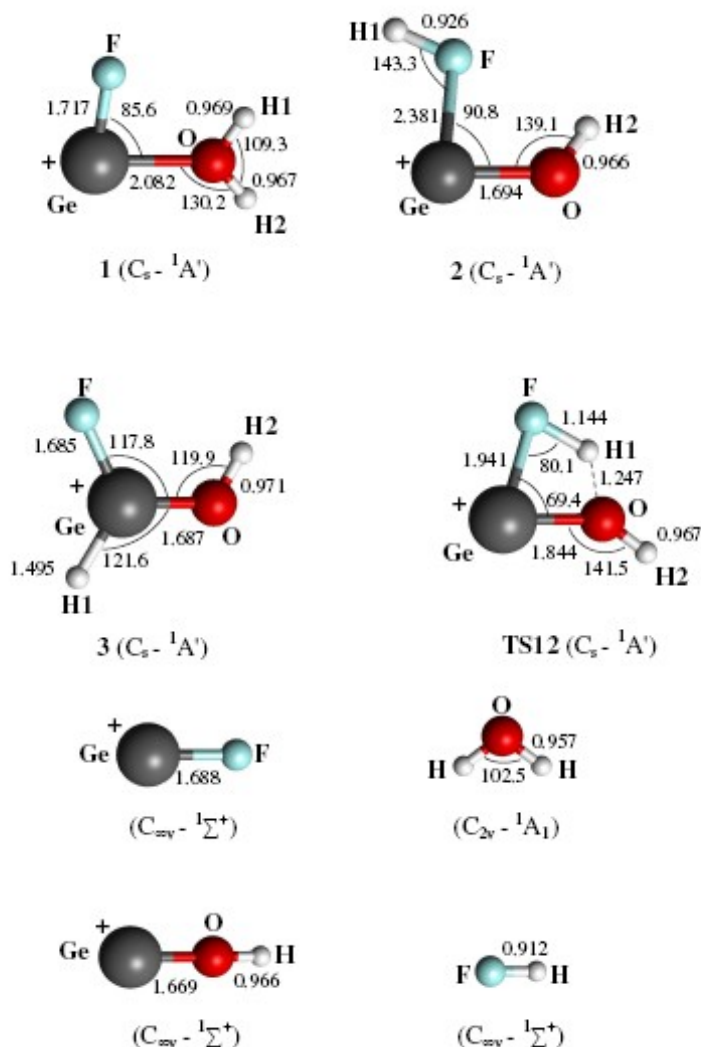


Figura 7.1 Geometrie ottimizzate (Å e °) a livello MP2(full)/6-311G(d,p) delle specie coinvolte nella reazione tra lo ione GeF^+ e l'acqua.

L'interconversione tra gli isomeri **1** e **2** e tra gli isomeri **4** e **5** avviene attraverso le strutture di transizione a quattro centri **TS12** e **TS45**. Le loro frequenze immaginarie di $1273.3i$ e $1322.5i \text{ cm}^{-1}$, rispettivamente, si riferiscono al moto nel piano dell'atomo di idrogeno (H1), il quale passa dall'ossigeno al fluoro. Confrontandoli con i minimi da loro interconnessi, le geometrie di queste strutture di transizione sono apprezzabilmente diverse, e, coerentemente, le barriere

di attivazione a 0 K sono calcolate pari a $31.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ per gli ioni contenenti silicio e $25.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ per gli ioni contenenti germanio. Sulla superficie di energia potenziale $(\text{X}, \text{O}, \text{F}, \text{H}_2)^+$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) abbiamo inoltre localizzato gli isomeri **3** e **6** di connettività $\text{FX}(\text{H})\text{-OH}^+$, chiaramente identificabili come strutture covalenti dalle loro geometrie e dalle loro frequenze armoniche. Per quanto riguarda la loro stabilità, a livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) e a 0 K, l'isomero **6** contenente silicio è meno stabile del complesso **4** $\text{FSi}^+\text{-OH}_2$ di solo $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, ma è più stabile del complesso **5** $\text{HOSi}^+\text{-FH}$ di circa 10 kcal mol^{-1} . D'altro canto, l'isomero **3** contenente il germanio è meno stabile del complesso **1** $\text{FGe}^+\text{-OH}_2$ di $36.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, e molto prossimo in energia ai frammenti GeF^+ e H_2O .

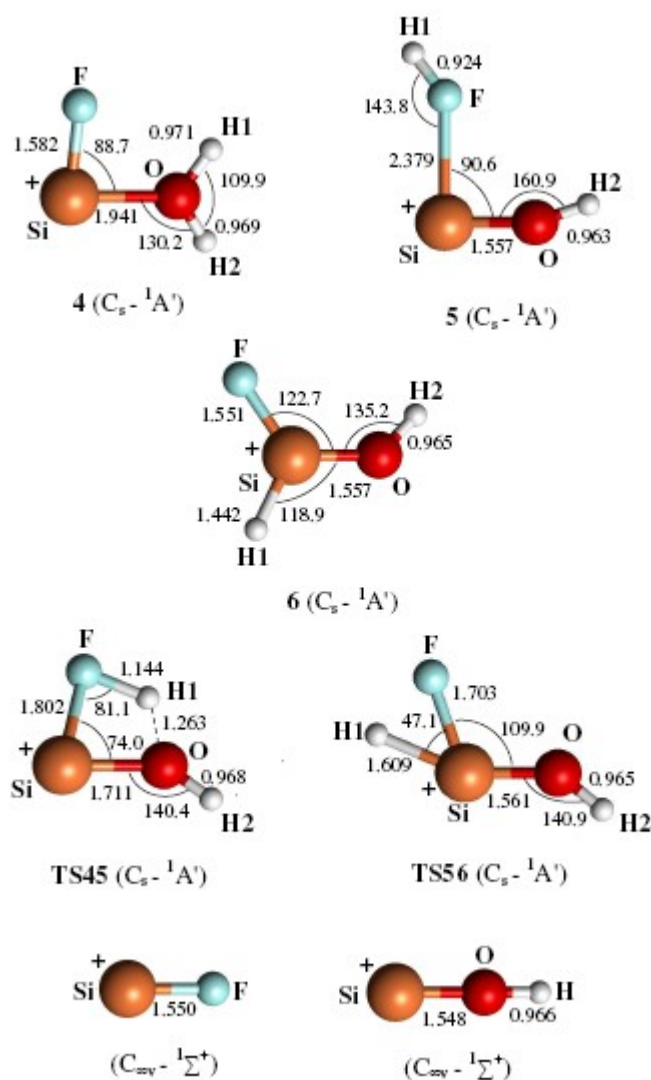


Figura 7.2 Geometrie ottimizzate (Å e °) a livello MP2(full)/6-311G(d,p) delle specie coinvolte nella reazione tra lo ione SiF^+ e l'acqua.

Specie	Stato	v	Simmetria	Assegnazione
---------------	--------------	----------	------------------	---------------------

1 (C_s)	$^1\text{A}'$	200.2 (12.9)	A'	F-Ge-O scissoring
		292.1 (197.2)	A''	H-O-H wagging
		342.0 (57.3)	A'	Ge-O stretching
		368.8 (158.2)	A''	H-O-H twisting
		598.4 (26.5)	A'	H-O-H rocking
		748.0 (101.9)	A'	Ge-F stretching
		1636.0 (83.3)	A'	H-O-H scissoring
		3772.5 (234.3)	A'	H-O stretching
		3885.3 (270.9)	A'	H-O stretching
2 (C_s)	$^1\text{A}'$	118.7 (7.4)	A'	F-Ge-O scissoring
		183.9 (24.4)	A'	Ge-F stretching
		206.5 (165.4)	A''	Ge-F-H1 wagging
		330.3 (297.9)	A''	Ge-O-H2 wagging
		340.9 (196.4)	A'	Ge-F-H1 scissoring
		453.8 (202.3)	A'	Ge-O-H2 scissoring
		852.0 (67.8)	A'	Ge-O stretching
		3856.4 (425.1)	A'	H2-O stretching
		4060.5 (407.5)	A'	H1-F stretching
3 (C_s)	^1A	226.7 (40.7)	A'	F-Ge-O scissoring
		424.1 (158.0)	A''	Ge-O-H2 wagging
		595.4 (31.3)	A''	H1-Ge-O wagging
		663.5 (2.7)	A'	H1-Ge-O scissoring
		786.1 (22.9)	A'	Ge-F stretching
		841.1 (195.4)	A'	Ge-O stretching
		930.1 (28.0)	A'	Ge-O-H2 scissoring
		2348.8 (25.5)	A'	Ge-H1 stretching
		3782.4 (361.5)	A'	H2-O stretching
GeF^+ ($\text{C}_{\infty\text{v}}$)	$^1\Sigma^+$	798.0 (78.8)	σ	Ge-F stretching
GeOH^+ ($\text{C}_{\infty\text{v}}$)	$^1\Sigma^+$	164.9 (286.5)	π	bending
		892.3 (80.0)	σ	Ge-O stretching
		3856.7 (664.0)	σ	H-O stretching
H_2O ($\text{C}_{2\text{v}}$)	$^1\text{A}_1$	1667.9 (51.5)	A_1	bending
		3908.7 (6.3)	A_1	H-O stretching
		4016.1 (34.0)	B_2	H-O stretching
HF ($\text{C}_{\infty\text{v}}$)	$^1\Sigma^+$	4254.6 (106.4)	σ	H-F stretching

Tabella 7.1 Frequenze armoniche (cm^{-1}) a livello MP2(full)/6-311G(d,p) delle specie coinvolte nella reazione tra GeF^+ e H_2O (le connettività e l'identificazione degli atomi sono quelle riportate nella Figura 7.1). Le intensità IR (km mol^{-1}) sono riportate in parentesi.

Questa grande differenza di stabilità tra gli intermedi **3** e **6** riflette un aumento di tendenza ad avere numeri di ossidazione bassi scendendo lungo il gruppo XIV ⁽⁶⁴⁾ e in particolare risulta coerente con i nostri risultati teorici, discussi nel Capitolo 6, che indicano una maggiore stabilità di complessi ione-molecola quali $\text{FGe}^+(\text{H}_2)$ e $\text{FGe}^+(\text{HF})$ rispetto alle corrispondenti strutture covalenti F-GeH_2^+ e H-GeF_2^+ .

Specie	State	ν	Simmetria	Assegnazione
4 (C_s)	$^1\text{A}'$	264.3 (9.3)	A'	F-Si-O scissoring
		364.8 (41.3)	A''	H-O-H twisting
		399.1 (327.7)	A''	H-O-H wagging
		417.3 (133.5)	A'	Si-O stretching
		687.1 (35.9)	A'	H-O-H rocking
		965.7 (155.5)	A'	Si-F stretching
		1658.4 (117.6)	A'	H-O-H scissoring
		3739.9 (239.2)	A'	H-O stretching
		3850.4 (300.6)	A'	H-O stretching
5 (C_s)	$^1\text{A}'$	136.6 (21.7)	A'	F-Si-O scissoring
		179.8 (29.6)	A'	Si-F stretching
		210.5 (184.0)	A''	H1-F-Si wagging
		339.9 (187.4)	A'	H1-F-Si scissoring
		380.6 (320.6)	A''	Si-O-H2 wagging
		389.3 (318.8)	A'	Si-O-H2 scissoring
		1125.8 (126.6)	A'	Si-O stretching
		3907.0 (552.7)	A'	H2-O stretching
		4080.0 (369.8)	A'	H1-F stretching
6 (C_s)	$^1\text{A}'$	318.3 (69.8)	A'	F-Si-O scissoring
		483.1 (309.7)	A''	Si-O-H2 wagging
		625.7 (215.7)	A'	Si-O-H2 scissoring
		631.2 (0.5)	A''	H1-Si-O wagging
		829.3 (25.1)	A'	H1-Si-O scissoring
		983.6 (132.4)	A'	Si-F stretching
		1202.0 (156.5)	A'	Si-O stretching
		2491.4 (6.4)	A'	Si-H1 stretching
		3865.7 (477.1)	A'	H2-O stretching
SiF^+ ($\text{C}_{\infty\text{v}}$)	$^1\Sigma^+$	1043.7 (134.7)	σ	Si-F stretching
SiOH^+ ($\text{C}_{\infty\text{v}}$)	$^1\Sigma^+$	343.0 (286.2)	π	bending
		1146.5 (117.4)	σ	Si-O stretching
		3874.4 (657.7)	σ	H-O stretching

Tabella 7.2 Frequenze armoniche (cm^{-1}) a livello MP2(full)/6-311G(d,p) delle specie coinvolte nella reazione tra SiF^+ e H_2O (le connettività e l'identificazione degli atomi sono quelle riportate nella Figura 7.2). Le intensità IR (km mol^{-1}) sono riportate in parentesi.

Specie	CCSD(T,full)/ 6-311++G(d,p) ^a	ZPE ^b	TC (298.15 K) ^b	S (298.15 K) ^c	ΔE (0 K) ^d	ΔG (298.15 K) ^d
1	-2251.55893	0.02698	0.00479	71.0	-34.9	-27.4
2	-2251.53892	0.02370	0.00575	75.7	-24.4	-17.7
3	-2251.49769	0.02415	0.00403	67.7	+1.7	+9.8
TS12	-2251.51397	0.02263	0.00387	67.4	-9.5	-1.4
GeF⁺	-2175.19409	0.00182	0.00244	54.2		
					0.0	0.0
H₂O	-76.30587	0.02185	0.00284	45.1		
GeOH⁺	-2151.21257	0.01157	0.00365	59.0		
					-12.1	-11.9
HF	-100.30421	0.00969	0.00236	41.4		

Tabella 7.3 Energie totali (a.u.), energie zero-point (ZPE, a.u.), correzioni termiche (TC, a.u.) e entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) delle specie coinvolte nella reazione tra GeF^+ e H_2O (vedere Figura 7.1). ^a Geometrie ottimizzate a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^b Valori basati sulle frequenze armoniche a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^c Valori basati sulle frequenze armoniche e i momenti d'inerzia a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^d A livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) (kcal mol⁻¹).

Specie	CCSD(T,full)/ 6-311++G(d,p) ^a	ZPE ^b	TC (298.15 K) ^b	S (298.15 K) ^c	ΔE (0 K) ^d	ΔG (298.15 K) ^d
4	-464.93148	0.02813	0.00441	66.8	-36.5	-28.8
5	-464.90941	0.02449	0.00568	73.0	-24.9	-18.2
6	-464.92671	0.02604	0.00388	64.3	-34.8	-26.7
TS45	-464.87723	0.02352	0.00361	63.8	-5.4	+2.7
TS46	-464.82590	0.02076	0.00462	70.7	+25.1	+31.8
TS56	-464.81293	0.02082	0.00435	66.2	+33.3	+41.2
SiF⁺	-388.56354	0.00238	0.00239	51.1		
					0.0	0.0
H₂O	-76.30587	0.02185	0.00284	45.1		
SiOH⁺	-364.58741	0.01300	0.00312	53.4		
					-14.9	-14.3
HF	-100.30421	0.00969	0.00236	41.4		

Tabella 7.4 Energie totali (a.u.), energie zero-point (ZPE, a.u.), correzioni termiche (TC, a.u.) e entropie totali (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) delle specie coinvolte nella reazione tra SiF^+ e H_2O (vedere Figura 7.2). ^a Geometrie ottimizzate a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^b Valori basati sulle frequenze armoniche a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^c Valori basati sulle frequenze armoniche e i momenti d'inerzia a livello MP2(full)/6-311G(d,p). ^d A livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) (kcal mol⁻¹).

Per facilitare la discussione del meccanismo della reazione (2), abbiamo inoltre localizzato la struttura di transizione **TS56** la quale connette gli isomeri **5** e **6** contenenti silicio. Questa

isomerizzazione avviene attraverso il movimento nel piano dell'atomo H (frequenza immaginaria: $1533.5i\text{ cm}^{-1}$), e l'elevata barriera di attivazione, di $68.1\text{ kcal mol}^{-1}$ rispetto all'isomero **6**, coerentemente riflette le apprezzabili differenze strutturali tra il minimo e lo stato di transizione.

7.3.3 *Discussione*

I dettagli termochimici e meccanicistici delle reazioni (1) e (2) possono essere adeguatamente discussi e confrontati in termini di energia potenziale ed energia libera, come mostrato nei profili riportati nelle Figure 7.3 e 7.4.

Per quanto riguarda il prodotto ionico della reazione (1), assumendo che gli ioni GeF^+ reagenti, termalizzati da collisioni non reattive con l'elio, si trovino nel loro stato fondamentale $^1\Sigma^+$,⁽¹⁾ il processo è esotermico solo assumendo la formazione dell'isomero Ge-OH^+ . D'altra parte, assumendo la formazione dell'isomero H-GeO^+ , previsto con vari calcoli ab initio^(63,65-67) essere meno stabile di Ge-OH^+ di parecchie decine di kilocalorie per mol, la reazione (1) risulterebbe essere altamente endotermica (ad esempio di $58.1\text{ kcal mol}^{-1}$ a livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) e a 0 K). Una conclusione simile si ottiene per la reazione (2), la quale era stata in precedenza prevista⁽³⁶⁾ avvenire esclusivamente attraverso la formazione dell'isomero Si-OH^+ .

Per quanto riguarda le reazioni (1) e (2), esse potrebbero in via di principio avvenire attraverso le sequenze, alternative o concomitanti, riportate nello Schema 1. Tuttavia, i dati di energia ed energia libera riportati nelle Tabelle 7.3 e 7.4 e schematizzati nelle Figure 7.3 e 7.4, in pratica escludono qualsiasi ruolo cinetico degli intermedi FX-(H)-OH^+ ($\text{X} = \text{Si, Ge}$) e mostrano la sequenza **(I)** $\rightarrow$ **(I')** dello Schema 1 sia il canale esclusivo attraverso il quale avvengono entrambe le reazioni (1) e (2). Infatti, per quanto riguarda SiF^+ , la formazione dell'isomero **6** di connettività FSi-(H)-OH^+ a partire da SiF^+ e H_2O (processo che avviene senza barriera di attivazione) è esotermica di circa 35 kcal mol^{-1} ed esoergica di circa 27 kcal mol^{-1} , e lo ione risulta di stabilità confrontabile con il prodotto FSi^+-OH_2 . Tuttavia, la barriera di attivazione per l'isomerizzazione **4** $\rightarrow$ **6** (attraverso **TS46**, vedere Figura 7.4 e Tabella 7.4) è stata calcolata pari a $61.6\text{ kcal mol}^{-1}$ a livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) e a 0 K ed è significativamente più alta dell'energia del canale di entrata $\text{SiF}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Questo esclude il meccanismo **(I)** $\rightarrow$ **(I'')** dello Schema 1.

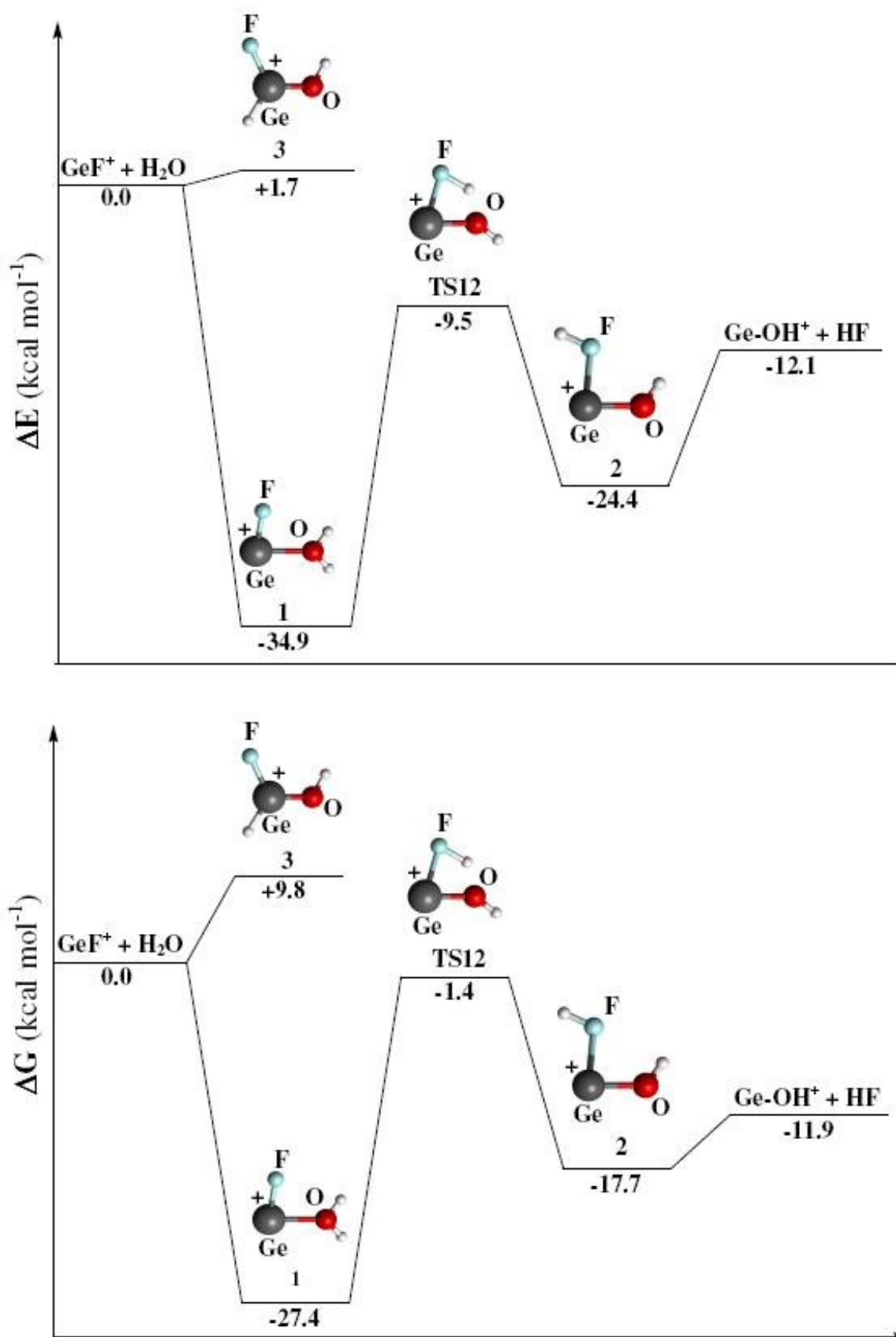


Figura 7.3 Energie relative a 0 K (ΔE) e energie libere relative a 298 K (ΔG) delle specie coinvolte nella reazione tra GeF^+ e H_2O a livello CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p).

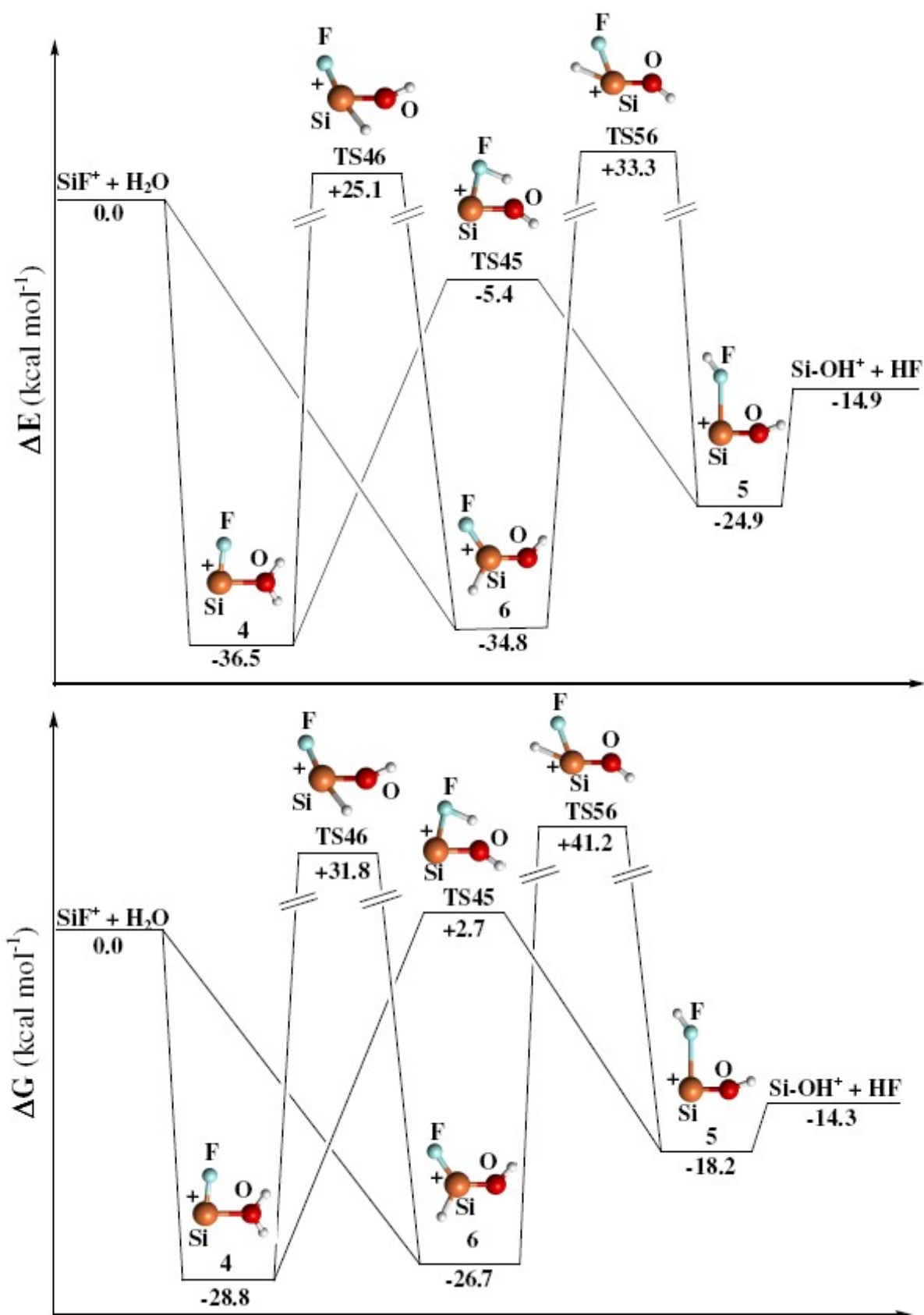
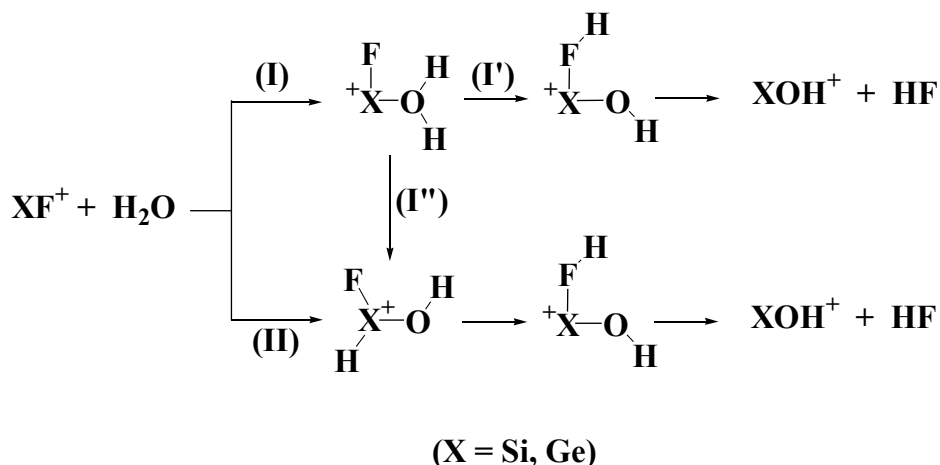


Figura 7.4 Energie relative a 0 K (ΔE) e energie libere relative a 298 K (ΔG) delle specie coinvolte nella reazione tra SiF^+ e H_2O a livello CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p).



Schema 7.1

Inoltre, dalla Figura 7.4, la barriera di attivazione per l'eliminazione 1,1-HF dall'isomero **6**, stimata pari a $68.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ a livello di teoria CCSD(T,full)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p) ed a 0 K, è così elevata che il **TS56** è più in alto in energia del canale di entrata $\text{SiF}^+ + \text{H}_2\text{O}$ di oltre 30 kcal per mole. Questo ci permette di escludere il possibile contributo del canale **(II)** dello Schema 1. Per quanto riguarda la reazione che coinvolge GeF^+ , l'isomero **3** $\text{FGe}(\text{H})\text{-OH}^+$ si trova circa 2 kcal mol^{-1} sopra i reagenti GeF^+ e H_2O , e la barriera per il rilascio di HF da questo intermedio è prevista essere significativamente maggiore del canale di entrata $\text{GeF}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Pertanto, la prima conclusione di carattere generale che emerge dai nostri calcoli è che la formazione di X-OH^+ dalla reazione tra lo ione XF^+ nello stato fondamentale ed H_2O (X = Si, Ge) segue il meccanismo di reazione precedentemente suggerito per $\text{SiF}^{+(36)}$ e corrispondente alla sequenza **(I)** $\rightarrow$ **(I')** dello Schema 1, cioè la formazione esotermica ed esoergica del prodotto di addizione $\text{XF}^+\text{-OH}_2$, la sua isomerizzazione in $\text{HOX}^+\text{-FH}$ e la successiva dissociazione in HOX^+ e FH (processo che avviene senza barriera di attivazione). Per quanto riguarda l'efficienza di questi processi, in accordo con il modello di potenziale a doppia buca,⁽⁶⁸⁾ ci si aspetta che essa rifletta il bilancio di due fattori e cioè l'energia (energia libera) guadagnata nella formazione di $\text{FX}^+\text{-OH}_2$ e l'altezza della barriera di attivazione per la sua interconversione in $\text{HOX}^+\text{-FH}$. Dalle Figure 7.3 e 7.4, sia per SiF^+ che per GeF^+ , queste due ultime energie (energie libere) sono elevate e, in accordo con quanto indicato dagli esperimenti ITMS ed SIFT, suggeriscono un processo ionico di efficienza relativamente bassa. Dal punto di vista qualitativo, le misure di spettrometria di massa suggeriscono anche che la costante di velocità della reazione (1) è

approssimativamente cinque volte maggiore di quella della reazione (2). Dobbiamo prima di tutto notare che questa differenza potrebbe riflettere, almeno in parte, la differenza nelle tecniche spettrometriche impiegate. Si sa inoltre che le costanti assolute di reazioni ione-molecola, che avvengono secondo una doppia buca di potenziale non sono semplicemente legate alle differenze di energia in gioco.⁽⁶⁸⁾ In ogni caso, i nostri risultati teorici rinforzano l'aspettativa di una costante della reazione (1) maggiore di quella della reazione (2). Infatti, dalle Figure 7.3 e 7.4, mentre l'energia (energia libera) di attivazione dell'isomerizzazione **1** → **2** è più bassa dell'energia (energia libera) guadagnata nella formazione della specie **1** a partire da GeF^+ ed H_2O di circa 9 (circa 1) kcal mol^{-1} , l'esotermicità della formazione della specie **4** a partire da SiF^+ ed H_2O è solo di 5 kcal mol^{-1} maggiore dell'energia di attivazione dell'isomerizzazione **4** → **5** e la corrispondente esoergicità è leggermente più bassa della corrispondente barriera di energia libera.

In conclusione, il nostro studio teorico e sperimentale sulla reazione tra GeF^+ e H_2O fornisce una prima informazione sulla reattività ancora inesplorata dei cationi fluorurati del germanio. In modo simile alla reazione precedentemente studiata tra SiF^+ e H_2O ,⁽³⁶⁾ la reazione tra GeF^+ e H_2O avviene attraverso una doppia buca di potenziale e coinvolge la formazione iniziale dell'intermedio FGe^+-OH_2 , la sua isomerizzazione a HOGe^+-FH e la dissociazione in $\text{Ge}-\text{OH}^+$ e HF . Confrontando questa reazione con quella che coinvolge SiF^+ , la reazione tra GeF^+ e H_2O è apparentemente più efficiente. Da un punto di vista generale, questo suggerisce che i cationi GeF_n^+ ($n = 1-3$) potrebbero dar luogo a reazioni ione-molecola simili a quelle già osservate per i cationi fluorurati del silicio.^(34-36,39-46) Questo suggerisce nuove opportunità di studio nella chimica in fase gassosa dei cationi del germanio.

Bibliografia

- 1) Part 1: P. Antoniotti, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, J.Phys. Chem. A 110 (2006) 4900.
- 2) A. Ferreira, J.D.P. Pontcharra, C. Jaussaud, Vacuum 39 (1989) 775.
- 3) H. Shirai, Y. Fukuda, T. Nakamura, K. Azuma, Thin Solid Films 350 (1999) 38.
- 4) H.-J. Li, P. Zeitzoff, L. Larson, S. Banerjee, J. Vac. Sci. Technol. B 22 (2004) 2380.
- 5) Q. Li, G. Li, W. Xu, Y. Xie, H.F.J. Schaefer III, J. Chem. Phys. 111 (1999) 7945.
- 6) N.H. Morgon, J.M. Riveros, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 10399.
- 7) S. Cradock, P.W. Harland, J.C.J. Thynne, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6 (1970) 425.
- 8) P.W. Harland, S. Cradock, J.C.J. Thynne, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 10 (1972/1973) 169.
- 9) P.W. Harland, S. Cradock, J.C.J. Thynne, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9 (1973) 53.
- 10) I. Wharf, M. Onyszchuk, Can. J. Chem. 48 (1970) 2250.
- 11) J.L.-F. Wang, J.L. Margrave, J.L. Franklin, J. Chem. Phys. 60 (1974) 2158.
- 12) J.L. Franklin, J.L.-F. Wang, S.L. Bennett, P.W. Harland, J.L. Margrave, Adv. Mass Spectrom. 6 (1974) 319.
- 13) A.M. McNair, B.S. Ault, Inorg. Chem. 21 (1982) 2603.
- 14) E. Mallouk, B. Desbat, N. Bartlett, Inorg. Chem. 23 (1984) 3160.
- 15) T.E. Mallouk, G.L. Rosenthal, G. Muller, R. Brusasco, N. Bartlett, Inorg. Chem. 23 (1984) 3167.
- 16) Y. Negishi, H. Kawamata, T. Hayase, M. Gomei, R. Kishi, F. Hayakawa, A. Nakajima, K. Kaya, Chem. Phys. Lett. 269 (1997) 199.
- 17) E. Sicilia, M. Toscano, T. Mineva, N. Russo, Int. J. Quantum Chem. 61 (1997) 571.
- 18) N.H. Morgon, L.A. Xavier, J.M. Riveros, Int. J. Mass Spectrom. 195/196 (2000) 363.
- 19) H. Fleischer, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 393.
- 20) R.A. Beärda, H.R.R. Wiersinga, J.F.M. Aarts, J.J.C. Mulder, Chem. Phys. 137 (1989) 157.
- 21) G. Jonkers, S.M. Van der Kerk, R. Mooyman, C.A. De Lange, Chem. Phys. Lett. 90 (1982) 252.
- 22) Y. Akiyama, K. Tanaka, T. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 165 (1989) 335.
- 23) K. Tanaka, Y. Akiyama, T. Tanaka, C. Yamada, E. Hirota, Chem. Phys. Lett. 171 (1990) 175.
- 24) D. Dai, M.M. Al-Zahrani, K. Balasubramanian, J. Phys. Chem. 98 (1994) 9233.

- 25) A. Surkus, *Lietuvos Fizikos Rinkinys* 32 (1992) 460.
- 26) A. Surkus, *Lietuvos Fizikos Zurnalas* 34 (1994) 224.
- 27) H. Xu, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995) 7.
- 28) G. Frenking, S. Fau, C.M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6648.
- 29) F. Grandinetti, *Recent Res. Dev. Mol. Struct.* 1 (2002) 23 e “references therein”.
- 30) P. Antoniotti, P. Facchini, F. Grandinetti, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003) 455.
- 31) N. Bronzolino, F. Grandinetti, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM.)* 635 (2003) 221.
- 32) S. Borocci, N. Bronzolino, F. Grandinetti, *Helv. Chim. Acta* 87 (2004) 1467.
- 33) P. Antoniotti, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4900.
- 34) F. Grandinetti, G. Occhiucci, O. Ursini, G. de Petris, M. Speranza, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 124 (1993) 21.
- 35) M.E. Crestoni, M. Speranza, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 130 (1994) 143.
- 36) A.E. Ketvirtis, V.I. Baranov, A.C. Hopkinson, D.K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1162.
- 37) M. Aschi, F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2713.
- 38) A. Filippi, G. Occhiucci, M. Speranza, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3936.
- 39) A.E. Ketvirtis, V.I. Baranov, D.K. Bohme, A.C. Hopkinson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 153 (1996) 161.
- 40) A.E. Ketvirtis, V.I. Baranov, A.C. Hopkinson, D.K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 7258.
- 41) A.E. Ketvirtis, V.I. Baranov, Y. Ling, A.C. Hopkinson, D.K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.* 185–187 (1999) 381.
- 42) A. Cunje, V.I. Baranov, Y. Ling, A.C. Hopkinson, D.K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 11073.
- 43) P. Cecchi, M.E. Crestoni, F. Grandinetti, V. Vinciguerra, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2522.
- 44) F. Wang, S. Ma, P. Wong, R.G. Cooks, F.C. Gozzo, M.N. Eberlin, *Int. J. Mass Spectrom.* 179/180 (1998) 195.
- 45) K. Hiraoka, M. Nasu, A. Minamitsu, A. Shimizu, D. Oomori, S. Yamabe, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 568.
- 46) K. Hiraoka, M. Nasu, A. Minamitsu, A. Shimizu, S. Yamabe, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 8353.

- 47) M. Decouzon, J.F. Gal, P.C. Maria, A.S. Tchianianga, private communication.
- 48) L. Operti, M. Splendore, G.A. Vaglio, A.M. Franklin, J.F.J. Todd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 136 (1994) 25.
- 49) R. Belluati, M. Castiglioni, P. Volpe, M.C. Gennaro, *Polyhedron* 6 (1987) 441.
- 50) P. Benzi, M. Castiglioni, P. Volpe, L. Battezzati, M. Venturi, *Polyhedron* 7 (1988) 597.
- 51) M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratman, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- 52) W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- 53) C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- 54) C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5523.
- 55) D.A. MC Quarry, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1973.
- 56) K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479.
- 57) C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 1.
- 58) S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- 59) Gli ioni GeF^+ prodotti dalla ionizzazione elettronica del GeF_4 sono previsti essere altamente eccitati (vedere Rif. 8) e non del tutto termalizzati negli esperimenti ITMS. Un resoconto dettagliato della chimica in fase gassosa che si verifica nelle miscele GeH_4/NF_3 ionizzate e radiolizzate sarà riportata in un prossimo lavoro.
- 60) T. Su, W.J. Chesnavich, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5183; la polarizzabilità e il momento di dipolo di H_2O sono state prese da R.D. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.
- 61) K.A. Peterson, R.C. Woods, P. Rosmus, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 1889.
- 62) Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 5327.
- 63) Y. Yamaguchi, C.A. Richards Jr., H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 7975.

- 64) F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 1999.
- 65) P. Antoniotti, F. Grandinetti, *Gazz. Chim. Ital.* 120 (1990) 701.
- 66) J. Leszczynski, J.S. Kwiatowski, D. Leszczynska, B. Hale, *Chem. Phys. Lett.* 226 (1994) 413.
- 67) C.F. Rodriquez, A. Cunje, A.C. Hopkinson, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 430 (1998) 149.
- 68) W.N. Olmstead, J.L. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* 99(1977) 4219.

PARTE QUARTA

**CHIMICA
IN FASE GASSOSA DELLE
PERFLUOROALCANSOLFONAMMIDI**



Capitolo 8

OSSIDAZIONE IN FASE GASSOSA DELLE N-ETIL- PERFLUOROALCANSOLFONAMMIDI

8.1 Introduzione

I perfluoroalcansolfonati (PFSAs, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{SO}_3^-)$) e i perfluoroalcancarbossilati (PFCAs, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{CO}_2^-$), usati in modo estensivo per oltre 40 anni in numerose applicazioni,^(1,2) sono stati di recente ritrovati come contaminanti persistenti nella fauna selvatica,⁽³⁾ incluse specie in zone remote dell'Artico.⁽⁴⁾ Le proprietà fisiche e chimiche di PFSAs e PFCAs sono tuttavia poco compatibili con il trasporto atmosferico e sono state proposte due ipotesi per spiegare l'osservazione di PFSAs e PFCAs lontano dalle aree di maggiore produzione ed emissione. La prima ipotesi è quella secondo cui i composti solubili in acqua come i PFCAs a catena corta possono essere trasportati direttamente dalle correnti marine.^(2,3,5) In alternativa, i PFSAs e PFCAs possono formarsi dall'ossidazione "in situ" di opportuni precursori volatili, i quali sono sottoposti a trasporto atmosferico a lunga distanza lontano dai punti della loro emissione. Questa ipotesi, di recente corroborata da nuovi esperimenti,^(6,7) è stata per la prima volta suggerita⁽⁸⁾ dalla rivelazione in aria di perfluoroalcani impiegati nelle industrie, quali, ad esempio, gli alcoli fluorotelomeri $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ($n = 6, 8, 10$) e le perfluorooctansolfonammidi N-sostituite $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

e $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_3$. Studi successivi⁽⁹⁻¹²⁾ hanno stabilito che il destino atmosferico degli alcoli fluorotelomeri include un sostanziale trasporto a lungo raggio e la produzione in fase gassosa di PFCAs. Molto recentemente, usando l'atomo di cloro come "surrogato" di OH, Mabury, Wallington e collaboratori hanno studiato l'ossidazione iniziata da Cl, di due composti modello: N-metilperfluorobutanamidoetanolo ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) e N-etilperfluorobutansolfonammide ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$) (NEtFBSA).⁽¹⁴⁾ In particolare, gli esperimenti di cromatografia liquida e di tandem spettrometria di massa mostrano che i prodotti ottenuti da NEtFBSA includono il chetone $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-C(O)-CH}_3$ e l'aldeide $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-C(O)H}$, ottenuti dall'ossidazione del gruppo etile di NEtFBSA, l'aldeide $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-C(O)-H}$, ottenuta dall'ossidazione di $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-C(O)-H}$ e un composto il cui anione è stato identificato come $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-N-(C}_2\text{H}_5\text{O)}^-$, mediante MS ad alta risoluzione, ma la cui struttura rimane sostanzialmente incognita. Aldeidi o chetoni, probabilmente provenienti da questo composto sconosciuto, sono stati anche ritrovati insieme alla solfonammide $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH}_2$. I perfluorobutansolfonati non sono stati rivelati sotto il livello del bianco, mentre i tre PFCAs, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$, e CF_3CO_2^- sono stati ritrovati in tutti i campioni. Mentre la formazione di $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-C(O)-CH}_3$ e $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-C(O)-H}$ può essere spiegata con la tipica sequenza di reazione,⁽¹⁵⁾ iniziata dall'astrazione degli atomi di H dal gruppo etile di NEtFBSA, i prodotti "sconosciuti" derivano ragionevolmente dall'ossidazione del radicale primario all'azoto $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_3$. La sorte atmosferica dei radicali amminici $\text{R}_1\text{-N-R}_2$ ha ricevuto tuttavia solo poca attenzione⁽¹⁶⁾ e, in particolare, non sono stati riportati né lavori sperimentali né teorici sulla struttura e la stabilità dei prodotti provenienti dall'ossidazione dei radicali $\text{R}_1\text{-SO}_2\text{-N-R}_2$. Per questo motivo abbiamo deciso di intraprendere uno studio teorico sull'ossidazione iniziata con cloro di un composto modello $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$. Come notato precedentemente,⁽¹⁴⁾ ci si aspetta che la lunghezza della catena perfluorurata non abbia un effetto sostanziale sulla reattività delle perfluoroalcansolfonammidi. I nostri calcoli descrivono in particolare gli aspetti termodinamici delle possibili reazioni di ossidazione delle N-etilperfluoroalcansolfonammidi così da ottenere una prima indicazione su un concepibile percorso preferito e sulla struttura e la stabilità dei prodotti osservati.

8.2 Dettagli computazionali

I calcoli quanto chimici sono stati effettuati usando una versione Unix del programma Gaussian03.⁽¹⁷⁾ Le geometrie delle molecole studiate e dei radicali sono state ottimizzate

usando il funzionale di densità B3LYP, il quale combina lo scambio di funzione a tre termini di Becke ^(18,19) con la funzione di correlazione *non-local* di Lee, Yang e Parr ⁽²⁰⁾, in unione con il basis set 6-31++G(d,p). Le energie totali sono state successivamente rifinite con calcoli a punto singolo B3LYP/6-311++G(2df,2pd). Tutti i punti stazionari localizzati sulla superficie di energia potenziale B3LYP/6-31++G(d,p), ottenuti senza restrizioni di simmetria, ^(22,25) sono stati inequivocabilmente caratterizzati come minimi in energia dal calcolo delle loro frequenze armoniche vibrazionali. I valori non scalati sono stati usati anche per valutare la energie “zero-point” e il contributo vibrazionale alla correzione termica (TC), ottenuta a 298.15 K con formule standard di meccanica statistica. ⁽²⁶⁾ La correzione termica totale è stata infine ottenuta aggiungendo i contributi traslazionale (3/2 RT) e rotazionale (RT o 3/2 RT) a questa temperatura. Le entropie totali sono state calcolate usando le frequenze armoniche e i momenti d’inerzia B3LYP/6-31++G(d,p).

8.3 Risultati e discussione

Lo Schema 8.1 mostra i passaggi elementari più rilevanti del meccanismo, da noi proposto, di ossidazione iniziata con cloro di CF₃SO₂-NH-CH₂CH₃ in fase gassosa. I prodotti indicati dai riquadri sono gli analoghi corrispondenti a quelli sperimentalmente osservati dall’ossidazione iniziata con cloro delle N₂EtFBSA. ⁽¹⁴⁾ Per ogni reazione unimolecolare o bimolecolare, i valori, positivi o negativi, di entalpia (ΔH) e di energia libera (ΔG) sono stati calcolati con i dati riportati in Tabella 8.1. I parametri geometrici ottimizzati più rilevanti degli intermedi scelti (particolarmente quelli coinvolti nell’ossidazione del radicale sulfonammide CF₃SO₂-N-CH₂CH₃) sono mostrati in Figura 8.1.

8.3.1 Astrazione dell’atomo di idrogeno da CF₃SO₂-NH-CH₂CH₃: formazione dei radicali primari

E’ stato proposto che le reazioni primarie di ossidazione delle N₂EtFBSA, iniziate con cloro, siano un’astrazione dell’atomo di idrogeno in parte dai carboni del gruppo etile e in parte dall’atomo di azoto. ⁽¹⁴⁾ Dallo Schema 8.1, la reazione del Cl con ciascun atomo di idrogeno del CF₃SO₂-NH-CH₂CH₃ è in effetti esoergica di 5-14 kcal mol⁻¹ e produce i tre radicali isomeri **1** (da NH), **2** (da CH₂) e **3** (da CH₃). Tutte queste specie sono dei minimi sulla superficie di energia potenziale B3LYP/6-31G(d,p), e, al livello di teoria B3LYP/6-311++G(2df,2pd)//B3LYP/6-31++G(d,p), il loro ordine di stabilità è **2** > **1** > **3**.

Il radicale al carbonio secondario **2** è perciò più stabile del radicale primario **3** (questo è probabilmente dovuto al fatto che il *lone pair* sull'azoto ha la capacità di stabilizzare il centro radicale) e la loro formazione da CF₃SO₂-NH-CH₂CH₃ non produce un cambio strutturale apprezzabile. La formazione del radicale solfonammide **1** non porta ad una variazione delle distanze di legame, mentre l'angolo di legame C-N-S si riduce di circa 8°. Notiamo anche il cambio di simmetria da C₁ a C_s della conformazione scheletrale.

8.3.2 Ossidazione dei radicali al carbonio 2 e 3: addizione e reazione con RO₂

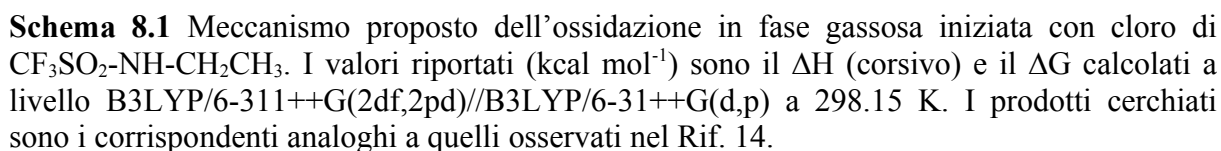
La sequenza proposta per spiegare i due prodotti primari C₄F₉SO₂-NH-C(O)-CH₃ e C₄F₉SO₂-NH-CH₂-C(O)-H dall'ossidazione delle NEtFBSA è l'addizione di O₂ al radicale al carbonio e la conseguente reazione con RO₂.⁽¹⁴⁾ I nostri calcoli forniscono un supporto termodinamico a questo meccanismo. L'addizione di O₂ agli isomeri **2** e **3** è infatti esoergica di circa 13-16 kcal mol⁻¹, rispettivamente, e produce i radicali perossidici **2_O₂** e **3_O₂**, entrambi localizzati come minimi in energia. In modo simile all'ordine di stabilità di **2** e **3**, **2_O₂** è più stabile di **3_O₂** di circa 6 kcal mol⁻¹. Le reazioni che coinvolgono le specie **2_O₂** e **3_O₂** (previste inequivocabilmente esoergiche) producono i radicali alcossidici **2_O** e **3_O**, i quali alla fine subiscono il trasferimento dell'idrogeno all'O₂, con formazione, rispettivamente, del chetone CF₃SO₂-NH-C(O)CH₃ e dell'aldeide CF₃SO₂-NH-CH₂-C(O)-H. Negli esperimenti di "smog chamber",⁽¹⁴⁾ l'aldeide osservata C₄F₉SO₂-NH-C(O)-H è stata attribuita all'attacco del cloro all'idrogeno aldeidico di C₄F₉SO₂-NH-C(O)-H e alla successiva ossidazione di C₄F₉SO₂-NH-CO. In linea con questa proposta, la reazione modello



è prevista essere esoergica di 16.4 kcal mol⁻¹. Inoltre, la decomposizione unimolecolare



è endotermica di 21.6 kcal mol⁻¹ e endoergica di 10.4 kcal mol⁻¹. Perciò, una frazione dei radicali CF₃SO₂-NH-CH₂-CO, eccitata dall'esoergicità della reazione (1), può subire la perdita di CH₂-CO e la formazione di CF₃SO₂-NH. Questo radicale può formare alla fine CF₃SO₂-NH₂ per astrazione di idrogeno. Questo può spiegare il perché si osservano perfluoroalcansolfonammidi dall'ossidazione di NEtFBSA da parte del cloro.⁽¹⁴⁾



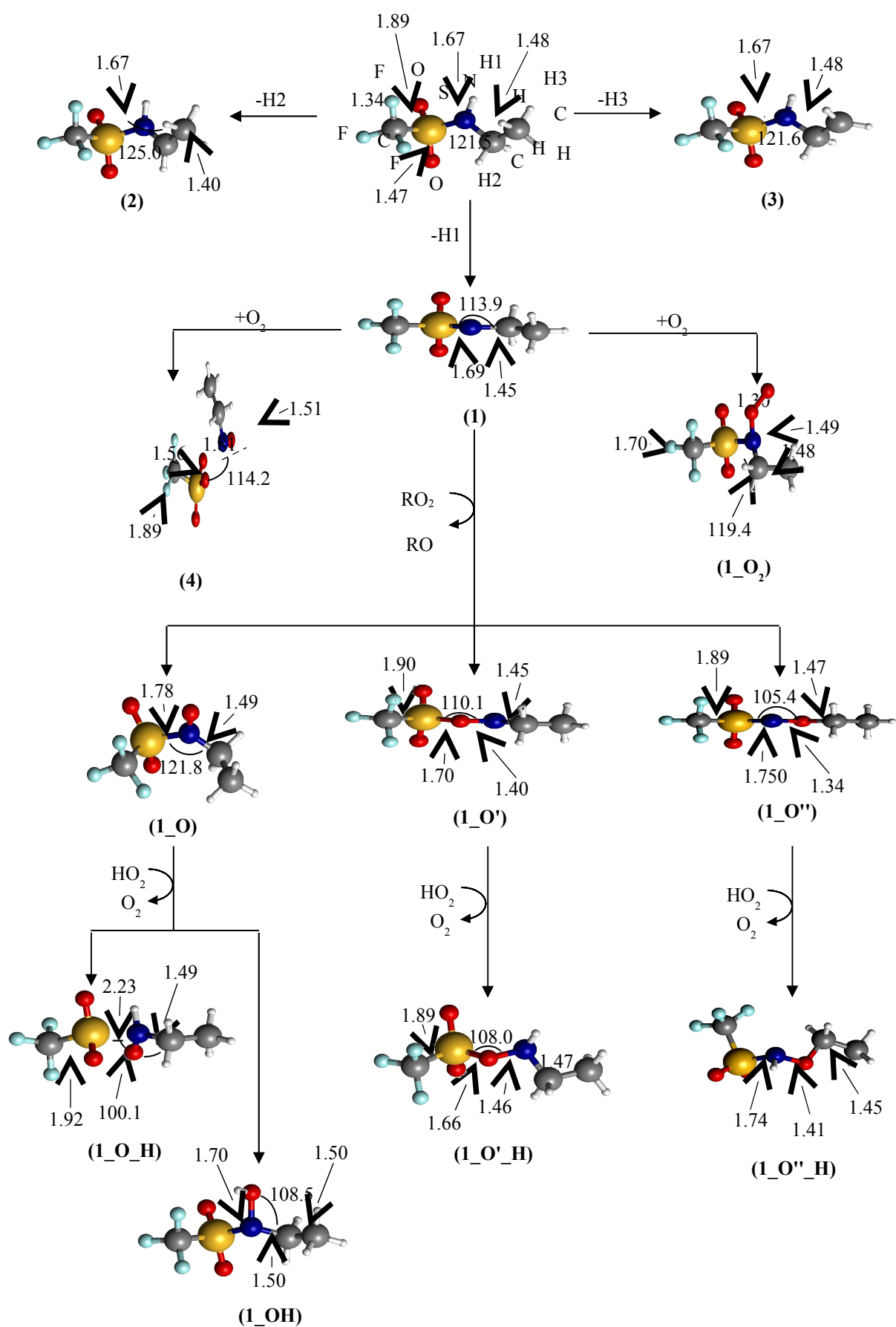


Figura 8.1 Geometrie ottimizzate (Å e $^\circ$) a livello B3LYP/6-31++G(d,p) di alcuni intermedi coinvolti nell'ossidazione in fase gassosa da parte del cloro di $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$.

Specie	ZPE ^a	E (0 K) ^b	TC (298.15 K) ^a	S (298.15 K) ^c	H (298.15 K) ^b	G (298.15 K) ^b
--------	------------------	-------------------------	-------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

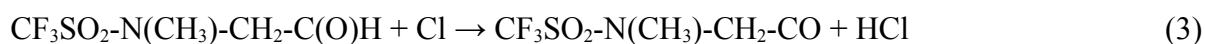
CF ₃ SO ₂ -NH-CH ₂ CH ₃	0.10728	-1020.96269	0.01104	105.4	-1020.95072	-1021.00080
CF ₃ SO ₂ -N-CH ₂ CH ₃ (1)	0.09286	-1020.30762	0.01108	107.6	-1020.29560	-1020.34672
CF ₃ SO ₂ -NH-CHCH ₃ (2)	0.09238	-1020.31860	0.01143	108.1	-1020.30623	-1020.35759
CF ₃ SO ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ (3)	0.09238	-1020.30429	0.01122	106.9	-1020.29213	-1020.34292
CF ₃ SO ₂ -N(O)-CH ₂ CH ₃ (1_O)	0.09816	-1095.52716	0.01216	113.6	-1095.51451	-1095.56848
CF ₃ SO ₂ -O-N-CH ₂ CH ₃ (1_O')	0.09681	-1095.51415	0.01224	114.6	-1095.50097	-1095.55542
CF ₃ SO ₂ -N-O-CH ₂ CH ₃ (1_O'')	0.09772	-1095.50961	0.01229	115.2	-1095.49638	-1095.55112
CF ₃ SO ₂ -NH-C(O)H-CH ₃ (2_O)	0.09776	-1095.54726	0.01180	111.3	-1095.53452	-1095.58741
CF ₃ SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -O (3_O)	0.09808	-1095.53910	0.01167	111.6	-1095.52649	-1095.57952
CF ₃ SO ₂ -O-NH-CH ₂ CH ₃ (1_O'_H)	0.11115	-1096.14584	0.01209	111.5	-1096.13282	-1096.18580
CF ₃ SO ₂ -NH-O-CH ₂ CH ₃ (1_O''_H)	0.11075	-1096.13984	0.01213	111.9	-1096.12677	-1096.17994
CF ₃ SO ₂ -N(OH)-CH ₂ CH ₃ (1_OH)	0.11063	-1096.14289	0.01209	109.4	-1096.12985	-1096.18183
CF ₃ SO ₂ -N(O)H-CH ₂ CH ₃ (1_O_H)	0.11010	-1096.11203	0.01268	115.0	-1096.09841	-1096.15305
CF ₃ SO ₂ ·-(CH ₃ CH ₂ -NO) (I)	0.09329	-1095.64222	0.01401	131.3	-1095.62728	-1095.68966
(CF ₃ SO ₃ H-N-CH-CH ₃)· (I')	0.09512	-1095.62314	0.01222	109.5	-1095.60998	-1095.66200
CF ₃ SO ₂ -N-OH·-(C ₂ H ₄) (I'')	0.09239	-1095.60790	0.01425	131.6	-1095.59271	-1095.65524
CF ₃ SO ₃ ·-(CH ₃ CH-NH) (II)	0.09620	-1095.72996	0.01310	122.0	-1095.71592	-1095.77388
CF ₃ SO ₃ ·-(c-CH ₂ -NH-CH ₂) (II')	0.09794	-1095.69681	0.01243	119.2	-1095.68344	-1095.74007
(CF ₃ SO ₂ -O-N-CH ₂ CH ₃)· (II'')	0.09472	-1095.58861	0.01225	111.7	-1095.57542	-1095.62849
CF ₃ SO ₂ ·-(HNO)-(C ₂ H ₄) (III)	0.08882	-1095.60962	0.01609	146.1	-1095.59259	-1095.66201
(CF ₃ SO ₂ -N-O-CH ₂ CH ₃)· (III')	0.09665	-1095.62216	0.01192	110.2	-1095.60930	-1095.66166
CF ₃ ·-(c-SO ₂ NHOCH)-CH ₃ (III'')	0.09676	-1095.57770	0.01144	104.6	-1095.56532	-1095.61502
CF ₃ SO ₂ -N(O ₂)-CH ₂ CH ₃ (1_O₂)	0.10108	-1170.66892	0.01308	116.8	-1170.65490	-1170.71039
CF ₃ SO ₂ -NH-C(O ₂)H-CH ₃ (2_O₂)	0.10306	-1170.73085	0.01271	115.4	-1170.71720	-1170.77203
CF ₃ SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -O ₂ (3_O₂)	0.10356	-1170.72001	0.01300	119.3	-1170.70607	-1170.76275
CF ₃ SO ₃ ·-(ON-CH ₂ CH ₃) (4)	0.10171	-1170.74381	0.01318	118.8	-1170.72970	-1170.78614
CF ₃ SO ₂ -NH-C(O)-CH ₃	0.08766	-1095.03112	0.01175	110.0	-1095.01843	-1095.07070
CF ₃ SO ₂ -NH-CH ₂ -C(O)-H	0.08792	-1095.00419	0.01154	109.0	-1094.99171	-1095.04350
CF ₃ SO ₂ -NH-CH ₂ -C(O)	0.07536	-1094.36446	0.01152	110.1	-1094.35200	-1094.40431
CF ₃ SO ₂ -N-OH·	0.04060	-1017.03362	0.00911	94.7	-1017.02357	-1017.06856
CF ₃ SO ₂ -NH ₂	0.05058	-942.37121	0.00813	88.9	-942.36214	-942.40438
CF ₃ SO ₂ -NH	0.03651	-941.70170	0.00802	90.0	-941.69274	-941.73550
CF ₃ SO ₃ H	0.03821	-962.25735	0.00785	88.1	-962.24857	-962.29042
CF ₃ SO ₃	0.02400	-961.59229	0.00831	93.0	-961.58304	-961.62722
CF ₃ SO ₃ ·	0.02646	-961.78051	0.00728	83.7	-961.77229	-961.81206
CF ₃ SO ₂ ·	0.02053	-886.51096	0.00698	85.0	-886.50303	-886.54342
CF ₃ SO ₂	0.02151	-886.38317	0.00687	85.8	-886.37536	-886.41612
SO ₃	0.01167	-623.90915	0.00361	61.8	-623.90460	-623.93397
SO ₂	0.00670	-548.69977	0.00309	59.5	-548.69574	-548.72401
CF ₃ O ₂	0.01990	-488.10211	0.00519	75.6	-488.09600	-488.13191
CF ₃	0.01187	-337.67612	0.00347	63.4	-337.67171	-337.70184
CH ₃ CH ₂ -N(O)H	0.08417	-209.71978	0.00523	72.4	-209.71362	-209.74801
CH ₃ CH ₂ -NO	0.07208	-209.11794	0.00495	70.2	-209.11205	-209.14540
CH ₃ CH-NH	0.06811	-133.93616	0.00336	60.5	-133.93186	-133.96061

Tabella 8.1 – Continua

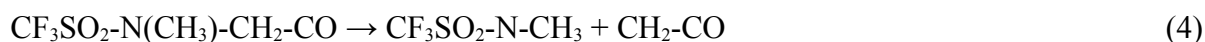
c-CH ₂ -NH-CH ₂	0.07007	-133.90332	0.00325	59.7	-133.89914	-133.92750
c-CH ₂ -O-CH ₂	0.05735	-153.78958	0.00316	59.3	-153.78548	-153.81365
CH ₂ CO	0.03156	-152.62924	0.00353	57.7	-152.62477	-152.65219
CH ₂ CH ₂	0.05099	-78.57063	0.00304	52.3	-78.56665	-78.59150
CH ₂ O	0.02667	-114.52156	0.00287	53.6	-114.51776	-114.54322
HNO	0.01679	-130.50583	0.00284	52.7	-130.50205	-130.52709
HO ₂	0.01409	-150.95297	0.00286	54.7	-150.94917	-150.97516
O ₂	0.00374	-150.37458	0.00236	49.0	-150.37128	-150.39456
HCl	0.00670	-460.83146	0.00236	44.6	-460.82816	-460.84935
Cl	0	-460.16834	0.00142	38.0	-460.16599	-460.18404
H ⁺	0	0	0.00142	26.0	0.00236	-0.00999

Tabella 8.1 Energie totali (E), entalpie (H), energie libere (G), energie zero-point (ZPE), correzioni termiche (TC) (a.u.) e entropie (S, cal mol⁻¹ K⁻¹) delle specie coinvolte nell'ossidazione iniziata dal cloro di CF₃-SO₂-NH-CH₂CH₃. ^a Basato sulle frequenze armoniche vibrazionali non scalate B3LYP/6-31++G(d,p). ^b A livello di teoria B3LYP/6-311++G(2df,2pd)//B3LYP/6-31++G(d,p). ^c Basato sulle frequenze armoniche vibrazionali e momenti di inerzia non scalate B3LYP/6-31++G(d,p).

L'identificazione di questi neutri è stata in realtà solo un tentativo e non si può escludere un artefatto del campione o della misura analitica. Maggiori quantità di N-metil-perfluorobutansolfonammidi, C₄F₉SO₂-N(CH₃)-H, sono state ottenute tuttavia dall'ossidazione iniziata con il cloro di C₄F₉SO₂-N(CH₃)-CH₂CH₂OH.⁽¹³⁾ La concomitante osservazione dell'aldeide C₄F₉-N(CH₃)-CH₂-C(O)-H suggerisce un meccanismo analogo alle reazioni (1) e (2). È interessante a tal proposito notare che la reazione modello



è esotermica e esoergica quasi come la reazione (1), mentre la decomposizione



è meno endotermica ($\Delta H = 17.6$ kcal mol⁻¹) e più esoergica ($\Delta G = 5.8$ kcal mol⁻¹) della (2), suggerendo così un processo comparativamente più veloce. Abbiamo intenzione di intraprendere un ulteriore studio cinetico riguardo il contributo delle decomposizioni

unimolecolari della N-dealchilazione in fase gassosa delle N-alcil-perfluoroalcansolfonammidi.

8.3.3 Ossidazione del radicale all'azoto **1**: formazione e fato delle specie $CF_3S(O_x)N-CH_2CH_3$ ($x = 3$ e 4)

Il fato atmosferico dei radicali sulfonammide $R_1-SO_2-N-R_2$ è ancora inesplorato e, negli esperimenti di “smog chamber” sull'ossidazione iniziata con cloro delle NEtFBSA,⁽¹⁴⁾ la formazione e la struttura dei prodotti neutri $C_4F_9SO_2-NH-(C_2H_5OH)$, che probabilmente derivano dall'ossidazione del radicale $C_4F_9SO_2-N-CH_2CH_3$, non sono state discusse in dettaglio.

Per analogia con i radicali al carbonio **2** e **3**, per prima cosa abbiamo studiato l'addizione di O_2 all'atomo di azoto del radicale **1**. Il radicale perossido **1_O₂** mostrato in Figura 8.1, è stato localizzato come una struttura di minimo in energia, con una distanza N-O di 1.49 Å e una distanza O-O di 1.30 Å. Tuttavia, dalla Tabella 8.1, l'addizione di O_2 all'atomo di azoto di **1** è endoergica (endotermica) di circa 19 (circa 7) kcal mol⁻¹. Questo suggerisce che una specie quale $C_4F_9SO_2-N(O_2)-CH_2CH_3$, strutturalmente analoga a **1_O₂**, sembra non giocare un ruolo nell'ossidazione in fase gassosa delle NEtFBSA. D'altra parte, il radicale **1** può esoergicamente reagire sia con **2_O₂** che con **3_O₂** (lo Schema 8.1 mostra il caso meno favorevole termodinamicamente di **2_O₂**) e formare in via di principio il radicale (N-O) **1_O** e i due radicali isomeri **1_O'** e **1_O''**. Tutte queste specie sono state identificate come minimi in energia, con lunghezze di legame tipiche dei legami covalenti N-O, S-O e C-O (Figura 8.1). Sia **1_O'** che **1_O''** sono meno stabili di **1_O** (di circa 8 e 11 kcal mol⁻¹, rispettivamente), e la loro formazione comporta l'inserzione di un atomo di ossigeno di **2_O₂** (o **3_O₂**) nel legame N-S e C-N, rispettivamente. Questo suggerisce l'esistenza di un'elevata barriera di attivazione.

Questi processi sono tuttavia esoergici, e nessuno di essi può essere escluso basandosi semplicemente sulla termochimica. Dallo Schema 8.1, il successivo fato di **1_O**, **1_O'** e **1_O''** include diversi canali alternativi. Dapprima notiamo le reazioni esoergiche con HO_2 per produrre i tre isomeri di stabilità confrontabile $CF_3SO_2-N(OH)-CH_2CH_3$ (**1_OH**), $CF_3SO_2-O-NH-CH_2CH_3$ (**1_O'_H**) e $CF_3SO_2-NH-O-CH_2CH_3$ (**1_O''_H**) e il quarto isomero significativamente meno stabile (di circa 20 kcal mol⁻¹) $CF_3SO_2-N(O)H-CH_2CH_3$ (**1_O_H**). Tutte queste specie sono state caratterizzate come minimi sulla superficie di energia potenziale B3LYP/6-31++G(d,p). Si nota tuttavia, dalla Figura 8.1, che, mentre le distanze di legame di **1_OH**, **1_O'_H** e **1_O''_H** sono tipiche di specie covalenti, la distanza N-S di

1_O_H è lunga 2.23 Å, e le prime tre frequenze armoniche hanno valori compresi tra 25 e 50 cm⁻¹.

Complessivamente, questo suggerisce come la decomposizione unimolecolare



endotermica di solo 5.9 kcal mol⁻¹ e esoergica di 7.0 kcal mol⁻¹, abbia una piccola barriera di attivazione. L'intermedio **1_O_H** deve essere perciò visto come una specie di scarsa stabilità e ogni analogo strutturale di C₄F₉SO₂-N(O)H-CH₂CH₃ non sembra essere stabile nelle condizioni sperimentali impiegate nell'ossidazione di NEtFBSA.⁽¹⁴⁾ Piuttosto, suggeriamo che i due picchi parzialmente risolti rilevati con l'analisi LC dei corrispondenti neutri degli anioni osservati a m/z = 342 debbano essere identificati come C₄F₉SO₂-N(OH)-CH₂CH₃, C₄F₉SO₂-O-NH-CH₂CH₃ e/o C₄F₉SO₂-NH-O-CH₂CH₃, strutturalmente analoghi a **1_OH**, **1_O'_H** e **1_O''_H**, rispettivamente. Ulteriori conferme vengono dal confronto dello spettro, ottenuto tramite spettrometria di massa "tandem", di C₄F₉SO₂N(C₂H₅O)⁻ ⁽¹⁴⁾ con gli anioni modello ottenuti dalla ionizzazione (-H⁺) di **1_OH**, **1_O'_H** e **1_O''_H**. L'informazione più rilevante è riportata in Figura 8.2. In generale, la deprotonazione di **1_OH**, **1_O'_H** e **1_O''_H** comporta un'apprezzabile riorganizzazione strutturale. Il sito più acido di **1_OH** è il gruppo O-H, la cui ionizzazione produce un allungamento del legame N-S e la formazione dell'isomero **I**, un complesso ione-dipolo tra CF₃SO₂⁻ e CH₃CH₂-NO. Dalla Tabella 8.1, queste due frammenti sono tenuti insieme da una debole interazione elettrostatica (ΔG = 0.5 kcal mol⁻¹). La ionizzazione del gruppo CH₂ porta alla migrazione del gruppo OH dall'azoto all'atomo di zolfo e la formazione dell'isomero meno stabile **I'**, un debole complesso ione-dipolo tra CF₃SO₂-N-OH- e C₂H₄ (ΔH = 1.6 kcal mol⁻¹ e ΔG = -3.0 kcal mol⁻¹).

Pertanto, gli isomeri **I**, **I'** e **I''** rimangono in una finestra di energia relativamente ristretta (circa 21 kcal mol⁻¹) e sembrano essere tutti accessibili tutti dalla ionizzazione di **1_OH**. D'altra parte, i tre anioni isomeri che derivano dalla ionizzazione di **1_O'_H** sono separati da diverse decine di chilocalorie per mole. Il sito più acido è il gruppo CH₂, la cui ionizzazione produce l'isomero **II**, un complesso stabile di solo 0.8 kcal mol⁻¹ rispetto a CF₃SO₃⁻ e CH₂CH-NH. Il complesso ione-molecola **II'** ottenuto dalla ionizzazione del gruppo CH₃ è similmente stabile rispetto a CF₃SO₃⁻ e aziridina. La differenza di energia libera di circa 21 kcal mol⁻¹ con l'isomero **II** pertanto riflette il ΔG tra CH₃CH-NH e aziridina. La ionizzazione del gruppo N-H di **1_O'_H** produce l'isomero covalente **II''**, il quale essenzialmente conserva la connettività del suo precursore neutro. Esso è meno stabile di **II** di più di 90 kcal mol⁻¹ e

fornisce probabilmente solo un piccolo contributo alla ionizzazione di **1_O'_H**. La ionizzazione dei gruppi N-H e CH₂ di **1_O''_H** produce gli isomeri quasi degeneri **III** e **III'**, i quali sono più stabili dell'isomero **III''**, ottenuti dalla ionizzazione del gruppo CH₃, di circa 29 kcal mol⁻¹. Mentre l'isomero **III'** essenzialmente conserva la connettività dei suoi precursori neutri, l'isomero **III** è un complesso ione-dipolo tra CF₃SO₂⁻, HNO e CH₂CH₂, tenuto insieme da una debole interazione elettrostatica ($\Delta H = 13.1$ kcal mol⁻¹, ΔG quasi 0).

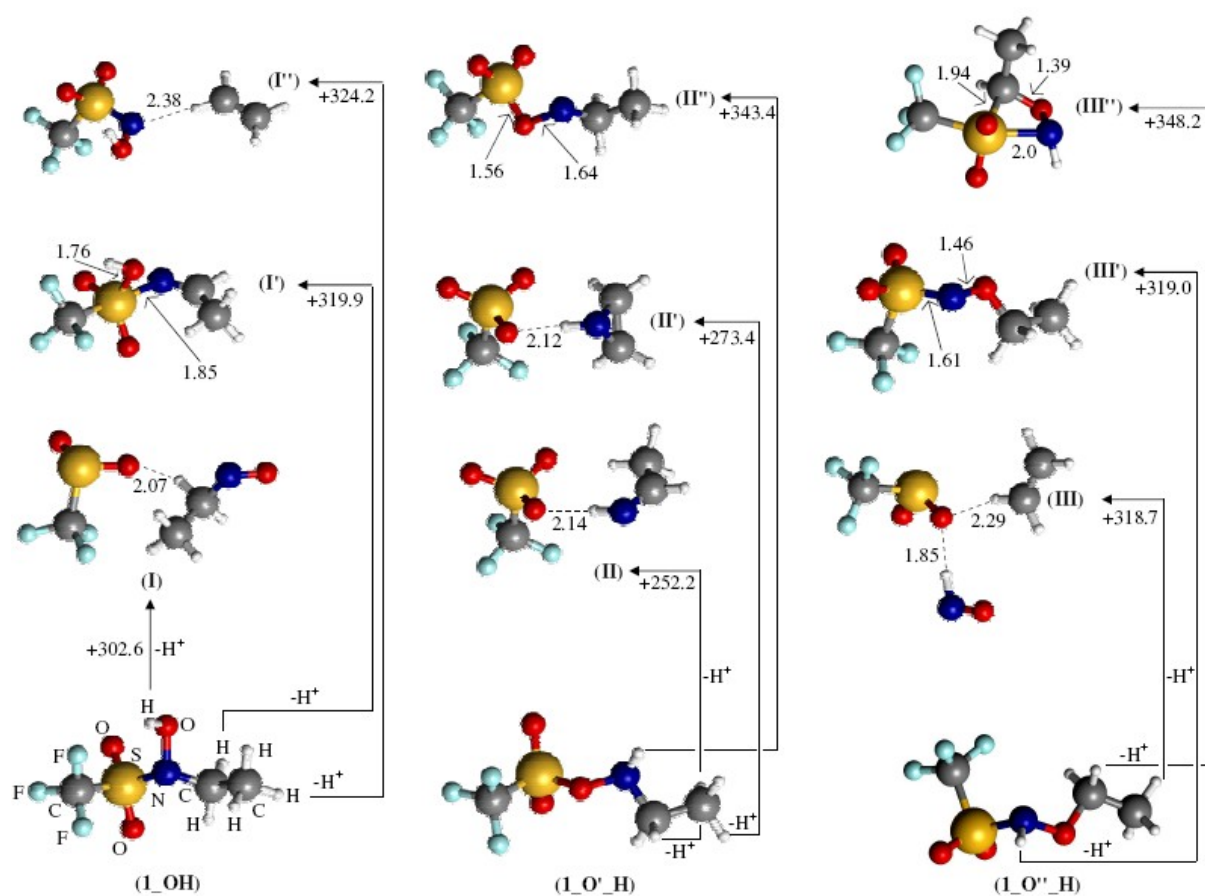


Figura 8.2 Connettività degli anioni ottenuti dalla ionizzazione (-H⁺) di CF₃SO₂-N(OH)-CH₂CH_{3 (**1_OH**), CF₃SO₂-O-NH-CH₂CH_{3 (**1_O'_H**), e CF₃SO₂-NH-O-CH₂CH₃ (**1_O''_H**) a livello di teoria B3LYP/6-31++G(d,p) (le lunghezze dei legami selezionati sono in Å). I valori quotati (kcal mol⁻¹) sono i ΔG di deprotonazione /acidità in fase gassosa) calcolati al livello di teoria B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/B3LYP/6-31++G(d,p) e a 298.15 K.}}

Infine, l'isomero **III''** è una struttura ciclica covalente, fortemente riorganizzata da un punto di vista strutturale rispetto al precursore **1_O''_H**. I dati riportati in Figura 8.2 aiutano ad assegnare lo spettro ottenuto con spettrometria di massa “tandem” degli anioni C₄F₉SO₂-N-

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^-$ osservati sperimentalmente e a chiarire la struttura dei loro precursori neutri. Di fatto, tutti gli anioni isomeri **I**, **II**, **II'** e **III** sono potenzialmente in grado di rilasciare molecole quali $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NO}$, $\text{CH}_3\text{CH-NH}$, aziridina, HNO e C_2H_4 . La concomitante perdita di SO_2 o SO_3 con la formazione di CF_3^- spiega lo ione osservato a $m/z=219$ (C_4F_9^-). Questo frammento è pertanto imputabile a $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-N(OH)-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-O-NH-CH}_2\text{CH}_3$ e $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-O-CH}_2\text{CH}_3$. D'altra parte, gli altri frammenti osservati a $m/z=298$, 122, 92 e 65 sono più facilmente riferibili alla ionizzazione di $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-N(OH)-CH}_2\text{CH}_3$ e $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-O-CH}_2\text{CH}_3$. Dalla Figura 8.2, il corrispondente analogo di **II''** potenzialmente in grado di rilasciare C_2H_4 e un atomo di ossigeno, con formazione di $\text{C}_4\text{F}_9\text{-SO-NOH-}$ ($m/z = 298$). Il corrispondente analogo di **I'** può invece rilasciare $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$ neutro, con formazione di $\text{CH}_3\text{-CH-N-SO}_3^-$ ($m/z = 122$) o dissociare in frammenti più piccoli a $m/z = 92$ ($\text{CH-N-SO}_2\text{H-}$) e 65 ($\text{SO}_2\text{H-}$). In alternativa, il frammento a $m/z = 92$ potrebbe essere assegnato come $\text{CH}_3\text{-CH-SO}_2^-$ e correlato alla frammentazione del corrispondente analogo dell'isomero **III''**, derivante dalla ionizzazione di $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-O-CH}_2\text{CH}_3$. Pertanto, in assenza di spettri di riferimento da campioni autentici, noi suggeriamo che l'osservazione in spettrometria di massa "tandem" dell'anione $m/z = 342$, ottenuto dall'ossidazione iniziata con il cloro di NetFBSA ,⁽¹⁴⁾ conferma la formazione del precursore neutro $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-N(OH)-CH}_2\text{CH}_3$, ma è anche consistente con il possibile contributo di $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-O-NH-CH}_2\text{CH}_3$ e $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-NH-O-CH}_2\text{CH}_3$. Come sottolineato nell'Introduzione, l'ossidazione dovuta al cloro di NetFBSA ⁽¹⁴⁾ produce i tre acidi perfluorocarbossilici $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$ e $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Questi prodotti sono stati imputati alla formazione del radicale intermedio $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$, il quale perde SO_2 (effettivamente osservata tra i prodotti di reazione) e produce PFCAs, secondo sequenze di reazione già note. Un primo supporto a questa proposta deriva dall'osservazione che i radicali come CH_3SO_2 possono dare luogo alla competizione tra la decomposizione termica in CH_3 e SO_2 e le reazioni bimolecolari con O_2 , O_3 e NO_2 .⁽²⁸⁾ Passando a CF_3SO_2 e $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2$ ($n > 1$), grazie all'effetto di attrazione elettronica esercitato dagli atomi di fluoro, la tendenza a rilasciare SO_2 dovrebbe aumentare. Per esempio, recenti studi teorici^(31,32) e sperimentali^(29,30) indicano che la perdita unimolecolare di CO da $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}$ ($n = 1-4$) (uno dei passaggi chiave della degradazione atmosferica di $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CHO}$ e dell'eventuale formazione di PFCAs dagli alcoli fluorotelomeri) è apparentemente più pronunciata per catene più lunghe ed è inoltre più elevata per $\text{C}_2\text{F}_{2n+1}\text{CO}$ che per il corrispondente $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}$. In linea con queste evidenze, per $\text{X} = \text{H}$, la dissociazione unimolecolare



è endotermica di 14.8 kcal mol⁻¹ e endoergica di 3.8 kcal mol⁻¹. Per X = F, i valori sono tuttavia più bassi di 10 kcal mol⁻¹. Abbiamo pianificato un ulteriore studio teorico per valutare la termochimica dei C_nF_{2n+1}SO₂ (n > 1) e il ruolo prevedibilmente importante della temperatura sulla loro stabilità cinetica.

Per quanto riguarda l'origine di C₄F₉SO₂ durante l'ossidazione da parte del cloro di NEtFBSA⁽¹⁴⁾ è stata attribuita alla degradazione delle aldeidi e del chetone C₄F₉SO₂-NH-CH₂C(O)H, C₄F₉SO₂-NH-C(O)H e C₄F₉SO₂-NH-C(O)CH₃ e dei prodotti "sconosciuti" a m/z = 342. I nostri calcoli suggeriscono che i radicali solfonammide C₄F₉SO₂-N-CH₂CH₃, una volta ossidati in particolare a C₄F₉SO₂-N(O)CH₂CH₃, e/o C₄F₉SO₂-O-N-CH₂CH₃, potrebbero essere una fonte diretta di CF₃SO₂. Dallo Schema 8.1, la dissociazione del radicale modello **1_O** in CF₃SO₂ e CH₃CH₂-NO è infatti endotermica di 17.0 kcal mol⁻¹, ma endoergica di solo 4.4 kcal mol⁻¹ e il processo è ancora più favorevole per **1_O'**. I due radicali potrebbero anche dar luogo alla decomposizione diretta in CF₃, SO₂, e CH₃CH₂-NO, così come alla reazione con O₂ con formazione di CF₃O₂. Ulteriori studi cinetici sono ovviamente richiesti per valutare il contributo di questi canali (specialmente a differenti valori di temperatura come quelli degli esperimenti di "smog-chamber" e dei freddi climi dell'Artico). Tuttavia, i nostri calcoli per la prima volta evidenziano il possibile contributo di questi canali al percorso di ossidazione delle N-etilperfluoroalcansolfonammidi. Cercando i prodotti di ossidazione del radicale solfonammide **1**, abbiamo anche localizzato l'isomero **4**, formalmente derivante dall'addizione di O₂ al legame N-S di **1**. Questo processo, esoergico di più di 28 kcal mol⁻¹, coinvolge la rottura di due legami covalenti e la sua barriera di attivazione è pertanto prevista essere alta. In aggiunta, gli esperimenti sull'ossidazione da cloro delle NEtFBSA⁽¹⁴⁾ non supportano l'apprezzabile contributo di questo canale ossidativo. Le proprietà dell'isomero **4**, incluse in particolare la lunga distanza N-O di 1.81 Å tra CF₃SO₃ e CH₃CH₂-NO (vedere Figura 8.1) e le prime tre frequenze armoniche calcolate tra 25 e 50 cm⁻¹, suggeriscono infatti che ogni analogo strutturale a C₄F₉SO₂-ON-CH₂CH₃, dovrebbe essere di scarsa stabilità e pronto a rilasciare CH₃CH₂-NO e C₄F₉SO₃H. Tuttavia, non sono stati trovati né questi prodotti né SO₃ dall'ossidazione da cloro delle NEtFBSA.⁽¹⁴⁾

Concludendo, abbiamo effettuato uno studio teorico sugli aspetti termodinamici del possibile processo che avviene nell'ossidazione iniziata con cloro del composto modello CF₃SO₂-NH-CH₂CH₃. Assumendo che la lunghezza della catena fluorurata abbia solo un effetto minore sulla reattività delle perfluoroalcansolfonammidi,⁽¹⁴⁾ i nostri calcoli forniscono una prima

indicazione sul percorso preferito coinvolto nell'ossidazione in fase gassosa delle N-etil-perfluorobutansolfonammidi (NEtFBSA)⁽¹⁴⁾ e aiuta a chiarire la struttura e la stabilità dei prodotti ottenuti. Sono tuttavia richiesti ulteriori studi cinetici per apprezzare il relativo contributo delle varie reazioni studiate. Noi, in particolare, suggeriamo che i radicali solfonammide $C_nF_{2n+1}SO_2-N-CH_2CH_3$, non reattivi nei confronti dell' O_2 , vengono ossidati da RO_2 , formando radicali isomeri $C_nF_{2n+1}SO_2-N(O)-CH_2CH_3$, $C_nF_{2n+1}SO_2-O-N-CH_2CH_3$, e/o $C_nF_{2n+1}SO_2-N-O-CH_2CH_3$. Questi intermedi possono reagire con HO_2 e formare isomeri neutri quali $C_nF_{2n+1}SO_2-N(OH)-CH_2CH_3$, $C_nF_{2n+1}SO_2-O-NH-CH_2CH_3$ e $C_nF_{2n+1}SO_2-NH-O-CH_2CH_3$. I radicali $C_nF_{2n+1}SO_2-N(O)-CH_2CH_3$ e $C_nF_{2n+1}SO_2-O-N-CH_2CH_3$ possono alternativamente decomporsi in $C_nF_{2n+1}SO_2$, C_nF_{2n+1} e SO_2 , oppure reagire con O_2 formando $C_nF_{2n+1}O_2$, così da essere precursori di PFCAs. La diretta ossidazione di $C_nF_{2n+1}SO_2-N-CH_2CH_3$ a $C_nF_{2n+1}SO_3-O-N-CH_2CH_3$, anche se prevista essere esoergica, non è consistente con i prodotti sperimentalmente osservati dall'ossidazione iniziata con cloro delle N-etil-perfluorobutansolfonammidi (NEtFBSA).⁽¹⁴⁾

Bibliografia

- 1) C.A. Moody, J.A Field, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3864.
- 2) K. Prevedouros, I.T. Cousins, R.C. Buck, S.H. Korzeniewski, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 32.
- 3) M. Houde, J.W. Martin, R.J. Letcher, K.R. Solomon, D.C.G. Muir, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3463.
- 4) J.W. Martin, M.M. Smithwick, B.M. Braune, P.F. Hoekstra, D.C.G. Muir, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 373.
- 5) F.A Wania, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4529.
- 6) M. Shoeib, T. Harner, P. Vlahos, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7577.
- 7) N.L. Stock, V.I. Furdui, D.C.G. Muir, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3529.
- 8) J.W. Martin, D.C.G. Muir, C.A. Moody, D.A. Ellis, W.C. Kwan, K.R. Solomon, S.A. Mabury, *Anal. Chem.* 74 (2002) 584.
- 9) D.A. Ellis, J.W. Martin, A.O. De Silva, S.A. Mabury, M.D. Hurley, M.P. Sulbaek Andersen, T.J. Wallington, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3316.
- 10) M.P. Sulbaek Andersen, O.J. Nielsen, M.D. Hurley, J.C. Ball, T.J. Wallington, D.A. Ellis, J.W. Martin, S.A. Mabury, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1849.
- 11) T.J. Wallington, M.D. Hurley, J. Xia, D.J. Wuebbles, S. Sillman, A. Ito, J.E. Penner, D.A. Ellis, J. Martin, S.A. Mabury, O.J. Nielsen, M.P. Sulbaek Andersen, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 924.
- 12) G. Yarwood, S. Kemball-Cook, M. Keinath, R.L. Waterland, S.H. Korzeniewski, R.C. Buck, M.H. Russell, S.T. Washburn, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5756.
- 13) J.C. D'Eon, M.D. Hurley, T.J. Wallington, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1862.
- 14) J.W. Martin, D.A. Ellis, S.A. Mabury, M.D. Hurley, T.J. Wallington, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 864.
- 15) J.J. Orlando, G.S. Tyndall, T.J. Wallington, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4657.
- 16) B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, San Diego, CA, 1999, pp. 221-225.
- 17) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H.

Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.02), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- 18) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- 19) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- 20) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- 21) J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- 22) J.A. Pople, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 557.
- 23) H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3676.
- 24) H.B. Schlegel, J.S. Binkley, J.A Pople, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1976.
- 25) H.B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 214.
- 26) D.A. Mc Quarry, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1976.
- 27) T.J. Wallington, J.C. Ball, A.M. Straccia, M.D. Hurley, E.W. Kaiser, M. Dill, W.F. Schneider, M. Bilde, *Int. J. Chem. Kin.* 28 (1996) 627.
- 28) S.B. Barone, A.A. Turnipseed, A.R. Ravishankara, *Faraday Discuss.* 100 (1995) 39.
- 29) G. Solignac, A. Mellouki, G. Le Bras, I. Barnes, Th. Benter, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4450.
- 30) M.D. Hurley, J.C. Ball, T.J. Wallington, M.P. Sulbaek Andersen, O.J. Nielsen, D.A. Ellis, J.W. Martin, S.A. Mabury, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 12443.
- 31) R.L. Waterland, K.D. Dobbs, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 2555.
- 32) O. Setokuchi, S. Kutsuna, M.A Sato, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 360.

Conclusioni

La tematica di ricerca che ha caratterizzato gli studi da me condotti durante il mio corso di Dottorato di ricerca, insieme al mio gruppo di ricerca e in collaborazione con l'Università di Torino, riguarda specie fluorurate, neutre e ioniche, che destano interesse teorico, ambientale e applicativo. Da un punto di vista teorico i nostri studi hanno fornito nuove e dettagliate informazioni sul comportamento chimico di queste specie; esse sono infatti sostanze delle quali non si conoscono, perché essenzialmente inesplorati, alcuni aspetti della reattività e della funzionalità. Per quanto riguarda l'interesse ambientale, esso nasce dal fatto che queste specie sono impiegate in modo massiccio in vari settori industriali e potrebbero, se rilasciate in atmosfera, avere un impatto importante sull'ambiente. Per questo motivo esse destano un interesse di tipo applicativo, poiché conoscere e saper valutare il comportamento di tali sostanze, consente di mettere a punto tecniche analitiche per un loro corretto monitoraggio. La nostra ricerca può essere suddivisa in tre canali di studio: il primo riguarda il comportamento chimico del trifluoruro di azoto, il secondo la reattività di alcuni composti fluorurati neutri e ionici del germanio e il terzo semplici composti organici come le perfluoroalcansolfonammidi. Lo studio sul trifluoruro di azoto, NF_3 , è volto a fornire informazioni sul comportamento di questa specie come base bifunzionale di Lewis e, in aggiunta, a valutare la possibilità di usare tecniche come la spettrometria di massa per quantificarne le emissioni industriali. Infatti, l' NF_3 è uno dei perfluorocomposti più estensivamente usati nell'industria elettronica; in tale settore industriale, negli ultimi decenni, si è avuto un impiego sempre maggiore di sostanze fluorurate, utilizzate nelle varie fasi di assemblaggio e pulizia dei semiconduttori. In particolare, il trifluoruro di azoto viene impiegato durante le fasi di *etching* e *cleaning* del processo produttivo dei semiconduttori. Anche il germanio gioca un ruolo fondamentale nell'industria elettronica: grazie alla sue proprietà di semiconduttore, esso è stato inizialmente utilizzato soprattutto per la costruzione dei transistor, ma nel tempo ha trovato impiego nelle fibre ottiche di reti di comunicazione, nei sistemi di visione agli infrarossi, nei catalizzatori di reazioni di polimerizzazione e nelle lampade fluorescenti. Gli studi sul germanio, condotti nell'ambito del presente lavoro, hanno in particolare permesso di caratterizzare le geometrie e

le stabilità delle specie fluorurate, sia neutre che ioniche, di questo importante elemento, fornendo inoltre, informazioni sulla reattività, finora poco conosciuta, delle specie ioniche. Notevole interesse desta una classe di composti organici a cui abbiamo dedicato un ultimo lavoro: le perfluoroalcansolfonammidi. Queste sostanze vengono da sempre impiegate in vari settori industriali, dall'industria cosmetica a quella dei pesticidi e hanno caratteristiche tali da poter dare accumulo nei diversi comparti ambientali. Il nostro lavoro propone, in particolare, un insieme di reazioni che può aiutare a chiarire il comportamento chimico di queste sostanze in atmosfera.

Nel corso dei miei primi due anni di Dottorato, dopo aver preso familiarità con la chimica computazionale, ho condotto i seguenti lavori: un lavoro teorico sulla struttura, la stabilità e la termochimica di complessi tra ioni metallici e NF_3 ; un secondo lavoro sulle proprietà di una serie di cationi fluorurati del germanio; un terzo lavoro sulle caratteristiche dei cationi GeH_nF_m^+ ($n = 0-2$, $m = 1-3$) paragonate ai corrispondenti cationi del silicio, dello stagno e del piombo; un quarto lavoro, di tipo sperimentale e teorico, sulla reattività del catione GeF^+ con acqua. Il primo riguarda l'indagine sull'interazione del trifluoruro di azoto con ioni metallici; studi precedentemente effettuati sui complessi H^+-NF_3 e Li^+-NF_3 avevano evidenziato che la protonazione e la litiazione avvengono sull'atomo di fluoro dell' NF_3 , provocando la formazione di isomeri monocoordinati e dicoordinati, mentre studi su addotti di NF_2^+ e CH_3^+ con NF_3 indicavano che questi due ioni si legano preferenzialmente all'atomo di azoto. Il nostro lavoro ha voluto estendere l'indagine ai complessi di NF_3 con Be^+ e Mg^+ . Le geometrie degli addotti sono state ottimizzate a livello di teoria B3LYP con basis set 6-311G(d), 6-311+G(2d) e 6-311+G(3df). I risultati ottenuti sono stati poi confermati con calcoli a livello di teoria RCCSD/6-311G(d). Le strutture ottenute sono state caratterizzate come minimi o punti di sella sulla superficie di energia potenziale calcolando le corrispondenti frequenze armoniche vibrazionali. In ultimo ho effettuato un'analisi della struttura elettronica di tali complessi, determinandone la carica totale, la densità di carica e i punti critici di legame. Da un punto di vista energetico, studiando la termochimica delle suddette specie, è stato possibile determinarne la stabilità relativa. Le specie di gran lunga più stabili sono gli isomeri monocoordinati al fluoro e questo è in accordo con i risultati precedentemente ottenuti circa l'interazione di NF_3 con H^+ e Li^+ . In ultimo, calcolando l'affinità degli ioni Be^+ e Mg^+ per l' NF_3 , si è visto che esse hanno valori sufficientemente alti da suggerire la possibilità di osservare in fase gassosa complessi stabili di tipo Be^+-NF_3 e Mg^+-NF_3 , rivelabili mediante spettrometria di massa.

Sulla base del nostro continuo interesse per la chimica dei composti inorganici fluorurati, abbiamo quindi intrapreso uno studio sulle specie GeF_n^+ e sulle corrispondenti specie neutre GeF_n ($n = 1-3$). Le geometrie di questi cationi e radicali sono state ottimizzate a livello MP2(full)/6-311G(d,p) e a livello CCSD(T,full)/cc-pVTZ e così anche la loro termochimica. Lo ione GeF_4^+ è instabile e si dissocia senza barriera in GeF_3^+ e l'atomo di fluoro. Per quanto riguarda invece le specie $\text{GeF}_n^{+/0}$ ($n = 1-3$), passando dalle specie neutre alle specie cationiche, si osserva una diminuzione delle distanze di legame e un aumento delle frequenze vibrazionali corrispondenti allo *stretching* di legame. I risultati ottenuti sono in ottimo accordo con i dati sperimentali disponibili dalla letteratura.

Il terzo lavoro è stato uno studio comparativo della struttura e stabilità delle specie GeH_nF_m^+ , SiH_nF_m^+ ($n=0-2$, $m=1-3$), SnH_nF_m^+ e PbH_nF_m^+ ($n=1-2$, $m=1-2$). Il lavoro ha avuto il duplice scopo di definire le geometrie e le energie relative dei cationi GeH_nF_m^+ ($n = 0-2$, $m = 1-3$) e paragonarne la stabilità con i corrispondenti cationi del silicio, dello stagno e del piombo. Generalmente si assume che gli elementi più pesanti del gruppo XIV del sistema periodico diano luogo, come il carbonio, a cationi di struttura covalente. Il ruolo di complessi ione-molecola è invece praticamente inesplorato. Ad un livello di teoria MP2(full)/6-311g(d,p)//LANL2DZ, i calcoli indicano che i complessi ione-molecola $\text{FGe}^+(\text{H}_2)$, $\text{FGe}^+(\text{HF})$ e $\text{Ge}^+(\text{HF})$ sono, in realtà, molto più stabili delle corrispondenti strutture covalenti e così avviene per lo stagno e il piombo. Per quanto riguarda il silicio, al contrario, sono le strutture covalenti ad essere più stabili e ciò indica un comportamento peculiare di questo elemento nell'ambito del gruppo. Inoltre, dal punto di vista quantitativo, passando dal germanio, allo stagno, al piombo, si osserva un aumento della stabilità relativa dei complessi ione-molecola rispetto alle strutture covalenti.

Il quarto studio, sperimentale e teorico, ha riguardato un'indagine sulla reazione tra lo ione GeF^+ e l'acqua. Sperimentalmente abbiamo prodotto il catione GeF^+ dalla ionizzazione di una miscela GeF_4/NF_3 e lo abbiamo fatto reagire con acqua. Si è osservata la formazione dello ione GeOH^+ secondo la reazione $\text{GeF}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeOH}^+ + \text{HF}$ e tramite determinazioni spettrometriche di massa, abbiamo potuto stabilirne la costante di velocità. Per quanto riguarda la parte teorica, abbiamo descritto, a livello MP2(full)/6-311g(d,p), le geometrie e le stabilità delle specie coinvolte nella reazione e la relativa superficie di energia potenziale. Abbiamo esplorato inoltre l'analoga reazione $\text{SiF}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH}^+ + \text{HF}$ e abbiamo potuto evidenziare come la reazione che coinvolge lo ione GeF^+ sia più efficiente di quella del silicio. Pertanto si può affermare che i cationi fluorurati del germanio possono dare luogo a

reazioni simili a quelle, già conosciute, dei cationi fluorurati del silicio, suggerendo nuove opportunità per la chimica del germanio.

Nell'ultimo anno del mio corso di Dottorato, al fine di proseguire gli studi intrapresi sulla chimica dei composti del germanio, ho prima di tutto condotto un lavoro sulle reazioni tra il germano (GeH_4) e semplici composti fluorurati quali NF_3 , SF_6 e SiF_4 . In aggiunta, prendendo spunto da un lavoro recentemente pubblicato sull'ossidazione delle perfluorobutansolfonammidi, in grado di generare contaminanti persistenti come i perfluoroalcansolfonati, ho utilizzato un composto modello per studiare la reazione di ossidazione delle N-etil-perfluoroalcansolfonammidi.

Il germano, GeH_4 , è stato negli ultimi decenni diffusamente impiegato nella preparazione di semiconduttori amorfi attraverso tecniche di deposizione chimica da fase vapore. In particolare, il gruppo di ricerca dell'Università di Torino, ha effettuato prove sperimentali volte alla produzione di germanio amorfo, ottenuto per deposizione derivata da bombardamento ai raggi X di miscele contenenti GeH_4 e semplici composti come O_2 , CO , CO_2 , SiH_4 , NH_3 e PbH_3 . Le specie ioniche ottenute dalla frammentazione del GeH_4 sono state determinate con la spettrometria di massa, mediante l'uso di una trappola ionica. Da un punto di vista fondamentale, abbiamo discusso alcuni aspetti, ancora inesplorati, della reattività dei Ge^+ , GeH_n^+ ($n \geq 1$) e Ge_mH_n^+ ($m > 1$, $n \geq 1$), che derivano dalla ionizzazione del GeH_4 . In particolare, abbiamo voluto estendere questi studi investigando la reattività di questi ioni nei confronti di substrati fluorurati; pertanto essi sono stati fatti reagire con NF_3 e queste reazioni ione-molecola sono state confrontate con i risultati ottenuti da altre miscele, GeH_4/SF_6 e $\text{GeH}_4/\text{SiF}_4$. Le geometrie dei vari intermedi e prodotti coinvolti nelle reazioni tra i GeH_n^+ e NF_3 ($n = 0-2$), sono state tutte ottimizzate al livello di teoria MP2(full)/6-311G(d,p). Ogni struttura trovata è stata caratterizzata come un minimo in energia calcolandone le frequenze armoniche vibrazionali. Sulla base delle geometrie ottimizzate, sono state calcolate le energie a livello CCSD(T)/full/6-311+G(d,p). Le strutture di transizione sono state correlate ai corrispondenti minimi attraverso calcoli IRC (*intrinsic reaction coordinate*). Il sistema più reattivo è risultato quello che coinvolge il trifluoruro di azoto, per cui abbiamo focalizzato la nostra attenzione sulla reazione tra l' NF_3 e i frammenti derivanti dalla ionizzazione del germano. I risultati della reazione tra NF_3 e Ge^+ e GeH_2^+ , ci permettono di dire che il meccanismo di questi due processi è simile e porta alla formazione di complessi fluoro-coordinati Ge-F-NF_2^+ e $\text{H}_2\text{Ge-F-NF}_2^+$, insieme ai corrispondenti isomeri più stabili FGe-NF_2^+ e $\text{F-GeH}_2\text{-NF}_2^+$. Queste strutture, attraverso un determinato cammino di reazione, dissociano

in GeF^+ (o F-GeH_2^+) e NF_2 . Gli ioni GeH^+ e GeH_3^+ sono molto meno reattivi nei confronti del trifluoruro di azoto; il catione GeH_3^+ non reagisce con NF_3 , mentre la formazione del frammento GeF^+ a partire dal GeH^+ è molto meno efficiente che per le altre due specie cationiche. Facendo infine reagire GeH_n^+ ($n = 0-3$) con SF_6 e SiF_4 , abbiamo visto che l'unico processo che avviene è la poco efficiente astrazione del F dall'esafluoruro di zolfo da parte del Ge^+ ; questo riflette il fatto che passando dall'azoto, allo zolfo, al silicio, la forza del legame M-F cresce notevolmente. Concludendo, i nostri risultati suggeriscono che la reattività dei GeH_n^+ nei confronti di substrati fluorurati segue il seguente ordine: $\text{Ge}^+ > \text{GeH}^+ \gg \text{GeH}_3^+$ e questo può dar impulso a futuri studi per inquadrare questo andamento in una prospettiva più generale.

I tensioattivi perfluorurati, del tipo perfluoroalcansolfonati ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^-$) e perfluoroalcancarbossilati ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CO}_2^-$), costituiscono un'importante classe di composti fluorurati che vengono utilizzati in numerose applicazioni, che vanno dalla produzione di erbicidi e insetticidi a quella dei cosmetici, dei grassi, dei lubrificanti, delle vernici e degli adesivi. Di recente essi sono stati trovati come contaminanti persistenti della fauna selvatica, incluse specie che vivono in zone come l'Antartide. Le proprietà fisiche e chimiche di questi composti sono poco compatibili con il trasporto atmosferico; pertanto una delle spiegazioni plausibili al loro ritrovamento in zone remote è quella secondo cui esse possono formarsi dall'ossidazione "in situ" di precursori volatili, come ad esempio gli alcoli fluorotelomeri e le perfluoroalcansolfonamidi, i quali vengono trasportati in atmosfera anche a grandi distanze dai punti della loro emissione. Dato il forte interesse suscitato da questa tematica, facendo in particolare riferimento ad un recente studio sull'ossidazione delle N-etil-perfluorobutansolfonammidi, abbiamo voluto proporre uno schema di ossidazione di questa classe di composti, prendendo come modello teorico la specie $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$.

Le geometrie delle molecole in esame sono state ottimizzate a livello B3LYP/6-311++G(d,p); allo stesso livello di teoria è stata costruita la superficie di energia potenziale, verificando che le strutture fossero dei veri minimi attraverso il calcolo delle frequenze vibrazionali. Le energie totali sono state in seguito rifinite al livello di teoria B3LYP/6-311++G(2df,2pd).

Facendo reagire il cloro con il nostro composto modello, si producono tre radicali primari, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_3$ (1), $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-NH-CHCH}_3$ (2), $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2$ (3). I radicali 2 e 3 reagiscono energeticamente con l' O_2 e formano il chetone e l'aldeide rispettivamente. L'addizione dell' O_2 al radicale 1, invece, è endoergica, mentre è esoergica la reazione con RO_2 . Essa produce tre intermedi, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-N(O)-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-O-N-CH}_2\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-N-O-CH}_2\text{CH}_3$, i quali reagendo con HO_2 , formano quattro isomeri neutri. Le specie $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-}$

$\text{N(O)-CH}_2\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-O-N-CH}_2\text{CH}_3$ possono inoltre dissociare in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}$, CF_3SO_2 e CF_3 e questo suggerisce che i radicali solfonammidi $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_3$ possono essere diretti precursori degli acidi carbossilici $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2$ e $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{O}_2$. Il nostro lavoro dà una prima indicazione per supportare, da un punto di vista termodinamico, i meccanismi ancora poco conosciuti delle reazioni coinvolte nella chimica atmosferica di questa classe di composti.

I risultati ottenuti nei tre anni di Dottorato sono stati oggetto delle seguenti pubblicazioni su riviste internazionali e presentati a congressi nazionali e internazionali.

Ritengo il Dottorato di Ricerca un'occasione importante di formazione professionale e di crescita personale.

PUBBLICAZIONI

1. S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, "Ligation of Be^+ and Mg^+ to NF_3 : structure, stability, and thermochemistry of the $\text{Be}^+(\text{NF}_3)$ and $\text{Mg}^+(\text{NF}_3)$ complexes" *Int. J. Mass Spectrom.* 255-256 (2006) 11.
2. P. Antoniotti, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, "Cationic Germanium Fluorides: a Theoretical Investigation on the Structure, Stability, and Thermochemistry of $\text{GeF}_n/\text{GeF}_n^+$ ($n = 1-3$)", *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4900.
3. P. Antoniotti, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, and F. Grandinetti, "Fluoromethyl Cations and Group XIV Congeners $\text{AH}_n\text{F}_{3-n}^+$ ($A = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}; n = 0-2$): from Covalent Structures to Ion-Molecule Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.* 15 (2006) 3010.
4. P. Antoniotti, R. Rabazzana, S. Borocci, N. Bronzolino, M. Giordani, F. Grandinetti, "Cationic germanium fluorides. 2 [1]. An experimental and theoretical investigation on the reaction between GeF^+ and H_2O ", *Int. J. Mass Spectrom.* 257 (2006) 50.
5. P. Antoniotti, S. Borocci, M. Giordani, F. Grandinetti, "Cl-initiated Oxidation of N-Ethyl-Perfluoroalkanesulfonamides: a Theoretical Insight into the Experimentally Observed Products", *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (2008) doi:10.1016/j.theochem.2008.02.006.
6. P. Antoniotti, R. Rabazzana, F. Turco, S. Borocci, M. Giordani, F. Grandinetti, "Ion chemistry in germane/fluorocompounds gaseous mixtures: a mass spectrometric and theoretical study", *J. Mass Spectrom.* (2008) doi: 10.1002/jms.1404.

COMUNICAZIONI A CONGRESSI

- Poster dal titolo “Fluoromethyl Cations and Group XIV Congeners $AH_nF_{3-n}^+$ ($A = Si, Ge, Sn, Pb; n = 0-2$): from Covalent Structures to Ion-Molecule Complexes”, presentato nell’ambito del Ist European Chemistry Congress, Budapest, 27-31 agosto 2006.
- Poster dal titolo “Cationic germanium fluorides. An experimental and theoretical investigation on the reaction between GeF^+ and H_2O ”, presentato nell’ambito del XXII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Firenze, 10-15 Settembre 2006.
- Poster dal titolo “Isomeric radicals from $CF_3SO_2NHC_2H_5$: theoretical investigation of a model system for the atmospheric oxidation of N-ethyl-perfluoroalkanesulfonamides” , presentato nell’ambito del Congresso IUPAC 2007, Torino, 5-11 agosto 2007.

*Ringrazio il Prof. Grandinetti per il suo esempio
e per avermi dato incoraggiamento, stima e fiducia.*

*Ringrazio Stefano e Nicoletta per il loro prezioso aiuto.
Ringrazio il gruppo di Torino per la collaborazione e l'ospitalità.*

Mamma, Papà, Ena, Enzo...
grazie.. perchè senza di voi niente di tutto questo sarebbe stato possibile.

Luca... ti ringrazio.. perché continui a tenermi per mano.