Reações íon/molécula de alcoólise de tetrametoxissilano em fase gasosa

Luciano A. Xavier (PQ)[1], Raquel Rainone (IC)[1,*], José M. Riveros (PQ)[1]. e-mail: raquelrnn@gmail.com

[1]*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, CEP 05513-970.*

Palavras Chave: *Hidrólise, alcoólise, alcoxissilano, dissociação, fase gasosa.*

Introdução

A compreensão dos mecanismos de hidrólise e alcoólise de alcoxissilanos é um assunto de grande interesse, por serem estas reações de grande importância em processos sol-gel.[1] Estudos em fase condensada mostram que essas reações se processam via substituição nucleofílica, através de intermediários pentacoordenados.[2] Reações deste tipo podem ser estudadas em fase gasosa, e sob condições de alto vácuo, de maneira a estabelecer os mecanismos intrínsecos. Considerando que reações de transesterificação de ésteres orgânicos são muito desfavoráveis em fase gasosa, decidimos investigar a viabilidade de reações de alcoólise de alcoxissilanos em fase gasosa. Neste trabalho apresentamos o resultado de reações de alcoólise, em fase gasosa, de $Si(OMe)_4$ utilizando técnicas de FTMS a pressões da ordem de até 10^{-7} Torr.

Resultados e Discussão

Íons de tetrametoxissilano protonado, $[Si(OMe)_4]H^+$ foram isolados usando metodologias bem conhecidas em FTMS. A seguir, acompanhou-se a reatividade destes íons, em fase gasosa, na presença de diversos álcoois, através de espectros de massa obtidos em função do tempo de reação. Os produtos formados foram identificados através de sua relação massa/carga (*m/z*).

Os resultados obtidos na fase gasosa se assemelham muito ao que foi observado na fase condensada.[2,3] Observou-se a progressiva substituição dos grupos MeO por grupos provenientes do álcool, conforme ilustrado na Figura 1. A facilidade de substituição depende da natureza do álcool.

As características estruturais dos produtos de alcoólise foram investigadas por dissociação induzida por excitação multifotônica vibracional (IRMPD), utilizando-se um laser contínuo de CO_2. O Esquema 1 ilustra os resultados obtidos para o produto primário da reação com etanol, Os íons formados reagem, por sua vez, com etanol para regenerar $[(MeO)_3SiOEt]H^+$. As reações observadas sugerem que as espécies protonadas correspondem a íons tipo silil associados a uma molécula de álcool, p.ex. $[(MeO)_3Si^+\cdots HOEt]$.

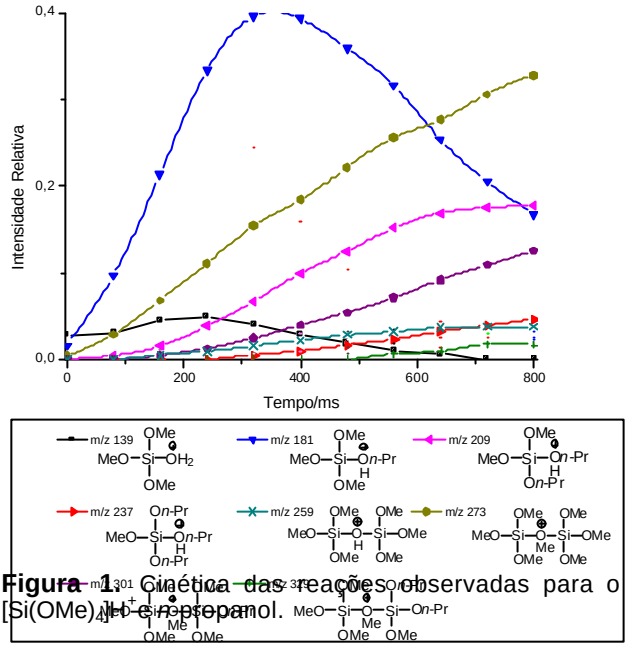

Figura 1. Cinética das reações observadas para o $[Si(OMe)_4]H^+$ e *n*-propanol.

Esquema 1

$$[(MeO)_3SiEt]H^+ + nh\nu \longrightarrow [(MeO)_3SiOH]H^+ + C_2H_4$$

m/z 167 → m/z 139

$$[(MeO)_3SiOH]H^+ + nh\nu \longrightarrow (MeO)_3Si^+ + H_2O$$

m/z 139 → m/z 121

Conclusões

As reações de alcoólise, em fase gasosa, ocorrem rapidamente para substratos como $Si(OMe)_4$. A substituição progressiva dos grupos MeO se torna mais lenta a medida que cresce a complexidade do álcool indicando efeitos de natureza estérica, e processos como a formação de dímeros protonados se tornam mais favoráveis.

Agradecimentos

Esse trabalho contou com o apoio da FAPESP e do CNPq.

---

[1] Bernards, T. N. M.; van Bommel, M. J. e Boonstra, A. H. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *134*, 1.

[2] Alam, T. M.; Assink, R. A. e Loy, D. A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2366.

[3] Hasegawa, I. e Sakka, S. *Bull.Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4087.