Reações de solvólise do cátion $SiCl_3^+$ em fase gasosa

Thiago Diamond Reis Firmino (PG)[1,*] , José M. Riveros (PQ)[1]. – email: thiago.firmino@usp.br

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

Palavras Chave: reatividade de cátions silicênio, fase gasosa, cálculos DFT, FT-ICR.

Introdução

A química dos cátions R_3Si^+ é de grande interesse, mas de difícil caracterização em fases condensadas.[1] Estes cátions são reagentes altamente eletrofílicos e podem atuar como ácidos de Lewis extremamente fortes. Em fase gasosa, estes cátions são fragmentos comuns no espectro de massas de organossilanas e a sua reatividade pode ser estudada por técnicas de espectrometria de massas.[2] Este trabalho descreve as reações de solvólise, em fase gasosa, do cátion Cl_3Si^+ com uma série de substratos orgânicos (álcoois, aminas, etc.). A cinética destes processos foi caracterizada experimentalmente e diagramas de energias para os diversos processos foram obtidos teoricamente usando a teoria de funcional densidade no nível B3LYP/6-31+G(d,p).

Resultados e Discussão

Os estudos experimentais foram realizados por espectrometria de massas por transformada de Fourier (FTMS ou FT-ICR). Íons Cl_3Si^+ foram gerados por ionização eletrônica do $SiCl_4$ a 20 eV e a uma pressão de $1{,}1\times10^{-7}$ Torr. Estes íons foram isolados eliminando todos os outros íons da cela através de pulsos seletivos de radiofreqüência. O substrato neutro foi introduzido a pressões variáveis e os produtos iônicos das reações foram identificados através de espectros de massa obtidos em função do tempo de reação na cela do espectrômetro. Por exemplo, a Figura 1 apresenta a cinética da reação observada entre Cl_3Si^+ e amônia introduzida a uma pressão de aproximadamente $5{,}5\times10^{-9}$ Torr. Observa-se uma substituição progressiva dos Cl por grupos NH_2 com eliminação HCl mas a terceira substituição é aparentemente muito lenta e a formação de $(NH_2)_3Si^+$ (*m/z* 76) não foi observada sob nossas condições experimentais (Ver Esquema 1). Reações semelhantes foram observadas com H_2O,[3] metanol, e aminas. Cálculos teóricos para as reações de solvólise com NH_3 revelam que substituições progressivas se tornam menos exotérmicas e a energia dos estados de transição aumentam progressivamente. Para NH_3, os valores calculados para o ΔH das substituições progressivas foram -16,5, -12,3 e -8,6 kcal/mol^{-1}. Por sua vez, as energias calculadas para os estados de transição, Δ(E+ZPVE), das substituições progressivas foram -18,8, -9,7 e -2,7 kcal mol^{-1}.Este ultimo valor é coerente com a lentidão da 3ª etapa.

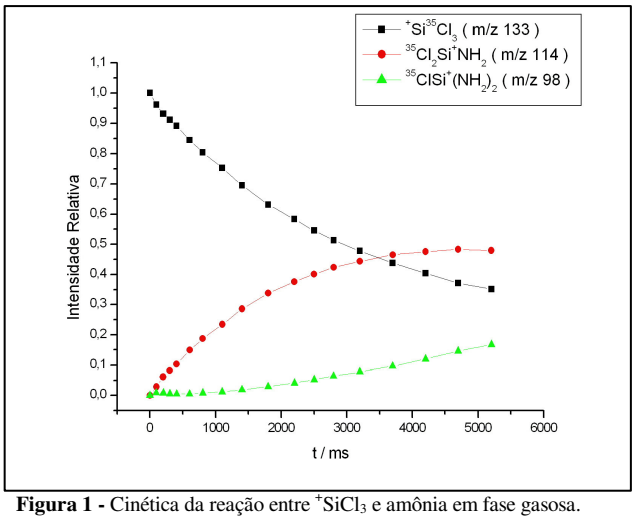
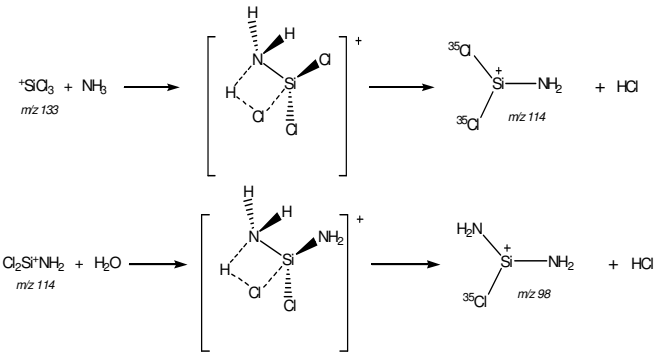


Figura 1 - Cinética da reação entre $^+SiCl_3$ e amônia em fase gasosa.

Esquema 1



Conclusões

Cl_3Si^+ reage rapidamente em fase gasosa com diversos substratos orgânicos através de processos semelhantes à solvólise. Estas reações são capazes de gerar uma variedade de íons silicênios substituídos cuja reatividade como agente eletrofílico poderá ser explorada em estudos posteriores. Os cálculos teóricos tem sido valiosos para compreender a viabilidade dos processos sucessivos de solvólise e do mecanismo das reações. No caso dos íons $Cl_nSi(OH)_{3-n}^+$, observa-se também grande numero de reações secundárias.

Agradecimentos

Esse trabalho contou com o apoio do CNPq, da FAPESP, do IM^{2}C e da AFOSR.

[1] J. Belzner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1277-1280.
[2] J. A. Stone, *Mass Spectrom. Rev.* **1997**, *16,* 25-49.
[3] S. Murthy, J. L. Beauchamp *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1247-1257.