

Reações íon-molécula em fase gasosa entre cátions polihalogenados e alcenos e alcinos

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

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

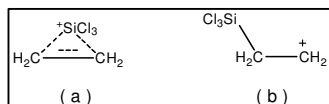
Palavras Chave: cátions polihalogenados, fase gasosa, cálculos *ab initio*, FT-ICR.

Introdução

Íons são extensivamente usados em reações orgânicas, sejam como reagentes, intermediários ou catalisadores por serem muito reativos. O efeito estabilizador do átomo de silício em íons carbênios na posição β tem muita importância em síntese orgânica por promover alta regioseletividade. Esse efeito foi bastante estudado envolvendo reações íon-molécula entre cátions silicênicos, R_3Si^+ e alcenos e alcinos, por várias técnicas de espectrometria de massas: Tandem (MS/MS)¹, Flowing After-Glow Triple Quadrupole (FAQQQ)², alta pressão (HPMS)³, Ressonância Ciclotrônica de Íons (FTICR)⁴. O que se observou de maneira geral foi a associação de cátions silil a esses compostos insaturados. Neste trabalho apresentamos resultados experimentais das reações entre o cátion triclorsilil, $^+SiCl_3$, e alcenos e alcinos monossustituídos usando espectrometria de massas por transformada de Fourier (FTICR) bem como resultados teóricos complementares e estimativas teóricas de processos similares envolvendo os íons triclormetil, $^+CCl_3$ e trimetilsilil, $(CH_3)_3Si^+$ usando métodos *ab initio* do Gaussian 03.

Resultados e Discussão

As reações íon-molécula foram realizadas a uma pressão de aproximadamente 10^{-8} Torr e os produtos iônicos foram identificados em função do tempo pela sua relação carga/massa. Observou-se que o $^+SiCl_3$ sofre adição-eliminação de HCl ao reagir com metilacetileno e propeno (Figura 1). Cálculos teóricos revelaram que a reação de adição-eliminação de HCl entre $^+CCl_3$ e eteno é mais exotérmica ($-33,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) do que as reações de adição-eliminação de HCl e CH_4 com os íons $^+SiCl_3$ e $^+Si(CH_3)_3$, $-4,7$ e $-6,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. No entanto, as reações de adição-eliminação de HCl e CH_4 com os íons $^+CCl_3$ e $^+Si(CH_3)_3$ apresentaram barreiras de energia desfavoráveis, $-0,7$ e $17,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente e com $^+SiCl_3$, $-5,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os diagramas foram feitos tomando como interação íon-molécula a estrutura ponte, (a), embora a estrutura aberta (b) possa existir.



O esquema 1 apresenta as rotas de reações de adição-eliminação de HCl entre cátions polihalogenados e propeno. Para a formação do íon m/z 139 existe três possíveis rotas.

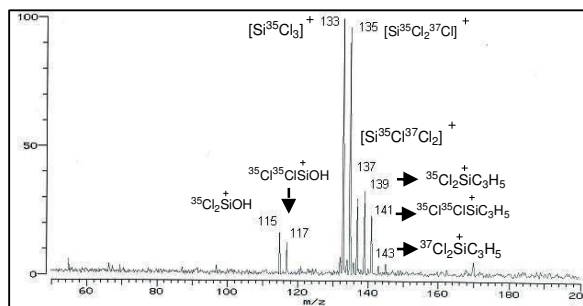
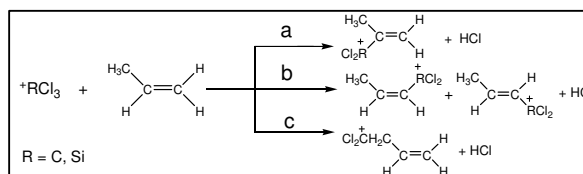


Figura 1: Espectro de massas da reação entre $^+SiCl_3$ e propeno após 1200 ms.



Esquema 1: Rotas para reação adição-eliminação de HCl

A exotermicidade de cada rota está descrita na tabela 1.

Tabela 1: ΔH das rotas de reações adição-eliminação de HCl

Rotas	R		
		C	Si
a	ΔH	-40,2	-8,1
b ^x	ΔH	-43,5	-12,3
c	ΔH	-25,2	-2,5

^xO ΔH para a rota b se refere a formação da espécie isomérica trans.

Conclusões

Cátions R_3Si^+ se associam a compostos insaturados estabilizando a carga do carbono β por hiperconjugação. Esses íons quando polihalogenados tornam-se supereletrófilos capazes de reagir por adição-eliminação de HCl. Cálculos teóricos tem sido valiosos para prever exotermicidades e as rotas mais prováveis de reações íon-molécula em fase gasosa.

Agradecimentos

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

¹ Y. Apeloig, M. Karne, A. Stanger, H. Schwarz., T. Drewell, G. Czekay, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 989.

² D. Hajdasz, R. Squires, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1988**, 1212.

³ X. Li, J. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 5586.

⁴ B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, Chem. Commun., **2002**, 1418