

## Estudo da interconversão de espécies organoestanho por RMN.

Dimas J. P. Lima\* (PG), Lothar W. Bieber (PQ), Fernando Hallwass (PQ), Ricardo L. Longo (PQ) e Ivani Malvestiti (PQ).

*dimaspaz@gmail.com*

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco – Cidade Universitária – Recife – PE CEP: 50.740-540, tel (81) 2126 8440.

Palavras Chave: Alilestananas, cinética, meio aquoso; RMN.

### Introdução

As preocupações com o meio ambiente têm intensificado a busca de metodologias sintéticas alternativas que minimizem o impacto ambiental [1]. Nesta linha, evitar ou reduzir a geração de resíduos é atualmente uma das prioridades em química. Uma das possibilidades tem sido o uso de solventes amigáveis, como a água [2]. Como exemplo, podemos destacar a reação de Barbier de aldeídos e haletos alílicos mediada por diferentes metais [2]. Quando o metal usado é Sn formam-se espécies do tipo  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_{4-n}\text{SnX}_n$  ( $n = 0-3$ ), consideradas possíveis intermediários nas reações de alilação em meio aquoso [3].

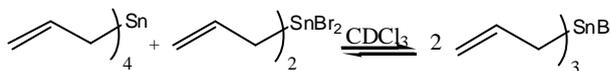
A carência de dados sobre a formação e caracterização das espécies haloalilestananas, tanto em meio aquoso como orgânico nos estimulou a estudar a formação dessas espécies em diferentes condições reacionais. Utilizamos como método analítico a ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{119}\text{Sn}$ .

### Resultados e Discussão

Estudos por RMN  $^1\text{H}$  da reação de alilação em meio aquoso mostraram que uma dada espécie organoestanho era observada somente após o consumo do aldeído de partida. Considerando este resultado passou-se a investigar as possíveis espécies organoestanho geradas em meio aquoso. Inicialmente, foram realizados testes variando o pH do meio reacional, seguido de extração da mistura reacional com  $\text{CDCl}_3$ . Na reação realizada em meio tamponado com  $\text{pH} = 7$  ou em meio básico ( $\text{pH} = 12$ ) após 12h de reação foi observada na fase orgânica uma única espécie que apresentava com deslocamento químico ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  em 1,90ppm,  $^{119}\text{Sn}$  em -33ppm e constante de acoplamento  $^2\text{J}(\text{Sn}-\text{H})$  de 63 Hz, atribuída ao tetralilestanho, de acordo com dados da literatura [4].

A mesma reação realizada em água pura ao final de 12h apresentou  $\text{pH} = 1$  e após extração com  $\text{CDCl}_3$  apenas uma espécie foi observada com deslocamentos de  $\delta_{\text{H}}$  em 2,8ppm,  $\delta_{\text{Sn}} = 23\text{ppm}$  constante de acoplamento  $^2\text{J}(\text{Sn}-\text{H})$  de 77 Hz, caracterizada como o dibrometo de dialilestanho.

Compostos do tipo  $\text{RSnX}_3$ , onde  $\text{X} = \text{Br}$  e  $\text{Cl}$  sofrem troca de ligantes [5]. Esta informação nos motivou a testar a troca de ligantes entre o dibrometo de dialilestanho e o tetralilestanho, através da mistura dos mesmos. Foi observada a formação de uma nova espécie com  $\delta_{\text{H}} = 2,4\text{ppm}$ ,  $\delta_{\text{Sn}} = 55,3\text{ppm}$  e constante de acoplamento  $^2\text{J}(\text{Sn}-\text{H}) = 68\text{ Hz}$ , atribuída ao brometo de trialilestanho, esquema 1.



Esquema 1

Com estes resultados decidimos estudar a cinética desta reação por RMN  $^1\text{H}$ , realizando espectros em intervalos de 5 minutos durante 3 horas. As integrais dos sinais em 2,8 ppm e 1,90ppm são proporcionais às concentrações dessas duas espécies. Os resultados obtidos ajustaram-se muito bem ( $R^2 = 0,997$ ) à equação integrada de segunda ordem,

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B][B]_0}{[A][A]_0} \right)$$

onde  $[X]_0$  e  $[X]$  correspondem às concentrações inicial e no tempo  $t$  da espécie  $X$ . Logo, temos a lei de velocidade para a reação do esquema 1:

$$v = k [(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_2] [(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_4\text{Sn}]$$

### Conclusões

Concluimos com este trabalho que a formação das espécies do tipo  $(\text{R})_{4-n}\text{SnX}_n$ , onde  $\text{R}$ =grupo alila, em meio aquoso depende do pH do meio reacional. A cinética da troca de ligantes foi determinada como sendo de segunda ordem. Estudos envolvendo variações de temperatura e efeitos do haleto estão em andamento.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FACEPE e UFPE.

<sup>1</sup> Lenardão, E. J., Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Quim. Nova*, **2003**, 26, 123.

<sup>2</sup> Li, C.-J. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 5643-5668.

<sup>3</sup> Chan, T. H.; Yang, Y.; Li, C. J. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4452-4455.

<sup>4</sup> Naruta, Y.; Nishigaichi, Y.; Maruyam, K. *Tetrahedron*. **1989**, *45*, 1067-1078.

<sup>5</sup> Pianet, I.; Fouquet, E.; Perepe, M. ; Willem, R. *Magn Reson Chem* . **1994**, 617-623.