

ESTUDO E SÍNTESE DO TETRABUTILESTANHO

José Adão dos Santos e Milton Duffles Capelato

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - 13560 - São Carlos - SP

Recebido em 6/8/93; cópia revisada em 24/2/94

The experimental conditions for the electrochemical synthesis of tetrabutyltin (Bu_4Sn) were established by electrolytic experiments carried out with 1-bromobutane as starting material in N,N-dimethylformamide (DMF) - NaClO_4 . In some electrolysis performed, a finely divided solid product was observed, which was attributed to the degradation of the working electrode. Constant current electrolysis produced more tetrabutyltin than at controlled potential conditions. The best coulombic yields of Bu_4Sn (92%) at constant current electrolysis were achieved in 0.5 M solutions of the 1-bromobutane in DMF/ NaClO_4 supporting electrolyte using a zinc cathode and tin anode.

Keywords: tetrabutyltin; electrochemical synthesis; 1-bromobutane.

INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos de estanho representam atualmente 25% do estanho total consumido mundialmente. Alguns fatores contribuem de maneira decisiva para este crescimento de produção¹⁻⁵, como por exemplo:

- . versatilidade de suas aplicações tecnológicas;
- . baixa toxicidade em relação aos compostos de Pb e Hg;
- . baixo teor poluente, não causando danos ao meio ambiente;
- . excelente atividade biocida, mesmo em aplicações que necessitam de pequenas concentrações.

Alguns organometálicos de estanho constituem o material de partida para a síntese de mais de 60% dos derivados com aplicações definidas. O tetrabutilestanho juntamente com o composto inorgânico tetracloreto de estanho destacam-se como matérias primas importantes tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico, na síntese de muitos derivados conhecidos comercialmente⁶⁻¹³.

Os vários métodos de preparação de compostos organometálicos de estanho podem ser classificados em dois grupos: métodos químicos e métodos eletroquímicos.

Entre os métodos químicos descritos na literatura¹⁴⁻¹⁹ destacam-se os métodos de Grignard e de Wurtz por apresentarem bons rendimentos para as sínteses de organoestanhos tetrassubstituídos a partir de haletos de alquila e arila.

A obtenção de compostos organometálicos de estanho tetrassubstituídos mediante processos eletroquímicos está estabelecida para uma série de materiais de partida²⁰⁻²⁸.

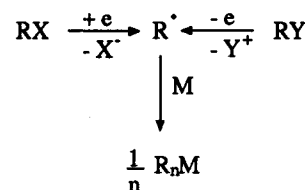
De acordo com o tipo da reação eletrolítica, os processos de obtenção de organoestanhos tetrassubstituídos podem ser divididos em dois grupos:

- (i) Processos Anódicos
- (ii) Processos Catódicos

Em ambos os processos a reação eletródica principal é a geração de um radical orgânico na superfície do eletrodo, o qual reage com o metal do eletrodo promovendo a ligação carbono-metal com a consequente formação do organometálico²⁹.

Processos Anódicos

A formação de compostos organometálicos de estanho em processos anódicos envolve a eletrólise de soluções ou sais fundidos, contendo eletrólitos orgânicos constituídos por

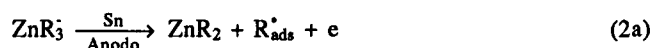


complexos organometálicos. A formação eletrolítica de compostos orgânicos de estanho é observada durante a oxidação sobre anodos de estanho de quatro grupos de complexos metálicos orgânicos que são os derivados de magnésio (reagentes de Grignard), alumínio, boro e zinco. Os complexos metálicos de zinco apresentam maior eficiência na preparação dos organoestanhos tetrassubstituídos. A proposta mais aceita para o mecanismo desta reação admite a formação de um radical orgânico, o qual ataca o material do eletrodo dando origem ao organoestanho^{20,25}:

a) etapa química do processo:

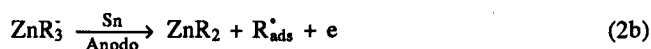
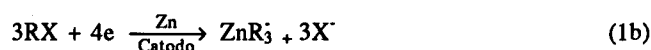


b) etapa eletroquímica do processo:



A síntese de organoestanho utilizando complexos organometálicos, embora apresente bons rendimentos quando os agrupamentos orgânicos são aromáticos ou alifáticos de cadeias longas, está difundida apenas em pesquisas científicas.

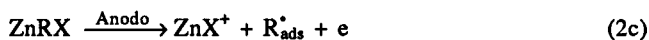
Outro método de síntese anódica de compostos orgânicos de estanho baseia-se na produção *in situ* de um organometálico intermediário de magnésio ou zinco no catodo desses metais, o qual é oxidado no anodo de estanho com a subsequente formação do organometálico de estanho²⁵:





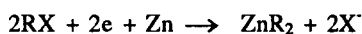
onde: RX = haleto orgânico e X = Cl, Br ou I.

Paralelamente, uma outra rota sintética tem sido postulada onde o organometálico formado no catodo é um "Grignard de Zinco", o qual se oxida no anodo de estanho com consequente formação de organoestanho tetra-substituído³⁰:



Evidências desse mecanismo, para a síntese anódica de tetraorganostanhos, foram obtidas em processos galvanostáticos^{31,32}.

Alguns trabalhos³⁰⁻³² comprovam que a quantidade de zinco consumido durante o processo eletrolítico é maior do que aquela correspondente à carga passada, sugerindo uma reação paralela de sacrifício do catodo, com formação de um diorganozinco.



Este organometálico ZnR₂, enquanto o eletrodo estiver polarizado, pode ser convertido no correspondente haleto de organozinco, RZnX, através de um mecanismo autocatalítico³³.



Uma vez formado o "Grignard de Zinco", este segue o curso normal da reação anódica - equação 2c - proporcionando um incremento no rendimento da eletrossíntese de organoestanho do tipo R₄Sn.

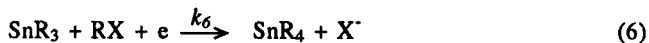
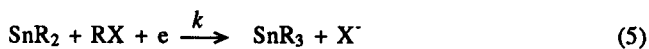
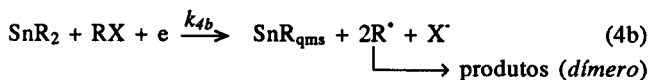
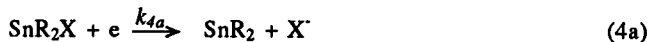
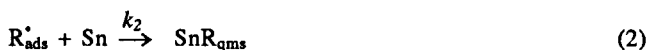
Processos Catódicos

Nos processos catódicos, a formação de compostos orgânicos de estanho é observada na redução eletrolítica de compostos orgânicos sobre catodos de estanho, situados em quatro classes distintas: compostos contendo carbonila, compostos insaturados, sais de tetraalquilamônio e haleto de alquila e arila^{20,25,29,34}.

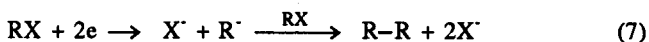
A eletrorredução de haleto de alquila e arila sobre catodos de vários metais dos grupos IIB e IVB em solventes orgânicos geram compostos organometálicos desses metais derivados da reação de um radical formado sobre o eletrodo^{29,34-36}.

A preparação de derivados de estanho por processos catódicos promove diretamente a formação dos organometálicos, ao passo que nos processos anódicos é necessária a utilização de um composto organometálico intermediário como agente alquilante.

Alguns trabalhos sobre a redução de haleto de alquila ou arila, em solventes apróticos e sobre catodos de estanho, relatam que o processo de eletrodo que promove a formação de compostos do tipo R₄Sn ocorre via transferência de um único elétron por molécula de haleto orgânico^{37,38} cujo mecanismo envolve um radical intermediário e uma espécie quimissorvida (qms) contendo a ligação carbono-estanho³⁶⁻³⁸.

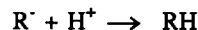


Este mecanismo propõe uma cinética de reações competitivas onde o dímero hidrocarboneto pode também surgir através de um intermediário carbaniónico, mecanismo que também resulta na transferência de dois elétrons por molécula de haleto^{28,34,39}:



Porém, a possibilidade de formação de um carbânion sugere que, provavelmente, este deve estar livre em solução e portanto suas reações são independentes do material do eletrodo podendo levar também à formação de um monômero hidrocarboneto em meio prótico^{37,39}.

Uma vez formado, o carbânion é uma base forte e pode abstrair prótons tanto do solvente como do eletrólito de suporte de amônio quaternário mediante a reação de eliminação de Hofmann⁴⁰.



PARTE EXPERIMENTAL

O solvente DMF (98,7%) procedente da Vetec e o reagente 1-Bromobutano (99,8%) da Merck utilizados nos experimentos foram previamente purificados. O sal NaClO₄ foi preparado a partir da reação NaCO₃ e HClO₄ ambos da Merck.

As eletrólises foram executadas na mesma célula eletrolítica utilizada para os ensaios voltaméricos e o rendimento coulômbico foi calculado considerando que a massa obtida em cada eletrólise corresponda ao produto puro e levando-se em conta que são necessários quatro F/mol para a formação de um mol do organoestanho tetra-substituído.

$$Rg\% = \frac{m_p \cdot 4 \cdot 96485}{Q \cdot M} \cdot 100$$

onde: Rg% Rendimento coulômbico após pesagem (Gravimétrico)

m_p Massa (em grama) de produto obtido (Bu₄Sn)
 Q Carga (em coulomb) passada na célula eletrolítica
 M Massa molar do produto (Bu₄Sn)

Este rendimento foi comparado com o rendimento coulômbico obtido por cromatografia gasosa (CG) após análise quantitativa de cada eletrossíntese, como descrito na sequência deste trabalho.

O equipamento eletrônico, a célula eletrolítica e os eletrodos foram ajustados para efetuarem eletrólises a potencial controlado e a corrente controlada. Os equipamentos utilizados foram:

- Potenciostato-galvanostato EGG/PARC modelo 173.
- Módulo programador FAC modelo 201-B.
- registrador X-Y da Houston modelo OMNIGRAPHIC 100.
- Coulômetro digital EGG/PARC, tipo "plug in", modelo 179.
- Conjunto (célula e tampa) METROHM modelo EA875-20.

Eletrodo de referência: Ag|AgBr, BTEA(0,10 M), AN adaptado a um capilar de Luggin-Haber.

Eletrodo auxiliar: Placa de platina com 1,65 cm² de área geométrica, protegido por ponte salina.

Eletródos de trabalho:

estanho	Para os experimentos voltamétricos foi utilizado um microeletrodo plano com área geométrica de $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Nas eletrólises foram utilizadas placas com área geométrica de $4,2 \text{ cm}^2$.
zinco	Para os experimentos voltamétricos foi utilizado um eletrodo circular-plano com $0,31 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Nas eletrólises foram utilizadas placas com área geométrica de $2,3 \text{ cm}^2$.
carbono vítreo	Foi utilizado um eletrodo circular-plano com área geométrica de $0,071 \text{ cm}^2$.

Os organometálicos de estanho foram extraídos com n-hexano e caracterizados por ressonância magnética nuclear, num espectrômetro Hitachi modelo R24-A.

Os produtos líquidos obtidos das eletrólises foram quantificados em um cromatógrafo a gás da HP (Hewlett Packard) modelo 5710A, com detetor de ionização de chama e amplificador eletrométrico acoplados. O sinal foi registrado em um integrador programável HP modelo 3390A.

A coluna cromatográfica foi construída com tubo de aço inoxidável, de 1,82 m de comprimento com 0,32 cm de diâmetro externo, contendo como fase estacionária 25% de APIEZON-L sobre Chromosorb-W (60-80 Mesh), preparada de acordo com Tranchant⁴¹.

A análise cromatográfica do tetrabutilestanho foi conduzida pelo método de calibração relativa a um padrão interno⁴². A curva analítica, construída a partir de soluções de concentrações conhecidas do $(\text{Bu})_4\text{Sn}$ em n-hexano, contendo tributilamina 4,0 mM como padrão interno, relaciona a razão entre a área do pico do organometálico e a área do pico do padrão interno em função da concentração do organometálico de estanho para cada solução, nas seguintes condições cromatográficas:

Coluna:Aço inoxidável, 1,82mx0,32cm contendo 25% de Apiezon-L sobre Chromosorb-W (60-80 Mesh).

Temperatura da coluna:220°C

Temperatura do injetor:250°C

Temperatura do detetor:300°C

Gás de Arraste:N₂ a 30 mL/min

Ar sintético:300 mL/min

Hidrogênio:H₂ a 30 mL/min

Velocidade do papel:1 cm/min

Volume de amostra:2,0 ± 0,1 µL

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Redução Potenciodinâmica do Tetrabutilestanho

Os experimentos voltamétricos visaram obter informações sobre a redução do haleto orgânico em eletrodos de zinco, estanho e carbono vítreo. Este último foi incluído como elemento de comparação, devido a seu caráter inerte.

a) Zinco

Os estudos com eletrodo de zinco têm por objetivo estabelecer a eletrorredutibilidade do 1-bromobutano (BuBr) neste metal, pois a eletrossíntese anódica do Bu_4Sn envolve a formação catódica de um intermediário organozinco. Para o eletrólito de suporte os voltamogramas cíclicos apresentaram perfil típico ilustrado na curva (a) da Figura 1 onde um pico anódico é observado e cuja corrente de pico (I_{Pa}) depende do potencial de reversão. Esta onda de oxidação é devida à dissolução do sódio eletrodepositado sobre zinco, que foi revelada

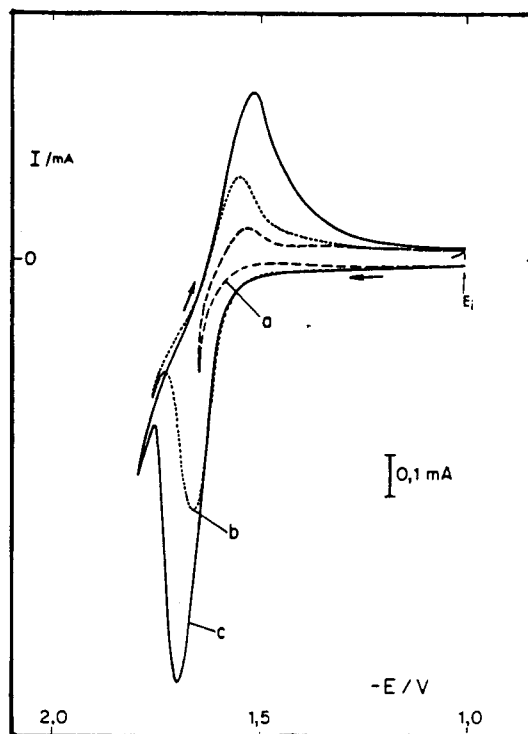


Figura 1. Voltamogramas cíclicos a 50mV/s em eletrodo de zinco em DMF/NaClO₄ (0,1M) contendo: (a) 0,0mM, (b) 1,76mM e (c) 2,43mM de bromobutano.

após imersão do eletrodo de trabalho em solução de fenolftaleína 0,1%.

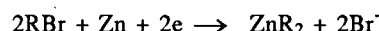
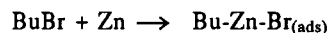


Com a adição de 1-bromobutano (curvas (b) e (c)) o potencial de decomposição do eletrólito de suporte é deslocado para valores mais negativos, e pode-se observar uma onda catódica bem definida em -1,70 V cuja intensidade de corrente é linearmente proporcional à concentração do haleto orgânico. A onda anódica correspondente à oxidação do sódio também aumenta, indicando a deposição de sódio simultaneamente à redução do BuBr.

A incorporação de sódio na matriz metálica pode ocorrer uma vez que a energia livre de ligação Zn-Zn é da ordem de 7,0 kcal/mol e da ligação Na-Na é 18 kcal/mol. Este fenômeno de incorporação catódica de metais alcalinos sobre chumbo, estanho, cádmio e zinco é conhecido⁴³, e está relacionado com a "dureza" do substrato metálico.

Em varreduras voltamétricas sucessivas foi observado um deslocamento do potencial de pico catódico (E_{Pc}) para valores menos negativos e ainda um acréscimo na corrente de pico, ou seja de uma varredura para outra ocorre aumento da carga efetiva do processo e Q_c é sempre maior que Q_a em razão de $I_{Pc} > I_{Pa}$ dando indícios de que o eletrodo foi ativado após o primeiro ciclo. Este processo está relacionado com a participação do par redox Na(I)/Na(Zn) acoplado à redução do bromobutano e mais o ataque de radicais butila à matriz metálica.

Estes resultados indicam que o 1-bromobutano foi reduzido sobre catodo de zinco, nas condições experimentais previamente especificadas. O mecanismo de formação do organozinco é análogo ao processo de eletrossíntese de alquilzinco³², o qual por um mecanismo autocatalítico leva à formação do "Grignard de Zinco"³³.



b) Estanho

Na redução eletroquímica de 1-bromobutano sobre catodo de estanho a decomposição do eletrólito de suporte, curva (a) da Figura 2, ocorre a partir de $-1,60$ V, e o pico anódico a $-1,10$ V observado na varredura reversa indica a dissolução do sódio eletrodepositado. A redução do BuBr ocorre a partir de $-2,10$ V apresentando potencial de pico em $-2,50$ V. O perfil do pico se assemelha ao processo envolvendo a formação de filmes que passivam ou bloqueiam a superfície do eletrodo. Analogamente ao observado com eletrodo de zinco, o potencial de descarga do sódio é deslocado negativamente de pelo menos $1,00$ V. Isto pode estar relacionado com a formação de espécies quimissorvidas na superfície do metal criando uma barreira para a transferência eletrônica, pois metais como zinco, estanho, magnésio e chumbo interagem quimicamente com haletos orgânicos.

A corrente de pico catódica é linearmente proporcional à concentração de haleto, desde que se efetue o polimento do eletrodo antes de cada varredura.

Nos ciclovoltagramas sucessivos foi observado que no potencial de $-2,50$ V aparece uma corrente oscilatória, ocasionada pela modificação da superfície do eletrodo, e a corrente de pico catódica diminui consideravelmente nos ciclos subsequentes, indicando o bloqueio ou passivação da superfície do eletrodo. A partir do segundo ciclo, aparece um pequeno pico catódico em $-1,50$ V envolvendo espécies superficiais formadas nos potenciais mais negativos. Com a limpeza do eletrodo, reproduz-se o perfil do primeiro ciclo voltamétrico.

Os picos anódicos na região de $-1,05$ V correspondem à dissolução do sódio eletrodepositado. Contudo, a partir do segundo ciclo sucessivo, aparece uma corrente de pico catódica em torno de $-1,40$ V, não observada se o eletrodo é polido após cada ciclo. Este processo catódico certamente está associado à redução dos íons de sódio adsorvidos que ficam ocluídos no metal dificultando a difusão dos íons Na^+ para a solução. Nesta situação, a energia livre necessária para a redução destes íons ocluídos é menor, resultando num potencial de deposição menos negativo.

A formação de íons Na^+ adsorvidos pode ser confirmada efetuando-se duas varreduras sucessivas somente no eletrólito de suporte, revertendo-se o sentido da varredura em potenciais mais negativos para depositar uma quantidade maior de metal alcalino. A Figura 3 apresenta os voltamogramas obtidos, onde o pico anódico em $-1,05$ V obtido nas duas varreduras corresponde à dissolução do sódio depositado. Porém, no segundo ciclo, observa-se um pico catódico em $-1,09$ V associado ao

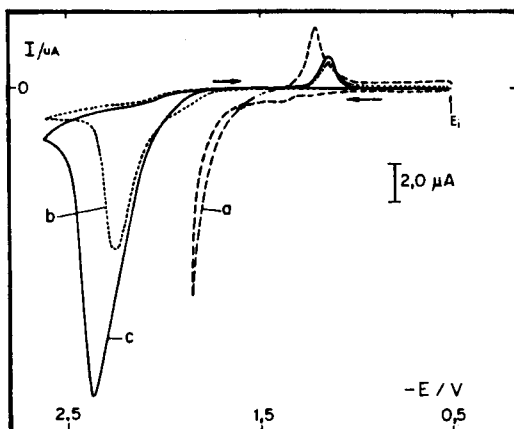


Figura 2. Voltamogramas cíclicos a 50mV/s em eletrodo de estanho em $\text{DMF}/\text{NaClO}_4$ ($0,1\text{M}$) contendo: (a) $0,0\text{mM}$, (b) $1,45\text{mM}$ e (c) $1,76\text{mM}$ de bromobutano.

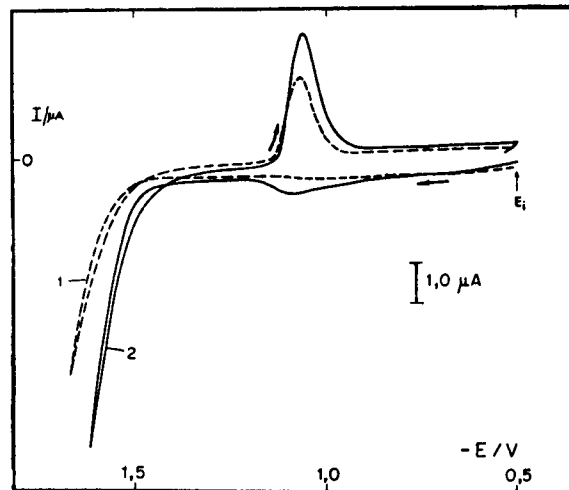


Figura 3. Voltamogramas cíclicos sucessivos a 50mV/s em eletrodo de estanho, no eletrólito de suporte $\text{DMF}/\text{NaClO}_4$ ($0,1\text{M}$): (1) primeira e (2) segunda varredura.

pico anódico, correspondendo à redução de íons de sódio adsorvidos. Além disso, o potencial de deposição catódica do sódio se desloca para valores menos negativos, consequência da incorporação de sódio na matriz de estanho, resultando na formação de um intermetálico superficial, levando a um menor sobrepotencial de deposição de sódio nesta matriz mista.

c) Carbono Vítreo (CV)

Neste eletrodo não foi observada uma onda de redução do haleto separada da região de decomposição do eletrólito de suporte $\text{DMF}/\text{NaClO}_4$ ($0,1\text{M}$) como ilustra a Figura 4. Com adição de BuBr, o potencial de redução do haleto orgânico desloca-se em -100 mV com relação ao do eletrólito de suporte. Devido à adsorção do haleto sobre o carbono vítreo, cujo potencial de redução coincide com a descarga do eletrólito de suporte. Neste caso é de se esperar que a formação do ânion butila prevaleça sobre o radical.

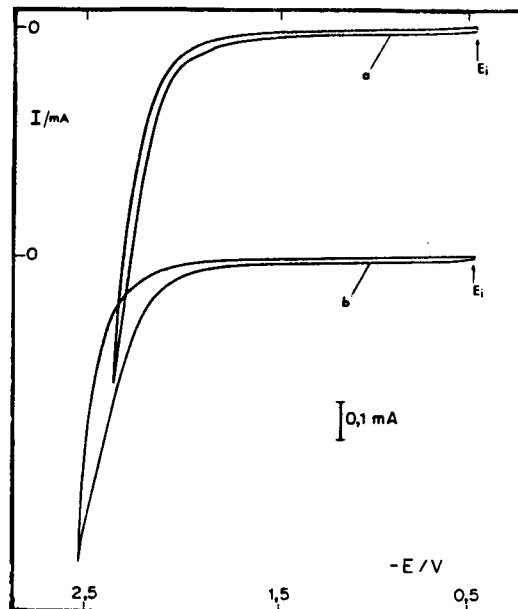


Figura 4. Voltamogramas cíclicos a 50mV/s em eletrodo de carbono vítreo em $\text{DMF}/\text{NaClO}_4$ ($0,1\text{M}$) contendo: (a) $0,0\text{mM}$ e (b) $1,98\text{mM}$ de bromobutano.

A descarga do eletrólito de suporte corresponde à deposição de sódio sobre o substrato de grafite, confirmado através de teste de alcalinidade com fenolftaleína 0,10%. Neste substrato o potencial de dissolução do sódio depositado é mais positivo que -0,50 V, razão pelo qual não observamos a onda de dissolução anódica do metal.

ELETRÓLISES PREPARATIVAS DO TETRABUTILESTANHO

Eletrólises a Potencial Controlado ($E_{apl} = cte$)

Estas eletrólises foram realizadas em vários pontos escolhidos sobre a curva voltamétrica de BuBr em estanho no eletrólito DMF/NaClO₄(0,1M), registrando-se automaticamente a carga passada (tabela 1).

Em todas as eletrólises, o anodo de platina foi colocado no compartimento auxiliar para evitar a contaminação da solução de trabalho com bromo proveniente da reação;



No decorrer das eletrólises foi observado que a solução de trabalho adquiriu uma tonalidade cinza, com aumento de intensidade nos experimentos realizados mais próximos ao E_{pc} . A mudança de coloração da solução de trabalho foi acompanhada pelo desprendimento de partículas insolúveis do catodo que, ao término dos experimentos, foram caracterizadas como estanho metálico.

No estudo das eletrólises a potencial controlado de BuBr comprovou-se que a passagem excessiva de carga não nos permite garantir que todo haleto orgânico presente tenha sido convertido a R₄Sn. Há o consumo de produto, devido às reações paralelas envolvendo o haleto de partida. A formação de compostos superficiais que reagem quimicamente com o haleto orgânico levam à formação de compostos de estanho com um menor número de ligantes orgânicos.

Ainda, como aspecto importante, pode-se ressaltar os bons rendimentos obtidos para o Bu₄Sn no eletrólito DMF-NaClO₄ (0,1M), quando comparados com rendimentos conseguidos em outros eletrólitos²⁵. Este fato provavelmente está relacionado com a incorporação de sódio metálico no catodo, fornecendo um mecanismo paralelo que permite obter tetrabutilestanho via organometálicos intermediários mono, bi ou tri-substituídos (R₃SnX₃, R₂SnX₂ ou R₃SnX) análogos aos processos químicos.

Os resultados mais importantes para as eletrossínteses de Bu₄Sn por eletrólises a potencial controlado estão ilustrados na Figura 5. Os histogramas foram construídos levando-se em conta a massa do produto (m_p), pois as melhores condições de trabalho são aquelas de menores perdas de reagentes e energia, acompanhadas da obtenção de maior quantidade do produto de interesse.

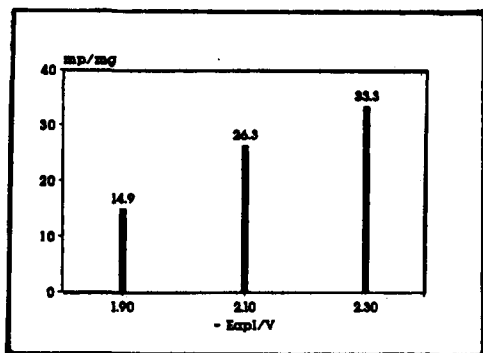


Figura 5. Eletrossínteses de Bu₄Sn a potencial controlado no catodo de estanho com carga de 97,5 C, em DMF/NaClO₄.

Tabela 1. Dados referentes à eletrossíntese de Bu₄Sn, a potencial controlado, em catodo de estanho.

Exp. nº	[BuBr] M	-E _{apl} /V	Q/C	Sn ^{cons} mg	m _p /g	R _p %
01	0,1	1,90	97,5	13,08	0,0149	17
02	0,1	2,10	97,5	28,41	0,0263	30
03	0,1	2,30	97,5	45,50	0,3333	38
04	0,1	2,40	97,5	35,01	-	-
05	0,2	2,30	195	43,20	0,070	40
06	0,5	2,30	600	-	-	-

Solvente: DMF; eletrólito NaClO₄.

Eletrólises a Corrente Controlada ($I_{apl} = cte$)

A 25°C, realizou-se com o 1-bromobutano eletrólises a corrente controlada a 5, 10, 20 e 50 mA, nas quais foram avaliados os efeitos da carga passada e da corrente aplicada (tabela 2).

Os eletrodos, catodo de zinco e anodo de estanho, foram trocados para cada experimento, em razão da grande perda de massa ocorrida durante as eletrossínteses. Este fato dificulta determinar a densidade de corrente real aplicada a cada eletrodo.

Os aspectos das soluções de trabalho no decorrer das eletrólises do BuBr são semelhantes àqueles observados nas eletrólises a potencial controlado. Observa-se um alto grau de corrosão dos eletrodos (Zn e Sn) que está associado à intensidade da corrente aplicada e à quantidade de carga passada, ou seja, altas densidades de corrente e/ou cargas excessivas são acompanhadas de corrosão intensa e desprendimento de partículas metálicas dos dois eletrodos.

Nestas eletrossínteses a voltagem aplicada entre o catodo e o anodo, após os cinco primeiros minutos de eletrólise, oscilou entre 1,00 V e 3,00 V com exceção daquelas realizadas em corrente de 50 mA, que atingiram 4,00 V.

Na Figura 6 estão apresentados em histogramas os resultados mais importantes das eletrossínteses galvanostáticas em termos das massas dos produtos obtidos.

ANÁLISES QUANTITATIVAS DOS PRODUTOS FORMADOS NAS ELETRÓLISES

Considerando que as massas obtidas por pesagem (m_p) dos produtos poderiam conter impurezas, procedeu-se à análise quantitativa por cromatografia gasosa para os experimentos que proporcionaram rendimentos mais elevados.

A análise cromatográfica em fase gasosa do tetrabutilestanho foi realizada nas condições descritas na parte experimental. A fim de estimar um valor médio, foram obtidos três cromatogramas para cada amostra após a injeção de três alíquotas de 2,0 ± 0,1 µL da solução da amostra. O valor médio da razão entre a área do pico do tetrabutilestanho e a do padrão interno (tributilamina) foi lançado em função da concentração do

Tabela 2. Dados referentes à eletrossíntese de Bu₄Sn, a corrente controlada, em catodo de zinco e anodo de estanho. Concentração de BuBr: 0,5 M.

Exp.	I _{apl} /mA	Q/C	Zn ^{cons} mg	Sn ^{cons} mg	m _p /g	R _g %
07	05	300	202,5	310,4	0,1970	73
08	10	300	240,1	-	0,1997	74
09	20	300	261,9	400,8	0,0836	31
10	50	300	581,5	705,4	0,0270	10
11	10	200	108,4	211,9	0,1673	93
12	10	400	265,0	501,4	0,1943	54
13	10	482	278,3	612,7	0,0867	20

Solvente: DMF; eletrólito NaClO₄.

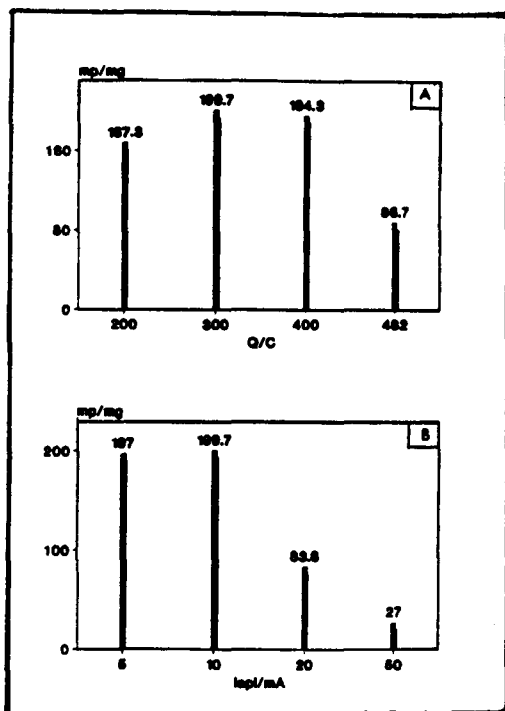


Figura 6. Eletrossíntese a corrente controlada de Bu_4Sn com catodo (Zn) e anodo (Sn), no eletrólito DMF/NaClO₄(0,1M) em função de: (A) carga passada a $I_{ap}=10mA$ e (B) corrente aplicada fixando $Q=300C$.

Bu_4Sn , obtendo-se desta forma a curva analítica para a determinação da concentração do organometálico de estanho na solução eletrolítica.

Um cromatograma típico obtido a partir de uma solução contendo tetrabutilestanho (3,0 mM) e padrão interno (4,0mM) em n-hexano é mostrado na Figura 7 e a curva analítica na Figura 8.

O rendimento coulômbico cromatográfico (Rc) de Bu_4Sn foi calculado pela expressão a seguir:

$$Rc\% = \frac{4F \cdot V_c \cdot C_{exp}}{Q} \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

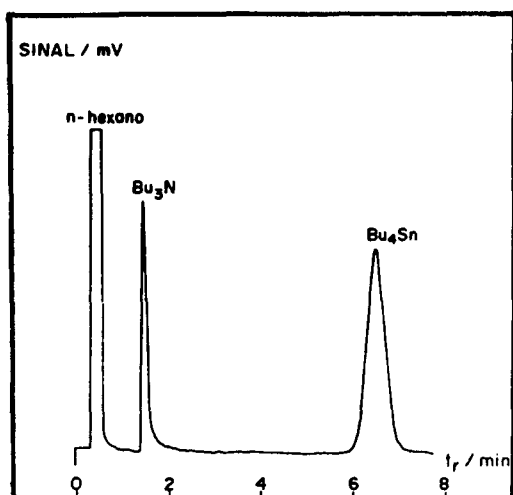


Figura 7. Cromatograma em fase gasosa (CG) de uma solução contendo: tetrabutilestanho 3,0mM e tributilamina 4,0mM em n-hexano; volume injetado de $2,0 \pm 0,1 \mu L$.

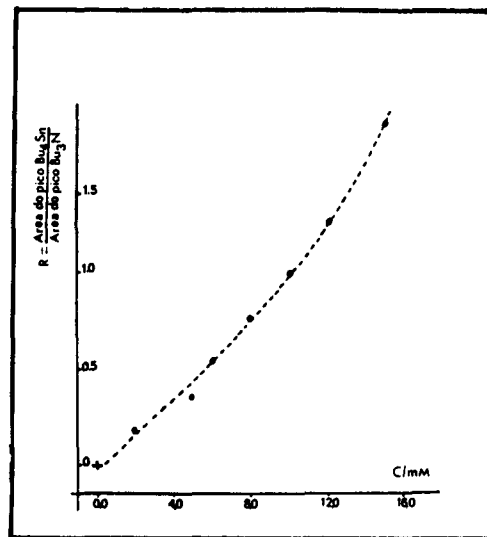


Figura 8. Curva analítica do tetrabutilestanho em n-hexano tendo como padrão interno tributilamina 4,0mM; volume injetado de $2,0 \pm 0,1 \mu L$.

onde:

Rc% Rendimento coulômbico após análise quantitativa

F 96.487 (coulomb por mol)

Vc Volume (em mililitros) do católito

C_{exp} Concentração (milimol por litro) determinada cromatograficamente

Q Carga (em coulomb) passada na célula eletrolítica

A comparação entre os rendimentos coulômbicos gravimétrico e cromatográfico do Bu_4Sn está apresentada na Tabela 3 e Figuras 9a e 9b. Os valores de rendimentos, Rg e Rc, permitem afirmar que o tetrabutilestanho foi extraído com alto grau de pureza.

CONCLUSÕES GERAIS

No eletrólito de suporte utilizado os voltamogramas cíclicos do 1-bromobutano no eletrodo de estanho aproximam-se de um processo irreversível, embora apareça uma corrente oscilatória em torno do potencial de pico, E_p, provavelmente devido ao fenômeno da incorporação catódica de sódio simultânea ao processo eletrodico de interesse.

Assim, os dados fornecidos através dos experimentos de voltametria cíclica referentes à redução do 1-bromobutano sobre microcatodos de zinco e estanho permitem concluir, nas condições especificadas, a natureza do processo e os fatores que o influenciam:

- Os potenciais de redução são influenciados pela natureza do solvente e do eletrólito de suporte;
- as condições superficiais do catodo são fatores que afetam

Tabela 3. Valores de rendimentos coulômbicos do Bu_4Sn ; obtidos por pesagem (Rg) e por análise cromatográfica (Rc).

Exp N ^o	Rg / %	Rc / %
07	73	69
08	74	68
09	31	20
10	10	Traços
11	93	92
12	54	47
13	20	13

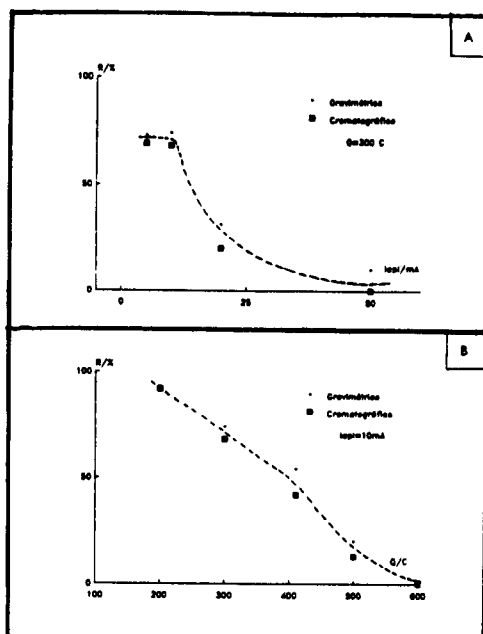


Figura 9. Comparação entre rendimentos R_p e R_c para a eletrossíntese de tetrabutilestanho: (A) em função da corrente aplicada; (B) em função da carga passada na célula eletrolítica.

a reprodutibilidade e as características da resposta voltamétrica do processo eletrodico; e

(iii) os perfis não usuais dos voltamogramas cíclicos provavelmente estão associados com a modificação da superfície metálica pelo processo eletrodico, incorporação de sódio, formação de espécies quimissorvidas e filmes insolúveis.

Este trabalho mostrou a viabilidade da síntese eletroquímica do tetrabutilestanho o qual foi obtido em solvente não aquoso por processos galvanostáticos e potenciostáticos. A reprodutibilidade da síntese faz com que, mediante o ajuste adequado das condições experimentais, seja possível lograr melhores rendimentos coulômbicos.

Os rendimentos coulômbicos obtidos podem ser considerados baixos quando comparados com os rendimentos de transmetalização, porém são explicados em termos do estanho consumido devido ao fenômeno de desprendimento de metal, finalmente dividido, durante os processos eletrossintéticos. Entretanto, não existem até o momento elementos suficientes que permitam explicar com exatidão este fenômeno e a reatividade do metal com substâncias presentes na solução eletrolítica.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES pelo financiamento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Karpel, S.; *El Estano Y Sus Aplicaciones*, (1987), 152, 5.
2. Smith, P. & Smith, L.; *Chem. Brit.* (1975), 11, 208.
3. Bokranz, A. & Plum, H.; *Industrial Manufacture and Use of Organotin Compounds*, Schering A.G., Bergkamm, 1975.
4. Van Der Kerk, G. J. M.; *Chem and Ind*, (1970), 644.
5. Dawson, B. S. W., et alii; *Analyst*, (1989), 114, 827.
6. Hobbs, L. A. & Smith, P. J.; *El Estano Y Sus Aplicaciones*, (1982), 131, 10.

7. Harwood, J. H.; *Industrial Applications of the Organometallic Compounds*, Chapman and Hall, London, 1963.
8. Cheong, C. K. & Das, V.G.K.; *El Estano Y Sus Aplicaciones*, (1976), 108, 5.
9. Evans, C. J.; *El Estano Y Sus Aplicaciones*, (1978), 115, 13.
10. Sugavanam, B.; *El Estano Y Sus Aplicaciones*, (1980), 124, 4.
11. Agnelli, M. et alii; *Journal of Catalysis*, (1990), 121, 236.
12. Plum, H. et alii; *El Estano Y Sus Aplicaciones*, (1981), 127, 15.
13. Evans, C. J.; *El Estano Y Sus Aplicaciones*, (1981), 128, 129.
14. Poller, R. C.; *The Chemistry of Organotin Compounds*, Academic Press, New York, (1972).
15. Sawyer, A.K. *Organotin Compounds*, vol. 3, Marcel Dekker, New York, (1972).
16. Smith, H. V.; *The Development of Organotin Stabilizers*, Tin. Res. Inst., (1959) Publication n° 302.
17. Brawn, W. et alii; *East Germ.*, Pat. 55657, (1967).
18. Jolly, W. L.; *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, New Jersey, (1970), p. 474.
19. Coates, G.E. et alii; *Organometallic Compounds*, vol. 1, Methuen e Co. Ltd., London, (1967), p. 414.
20. Tafel, J.; *Ber.*, (1906), 39, 3626; *Chem. Abstr.*, (1907), 1, 308.
21. Tomilov, A. P.; Brago, I. N. - *Progress in Electrochemistry of Organic Compounds*, Plenum Press, Ner York, (1971).
22. Tomilov, A. P.; *Electrochemistry of Organic Compounds*, Halsted Press, New York, (1972).
23. Lehmkuhl, H.; *Organic Electrochemistry*, M.M. Baizer ed., Marcel Dekker, New York, (1973), p. 621.
24. Settineri, W. J.; McKeever, L. D.; *Technique of Organic Synthesis*, Wiley & Sons, New York, (1975), vol. 5, part 2.
25. Tedoradze, G. A.; *J. Organometall. Chem.*, (1975), 88, 1.
26. Bard, A. J.; Merz, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1979) 101, 2959.
27. Cleary, J. A.; *J. Electroanal. Chem.*, (1986), 198, 107.
28. Andrieux, C. P. et alii; *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), 111, 1620.
29. Galli, R.; *Chim. Ind. Milan*, (1968), 50, 977.
30. Mengoli, G., Furlanetto, F.; *J. Electroanal. Chem.*, (1976), 73, 119.
31. Mengoli, G.; Daolio, S.; *J. Appl. Electrochem.*, (1976), 6, 521.
32. Mengoli, G.; Daolio, S.; *Electrochimica Acta*, (1976), 21, 889.
33. Hush, N. S.; Oldham, K. B.; *J. Electroanal. Chem.*, (1963), 6, 34.
34. Savéant, J. M.; *Bull. Soc. Chim. France*, (1988), 2, 225.
35. Ulery, H. E.; *J. Electrochem.Soc.*, (1969), 116, 1201.
36. Fleischmann, M.; *Electrochimica Acta*, (1972), 18, 231.
37. Galli, R.; *J. Electroanal. Chem.*, (1969), 22, 75.
38. Savéant, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), 109, 6788.
39. Djeghidjeh, N.; *J. Electroanal. Chem.*, (1988), 246, 457.
40. Fry, A. J.; *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper & Row, New York, (1972).
41. Tranchant, J.; *Manual Practico de Cromatografia em Fase Gasosa*, Toray-Masson, Barcelona, (1972).
42. Collins, C.; Braga, G. L.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 3ª edição, Ed. da UNICAMP, Campinas, (1988).
43. Kiseleva, I. G. et alii; *Soviet Electrochem.*, (1976), 12, 859.

Publicação financiada pela FAPESP