

## Sais de In(III) como Catalisadores em Reações de Acilação de Friedel-Crafts de Heterocíclicos Aromáticos

Gabriela Ferreira Matos<sup>1</sup> (PG), Rafael Pavão das Chagas<sup>1</sup> (PQ), Olga Soares do Rêgo<sup>1\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Laboratório de Síntese Molecular – LabSiM. Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia CP 131, CEP 74001-970 – Goiânia - Goiás.

Palavras Chave: acilação de Friedel-Crafts, triflato de índio.

### Introdução

A acilação de Friedel-Crafts é uma metodologia sintética muito difundida para obtenção de cetonas aromática, principalmente devido ao uso destes intermediários na indústria de corantes farmacêuticos, fragrâncias e produtos agroquímicos. Uma das limitações desta metodologia é a grande quantidade de catalisador requerida neste processo, devido ao uso de ácidos de Lewis muito fortes, como  $\text{AlCl}_3$ , que complexam também significativamente com o grupo carbonila do produto, desativando o catalisador da reação.<sup>1,2,3,4,5</sup>

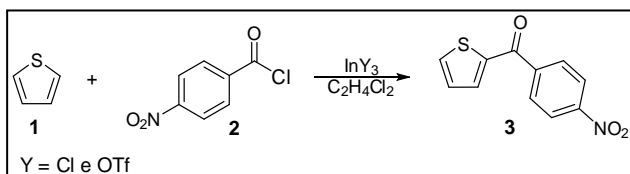
A química sintética atual busca processos que sejam recicláveis, com economia de átomos e benigno para o meio ambiente. O uso de complexos de In(III) apresenta-se como alternativa eficiente nas reações de acilação de Friedel-Crafts com compostos aromáticos.<sup>6</sup>

O foco do nosso trabalho é obtenção de compostos heterocíclicos aromáticos monosubstituídos na posição  $\alpha$  (alfa) e também compostos dissustituídos nas posições  $\alpha, \alpha'$ . Principalmente  $\alpha$ -selenofeno e  $\alpha$ -telurofeno que serão estudados quanto as suas propriedades e utilizados como intermediários sintéticos em nosso laboratório. Apresentaremos nossos primeiros resultados utilizando complexos de In(III), para formação de heterocíclicos  $\alpha$ -substituídos.

### Resultados e Discussão

Para obtermos a melhor condição reacional na síntese dos compostos **3**, partimos de cloreto de 4-nitrobenzoíla como agente acilante, tiofeno e  $\text{InCl}_3$  ou  $\text{In}(\text{OTf})_3$  como ácido de Lewis (**Esquema 1**).

**Esquema 1.** Reação de acilação catalisada por sais de In(III).



Estudaram-se as seguintes variáveis experimentais: temperatura, razão estequiométrica dos reagentes, tempo reacional e utilização de aditivos. A soma dos resultados obtidos até o momento permitiu

determinar como condição reacional ótima a Entrada I, apresentada na **Tabela 1**. É importante observar que nesta metodologia a adição do ácido trifílico proporcionou um aumento significativo do rendimento reacional. O produto foi obtido com alto grau de pureza, sem purificação prévia por coluna.

**Tabela 1.** Condições reacionais da reação de acilação.

Entrada	2 (mmol)	Y (mmol)	t (h)	T (°C)	3 (%)
A	2,0	Cl (0,1)	12	25	4,9
B	2,0	Cl (0,3)	12	25	28
C	2,0	OTf (0,1)	12	25	18
D	2,0	OTf (0,3)	12	25	25,6
E	2,0	OTf (0,3)	24	25	40,8
F	2,0	OTf (0,3)	12	65	32,8
G	1,5	OTf (0,3)	12	25	40,8
H	2,2	OTf (0,3)	12	25	34
I*	2,0	OTf (0,3)	12	25	88
J*	1,5	OTf (0,3)	12	25	75,5

\* Reação com adição de 0,3 mmol de ácido trifílico.

### Conclusões

A presente metodologia utiliza sais de In(III) como catalisador, com condições reacionais brandas, para a síntese de tiofenos aromáticos  $\alpha$ -substituídos, normalmente difíceis de serem acilados através de uma reação de Friedel-Crafts clássica utilizando  $\text{AlCl}_3$ . Pretendemos estudar o escopo desta reação para os demais heterocíclicos, furano, selenofeno, telurofeno e pirrol, e demais halogenetos ácidos alifáticos e aromáticos, e, posteriormente realizar um estudo para a síntese de heterocíclicos dissustituídos.

### Agradecimentos

IQ-UFG, CAPES, CNPQ, LabSiM.

<sup>1</sup> Opietnik, M.; Jungbauer, A.; Mereiter, K. e Rosenau, T. C. *Org. Chem.* **2012**, 16, 2739.

<sup>2</sup> Lee, C. H. e Lindsey, J. S. *Tetrahedron*. **1994**, 50, 11427.

<sup>3</sup> Hartough, H. D.; Pitman, N. J. e Alvin, I. *Pat.* **1949**.

<sup>4</sup> Smyth, T. P. e Corby, B. W. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8946.

<sup>5</sup> Gmouh, S.; Yang, H. e Vaultier, M. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2219.

<sup>6</sup> Chapman, C. J.; Frost, C. G.; Hartley, J. P. e Whittle, A. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 773.