

ESTUDO DA REAÇÃO DE HALOGENAÇÃO DE ALQUINOS COM ÁCIDOS TRIALO-ISOCIANÚRICOS EM PRESENÇA DE HALETOS

Mônica Rufino Senra (IC) e Marcio C.S. de Mattos* (PQ)

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ; e-mail: mmattos@iq.ufrj.br

Palavras Chave: ácido tricloro-isocianúrico, ácido tribromo-isocianúrico, alquinos, adição eletrofílica, dibromo-alquenos

Introdução

Compostos orgânicos halogenados são intermediários sintéticos importantes devido à possibilidade da sua conversão em uma variedade de moléculas funcionais.¹ Além disso, vários produtos naturais contendo halogênios em suas estruturas apresentam atividade biológica.²

As reações de halogenação eletrofílica em carbonos insaturados são amplamente utilizadas para a preparação de produtos halogenados, sendo um dos métodos mais empregados a utilização de halogênio molecular (X₂). Todavia, o Cl₂ e o Br₂ são compostos perigosos, voláteis, tóxicos, corrosivos e de difícil manipulação. Assim, como alternativa a esses reagentes, temos empregado os ácidos trialo-isocianúricos (TXCA, Fig. 1).^{3,4} Já relatamos que a reação de alquenos com TXCA em presença de haletos leva aos respectivos dialo-alcanos vicinais.⁵

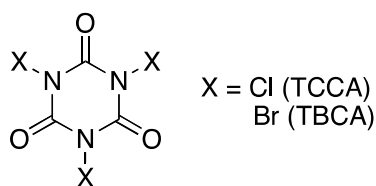


Figura 1. Ácidos trialo-isocianúricos.

O objetivo do presente trabalho é propor uma nova metodologia para a halogenação de alquinos usando ácidos trialo-isocianúricos em presença de haletos de potássio.

Resultados e Discussão

As reações de bromação de diversos alquinos foi feita com TBCA em presença de excesso de KBr à temperatura ambiente em acetonitrila aquosa (Tabela 1). Os dibromo-alquenos foram obtidos em 66 - 86 % de rendimento.

Por outro lado, a reação de cloração do 1-fenil-1-butino em condições análogas (TCCA e KCl) levou à formação principal da 2,2-dicloro-1-fenil-1-butanona, juntamente com o dicloro-alqueno. A variação da razão entre os reagentes continuou levando à formação principal da dicloro-cetona (Tabela 2).

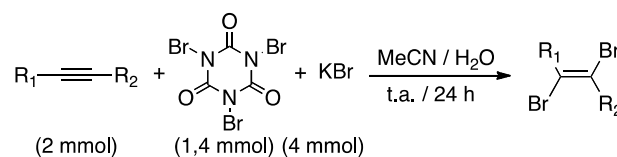
Conclusões

O emprego de TXCA/KX se mostrou alternativo e verde em substituição à utilização de halogênio molecular em reações de halogenação.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

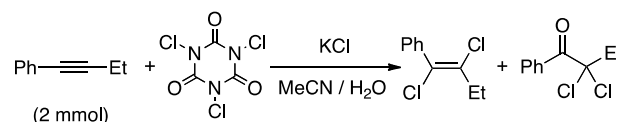
A metodologia empregada mostrou-se eficiente para a bromação de alquinos, obtendo-se os dibromo-alquenos desejados em bons rendimentos.

Tabela 1. Reação de alquinos com TBCA/KBr.



R ₁	R ₂	Rendimento (%)
Ph	Et	75
Ph	H	73
Ph	Ph	66
Bu	H	85
Et	Et	86

Tabela 2. Reação de 1-fenil-1-butino com TCCA/KCl.



TCCA / KCl ^a	alqueno (%) ^b	cetona (%) ^b
1,4 / 4	35	65
0,7 / 2	19	47

^ammol; ^bdeterminado por CGAR

Agradecimentos

CNPq e FAPERJ.

¹ Spargo, S.P. *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 113.

² Gribble, G.W. *Prog. Org. Nat. Prod.* **2010**, *91*, 1.

³ Almeida, L.S.; Esteves, P.M.; de Mattos, M.C.S. *Curr. Green Chem.* **2014**, *1*, 94.

⁴ Mendonça, G.F.; de Mattos, M.C.S. *Curr. Org. Synth.* **2013**, *10*, 820.

⁵ Tozetti, S.D.F.; Almeida, L.S.; Esteves, P.M.; de Mattos, M.C.S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 675.