

A Síntese multicomponente de sais de 1,3-*p*-halo-difenilimidazolium.

Paola E. Gama^a (IC), Simon J. Garden^b* (PQ), James L. Wardell^a (PQ), Solange M.S.V. Wardell^c (PQ)

garden@iq.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Depto.s de Química Inorgânica^a e Orgânica^b, CEP 21945-970; FIOCRUZ- Farmanguinhos-, Departamento de Síntese Orgânica,^c Rio de Janeiro

Palavras Chave: carbeno-*N*-heterocíclico, cloreto de 1,3-difenilimidazolium, reação multicomponente.

Introdução

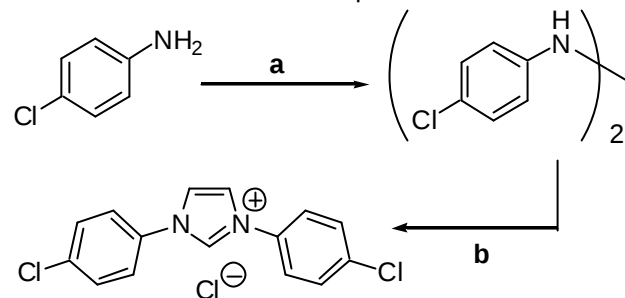
Carbenos *N*-heterocíclicos (NHC's) são conhecidos aproximadamente há 40 anos, principalmente devido aos estudos de Wanzlick e colaboradores.¹ Portanto, foi apenas na última década, devido ao trabalho de Arduengo *et al*,² que um método eficiente para a preparação de carbenos de imidazol-2-ilideno foi desenvolvido, permitindo o estudo de complexos de NHC's com metais de transição e suas aplicações na catálise de reações orgânicas.³ Nosso objetivo é investigar e comparar a síntese dos precursores destes complexos de NHC, sais de imidazolium, através de diferentes rotas sintéticas.

Resultados e Discussão

Neste trabalho descrevemos uma nova metodologia para obtenção de sais 1,3-*p*-halo-difenilimidazolium (X = F, Cl, Br) via reações "one pot" multicomponente. Esta metodologia representa um aprimoramento em mais de 300% em comparação aos dados previamente obtidos. Em estudos anteriores repetimos o método de Arduengo (*Fig 1*) divulgado num patente.⁴ Através da metodologia desta obtivemos sais 1,3-*p*-halo-difenilimidazolium com rendimento de 20-25%. No estudo desta metodologia descobrimos que os sais obtidos podem ser recristalizados em 2propanol. Em consequência da solubilidade, substituímos o solvente para o 2-propanol. Os sais obtidos através da metodologia utilizando 2propanol (*Fig1*) apresentaram rendimento de até 50%.⁵ A nova metodologia (*Fig1*) consiste na adição de formol a uma solução da respectiva anilina em mistura de solventes AcOH/H₂O, sendo adicionado logo em seguida glicoxal 40% e HCl concentrado. A reação é aquecida e depois diluída com água para precipitar o respectivo sal imidazolium com rendimentos superiores a 80%.

Os sais foram caracterizados pelas técnicas de CCF, IR, RMN e raio-X. Pela CCF, os sais apresentaram banda azul fluorescente, característica dos anéis imidazolium. Como esperado, devido a simetria dos compostos, a RMN de ¹H e de ¹³C mostrou que em solução os anéis aromáticos são equivalentes consistente com a rotação rápida na ligação C_{aromático}-N_{imidazolium}. No estado sólido o raio-X mostra uma estrutura onde os substituintes, os anéis aromáticos,

são inclinados com respeito ao anel imidazolium mostrando uma estrutura não planar.



Método Arduengo: a) (CH₂O)_n, tolueno, Δ; b) adicionar i- glicoxal, ii- 3N HCl, Δ., rend 20–25%? Método 2-propanol: a) (CH₂O)_n, 2-propanol, Δ; b) adicionar i- glicoxal, ii- 3N HCl, Δ. rend. 45-55%? Método AcOH/H₂O: a)/b) i- formol, ii- glicoxal, iii- 3N HCl, Δ., rend. 75-85%?

Figura 1: Comparação dos métodos para obtenção de cloreto de 1,3-*p*-cloro-difenilimidazolium.

Conclusões

O projeto tem resultado no desenvolvimento de modificações na metodologia sintética para a obtenção de sais de 1,3-*p*-halo-difenilimidazolium com melhores rendimentos. Vale ressaltar que a obtenção do derivado *p*-bromo permitiria a investigação da utilização deste substrato para a obtenção de derivados *p*-X-difenilimidazolium, via reações de *ipso*-substituição e reações de acoplamento, como por exemplo reações de Heck. Todos estes compostos serão utilizados para gerar seus respectivos carbenos heterocíclicos.

Agradecimentos

Ao CNPq pelas bolsas de IC e produtividade.

¹ Walenkowski, R.; Wanzlick, H. W. *Chem Ber.* **1970**, *103*, 1037 e bibliografia citado.

² Arduengo III, A J.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361; Arduengo III, A J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5530.

³ (a) K. J. Cavell and D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 671; (b) W. A Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 190; (c) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F.P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.

⁴ Arduengo, A. J., **111** U S . Patent 5 077 414, **1991**

⁵ 28^a Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, QO-058,
Poços de Caldas, 2005