

Nova Metodologia para Halofluoração de Alquenos

Livia Tenório Cerqueira Crespo (PG), Rodrigo da Silva Ribeiro (PG), Pierre Mothé Esteves* (PQ), Marcio Contrucci Saraiva de Mattos* (PQ) crespolivia@yahoo.com.br

Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: halofluoração, ácido tri-haloisocianúrico, alquenos

Introdução

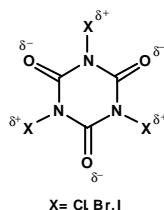
Halofluoração de alquenos é um importante método para incorporação de flúor em moléculas orgânicas¹.

A introdução de flúor em compostos orgânicos tem despertado grande interesse nas diversas áreas da indústria devido às alterações das propriedades físicas e químicas que o átomo de flúor proporciona as moléculas, como aumento da estabilidade térmica e oxidativa, alteração dos efeitos eletrônicos e da lipofilicidade e possível mimetização do hidrogênio e da hidroxila².

A síntese de compostos halofluorados tem sido descrita na literatura através da reação de alquenos com o Reagente de Olah (HF.piridina) ou com o complexo Et₃N-3HF, juntamente com *N*-halosuccinimida (NXS), como fonte eletrofílica de cloro, bromo ou iodo^{1,3}.

Recentemente tem sido descrito pelo nosso grupo a utilização de ácido tri-haloisocianúrico (TXCA, **Figura 1**) como eficiente agente eletrofílico de halogenação^{4,5,6}. Esse reagente, comparado com NXS, possui a vantagem de ser mais barato e muito interessante do ponto de vista da síntese orgânica limpa. Para cada equivalente de TXCA utilizam-se três equivalentes do substrato. O sub-produto recuperado na reação é o ácido isocianúrico, sendo reutilizado como substrato na síntese dos TXCA.

Figura 1. Ácido tri-haloisocianúrico



Resultados e Discussão

Para síntese de compostos halofluorados a partir de alquenos (estireno, *a*-metil-estireno e ciclo-hexeno) utilizou-se o complexo HF.piridina como fonte de fluoreto e ácido tricloroisocianúrico (TCCA), ácido tribromoisocianúrico (TBCA) ou ácido triiodoisocianúrico (TICA) como fonte eletrofílica de cloro, bromo e iodo, respectivamente (**Figura 2**).

A reação procedeu sob atmosfera inerte e em diclorometano seco. Os rendimentos não otimizados variam de 59 a 96% (**Tabela 1**). Os produtos foram analisados por CG-EM, RMN ¹H e RMN ¹³C. A regioseletividade foi confirmada pelo padrão de fragmentação do espectro de massas e pela relação de acoplamento entre os hidrogênios e carbonos e o átomo de flúor, através do RMN ¹H e RMN ¹³C.

Figura 2. Reação de halofluoração de alquenos

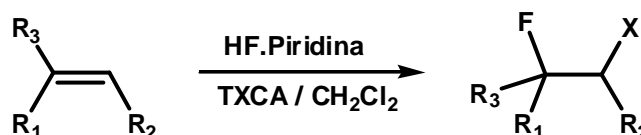


Tabela 1. Produtos da Reação de Halofluoração

| R ₁ | R ₂ | R ₃ | X | tempo | T(°C) | %* |
|------------------------------------|----------------|-----------------|----|--------|-------|------|
| Ph | H | H | Cl | 20 min | t.a. | 88 |
| Ph | H | H | Br | 10 min | t.a. | 80 |
| Ph | H | H | I | 26 h | t.a. | 95 |
| Ph | H | CH ₃ | Br | 20 min | -10 | 59 |
| -(CH ₂) ₄ - | H | H | Br | 30 min | 0 | 76** |

* Rendimento do produto isolado e baseado no alqueno.

** Produto *trans*.

Conclusões

A nova metodologia de halofluoração de alquenos mostrou-se eficiente e possui a vantagem de ser um método mais rápido, economicamente viável e com possível reutilização do produto formado pela desalogenação do TXCA. Experimentos com outros alquenos estão sendo realizados.

Agradecimentos

CNPq, PGQO – UFRJ, FAPERJ

¹Shellhamer, D.F.; Horney, M.J.; Pettus, B.J.; Pettus, T.L.; Stringer, J.M.; Heasley, V.L. *J.Org. Chem.* **1999**, 64, 1094.

²Mikami, K.; Itoh, Y.; Yamanaka, M. *Chem. Rev.*, **2003**, 104, 1.

³Olah, G. A.; Welch, J. T.; Vankar, Y. D.; Nojima, M.; Kerekes, I.; Olah, J. A. *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 3872.

⁴Mendonça, G.F.; Sanseverino, A.M.; de Mattos, M.C.S. *Synthesis-Stuttgart*, **2003**, 1, 45.

⁵de Almeida, L.S.; Esteves, P.M.; de Mattos, M.C.S. *Synlett*, **2007**, 11, 1687.

⁶Ribeiro, R.S.; Esteves, P.M.; de Mattos, M.C.S. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 8747.