

## Nova Metodologia para Halofluoração de Alquenos

Lívia Tenório Cerqueira Crespo (PG), Rodrigo da Silva Ribeiro (PG), Pierre Mothé Esteves\* (PQ),  
Marcio Contrucci Saraiva de Mattos\* (PQ) [crespolivia@yahoo.com.br](mailto: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

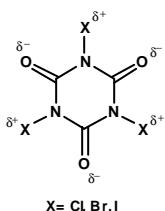
Halofluoração de alquenos é um importante método para incorporação de flúor em moléculas orgânicas<sup>1</sup>.

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 hidroxila<sup>2</sup>.

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 Et<sub>3</sub>N-3HF, juntamente com N-halosuccinimida (NXS), como fonte eletrofílica de cloro, bromo ou iodo<sup>1,3</sup>.

Recentemente tem sido descrito pelo nosso grupo a utilização de ácido tri-haloisocianúrico (TXCA, Figura 1) como eficiente agente eletrofílico de halogenação<sup>4,5,6</sup>. 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

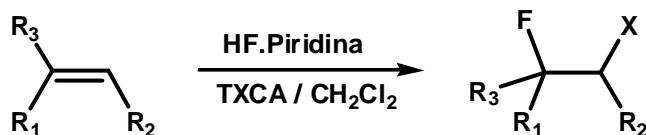


### Resultados e Discussão

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 <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C. A regiosseletividade 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 <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C.

**Figura 2.** Reação de halofluoração de alquenos



**Tabela 1.** Produtos da Reação de Halofluoração

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	Br	20 min	-10	59
$-(\text{CH}_2)_4-$	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

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

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

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

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

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

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

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