

Cloração (super)eletrofílica utilizando o ácido tricloro-isocianúrico

Mônica Rufino Senra (IC), Gabriela Fonseca Mendonça (PG), Pierre M. Esteves* (PQ) e Marcio C.S. de Mattos* (PQ)

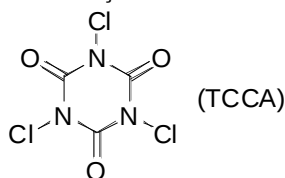
Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ, e-mail: pesteves@iq.ufrj.br ou mmattos@iq.ufrj.br

Palavras Chave: halogenação, arenos, ácido tricloro-isocianúrico, supereletrófilo.

Introdução

Supereletrófilos são espécies formadas a partir da ativação de eletrófilos que ainda são capazes de interagir, via coordenação ou solvatação, com ácidos de Bronsted ou de Lewis. Através desta interação, a reatividade desses (super)eletrófilos é sensivelmente aumentada em relação ao eletrófilo que o originou.¹

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da acidez do meio reacional sobre um possível comportamento supereletrófilo do ácido tricloro-isocianúrico (TCCA) em reações de substituição eletrofílica aromática.

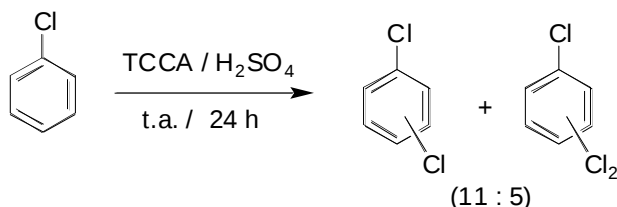


Resultados e Discussão

Para o estudo da cloração supereletrófila utilizando o ácido tricloro-isocianúrico, foi utilizado o cloro-benzeno como substrato e o ácido consistiu de uma mistura de ácido acético com H_2SO_4 concentrado, em diferentes proporções molares.

Na reação do cloro-benzeno com TCCA em H_2SO_4 concentrado a t.a. por 24 h, observou-se a formação de diversos produtos: o-dicloro-benzeno, p-dicloro-benzeno, 1,2,4-tricloro-benzeno e 1,2,3-tricloro-benzeno (Esquema 1).

Esquema 1.



Ao se diminuir gradativamente a força ácida do meio, a formação dos compostos diclorados passou a ser favorecida. No entanto, verificou-se uma grande diferença no que diz respeito ao tempo de reação. Assim, fixou-se um tempo de 2 h de reação e os resultados estão na Tabela 1.

Tabela 1. Cloração do cloro-benzeno com TCCA.

$H_2SO_4/HOAc$	1,2-dicloro (%) ^a	1,4-dicloro (%) ^a	Tricloro (%) ^a
1:0	18	45	19
3:1	23	46	traços
1:1	5	9	-
0:1	-	-	-

^aConversão, determinada por CGAR.

Os resultados aqui apresentados mostram que, devido à variação da força ácida do meio utilizado, de fato, existe uma grande diferença na reatividade do TCCA, principalmente em H_2SO_4 concentrado (meio fortemente ácido). Os diferentes produtos formados, juntamente com os menores tempos de reação observados, sugerem a formação *in situ* de uma espécie halogenada protossolvada (supereletrófila) com grande capacidade de doação de Cl^+ . Essa afirmação pode ser suportada pelos resultados obtidos nos espectros de RMN ^{13}C do TCCA. No espectro em HOAc observou-se apenas um pico referente à molécula do TCCA, indicando que ela não está protonada. Já no espectro em H_2SO_4 conc., foram observados três sinais diferentes, sugerindo a existência de, pelo menos, duas espécies distintas. Acreditamos que o sinal de maior intensidade represente a molécula neutra e os outros dois a espécie monoprotonada.

Conclusões

O sistema TCCA/ H_2SO_4 mostrou grande eficiência em reações de halogenação (super)eletrofílica para transferir um íon clorênio (" Cl^+ ").

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ.

¹ Olah, G. A.; Klumpp, D. A.; *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 211.