

# Efeito da Força Ácida do Meio Ácido Tricloro-isocianúrico / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a Cloração de Arenos

Mônica R. Senra\* (IC), Gabriela F. Mendonça (PQ), Pierre M. Esteves (PQ) e Marcio C.S. de Mattos (PQ)

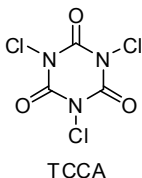
Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ  
\*senra.monica@gmail.com

Palavras Chave: ácido tricloro-isocianúrico, arenos, cloração, supereletrofílico

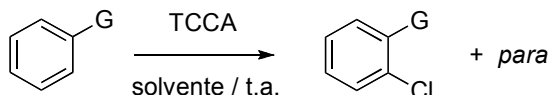
## Introdução

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.<sup>1</sup> Já demonstramos que o sistema ácido tricloro-isocianúrico (TCCA) / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc tem comportamento supereletrofílico.<sup>2</sup>

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da acidez do meio reacional sobre o comportamento supereletrofílico do TCCA em reações de cloração eletrofílica aromática.



**Tabela 1.** Rendimentos (%) da monocloração de arenos.



Solvente	G		
	OMe <sup>a</sup>	Me <sup>b</sup>	Cl <sup>c</sup>
MeCN	91	50	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	tricl <sup>d</sup>	dicl <sup>e</sup>	dicl <sup>e</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HOAc (1:1) <sup>f</sup>	71 + dicl <sup>e</sup>	85	68
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HOAc (1:10) <sup>f</sup>	90 + dicl <sup>e</sup>	81	65
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HOAc (1:20) <sup>f</sup>	92 + dicl <sup>e</sup>	80	44
HOAc	95 + dicl <sup>e</sup>	65	0

<sup>a</sup>5-20 min; <sup>b</sup> 5-48 h; <sup>c</sup>7 dias; <sup>d</sup>Formação exclusiva de tricloro anisol (28%); <sup>e</sup>Formação de mistura de produtos diclorados; <sup>f</sup>Razão molar.

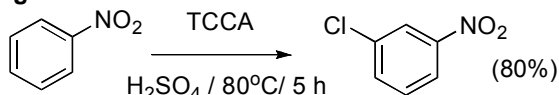
## Resultados e Discussão

No nosso estudo testamos a cloração de arenos com diferentes graus de nucleofilicidade (anisol, tolueno e cloro-benzeno) com TCCA em meios com diversas forças ácidas (Tabela 1). Como esperado, arenos rico em elétrons reagem mais rapidamente. Todavia, os resultados indicam que a reatividade do TCCA é altamente afetada pela força ácida do meio, pois em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc foram observados produtos com a incorporação de mais de um cloro nos anéis aromáticos. A seletividade para a monocloração do areno foi aumentada ao se diluir o meio com HOAc.

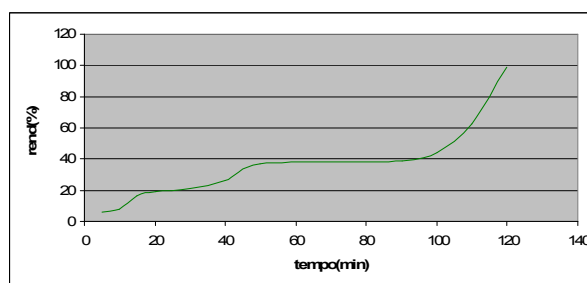
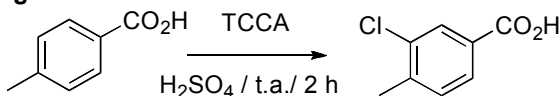
Por outro lado, a cloração do nitro-benzeno (Figura 1) só foi efetiva (80%) com a utilização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc a 80 °C após 5 h.

Um estudo cinético da reação de cloração do ácido p-tolúico com o TCCA em meio supereletrofílico está mostrado na Figura 2.

**Figura 1.**



**Figura 2.**



## Conclusões

Demonstramos que o sistema TCCA / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc é capaz de clorar arenos (ativados e desativados), sendo a reatividade do TCCA altamente influenciada pela força ácida do meio.

## Agradecimentos

CNPq e FAPERJ.

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

<sup>2</sup> Mendonça, G. F.; Magalhaes, R. R.; De Mattos, M. C. S.; Esteves, P. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 695.