

Estudo comparativo da velocidade de halogenação dos tri-haloisocianúricos e dos N-halossuccinimidas no benzeno.

Letícia Rodrigues Chaparro Correa*¹ (IC), Lívia T. C. Crespo^{1,2} (PG), Marcio C. S. de Mattos¹ (PQ), Pierre M. Esteves¹ (PQ)

leticiarc Correa@gmail.com

¹ Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – Campus Duque de Caxias

Palavras Chave: Benzeno, tri-haloisocianúricos, N-halossuccinimidas.

Introdução

Haloarenos são compostos muito úteis em química, visto serem importantes produtos e intermediários com as mais diversas aplicações. A utilização de ácidos tri-haloisocianúricos (TXCA - Figura 1a) como agentes eletrofílicos de halogenação substituindo o uso dos N-halossuccinimidas (NXS – Figura 1b) tem a vantagem deles serem mais baratos e interessantes do ponto de vista da síntese orgânica limpa, sendo seu subproduto, o ácido cianúrico, reutilizado como substrato na síntese dos TXCA¹. Além disso, possuem alta economia atômica, por exemplo, o TCCA transfere 45,5% de sua massa durante a reação, enquanto que o NCS transfere apenas 26,4%².

Estudos com TXCA (X = Cl, Br ou I) mostram que estes são eficientes reagentes na transferência eletrofílica de halogênios para compostos orgânicos insaturados^{3,4}. Nos estudos em compostos aromáticos a monohalogenação ocorre facilmente em anéis ligados a grupos doadores de elétrons. Em anéis ligados a grupos retiradores de elétrons é necessário o uso de meio ácido. Entretanto, com benzeno ocorre a polihalogenação, não se conseguindo boas conversões para a monohalogenação^{1,5,6}.

O objetivo do trabalho é propor um método para a mono-halogenação do benzeno e comparar a velocidade de reação do TXCA em relação ao NXS, comparando também a velocidade de reação entre os halogênios (Cl, Br e I).

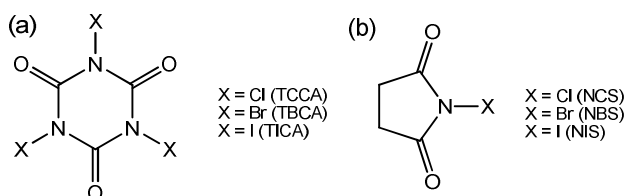


Figura 1: Estrutura do (a) TXCA, (b) NXS.

Resultados e Discussão

A reação de halogenação do benzeno seguiu os seguintes parâmetros: 2mmol de benzeno com 2/3mmol de TXCA ou 2 mmol NXS em 2,5mL de ácido acético sob refluxo de 6 horas.

Estas reações foram analisadas no CG-EM, retirando-se alíquotas a cada 2 horas. Os resultados obtidos para a conversão do benzeno nos produtos desejados utilizando-se os TXCA e os NXS, estão listados na Tabela 1. Como se observa os TXCA transferem mais rapidamente o halônio ao anel aromático, podendo ser observada maior conversão quando comparado com os NXS. Observa-se também maior velocidade de conversão na iodação, seguida da bromação e por ultimo a cloração.

Tabela 1. Tabela de converções.

Reagente	% mono-halogenado			% di-halogenado		
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
TCCA	18,4	44,1	58,4	**	**	6,8
NCS	1,1	2,2	2,9	**	**	**
TBCA	49,2	60,8	59,3	**	5,2	7,8
NBS	32,7	32,9	33,9	**	**	**
TICA	77,0	81,2	86,0	3,1	10,6	11,6

*percentagem de conversão.

** concentração abaixo do limite de detecção do aparelho.

Conclusões

Em suma, além de mais baratos e com maior economia atômica, os TXCA demonstraram ser fontes eletrofílicas de halogênios mais reativas que os NXS. Estão sendo realizados estudos mais detalhados para esta afirmação e estudos visando a mono-halogenação seletiva do benzeno, visto que na condição reacional estudada já foi observado produtos di-halogenados.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro.

- (1)Mendonça, G. F.; de Mattos, M. C. S. Quím. Nova., 31, 4, 798-801, 2008.
- (2)Crespo, L. T. C.; Ribeiro, R. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. Synthesis, 14, 2379-2382, 2010.
- (3) Ribeiro, R. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. TetrahedronLett, 48, 8747-8751, 2007.
- (4)Almeida, L. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. Synlett, 10, 1515-1518, 2006.
- (5)Ribeiro, R. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. J.Braz.Chem.Soc., 119, 7, 1239-1243, 2008.
- (6)Ribeiro, R. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. Synthesis, 12, 221-223, 2006.