

# Alfa-cloração de cetonas eco-amigável assistida por ultrassom

Gabriel Gibim Shimura<sup>1</sup>, Jesus Marcelo Pena<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI  
gabrielshimura08@hotmail.com jesusmarcelo@fei.edu.br

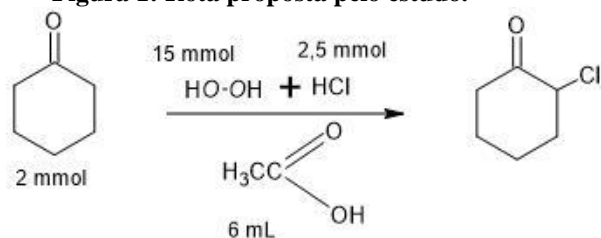
**Resumo:** No presente estudo objetivou-se uma abordagem ambientalmente amigável à síntese de  $\alpha$ -clorocetonas via reações no ultrassom. A rota sintética consiste em reagir as cetonas com um excesso de peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico em proporções estequiométricas, em meio ácido. O peróxido é responsável por gerar o  $\text{Cl}_2$  ao reagir com as moléculas de ácido clorídrico, enquanto o meio ácido protona a carbonila para dar início à reação e gerar o produto clorado.

## 1. Introdução

$\alpha$ -Halocetonas são importantes intermediários para várias transformações orgânicas, em especial, as  $\alpha$ -clorocetonas tem recebido considerável atenção devido as suas aplicações versáteis em síntese orgânica [1]. Sua alta reatividade possibilita a sua reação frente a um grande número de nucleófilos resultando na obtenção de uma variedade de produtos naturais e compostos biologicamente ativos [2]

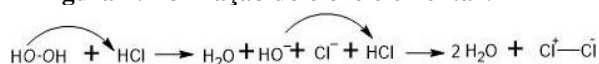
As principais rotas de síntese para estes compostos fazem uso de catalisadores, quando não, de meios reacionais ácidos ou iniciados pela presença de luz [3]. Alternativamente à estas propostas, foi desenvolvido neste estudo uma rota sintética baseada nos princípios de química verde. A reação consiste em adicionar ácido clorídrico em proporções estequiométricas com a cetona desejada, em meio fracamente ácido, com a presença de um oxidante forte, como mostra a Figura a seguir:

**Figura 1: Rota proposta pelo estudo.**



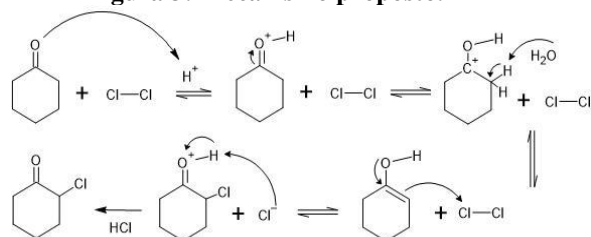
A reação segue o mecanismo de Adição de Michael, o cloro elementar, é obtido após sofrer oxidação provocada pela presença do peróxido.

**Figura 2: Formação do cloro elementar.**



Em seguida, a carbonila é protonada pelo meio ácido e o mecanismo é mostrado na Figura 3:

**Figura 3: Mecanismo proposto.**



## 2. Metodologia

Na Tabela 1 estão descritas as cetonas utilizadas nas práticas e os respectivos produtos esperados:

**Tabela 1: Cetonas utilizadas**

Cetona	Produto esperado
2-Butanona	$\alpha$ -cloro-2-Butanona
Ciclohexanona	$\alpha$ -cloro-Ciclohexanona
Cicloheptanona	$\alpha$ -cloro-Cicloheptanona
2-Hexanona	$\alpha$ -cloro-2-Hexanona
2-Heptanona	$\alpha$ -cloro-2-Heptanona
2,4-Pentadiona	$\alpha$ -cloro-2,4-Pentadiona

### 2.1. Reação

Em um béquer de 20 mL, com o auxílio de seringas foram adicionados: 2 mmol da cetona em questão (cerca de 0,21 mL para a ciclohexanona), 15mmol de peróxido de hidrogênio (aproximadamente 1,70 mL), 2,5 mmol de ácido clorídrico (por volta de 0,25 mL) e 6 mL de ácido acético. A mistura foi levada para Ultrassom, onde foi programado para 4 tomadas de tempo: 5, 15, 25 e 35 minutos, sendo retirada uma alíquota em cada intervalo.

### 2.2. Preparo das amostras

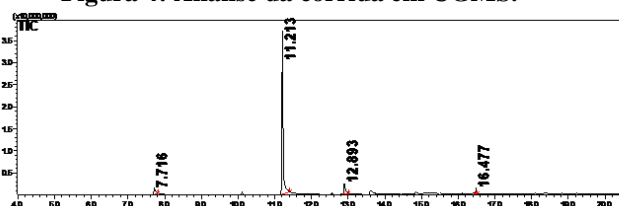
As alíquotas retiradas de cada intervalo foram neutralizadas com solução de carbonato de sódio 10% e diluídas em acetato de etila. Em seguida, a fase orgânica de cada amostra foi transferida para os vials a serem encaminhados para análise em CGMS.

## 3. Resultados

A condição reacional foi pensada de modo a se adequar aos princípios de química verde, utilizando a menor quantidade possível de substâncias nocivas ao meio ambiente e em quantidades suficientes para se obter conversões satisfatórias e não gerar, ou gerar a menor quantidade possível de resíduos, além da não utilização de catalisadores e promotores. A condição foi suficiente para realizar a cloração na maioria das cetonas listadas, entretanto, não de maneira significativa. Essencialmente para as cetonas de massa molecular mais baixa, a reação ocorreu da forma esperada, todavia, os produtos obtidos não atingiram a quantidade desejada, suficiente para dar relevância aos seus resultados e apresentar dados de conversão factíveis. Uma exceção animadora, a ciclohexanona, obteve resultados positivos em relação a condição proposta. A amostra processada demonstrou bons resultados, assim como uma boa conversão dos reagentes e formação do produto desejado, baseados nas áreas de integração do software do CGMS. Na figura abaixo, é possível perceber a intensidade dos picos analisados e conferir o sucesso da reação. O pico

mostrado em 7,716 minutos refere-se a cetona de partida desta reação, a pequena curvatura indica que o reagente teve uma boa conversão, e por consequência, gerou uma quantidade significativa de produto. Em 11,213 minutos a biblioteca do CGMS identificou a presença da  $\alpha$ -cloro-cicloexanona. Em 12,893 minutos o aparelho também identificou a presença da  $\alpha$ -cloro-cicloexanona, entretanto, acredita-se que a molécula em questão não esteja cadastrada na biblioteca do CGMS, pois a fragmentação da estrutura não combina com a molécula sugerida. Uma possibilidade seria esta estrutura se tratar de uma  $\alpha$ -dicloro-cicloexanona, que não foi identificada corretamente pelo aparelho. Já o pico mostrado em 16,477 minutos se trata de interferências do aparelho. Observando a Figura 4 e a Tabela 3 abaixo pode-se confirmar a alta taxa de reação mencionada acima.

**Figura 4: Análise da corrida em CGMS.**

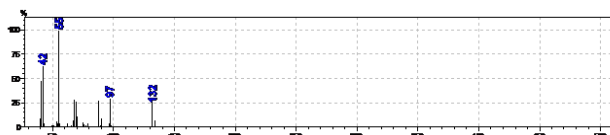


**Tabela 2: Proporção reagente vs. produtos (%)**

Pico (min)	Área (%)
7.716	5.29
11.213	86.02
12.893	7.30
16.477	1.39

Também foi analisado o perfil do espectro de massas da corrida, representado pela Figura 5.

**Figura 5: Espectro de massas da  $\alpha$ -cloro-cicloexanona.**



No espectro é possível identificar algumas quebras que confirmam a estrutura da molécula que se procurava. Como, por exemplo, o pico em 132 m/z representa o pico do íon molecular da  $\alpha$ -cloro-cicloexanona. O pico em 97 m/z representa a quebra da ligação cicloexanona-cloro, caso a quebra ocorresse no carbono alfa a carbonila.

#### 4. Conclusões

Conclui-se que a reação possui indícios promissores para a obtenção de clorocetonas em rotas sintéticas ambientalmente amigáveis. Ainda existem muitos pontos a serem melhorados, e estudos futuros poderão corroborar com as proposições impostas neste estudo.

#### 5. Referências

- [1] Gassman, P.G.; Miura, T.; Mossman, A. J. Org. Chem. 1982, 19, 954
- [2] Kawamata, Y.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. J. Am. Chem. Soc. 2016, 5206
- [3] Tamai, T.; Yoshikawa, M.; Higashimae, S.; Nomoto, A.; Ogawa, A. J. Org. Chem. 2016, 81, 324.

#### Agradecimentos

À instituição Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana "Padre Sabóia de Medeiros" pela realização das medidas ou empréstimo de equipamentos e ao meu orientador Prof. Dr. Jesus Marcelo Pena pelo acompanhamento e disponibilidade.

<sup>1</sup> Aluno de IC do Centro Universitário FEI (ou FAPESP, CNPq ou outra). Projeto com vigência de 05/19 a 05/20.