

SONOQUÍMICA: O USO DE SAIS INORGÂNICOS E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM HALOGENAÇÕES DE ANÉIS AROMÁTICOS

Gabriel Rufino da Silva¹, Rodrigo Cella¹

Departamento de Engenharia Química,¹ Centro universitário da FEI

gabriel_ers@hotmail.com, r.cella@fei.edu.br

Resumo: O projeto consiste no estudo da síntese de anéis aromáticos halogenados, utilizando ultrassom como fonte de energia. Para definir as melhores condições, foram utilizados a DMA, H₂O₂ e um sal de bromo (KBr, NaBr) como reagentes padrões. Após uma série de testes foi determinado a condição ideal e esta estendida para outros anéis aromáticos. Os produtos bromados foram obtidos em rendimentos entre 88 e 95% e com seletividades superiores a 99%.

1. Introdução

Compostos aromáticos são hidrocarbonetos que apresentam um ou mais anéis benzênicos em sua molécula. O anel benzênico (ou anel aromático), representado pela fórmula C₆H₆, é uma estrutura cíclica muito estável, que se caracteriza pela alternância de ligações simples e duplas entre os carbonos. Esta alternância entre ligações simples e duplas se deve ao movimento constante dos elétrons que formam a ligação π das duplas ligações.[1]

Os compostos aromáticos halogenados têm uma grande importância na química orgânica sintética. Eles são intermediários chave na preparação de vários reagentes organometálicos [2] e desempenham um papel vital em reações de acoplamento cruzado catalisados por metais de transição, assim como Sonogashira, Suzuki, Stille, Negishi, entre outras. Muitos produtos de grande valia industrial, tais como pesticidas, inseticidas, herbicidas, moléculas ativas farmacêutica e medicinalmente, retardadores de chama e outros materiais mais novos possuem a funcionalidade de halogênio em anéis aromáticos. Por este motivo, a halogenação de compostos aromáticos é de grande importância e existem vários relatos na literatura utilizando diferentes metodologias.[3]

Para produzir compostos aromáticos halogenados deste projeto, foi utilizado o ultrassom. O uso de ultrassom em química é chamado sonoquímica e os efeitos do ultrassom observados em reações químicas são devidos à cavitação. Este processo físico consiste na formação, crescimento e implosão cavidades gasosas e de vapor (bolhas) em pontos localizados em um líquido irradiado. A cavitação provoca temperaturas e pressões muito altas no interior das cavidades locais, conduzindo a um fluxo turbulento no líquido e melhorando a transferência de massa no meio de reação.

O ultrassom tem sido recentemente, utilizado para acelerar uma grande variedade de reações orgânicas de alto valor sintético. Além disso, a sonoquímica também compartilha alguns princípios da Química Verde. [4][5][6]

2. Metodologia

Os testes experimentais foram realizados utilizando como reagentes padrões o anel aromático *N,N*-dimetilaniлина (DMA) e o brometo de potássio, como fonte de “Br”, o qual foi oxidado ao cátion “Br⁺” com o auxílio de um agente oxidante, assim como o peróxido de hidrogênio, figura 1; fixando estes dois reagentes foram variados diferentes agentes oxidantes, solventes e possíveis catalisadores.

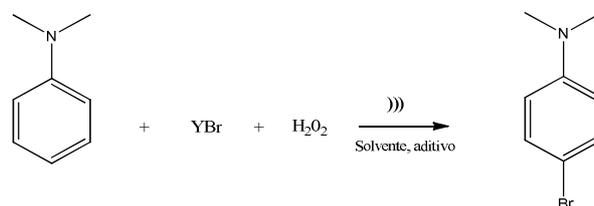


Figura 1 – Halogenação do Bromo na *N,N*-Dimetilaniлина

Em um balão de tubo de ensaio foi adicionado DMA (2 mmol, 242 mg), o brometo de metal alcalino (2 mmol, 238 mg) e o solvente. Por fim, sob esta mistura foi adicionado o agente oxidante (Peróxido de Hidrogênio). A sonda de ultrassom foi introduzida dentro deste frasco de reação. Nos testes iniciais (determinação da condição ideal) as amostras foram retiradas a cada 5 minutos para análise em cromatografia gasosa. Após observar o completo consumo da matéria-prima a reação foi diluída em acetato de etila e lavada com água, solução saturada de bicarbonato de sódio e solução saturada de cloreto de sódio. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada sob vácuo (em um rotaevaporador). A purificação dos produtos obtidos durante o projeto pode ser feita via destilação, cristalização e ou coluna cromatográfica. Após a sua purificação todos os compostos foram completamente caracterizados através de diversas formas de análise assim como ressonância magnética nuclear (RMN de ¹H e ¹³C), espectroscopia de massa de alta resolução, infra-vermelho, etc.

A determinação dos agentes oxidantes, catalisadores e solventes foram definidas através de testes em batelada.

3. Resultados e discussões

A partir da reação apresentada na Figura 1, foram realizadas as reações para definirmos a condição ideal da reação. Como pode ser visto na Tabela 1, o melhor resultado em termos de rendimento e seletividade (posição *para*), foi quando utilizado 2 mmols de DMA,

2.2 mmols de NaBr, 4 mmols de H₂O₂ em uma mistura de solventes ácido acético e *N,N*-dimetilformamida (DMF) em uma razão 3:1.

Tabela 1 – Screening detalhado e otimização de condições para a bromação oxidativa do DMA.

Entrada	YBr (eq.)	Oxidante (eq.)	Solvente (mL)	Aditivo	Tempo (min.)	Conv. (%)	Seletividade(%)				
							I	II	III	IV	V
1	KBr (1.1)	H ₂ O ₂ (3)	DMSO (4)	-	15	15	100	-	-	-	-
2	KBr (1.1)	H ₂ O ₂ (3)	H ₂ O (3)	-	15	10	100	-	-	-	-
3	KBr (1.1)	H ₂ O ₂ (3)	AcOH (4)	-	5	100	69	2	1	25	3
4	KBr (1.1)	H ₂ O ₂ (2)	AcOH (4)	-	5	100	79	1	6	14	-
5	KBr (1.1)	H ₂ O ₂ (2)	AcOH (3)	Oleato de <i>n</i> -butilamônio (1g)	5	100	63	-	12	25	-
6	KBr (1.1)	H ₂ O ₂ (2)	AcOH (3)	BMIM BF ₄ (1g)	5	97	38	4	28	22	8
7	KBr (1.1)	H ₂ O ₂ (2)	DMF (3)	AcOH (1 ml)	10	100	98	-	2	-	-
8	NaBr (1.1)	H ₂ O ₂ (2)	DMF (3)	AcOH (1 ml)	10	100	100	-	-	-	-

Esta condição ideal foi estendida para outros compostos aromáticos. Os produtos bromados correspondentes foram isolados e obtidos em excelentes resultados como podem ser vistos na Figura 2 abaixo:

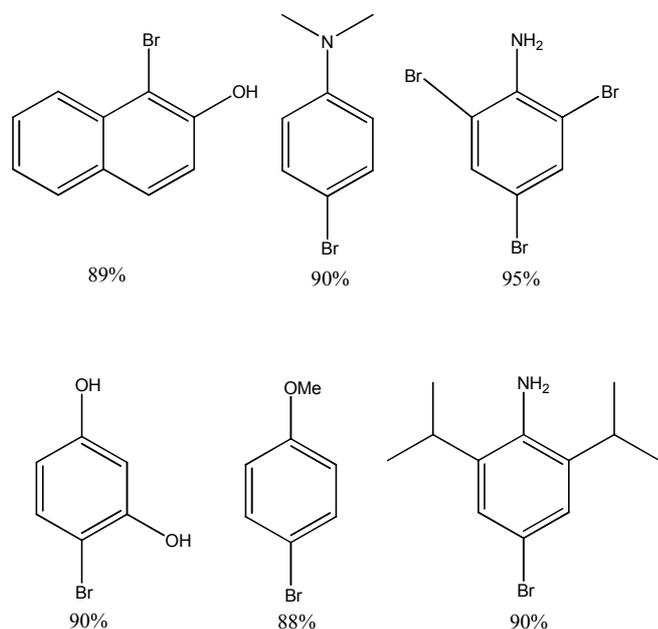


Figura 2: Halogenação de bromo em anéis aromáticos e suas respectivas porcentagens isoladas

No melhor do nosso conhecimento, não existia nenhum relato na literatura que descrevesse o uso de ultrassom em reações de halogenação oxidativa de compostos aromáticos. A partir deste projeto, conseguimos obter resultados satisfatórios partindo dos reagentes padrões, sendo assim, halogenando anéis aromáticos a partir do uso do ultrassom (sonoquímica) e utilizando reagentes de baixa toxicidade e baixo custo, assim como redução de resíduos, englobando desta

forma alguns dos princípios do que chamamos de QUÍMICA VERDE.

4. Conclusões

O projeto foi realizado tendo por objetivo produzir reações de halogenação de compostos aromáticos sob irradiação ultrassônica (sonoquímica) fornecendo produtos facilmente isolados e purificados em ótimos rendimentos chegando muito próximos de 80 a 90% (isolados).

Além de altas conversões e seletividade, os resultados obtidos apresentaram também tempos de reações que variaram entre 5 a 15 minutos sendo muito inferiores quando comparados a literatura.

Por fim, é possível concluir que a utilização do método utilizando ultrassom para reações de halogenação em anéis aromáticos foi satisfatório neste trabalho. A união do equipamento ultrassônico com as reações destacadas na literatura foi possível obter bons resultados em muito menos tempo, além de boa seletividade e alta conversão no produto final isolado. Além disso, o projeto conseguiu englobar os princípios de “Química Verde” utilizando reagentes de baixo custo e pouca toxicidade.

5. Referências

- [1] SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B. Compostos Aromáticos. In: **Química Orgânica**, 10^a Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012, cap. 14, vol. 2, p. 44.
- [2] CANNON, K. C.; KROW, G. R. **Handbook of Grignard Reagents**; Dekker: New York, 1996.
- [3] SONOGASHIRA, K., **Comprehensive Organic Synthesis**; Pergamon Press: New York, v. 3, p. 521, 1991.
- [4] CELLA, R.; STEFANI, H.A. Ultrasound in heterocyclic chemistry. **Tetrahedron**, v. 65, p. 2619, 2009.
- [5] CELLA, R.; STEFANI, H.A. Ultrasonic reactions. In: **Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry**; Eds Zhang, W.; Cue Jr., B.W, Chichester: Wiley, 1Ed., Cap. 13, p. 343, 2012.
- [6] CELLA, R. Ultrasound in synthetic applications and organic chemistry. In: **Handbook on Applications of Ultrasound**; Eds Chen, D., Sharma, S.K., Mudhoo, A.; Boca Raton: CRC Press, 1^a Ed., Cap. 11, p.263, 2012

Agradecimentos

À instituição Centro universitário da FEI pela realização das medidas ou empréstimo de equipamentos e ao professor Rodrigo Cella pela orientação.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 04/17 a 04/18.