



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química



**Projeto Final de Curso - IQWX01**

**Nova metodologia e uma proposta mecanística para a reação de  
Hunsdiecker de ácidos cinâmicos**

**Leonardo Rangel Sodré**

Rio de Janeiro  
Agosto/2012

Nova metodologia e uma proposta mecanística para a reação de  
Hunsdiecker de ácidos cinâmicos

**Autor:**  
**Leonardo Rangel Sodré**

**Projeto final de curso submetido à banca  
examinadora, como requisito para  
conclusão do Curso de Química com  
Atribuições Tecnológicas da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro.**

**Orientadores:**  
**Prof.º. Dr.º Pierre Mothé Esteves**  
**e**  
**Prof.º. Dr.º Marcio Contrucci Saraiva de Mattos**

Rio de Janeiro, RJ – Brasil.  
Agosto/2012

Leonardo Rangel Sodré

Nova metodologia e uma proposta mecanística para a reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos

Rio de Janeiro, 29 de Agosto de 2012.

Monografia submetida ao Programa de Química Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Submetida à seguinte banca:

---

Prof°. Dr°. Pierre Mothé Esteves (DQO-IQ/UFRJ) – Orientador

---

Prof°. Dr°. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos (DQO-IQ/UFRJ) – Orientador

---

Prof°.Dr° Roberto de Barros Faria (DQI-IQ/UFRJ)

---

Prof°. Dr°. Simon John Garden (DQO-IQ/UFRJ)

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcio Contrucci Saraiva de Mattos pela imensurável contribuição à minha vida acadêmica, por todo seu incentivo, orientações e liberdade de aprendizagem no laboratório.

Ao professor Pierre Mothé Esteves, por todas suas idéias e orientação nesse projeto, mostrando-me uma nova e interessante área.

A minha família, por todo o apoio dado para que eu pudesse fazer o meu melhor.

Aos meus amigos de faculdade, por momentos maravilhosos vividos.

A todos os amigos de laboratório, pela companhia e convivência do dia a dia.

## RESUMO

PROJETO DE CURSO – IQWX01

TÍTULO: NOVA METODOLOGIA E UMA PROPOSTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE HUNSDIECKER DE ÁCIDOS CINÂMICOS

ALUNO: Leonardo Rangel Sodré

ORIENTADOR: Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves, DQO – Instituto de Química – UFRJ

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos, DQO – Instituto de Química – UFRJ

A reação de Hunsdiecker consiste numa halogenação seguida de descarboxilação de um composto orgânico, sendo um importante processo de síntese de compostos orgânicos halogenados. Muitas metodologias utilizam metais pesados em sua rota sintética, porém as mais recentes utilizam reagentes doadores de halogênio eletrofílico, como por exemplo, as *N*-halo-succinimidas, por serem menos tóxicos e corrosivos.

Os ácidos trialo-isocianúricos são doadores de halogênios eletrofílicos capazes de doar até 3 átomos de halogênio, conferindo-lhe uma boa economia atômica. O ácido tricloro-isocianúrico é um reagente barato, facilmente encontrado no mercado nacional. Já é ácido tribromo-isocianúrico é sintetizado a partir do ácido isocianúrico de forma fácil e com altos rendimentos.

Este trabalho tem como objetivo estudar os ácidos trialo-isocianúricos como reagentes para a reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos substituídos e apresentar uma proposta mecanística para esta reação, baseada na correlação de Hammett desta reação. A correlação de Hammett é uma relação linear de energia livre em função dos efeitos de diferentes substituintes de um grupo fenila da molécula.

A partir do preparo dos produtos  $\beta$ -halo-estirenos, observou-se 90 % de rendimento da reação dos ácidos cinâmicos que possuem grupos doadores de elétrons, porém somente 30% de rendimento nas reações dos substratos que possuem grupos retiradores de elétrons.

Ao analisar o  $\rho$  obtido da reação com TCCA, observou-se que a reação é favorecida por grupos doadores de elétrons, sugerindo um maior deslocamento do equilíbrio para a formação do íon clorônio, enquanto que para a reação com TBCA, observou-se um maior caráter carbocatiônico do intermediário de reação.

Concluiu-se que, apesar dos bons rendimentos com alguns substratos, a reação de ácidos cinâmicos substituídos com ácidos trialo-isocianúricos ainda pode ser otimizada e que o mecanismo de reação deve mudar de acordo com qual halogênio é utilizado, favorecendo o caráter carbocatiônico do intermediário conforme se aumenta o tamanho do halogênio.

## Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>1</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>2</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.....</b>	<b>3</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATÖES .....</b>	<b>4</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>5</b>
1.1. ÁCIDOS TRIALO-ISOCIANÚRICOS.....	5
1.2. REAÇÃO DE HUNSDIECKER .....	6
1.3. CORRELAÇÃO DE HAMMETT .....	8
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>11</b>
3.1. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS UTILIZADOS .....	11
3.2. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.....	12
3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	12
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>5. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>26</b>
<b>ANEXO 1 – TABELA DE VALORES DE <math>\sigma</math>, <math>\sigma^+</math> E <math>\sigma^-</math> .....</b>	<b>28</b>
<b>ANEXO 2 - ESPECTROS .....</b>	<b>29</b>

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1:</b> Estrutura dos ácidos trialo-isocianúricos.....	5
<b>Figura 2:</b> Valores de acoplamento dos hidrogênios vinílicos $J = 13-14$ Hz, característico de acoplamento $E$ . .....	19
<b>Figura 3:</b> Gráfico da correlação de Hammett de ácidos cinâmicos substituídos com TCCA.....	20
<b>Figura 4:</b> Rotação necessária para a descarboxilação.....	22
<b>Figura 5:</b> Gráfico da correlação de Hammett de ácidos cinâmicos substituídos com TBCA.....	23

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Lista de reagentes e solventes utilizados .....	12
<b>Tabela 2:</b> Rendimentos químicos das reações de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos substituídos .....	18
<b>Tabela 3:</b> Valores de $A_G/A_H$ calculados na reação dos ácidos cinâmicos com TCCA .....	20
<b>Tabela 4:</b> Valores de $A_G/A_H$ observados na reação dos ácidos cinâmicos com TBCA.....	23



## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b> Reações de ácidos trialo-isocianúricos.....	5
<b>Esquema 2:</b> Preparação de ácidos trialo-isocianúricos.....	6
<b>Esquema 3:</b> Reações esquemáticas estudadas por Hunsdiecker.....	7
<b>Esquema 4:</b> Reação do ácido cinâmico com reagentes doadores de bromo eletrofílico e seus respectivos rendimentos.....	7
<b>Esquema 5:</b> Esquema de intermediários descrito na literatura para a reação do ácido cinâmico com reagentes doadores de halogênios eletrofílicos.....	8
<b>Esquema 6:</b> Proposta mecanística para a reação de ácidos cinâmicos substituídos com TCCA.....	21
<b>Esquema 7:</b> Proposta mecanística para a reação de ácidos cinâmicos substituídos com TBCA.....	24

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

CGAR → cromatografia gasosa de alta resolução

CGEM → cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas

d → dubleto

DIC → detector de ionização por chama

m → multipleteo

NBS → *N*-bromossuccinimida

NXS → *N*-halossuccinimida

p. → página

RMN → ressonância magnética nuclear

s → singleto

TBCA → ácido tribromo-isocianúrico

TCCA → ácido tricloro-isocianúrico

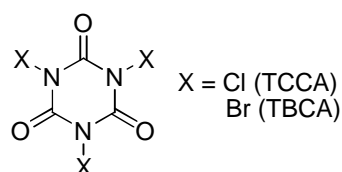
TMS → tetrametilsilano

TXCA → ácido trialo-isocianúrico

## 1. INTRODUÇÃO

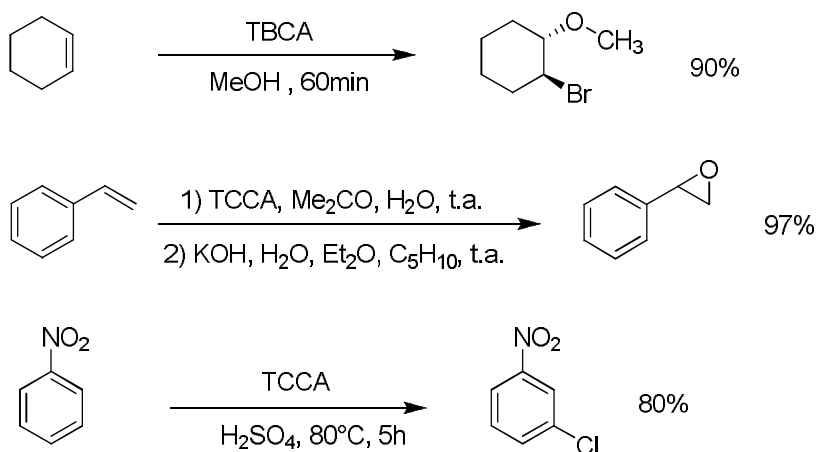
### 1.1. Ácidos trialo-isocianúricos

Os ácidos trialo-isocianúricos (TXCA) (Figura 1) são compostos estáveis capazes de doar até três átomos de halogênio eletrofílico. Estudos desses compostos, como reagentes doadores de halogênio eletrofílico, mostram que são reagentes eficientes na síntese de compostos orgânicos halogenados.



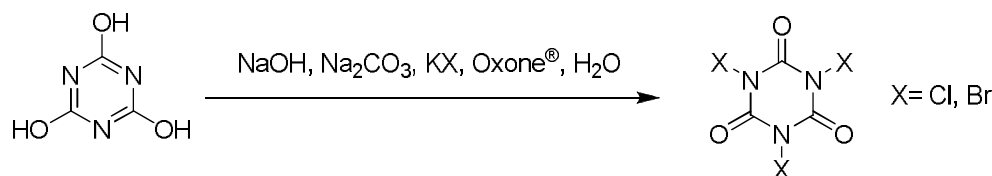
**Figura 1:** Estrutura dos ácidos trialo-isocianúricos.

Alguns exemplos (Esquema 1) da utilização desses reagentes estão na reação de coalogenação de compostos insaturados<sup>1</sup>, na síntese de epóxidos<sup>2</sup> e na halogenação de compostos aromáticos<sup>3</sup>, sendo que para este último exemplo está relatada a utilização do ácido trialo-isocianúrico em meio de ácido sulfúrico, originando uma espécie supereletrofílica<sup>3</sup>, capaz de reagir com compostos aromáticos desativados em rendimentos satisfatórios.



**Esquema 1:** Reações de ácidos trialo-isocianúricos.

Outra característica desses reagentes é o seu custo. O ácido tricloro-isocianúrico (TCCA) é um sólido branco barato, presente em um grande número de produtos comerciais para desinfecção de águas de piscina, sendo facilmente encontrado no mercado nacional. O ácido tribromo-isocianúrico (TBCA), que também é um sólido branco, é sintetizado a partir do ácido cianúrico de acordo com o Esquema 2, sem necessidade de uma purificação posterior.<sup>1</sup>



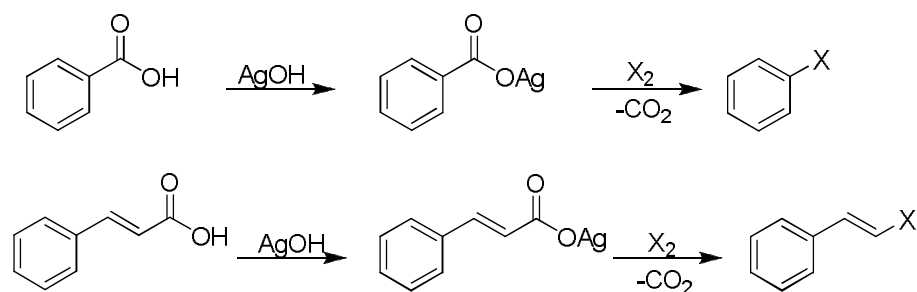
**Esquema 2:** Preparação de ácidos trihalo-isocianúricos.

No Esquema 2, o composto oxone<sup>®</sup>, ou peroxissulfato de potássio, é um oxidante encontrado na forma de sal triplo de fórmula  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ .

Os ácidos trihalo-isocianúricos enquadram-se bem na filosofia da química verde por serem capazes de doar três átomos de halogênio, o que lhes confere uma excelente economia atômica (46% para o TCCA e 66% para o TBCA), e o resíduo gerado em suas reações, o ácido cianúrico, é facilmente reaproveitado, podendo ser transformado novamente em reagente<sup>1</sup> (Esquema 2).

## 1.2. REAÇÃO DE HUNSDIECKER

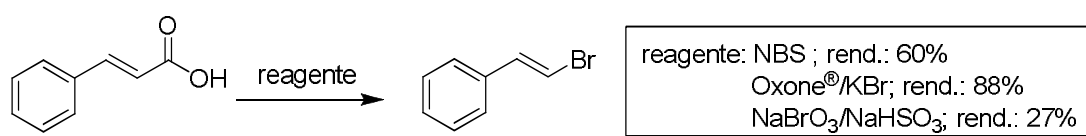
A halodescarboxilação de compostos orgânicos, ou reação de Hunsdiecker, é um processo importante para a síntese seletiva de compostos orgânicos halogenados. Originalmente descoberta nos anos 40, a reação (Esquema 3) se trata da formação de um sal de prata de um ácido carboxílico aromático ou  $\alpha,\beta$ -insaturado e de sua reação com halogênios moleculares<sup>4</sup> que, seguindo ou um processo radicalar ou processo eletrofílico, forma o haleto orgânico, liberando  $\text{CO}_2$ .



**Esquema 3:** Reações esquemáticas estudadas por Hunsdiecker.

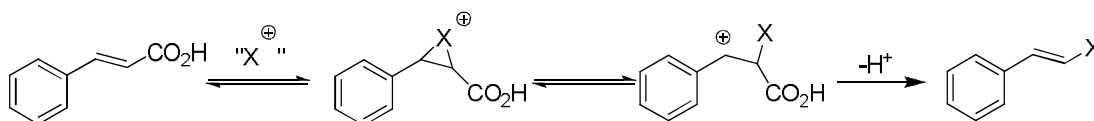
Estudos posteriores de outros grupos de pesquisa relataram a utilização de outros sais de metais como mercúrio<sup>5</sup>, tálio<sup>6</sup>, chumbo<sup>7</sup> e manganês<sup>8</sup> a fim de melhorar a eficiência da reação.

Devido à toxicidade dos metais utilizados, reagentes doadores de halogênio eletrofílico têm sido utilizados como substitutos nas reações de Hunsdiecker de ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Dentre esses reagentes estão as *N*-halossuccinimidas<sup>9</sup> (NXS), halogênios moleculares<sup>10,11</sup>, haletos de potássio em presença de Oxone<sup>®12</sup> e NaBrO<sub>3</sub>/NaHSO<sub>3</sub><sup>13</sup>. O Esquema 4 mostra uma comparação entre os rendimentos da reação de Hunsdiecker do ácido cinâmico com alguns dos reagentes mencionados.



**Esquema 4:** Reação do ácido cinâmico com reagentes doadores de bromo eletrofílico e seus respectivos rendimentos.

O Esquema 5 apresenta o esquema de intermediários<sup>9,10</sup> que pode ser encontrado na literatura para esse tipo de reação.



**Esquema 5:** Esquema de intermediários descrito na literatura para a reação do ácido cinâmico com reagentes doadores de halogênios eletrofílicos.

### 1.3. CORRELAÇÃO DE HAMMETT

A correlação de Hammett é uma relação linear de energia livre de uma reação em função dos efeitos de diferentes substituintes de um grupamento fenila da molécula. Sua quantificação é feita através da equação de Hammett, que relaciona constantes de equilíbrio (1) ou constantes de velocidade (2) com parâmetros  $\rho$  e  $\sigma$ <sup>14</sup>.

$$\log (K_G/K_o) = \rho\sigma \quad (1)$$

$$\log (k_G/k_o) = \rho\sigma \quad (2)$$

$K_G$  e  $k_G$  são as constantes de equilíbrio e velocidade, respectivamente, das reações dos substratos substituídos; e  $K_o$  e  $k_o$  correspondem às mesmas constantes da reação do substrato não substituído.

A constante do substituinte,  $\sigma$ , é um fator característico de cada grupo substituinte. No caso da equação 1, pode-se calcular os valores  $\sigma$  de cada substituinte através da medida de acidez de ácidos benzóicos, considerando-se a constante de reação,  $\rho$ , igual a 1 por ser a reação de referência. Os valores de  $\sigma$  refletem como os grupos substituintes afetam a densidade eletrônica do anel aromático, reunindo contribuições de efeito indutivo, efeito de ressonância, dentre outros<sup>15</sup>.

Há casos que os valores de  $\sigma$  são insuficientes para expressar de maneira correta a linearidade dos efeitos dos substituintes, pois o efeito de ressonância é muito mais significativo do que o observado na reação de referência. Sendo assim, esses valores foram corrigidos, gerando as constantes  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$ .

A constante  $\sigma^+$  representa uma interação de ressonância direta de um grupo doador de elétrons com o sítio catiônico reacional, enquanto que  $\sigma^-$  representa uma interação de ressonância direta de um grupo retirador de elétrons com o sítio aniônico da reação. Todos os valores de  $\sigma$ ,  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  estão na tabela do anexo 1.

Os valores de  $\rho$  são característicos de cada reação e refletem o quão sensível ela é aos efeitos dos substituintes, em relação à ionização de ácidos benzóicos (reação de referência). O valor de  $\rho$  também representa o grau de redistribuição de cargas no estado de transição da reação, seja com a formação de cargas parciais positivas ou negativas<sup>16</sup>. Contudo, valores absolutos de  $\rho$  em torno de 4 ou maior, significam a formação de uma carga única, baseado em valores dessa constante observados em reações que, reconhecidamente, há a formação de , por exemplo, carbocátion ou carbânion.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste projeto é estudar a reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos com novos reagentes doadores de halogênio eletrofílico, os ácidos tricloro-isocianúrico e o ácido tribromo-isocianúrico, e gerar uma proposta mecanística para esta reação, baseando-se em sua correlação de Hammett. Também se deseja verificar se há diferença no mecanismo de acordo com o halogênio que é utilizado.



### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS UTILIZADOS

→ Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR):

As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás HP-5890-II com detector de ionização por chama (DIC) e coluna capilar de sílica fundida DB-5, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase. Gás carreador foi hélio, pressão de 15 psi e razão “split” de 1/20. Condições de análise: injetor 250 °C, detector 280 °C, coluna a 80 °C (2 min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 250°C (2 min).

→ Espectrometria de Massas:

As análises de CGEM foram realizadas em um cromatógrafo a gás GC-2010 Shimadzu com GCMS-QP2010S Shimadzu acoplado, utilizando impacto de elétrons (70 eV). Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase. Condições de análise: injetor 250 °C, detector 280 °C, coluna a 80 °C (2 min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 250 °C (2 min).

→ Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear:

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ ) foram realizados no espectrômetro BRUKER AC-200, com frequência de 200 MHz ( $^1\text{H}$ ) e 50 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), utilizando como padrão interno o  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (TMS). Utilizou-se como solvente o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 3.2. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

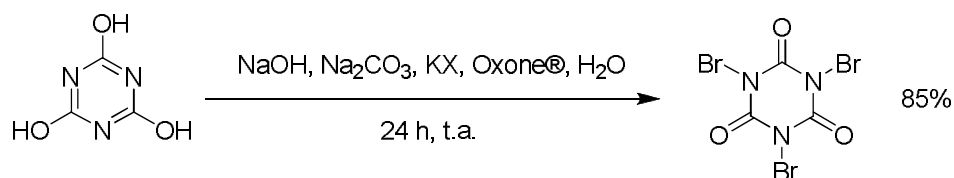
Os reagentes e solventes listados na Tabela 1 foram utilizados conforme recebidos, sem nenhum tratamento.

**Tabela 1:** Lista de reagentes e solventes utilizados

Reagente	Grau de pureza	Procedência
ácido cianúrico	-	Aldrich
ácido cinâmico	99%	BDH Chemicals
ácido <i>p</i> -cloro-cinâmico	99%	Aldrich
ácido <i>p</i> -hidroxi-cinâmico	99%	Aldrich
ácido <i>p</i> -metil-cinâmico	99%	Aldrich
ácido <i>p</i> -metoxi-cinâmico	99%	Aldrich
ácido <i>p</i> -nitro-cinâmico	97%	Aldrich
ácido tricloro-isocianúrico	99%	Pace
brometo de potássio	P. A.	Vetec
carbonato de sódio	P. A.	Vetec
éter dietílico	P. A.	Vetec
hidróxido de sódio	P. A.	Grupo Química
oxone <sup>®</sup>	-	Aldrich
tiosulfato de sódio	P. A.	Merck

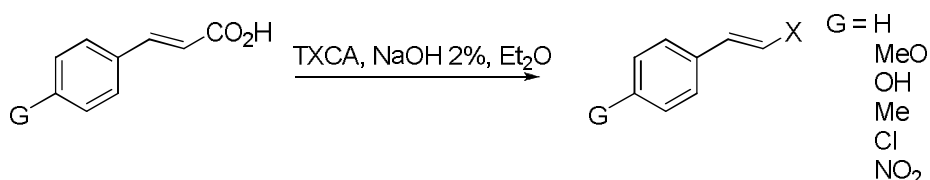
### 3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

→ Preparação do ácido tribromo-isocianúrico<sup>1</sup>:



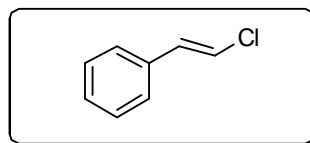
A uma solução de ácido cianúrico (10 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 mmol), NaOH (30 mmol) e KBr (30 mmol) em água (180 mL), sob agitação e resfriada em banho de gelo, foi adicionado lentamente uma solução de Oxone<sup>®</sup> (30 mmol) em água (150 mL). Após o término da adição, a solução final ficou mais 24 h sob agitação. O produto, um sólido branco, foi isolado por filtração a vácuo, lavado com água gelada e seco em dessecador contendo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Rendimento final de 85%.

→ Preparação dos padrões de β-halo-estirenos a partir da reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos com ácidos trialo-isocianúricos:



A uma solução de ácido cinâmico substituído (5 mmol) em uma solução de hidróxido de sódio 2% (50 mL), foi adicionado éter dietílico (20 mL). Sob constante agitação, adicionou-se ácido trialo-isocianúrico (1,67 mmol). Após 24 horas de reação, separou-se a fase orgânica que foi lavada com solução de NaHCO<sub>3</sub> 10%. Após evaporação do solvente, todos os produtos foram caracterizados por espectrometria de massas e ressonância nuclear magnética (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

### (E)-β-cloro-estireno



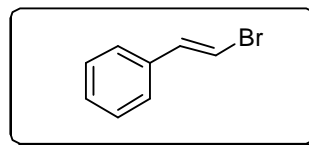
Característica: óleo

Rendimento: 25%

EM – m/z [Espectro 1, p. 29]: 140 (M<sup>+</sup>+2), 138 (M<sup>+</sup>), 103 (100%), 77, 51

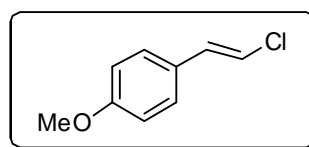
RMN <sup>1</sup>H (ppm): [Espectro 2, p. 30]: 6,66-6,60 (d, 1H, J = 13,67 Hz); 6,87-6,80 (d, 1H, J = 13,67 Hz); 7,25-7,33 (m, 10H)

RMN <sup>13</sup>C (ppm): [Espectro 3, p. 31]: 118,90; 126,32; 128,35; 128,98; 133,50; 135,11

**(E)-β-bromo-estireno**

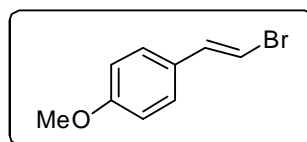
Característica: óleo

Rendimento: 41%

EM – m/z [Espectro 4, p. 32]: 184 (M<sup>+</sup>+2), 182 (M<sup>+</sup>), 103 (100%), 77, 51RMN <sup>1</sup>H (ppm): [Espectro 5, p. 33]: 6,72-6,79 (d, 1H, J = 13,99 Hz); 7,06-7,13 (d, 1H, J = 13,99 Hz); 7,29 (m, 5H)RMN <sup>13</sup>C (ppm): [Espectro 6, p. 34]: 106,71; 126,31; 128,47; 128,99; 136,14; 137,39**(E)-β-cloro-p-metoxi-estireno**

Característica: óleo

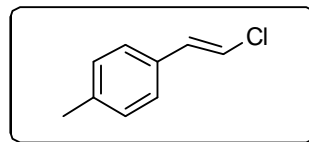
Rendimento: 72%

EM – m/z [Espectro 7, p. 35]: 170 (M<sup>+</sup>+2), 168 (M<sup>+</sup>, 100%), 153, 125, 89RMN <sup>1</sup>H (ppm): [Espectro 8, p. 36]: 3,77 (s, 3H); 6,50-6,43 (d, 1H, J = 13,62 Hz); 6,78-6,71 (d, 1H, J = 13,67 Hz); 6,85-6,81 (d, 2H); 7,22-7,17 (d, 2H)RMN <sup>13</sup>C (ppm): [Espectro 9, p. 37]: 55,41; 114,38; 116,54; 127,51; 127,81; 132,86; 159,77**(E)-β-bromo-p-metoxi-estireno**

Característica: óleo

Rendimento: 95%

EM – m/z [Espectro 10, p. 38]: 214 (M<sup>+</sup>+2), 212 (M<sup>+</sup>, 100%), 199, 197, 133, 118, 90RMN <sup>1</sup>H (ppm): [Espectro 11, p. 39]: 3,80 (s, 3H); 6,63-6,56 (d, 1H, J = 13,94 Hz); 6,87-6,83 (d, 2H); 7,07-7,00 (d, 1H, J = 13,95 Hz); 7,25-7,20 (d, 2H)RMN <sup>13</sup>C (ppm): [Espectro 12, p. 40]: 55,50; 104,19; 114,40; 127,56; 128,98; 136,75; 159,87

**(E)-β-cloro-p-metil-estireno**

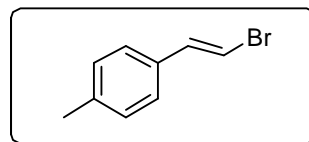
Característica: óleo

Rendimento: 51%

EM – m/z [Espectro 13, p. 41]: 154 ( $M^+ + 2$ ), 152 ( $M^+$ ), 117 (100%), 115, 91

RMN  $^1\text{H}$  (ppm): [Espectro 14, p. 42]: 2,33 (s, 3H); 6,60-6,54 (d, 1H,  $J = 13,66$  Hz); 6,83-6,76 (d, 1H,  $J = 13,66$  Hz); 7,24-7,09 (m, 4H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm): [Espectro 15, p. 43]: 21,39; 117,85; 126,20; 129,65; 132,31; 133,34; 138,27

**(E)-β-bromo-p-metil-estireno**

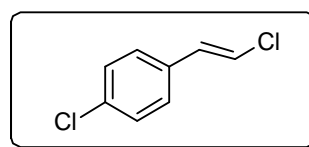
Característica: óleo

Rendimento: 89%

EM – m/z [Espectro 16, p. 44]: 198 ( $M^+ + 2$ ), 196 ( $M^+$ ), 117, 115 (100%), 91

RMN  $^1\text{H}$  (ppm): [Espectro 17, p. 45]: 2,32 (s, 3H); 6,73-6,66 (d, 1H,  $J = 13,96$  Hz); 7,10-7,03 (d, 1H,  $J = 13,89$  Hz); 7,24-7,14 (m, 5H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm): [Espectro 18, p. 46]: 21,46; 105,61; 126,21; 129,68; 133,41; 137,25; 138,44

**(E)-β-cloro-p-cloro-estireno**

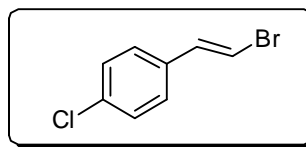
Característica: óleo

Rendimento: 33%

EM – m/z [Espectro 19, p. 47]: 176 ( $M^+ + 4$ ), 174 ( $M^+ + 2$ ), 172 ( $M^+$ ), 137 (100%), 102, 101, 75

RMN  $^1\text{H}$  (ppm): [Espectro 20, p. 48]: 6,66-6,59 (d, 1H,  $J = 13,69$  Hz); 6,83-6,76 (d, 1H,  $J = 13,70$  Hz); 7,32-7,20 (m, 5H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm): [Espectro 21, p. 49]: 119,61; 127,52; 129,22; 132,36; 133,58; 134,15

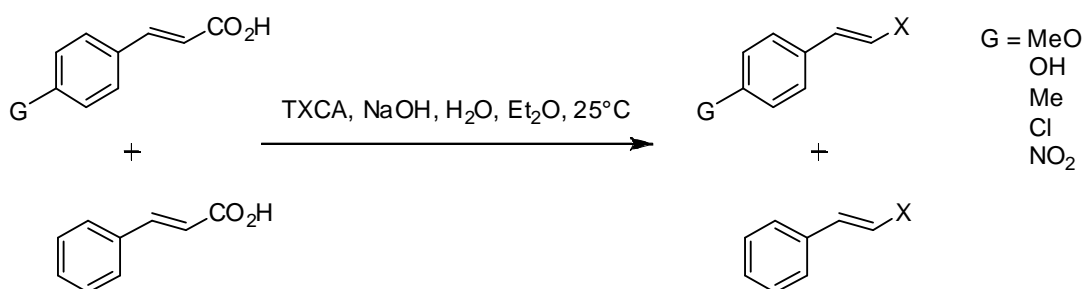
**(E)- $\beta$ -bromo-*p*-cloro-estireno**

Característica: óleo

Rendimento: 63%

EM – m/z [Espectro 22, p. 50]: 220 ( $M^+ + 4$ ), 218 ( $M^+ + 2$ ), 216 ( $M^+$ ), 137 (100%), 102, 101, 75RMN  $^1\text{H}$  (ppm): [Espectro 23, p. 51]: 6,79-6,72 (d, 1H,  $J = 14,01$  Hz); 7,09-7,02 (d, 1H,  $J = 14,03$  Hz); 7,32-7,19 (m, 4H)RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm): [Espectro 24, p. 52]: 107,42; 127,50; 129,23; 134,28; 134,61; 136,21

→ Determinação da correlação de Hammett:



A uma solução de ácido cinâmico substituído (1 mmol) e de ácido cinâmico (1 mmol) em uma solução aquosa de hidróxido de sódio 2% (20 mL), foram adicionados éter dietílico (15 mL) e uma massa conhecida de padrão interno (clorobenzeno e, no caso da reação do ácido *p*-cloro-cinâmico, diclorobenzeno), seguido pelo ácido tricloro-isocianúrico (0,33 mmol) sob constante agitação. Durante toda a reação, a temperatura foi mantida em  $25,0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ , controlada por um banho termostatzado. Alíquotas foram retiradas de minuto a minuto nos 5 primeiros minutos após a adição do reagente, colocadas em frasco contendo tiosulfato de sódio sólido e a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa de alta resolução. Em todos os casos, assumiu-se que os fatores de resposta do produto halogenado e o respectivo padrão interno na CGAR são iguais e de valor 1. Cada alíquota gerou uma razão de áreas cromatográficas ( $A_G/A_H$ ) e com o logaritmo da média dos cinco valores obtidos determinou-se, através de uma regressão linear, a equação da reta em função dos valores de  $\sigma$  tabelados

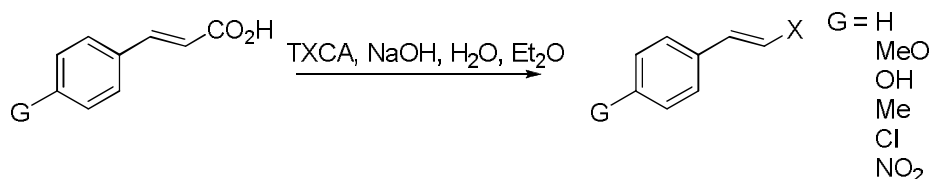
(anexo 1) referentes a cada substituinte para a construção do gráfico de correlação de Hammett.

Utilizou-se o mesmo procedimento para as reações com o TBCA, porém os padrões internos foram bromobenzeno, utilizado para os produtos monoalogenados, e 1-bromo-4-cloro-benzeno, utilizado para o produto dialogenado.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho iniciou-se com a preparação dos padrões de  $\beta$ -halo-estirenos a partir da reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos substituídos. As reações foram realizadas em um sistema bifásico de solução aquosa de NaOH 2% com éter dietílico e os resultados estão mostrados na Tabela 2. Estas condições foram utilizadas tanto para facilitar o processo de isolamento do produto quanto para estar de acordo com os conceitos da química verde, pois o solvente mais usual para esta reação é um solvente halogenado e são utilizados halogênios na sua forma molecular ou sais de metais pesados.

**Tabela 2:** Rendimentos químicos das reações de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos substituídos

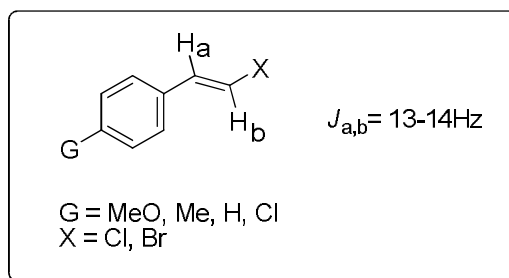


G	TCCA (%)	TBCA (%)
MeO	72	95
OH	---	---
Me	51	89
H	25	41
Cl	33	63
NO <sub>2</sub>	---	---

As condições de reação foram 5 mmol de ácido cinâmico para 1,67 mmol de TXCA e pequeno excesso de base. Observou-se que dentre os seis substratos estudados, dois apresentaram problemas na reação de Hunsdiecker, tanto com TCCA quanto com TBCA, que foram os ácidos *p*-nitro e *p*-hidroxi-cinâmicos. A reação do ácido *p*-nitro-cinâmico não gerou produtos, enquanto que na reação do ácido *p*-hidroxi-cinâmico, houve a geração de alguns subprodutos em concentração significativa. Esses subprodutos não foram identificados. Todos os produtos obtidos



( $\beta$ -halo-estirenos) possuem estereoquímica *E*, determinado por RMN  $^1\text{H}$  a partir da constante de acoplamento ( $J$ ) dos hidrogênios vinílicos (Figura 2).



**Figura 2:** Valores de acoplamento dos hidrogênios vinílicos  $J = 13-14$  Hz, característico de acoplamento *E*.

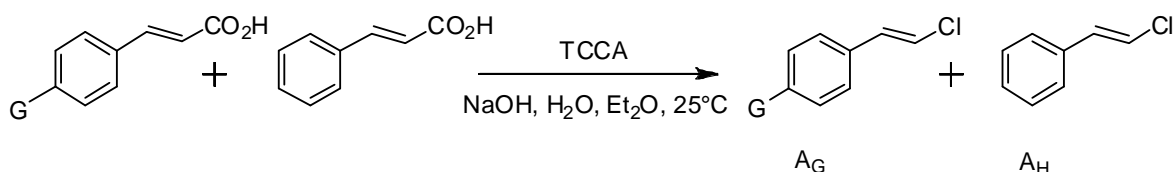
A partir desses resultados, partiu-se para o estudo da correlação de Hammett para as reações competitivas dos ácidos cinâmicos substituídos com TCCA, em que a razão das áreas cromatográficas dos produtos dessas reações é proporcional à razão entre as constantes de velocidades das respectivas reações.

A princípio, seguiu-se o procedimento da reação de Hunsdiecker utilizando reagentes doadores de halogênio eletrofílico relatado na literatura, que usa diclorometano como solvente de reação e trietilamina como catalisador, para se verificar a possibilidade de realizar tanto a quantificação dos substratos e dos produtos formados. Nesta metodologia, não foi possível medir satisfatoriamente a concentração tanto dos substratos quanto dos produtos, pois os ácidos eram perdidos no processo de extração e os produtos eram gerados de forma rápida, de modo que não era possível retirar alíquotas antes de 10% de conversão, o que acrescentaria erros em relação à medida da velocidade inicial da reação. Desta forma, abriu-se mão da quantificação dos substratos e utilizou-se um sistema bifásico água/éter dietílico como meio reacional. Assumiu-se que a fase orgânica servia apenas como meio de extração do produto. Como a solubilidade do reagente TCCA é menor em água do que em diclorometano, foi possível medir as concentrações dos produtos no tempo que respeitava a condição cinética de velocidade inicial.

A partir da escolha do meio reacional, as reações foram feitas de modo que um ácido cinâmico substituído reagia com TCCA (ou TBCA), em presença do ácido

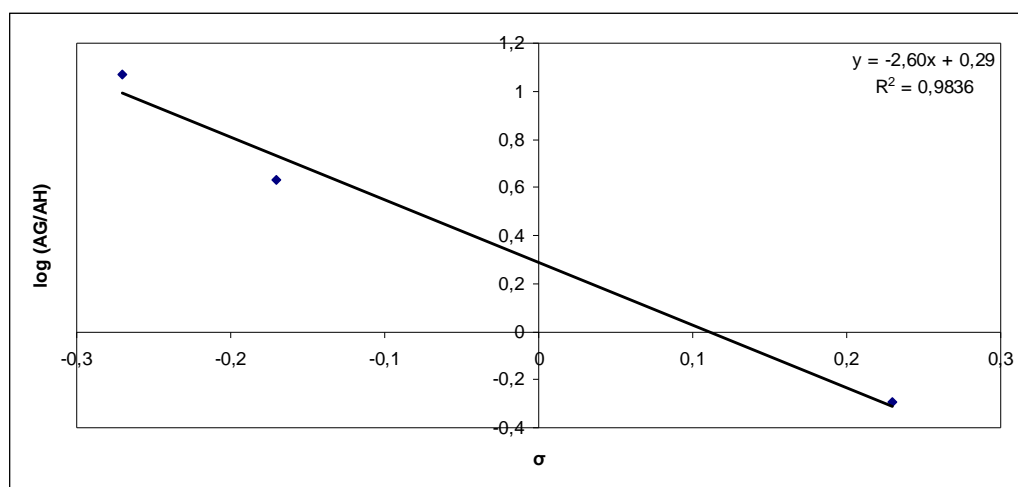
cinâmico, pois a medida da razão das áreas cromatográficas ( $A$ ) dos produtos é proporcional à razão das respectivas velocidades iniciais. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 3, em função das áreas dos produtos.

**Tabela 3:** Valores de  $A_G/A_H$  calculados na reação dos ácidos cinâmicos com TCCA



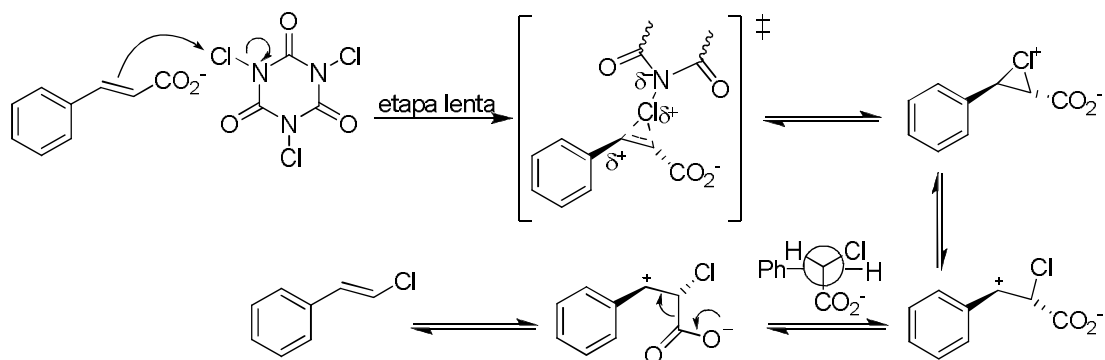
G	$\sigma$	$\sigma^+$	$A_G/A_H$	$\log(A_G/A_H)$
MeO	-0,27	-0,78	11,7	1,068
Me	-0,17	-0,31	4,3	0,633
Cl	0,23	0,11	0,51	-0,292

Observa-se que quanto melhor doador de elétrons for o substituinte do anel aromático, a reação ocorre mais rapidamente. A equação da reta gerada pela relação do  $\log(A_G/A_H)$  com os valores de  $\sigma$  de cada substituinte foi  $\log(A_G/A_H) = -2,60\sigma$  (Figura 3) com um coeficiente de correlação da reta ( $r^2$ ) igual a 0,98, enquanto que a equação da reta com os valores de  $\sigma^+$  apresentou um  $r^2$  de 0,94 .



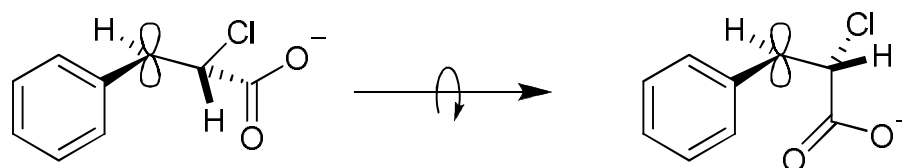
**Figura 3:** Gráfico da correlação de Hammett de ácidos cinâmicos substituídos com TCCA.

O valor de  $\rho = -2,6$  indica que esta reação é favorecida por grupos doadores de elétrons e que a redistribuição de cargas no estado de transição é significativa, e caracterizada por deficiência em elétrons. O Esquema 6 mostra uma proposta mecanística para esta reação.



**Esquema 6:** Proposta mecanística para a reação de ácidos cinâmicos substituídos com TCCA.

Considerando o valor de  $\rho$  desta reação, a etapa lenta é a halogenação da ligação dupla, gerando, majoritariamente, o íon clorônio em relação ao carbocátion benzílico, pois desta forma, a carga parcial positiva gerada é atenuada por uma nova ligação formada com elétrons do átomo de cloro, tornando-se consistente com o valor de  $\rho$  encontrado. As etapas seguintes são rápidas. Acredita-se que seja necessária uma rotação da ligação C-C do íon clorônio para que o ângulo de diedro do grupo carboxila e do orbital vazio do carbono benzílico seja zero (Figura 4), possibilitando a eliminação de CO<sub>2</sub>. Isto significa que somente o produto *E* é formado, conforme é observado através das constantes de acoplamento (*J*) de 14 Hz dos hidrogênios da ligação dupla.



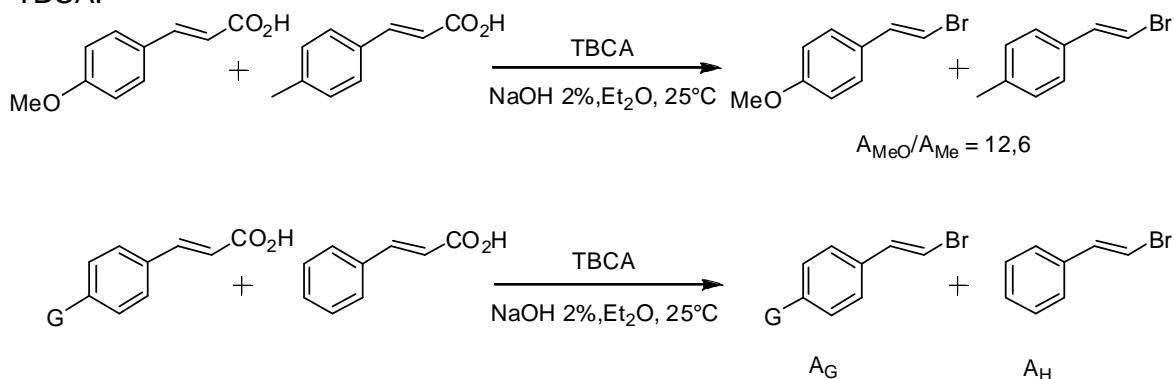
**Figura 4:** Rotação necessária para a descarboxilação

A eliminação de  $\text{CO}_2$  não pode ser a etapa lenta, pois a redistribuição eletrônica nesta etapa é caracterizada pela formação de um aumento de densidade eletrônica no carbono benzílico. Desta forma, grupos retiradores de elétrons favoreceriam a reação e isto não é observado.

Com a finalidade de verificar como esse mecanismo varia em função do halogênio, realizou-se as mesmas reações com o reagente TBCA. Devido a uma grande diferença entre as velocidades de reação do ácido *p*-metoxi-cinâmico e do ácido cinâmico com TBCA, só foi possível detectar o produto  $\beta$ -bromo-estireno depois de alta conversão do produto *p*-metoxi- $\beta$ -bromo-estireno. Tendo em vista esse problema, foi necessário determinar a razão das velocidades destes substratos através de um substrato intermediário, o ácido *p*-metil-cinâmico.

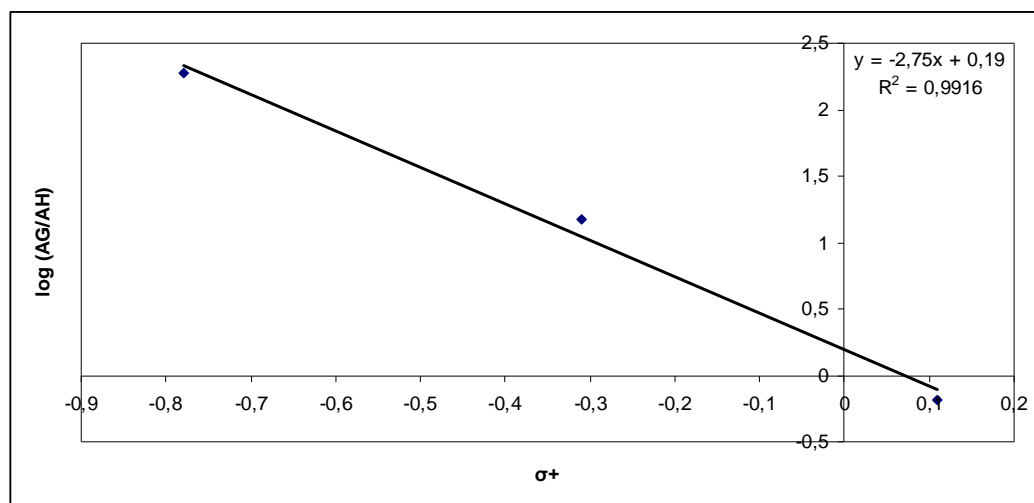
O reagente TBCA foi mais reativo do que o TCCA na reação de Hunsdiecker, por isso, não foi possível respeitar a condição de velocidade inicial das reações com os substratos ácido *p*-metoxi-cinâmico e ácido *p*-metil-cinâmico em suas respectivas reações competitivas. Na análise de ambas as reações, o substrato com o grupo substituinte mais ativante apresentou 30% de conversão no tempo estudado, enquanto que o outro substrato estava em torno de 2% de conversão. Como cada reação gera um ponto no gráfico, assumiu-se que o desvio causado pela alta conversão seja equivalente nos dois casos, gerando apenas um erro maior na medida do coeficiente da reta da correlação de Hammett. Na reação do ácido *p*-cloro-cinâmico e do ácido cinâmico com TBCA, foi possível obter os dados em baixa conversão como desejado. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4:** Valores de  $A_G/A_H$  observados na reação dos ácidos cinâmicos com TBCA.



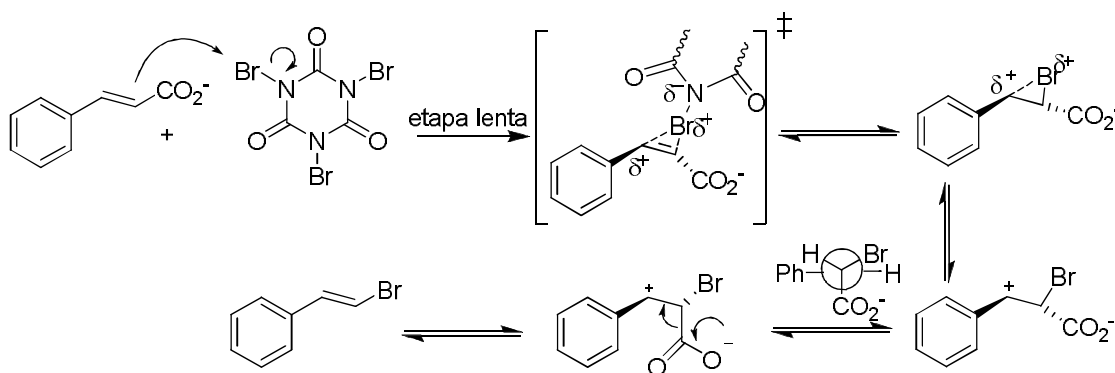
G	$\sigma$	$\sigma_+$	$A_G/A_H$	$\log (A_G/A_H)$
MeO	-0,27	-0,78	187,74	2,274
Me	-0,17	-0,31	14,9	1,173
Cl	0,23	0,11	0,66	-0,180

A melhor correlação de Hammett para essas reações está apresentada no gráfico da Figura 5. Observou-se que a melhor reta que descreve esta correlação é função de  $\sigma^+$  e é expressa por  $\log (A_G/A_H) = -2,75\sigma^+$ , com um coeficiente de correlação da reta igual a 0,99, que é maior do que o coeficiente da reta encontrado ( $r^2 = 0,93$ ) para a correlação de Hammett em função de  $\sigma$ .



**Figura 5:** Gráfico da correlação de Hammett de ácidos cinâmicos substituídos com TBCA.

Foi observado que esta reação é ainda mais favorecida por grupos doadores de elétrons. O fato de a correlação ser mais bem definida em função do parâmetro  $\sigma^+$  indica que o efeito de ressonância dos grupos substituintes é mais significativo para a estabilização das cargas formadas no estado de transição do que no caso das reações com TCCA. A constante de reação  $\rho = -2,75$  é característico de um grau significativo de redistribuição de carga parcial positiva no estado de transição, porém não o suficiente para se considerar somente a formação de carbocátion, em comparação com valores de  $\rho$  de reações que reconhecidamente passam por um intermediário carbocatiônico<sup>17</sup>. A proposta mecanística baseada nesses resultados está descrita no Esquema 7.



**Esquema 7:** Proposta mecanística para a reação de ácidos cinâmicos substituídos com TBCA.

Neste mecanismo, a etapa lenta continua sendo a halogenação da ligação dupla do ácido cinâmico, porém o íon bromônio formado possui as ligações C-Br desiguais, em que a distância de ligação do carbono benzílico com o átomo de bromo é maior, acarretando numa carga parcial positiva mais significativa neste carbono, do que no caso do íon clorônio. Isto ocorre devido ao maior tamanho do átomo de bromo, prejudicando a sobreposição dos orbitais responsáveis pela segunda ligação C-Br. Este maior caráter carbocatiônico do intermediário favorece o deslocamento do equilíbrio para a formação do carbocátion e consequente rotação da ligação C-C, seguida da descarboxilação, explicando os maiores rendimentos das reações feitas com TBCA, em comparação com as mesmas reações feitas com TCCA.

## CONCLUSÕES

Os ácidos trialo-isocianúricos mostraram-se bons reagentes para a reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos ativados, gerando altos rendimentos. Porém, os baixos rendimentos das reações de ácidos cinâmicos desativados ainda precisam ser otimizados.

As correlações de Hammett para as reações de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos substituídos com os reagentes TCCA e TBCA mostraram que estas reações são favorecidas com a presença de grupo doadores de elétrons, indicando a formação de carga parcial positiva no estado de transição controlador da velocidade de reação.

Baseado nas equações de Hammett obtidas, a etapa lenta, em ambos os casos, é a halogenação da ligação dupla do substrato. O mecanismo proposto para as reações com TCCA passa pela formação e abertura do íon clorônio, desprotonação e subsequente rotação da ligação C-C para ocorrer a descarboxilação. No caso da reação com TBCA, o íon bromônio formado possui um maior caráter catiônico no carbono benzílico, originado pela menor interação entre os orbitais dos átomos de carbono e de bromo devido à diferença de tamanho entre eles, justificando os maiores rendimentos dos produtos, seguido também da rotação da ligação C-C e eliminação de CO<sub>2</sub>.

## 5. REFERÊNCIAS

- 1- de Almeida, L. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S.; *Synlett*, **2006**, 1515.
- 2- Wengert, M.; Sanseverino, A. M.; de Mattos, M. C. S.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, *13*, 700.
- 3- Mendonça, G. F.; Magalhães, R. R.; de Mattos, M. C. S.; Esteves, P.M.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 695.
- 4- Hunsdiecker, H. C.; *Chem. Ber.*, **1942**, *75*, 291.
- 5- Cristol, S. J.; Firth, W. C. Jr.; *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 280.
- 6- Mckillop, A.; Bromley, D.; Taylor, E. C.; *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 1172.
- 7- Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; *Org. React.*, **1972**, *19*, 279.
- 8- Chowdhury, S.; Roy, S.; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 2623.
- 9- Evans, T.A.; *J. Chem. Ed.*; **2006**, *83*, 1062.
- 10- Huang, Y. L.; Cheng, Y. H.; Hsien, K. C.; Chen, Y. L.; Kao, C. L.; *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 1834.
- 11- Kolvari, E.; Ghorbani-Choghamarani, A. Salehi, P.; Shirini, F.; Zolfigol, M. A.; *J. Iran. Chem. Soc.*, **2007**, *4*, 126.
- 12- You, H. W.; Lee, K. J.; *Synlett*, **2001**, 105.
- 13- Kikuchi, D.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y.; *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 6023.
- 14- Bastos, M. P.; *Química Nova*, **1984**, *7*, 141.



15- Bowden, K.; Grubbs, E. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 25, 171.

16- Nishida, S.; *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 2692.

17- Hansh, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165.

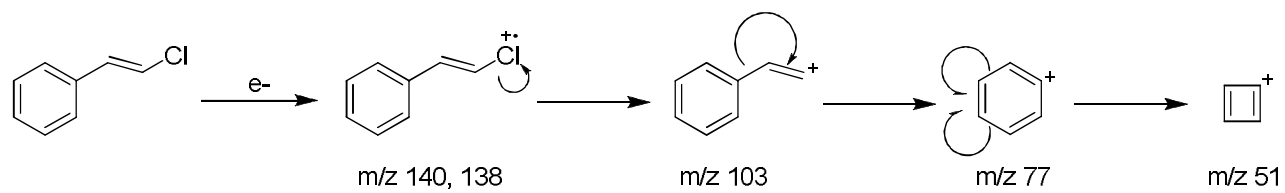
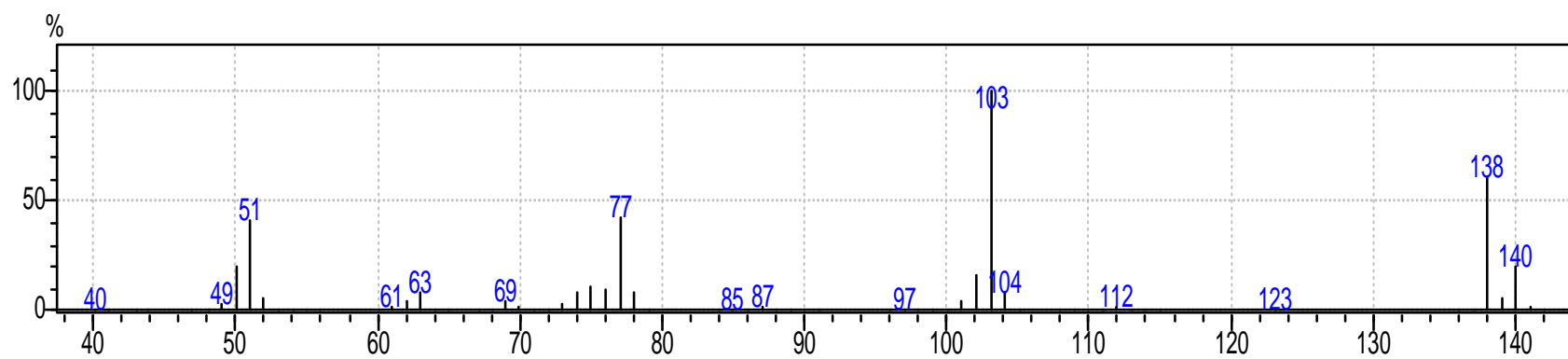
**ANEXO 1 – TABELA DE VALORES DE  $\sigma$ ,  $\sigma^+$  E  $\sigma^-$**

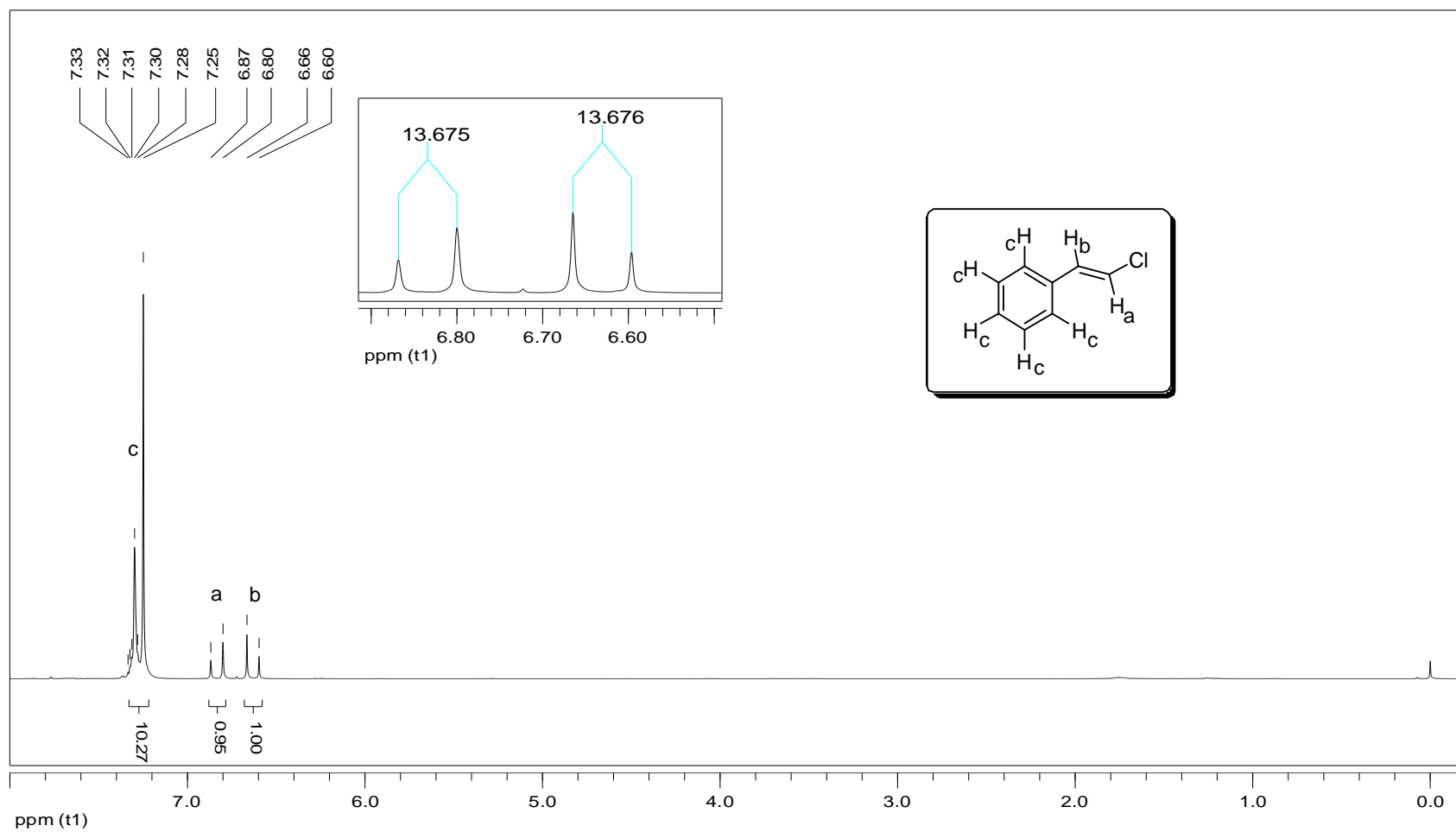
**Tabela 1:** Valores de  $\sigma$ ,  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  para diversos substituintes.<sup>17</sup>

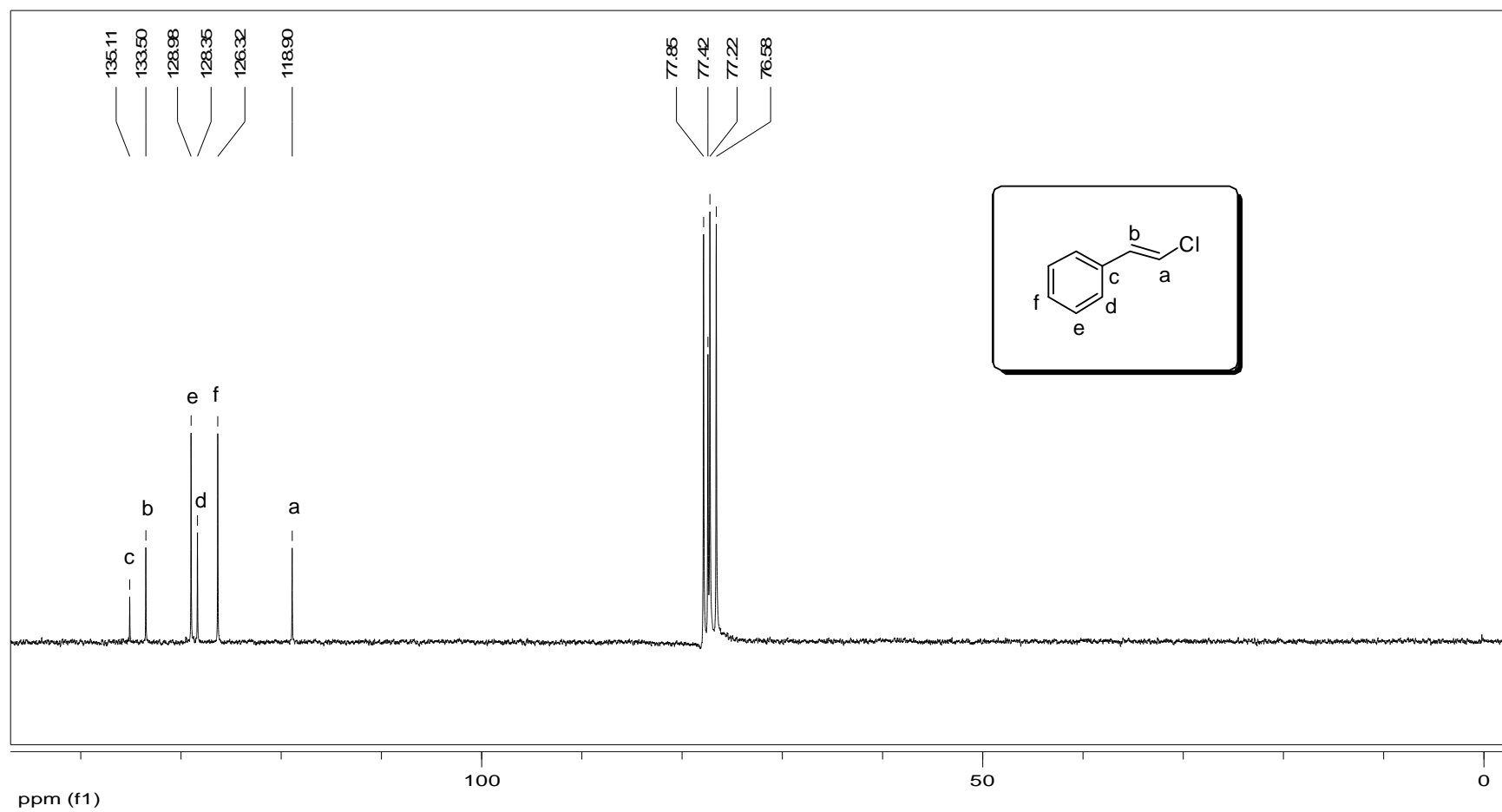
Grupo substituinte		$\sigma_p$	$\sigma^+$	$\sigma^-$
acetamido	CH <sub>3</sub> CONH	0,00	-0,60	0,46
acetoxi	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0,45	0,19	
acetil	CH <sub>3</sub> CO	0,50		0,84
amino	NH <sub>2</sub>	-0,66	-1,30	-0,15
bromo	Br	0,23	0,15	0,25
<i>t</i> -butil	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	-0,20	-0,26	-0,13
carboxi	HO <sub>2</sub> C	0,45	0,42	0,77
cloro	Cl	0,23	0,11	0,19
ciano	CN	0,66	0,66	1,00
etoxi	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	-0,24	-0,81	-0,28
etil	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,15	-0,30	-0,19
fluor	F	0,06	-0,07	-0,03
hidrogênio	H	0	0	0
metoxi	CH <sub>3</sub> O	-0,27	-0,78	-0,26
metil	CH <sub>3</sub>	-0,17	-0,31	-0,17
nitro	NO <sub>2</sub>	0,78	0,79	1,27
fenil	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,01	-0,18	0,02
trifluorometil	CF <sub>3</sub>	0,54	0,61	0,65

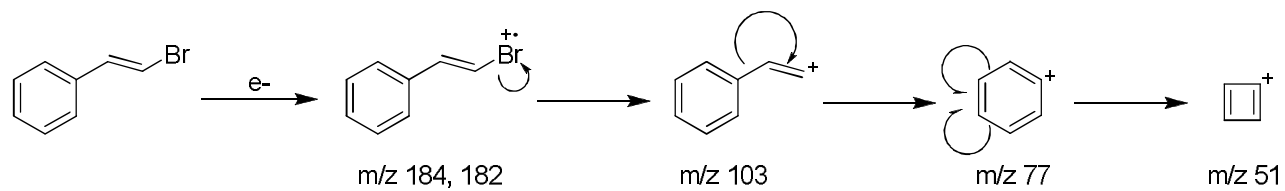
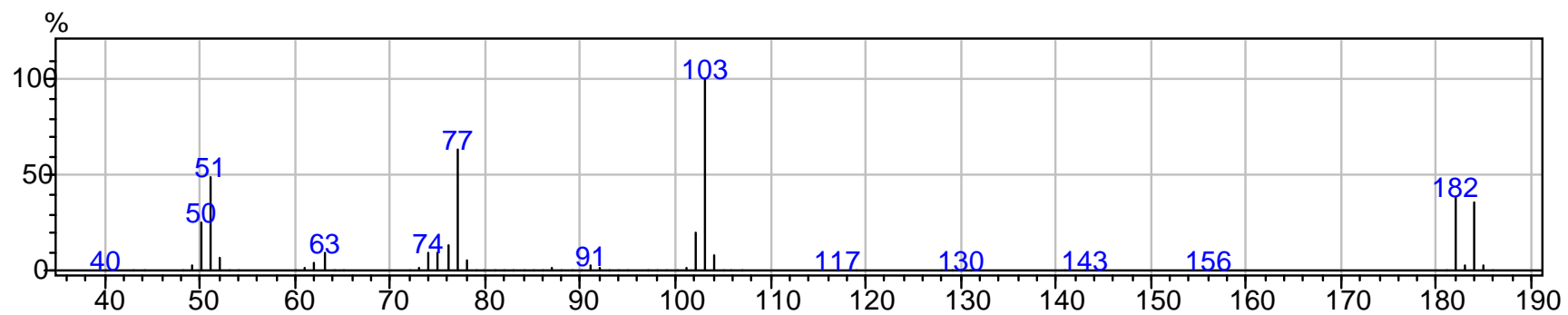
Valores de  $\sigma_p$ ,  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$  foram retirados Hansh, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165.

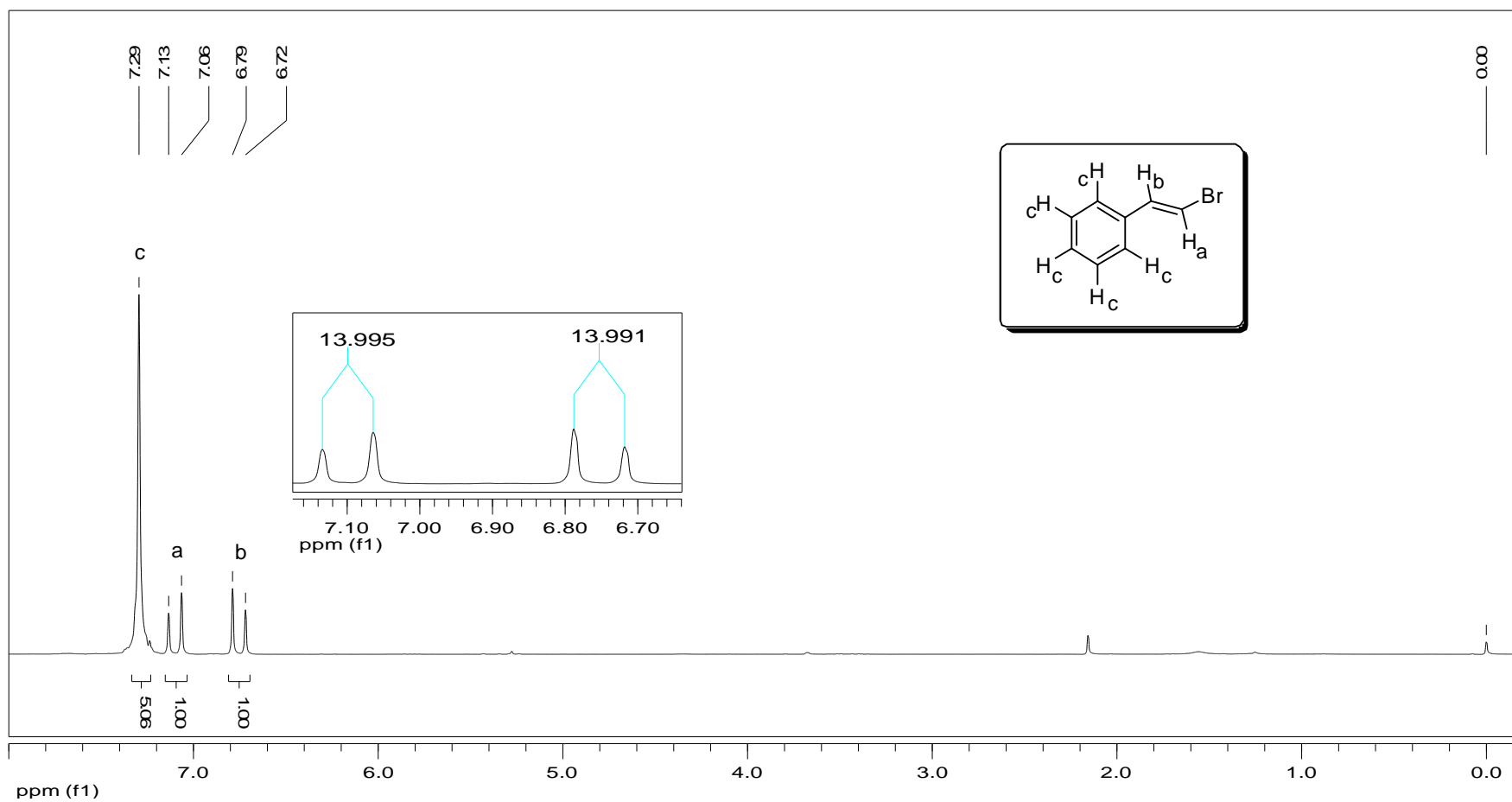
## ANEXO 2 - ESPECTROS

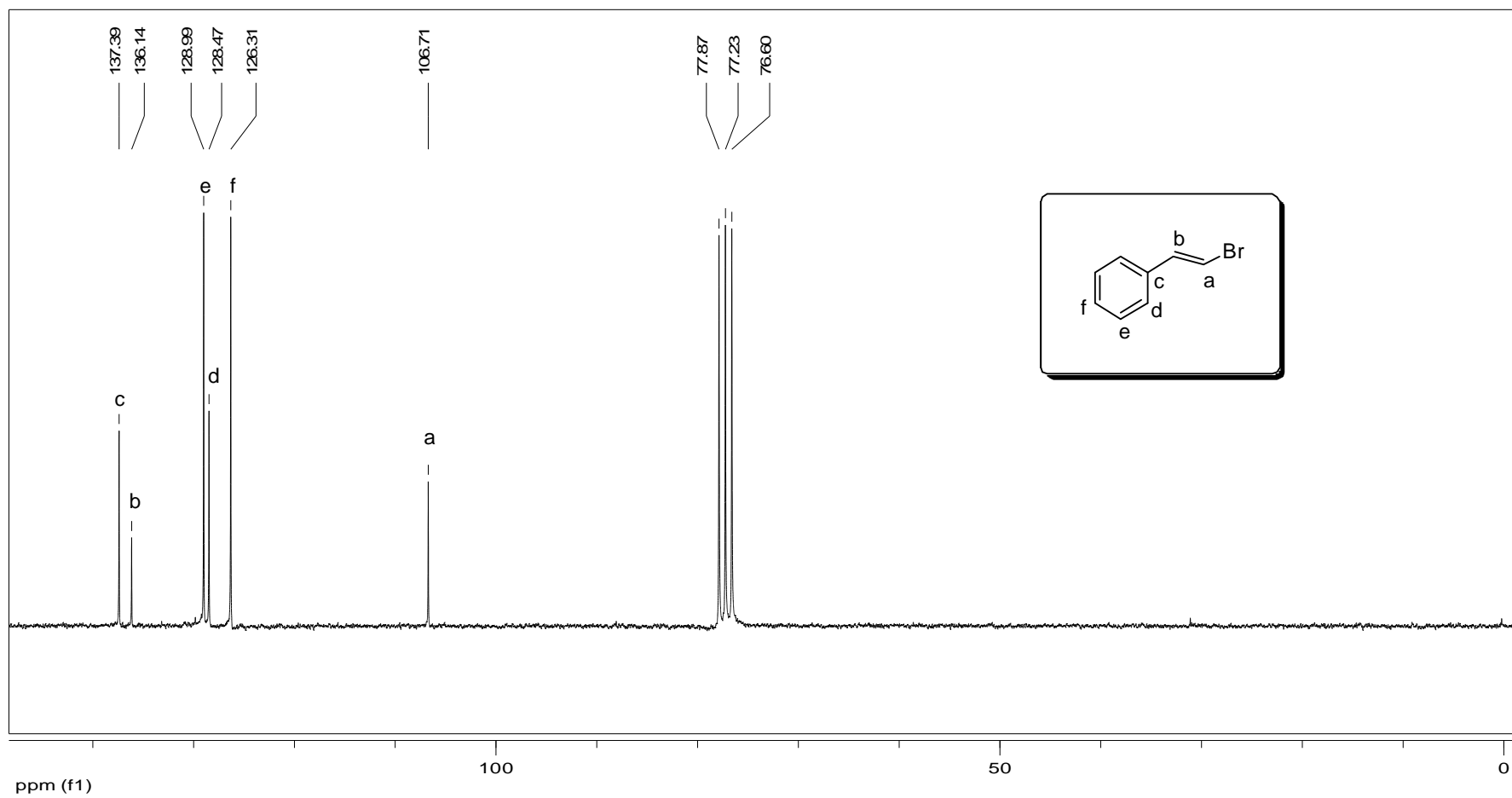
Espectro 1: Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -cloro-estireno (70 eV)

**Espectro 2:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

**Espectro 3:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

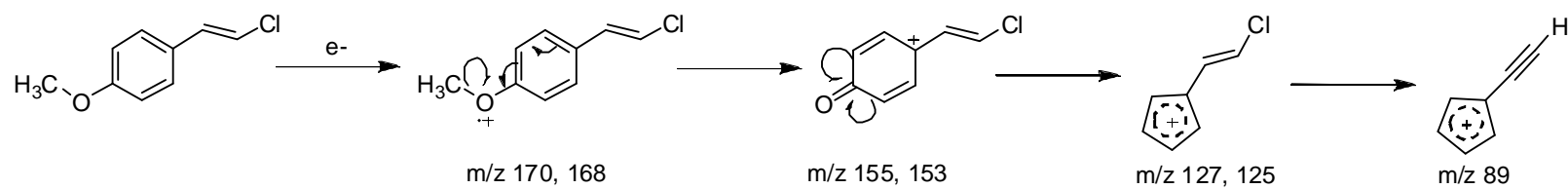
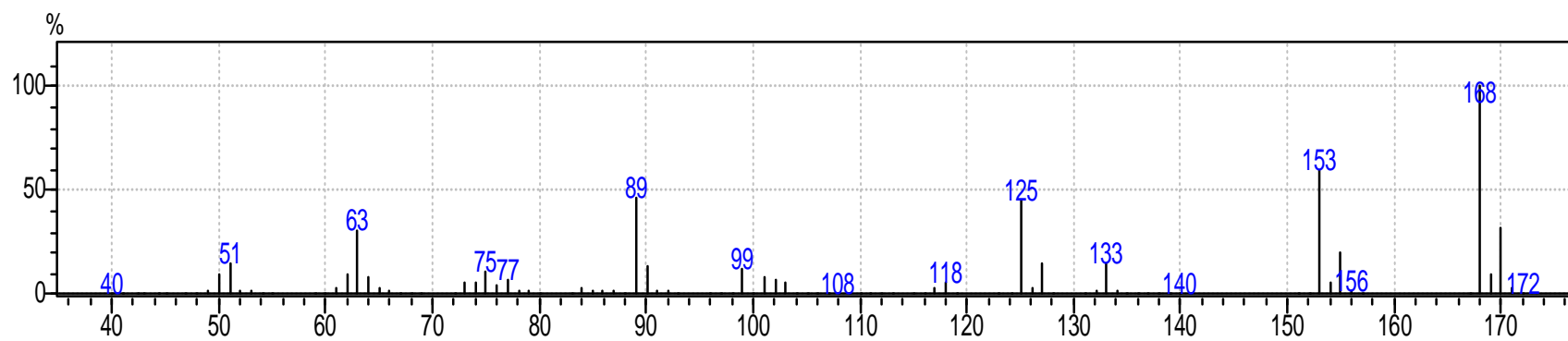
**Espectro 4:** Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -bromo-estireno (70 eV)

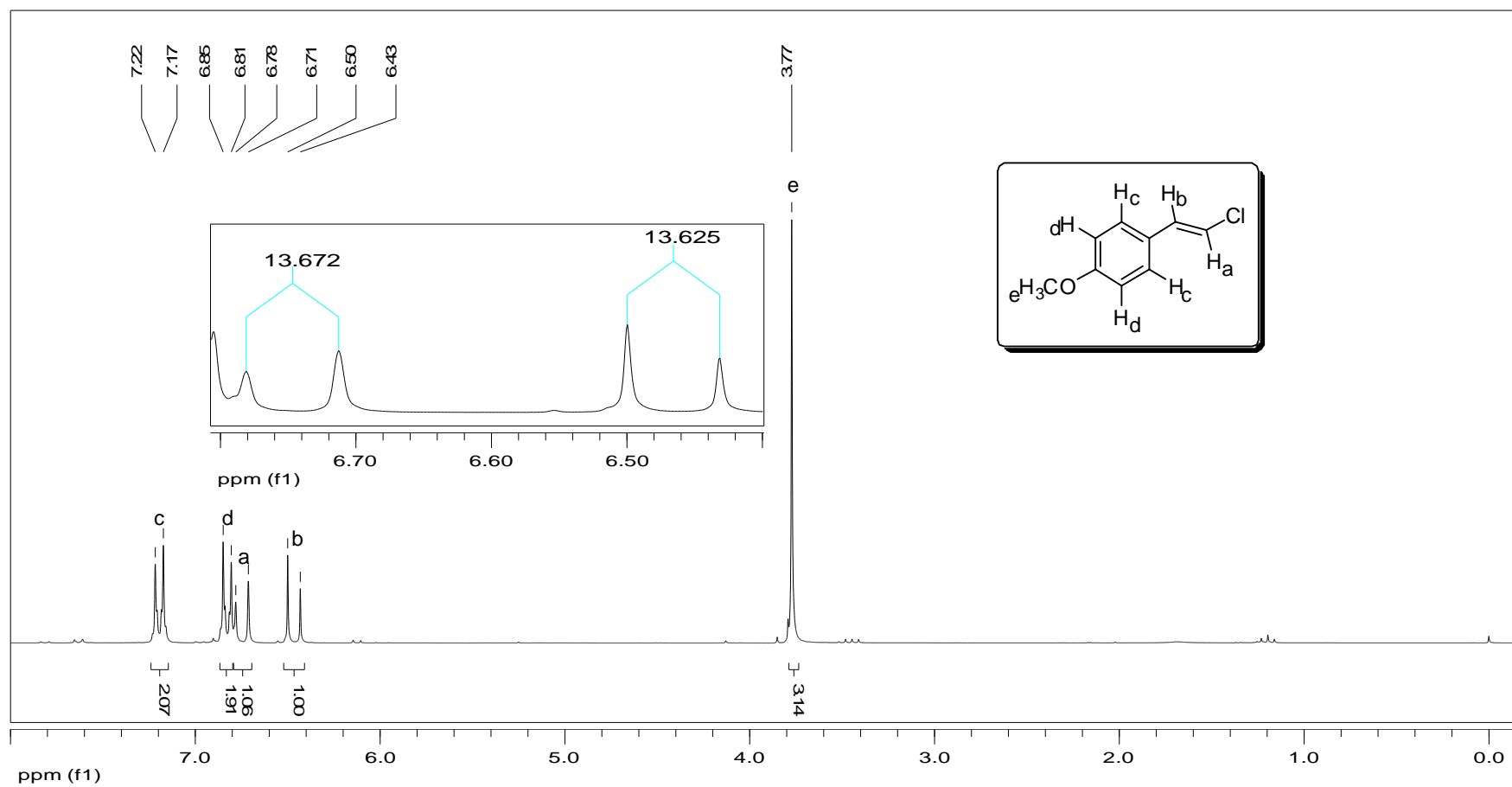
**Espectro 5:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -bromo-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

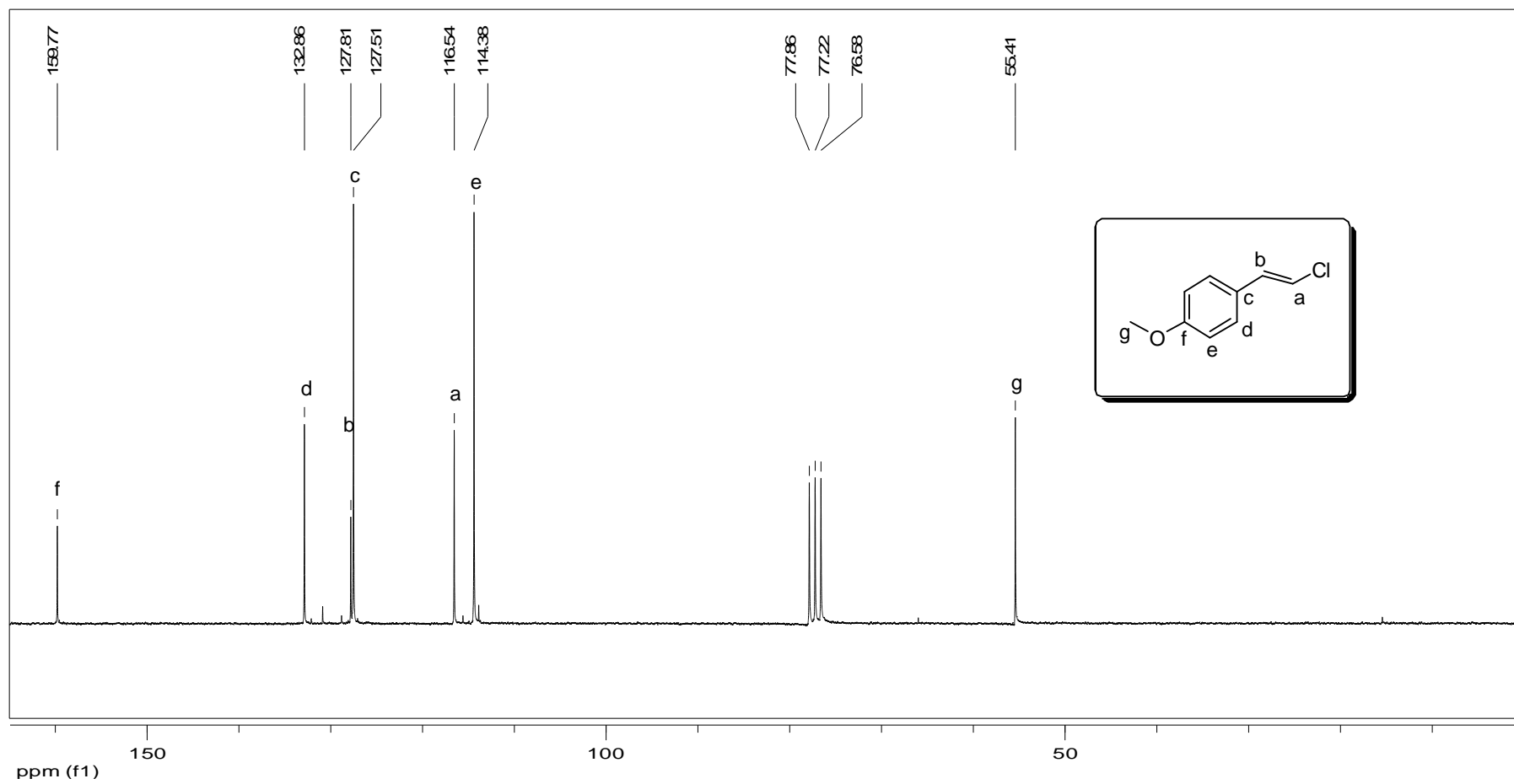
**Espectro 6:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )



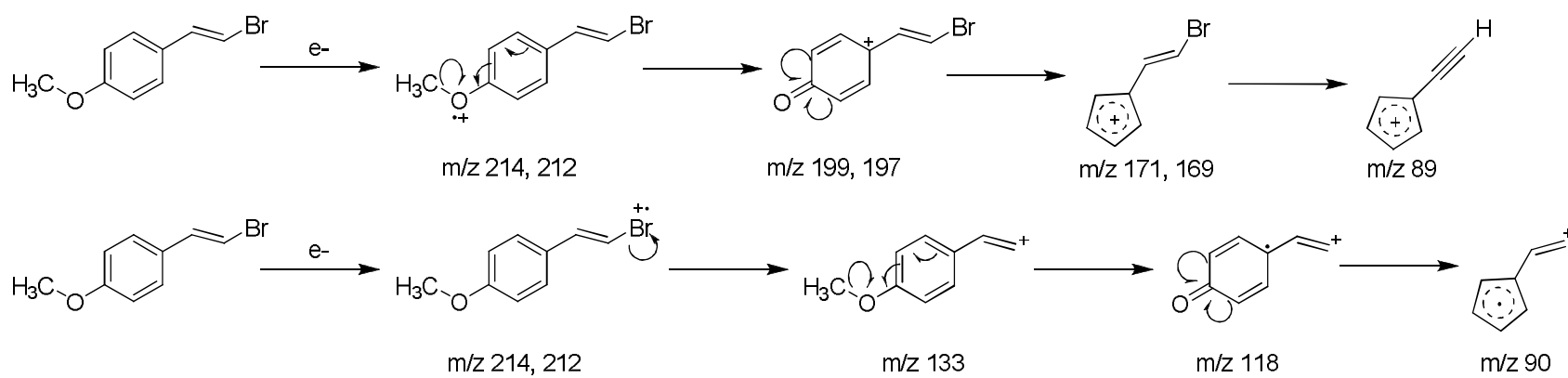
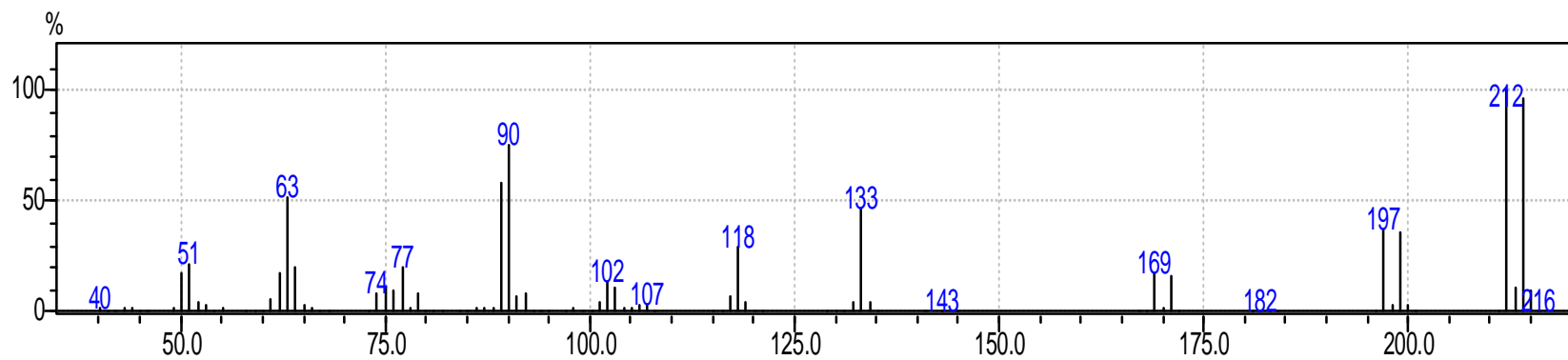
**Espectro 7:** Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-metoxi-estireno (70 eV)

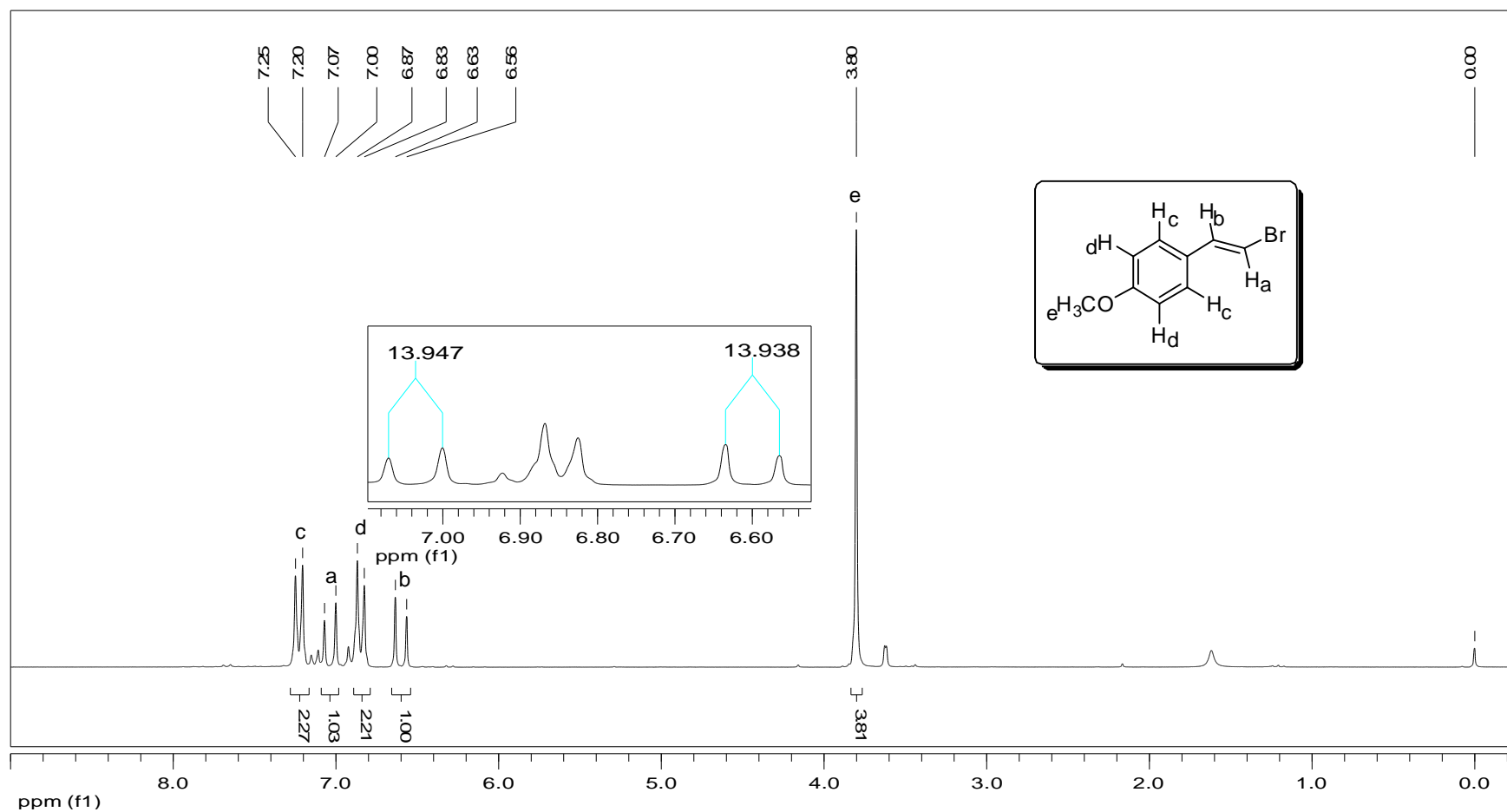


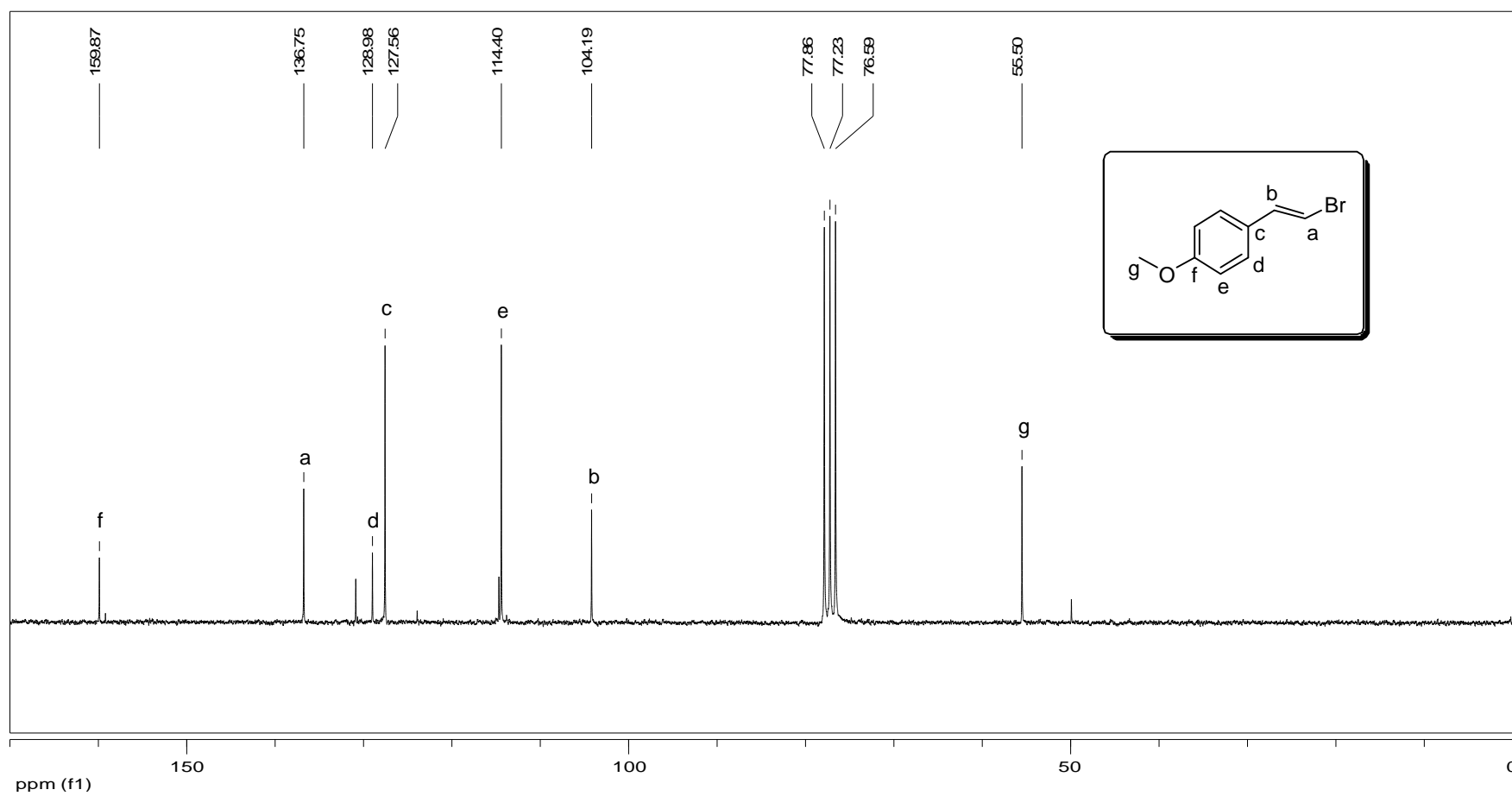
**Espectro 8:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-metoxi-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

**Espectro 9:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-metoxi-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

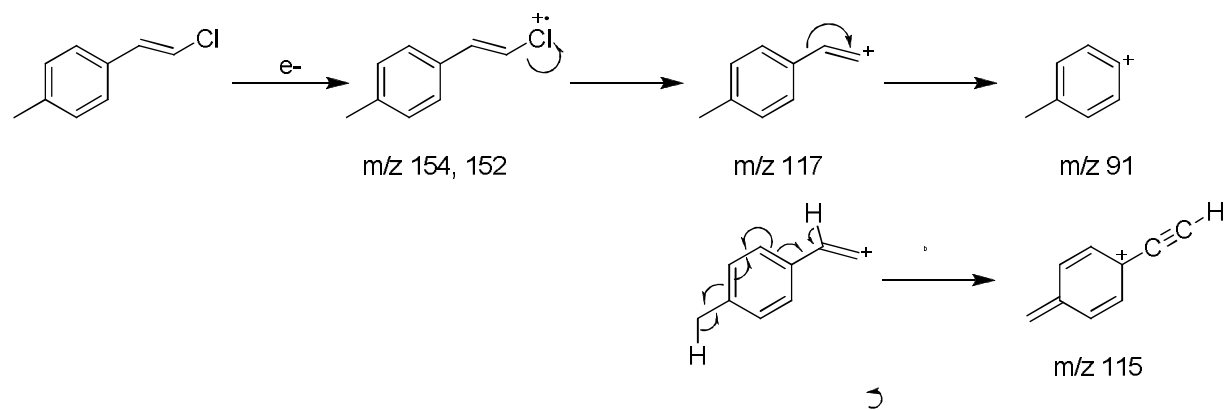
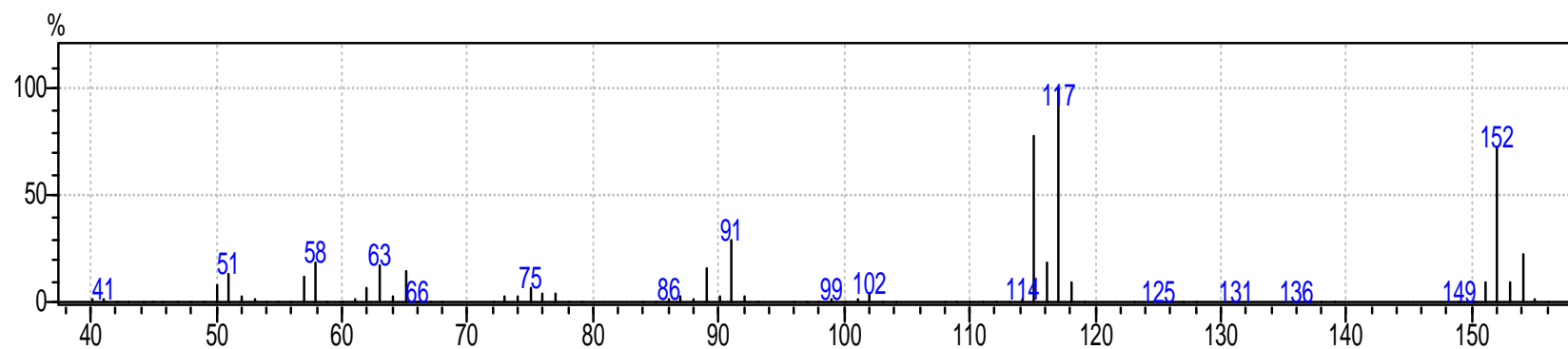
**Espectro 10:** Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-metoxi-estireno (70 eV)

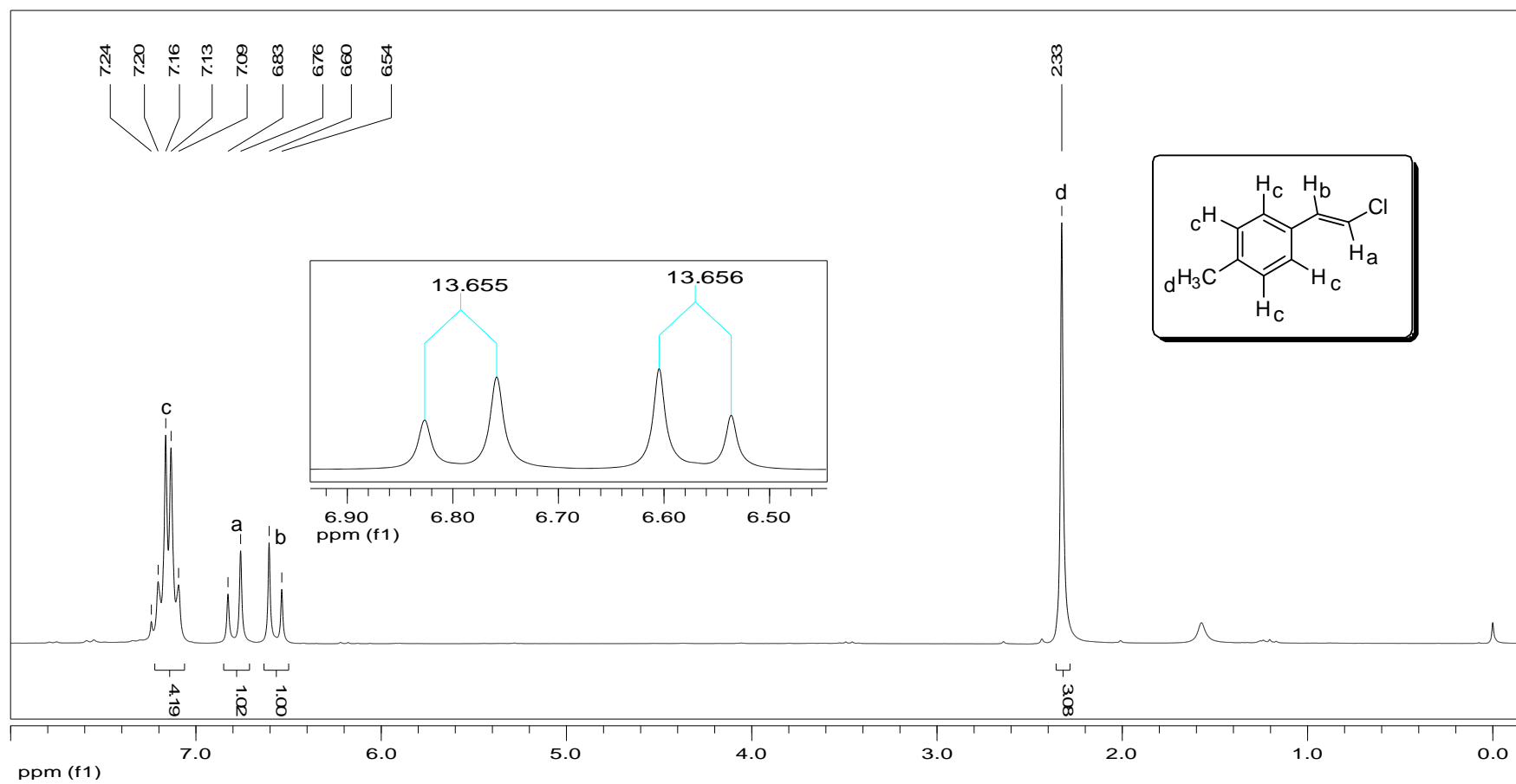


**Espectro 11:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-metoxi-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

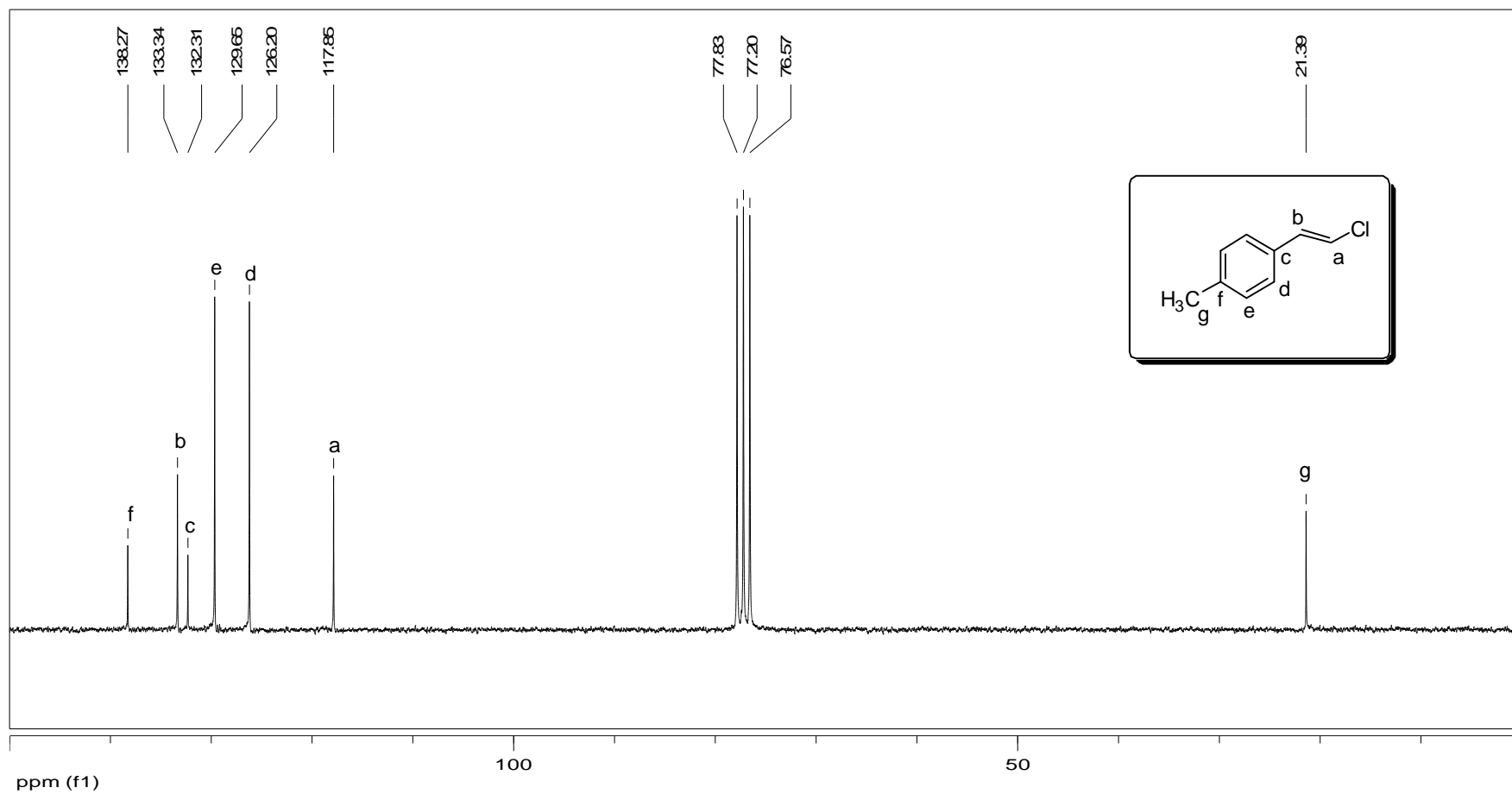
**Espectro 12:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-metoxi-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

**Espectro 13:** Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-metil-estireno (70 eV)

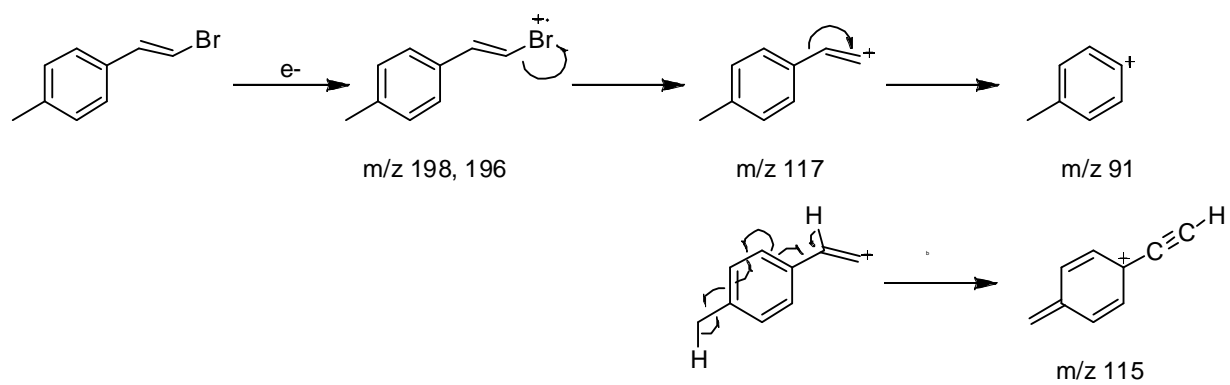
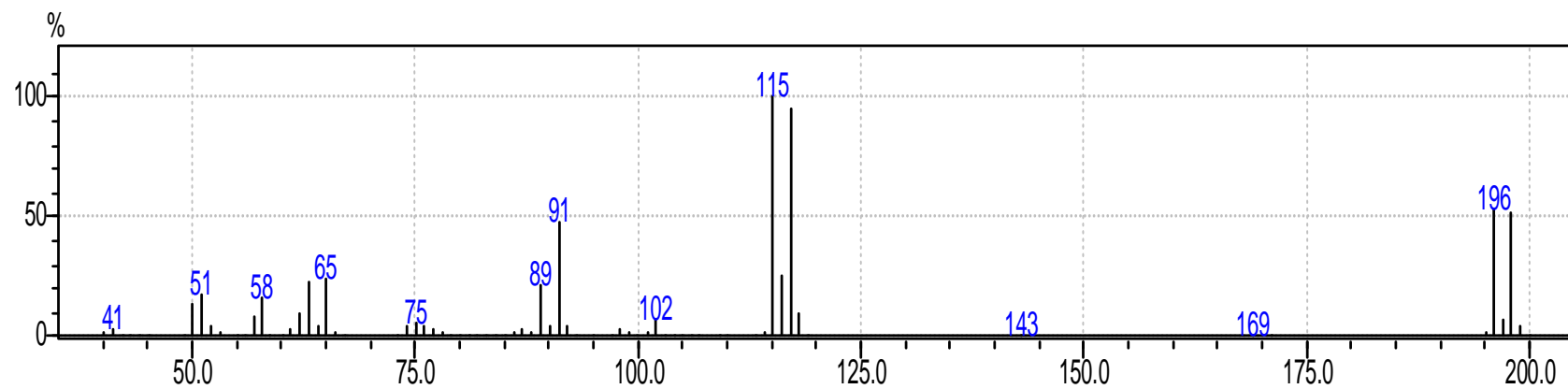


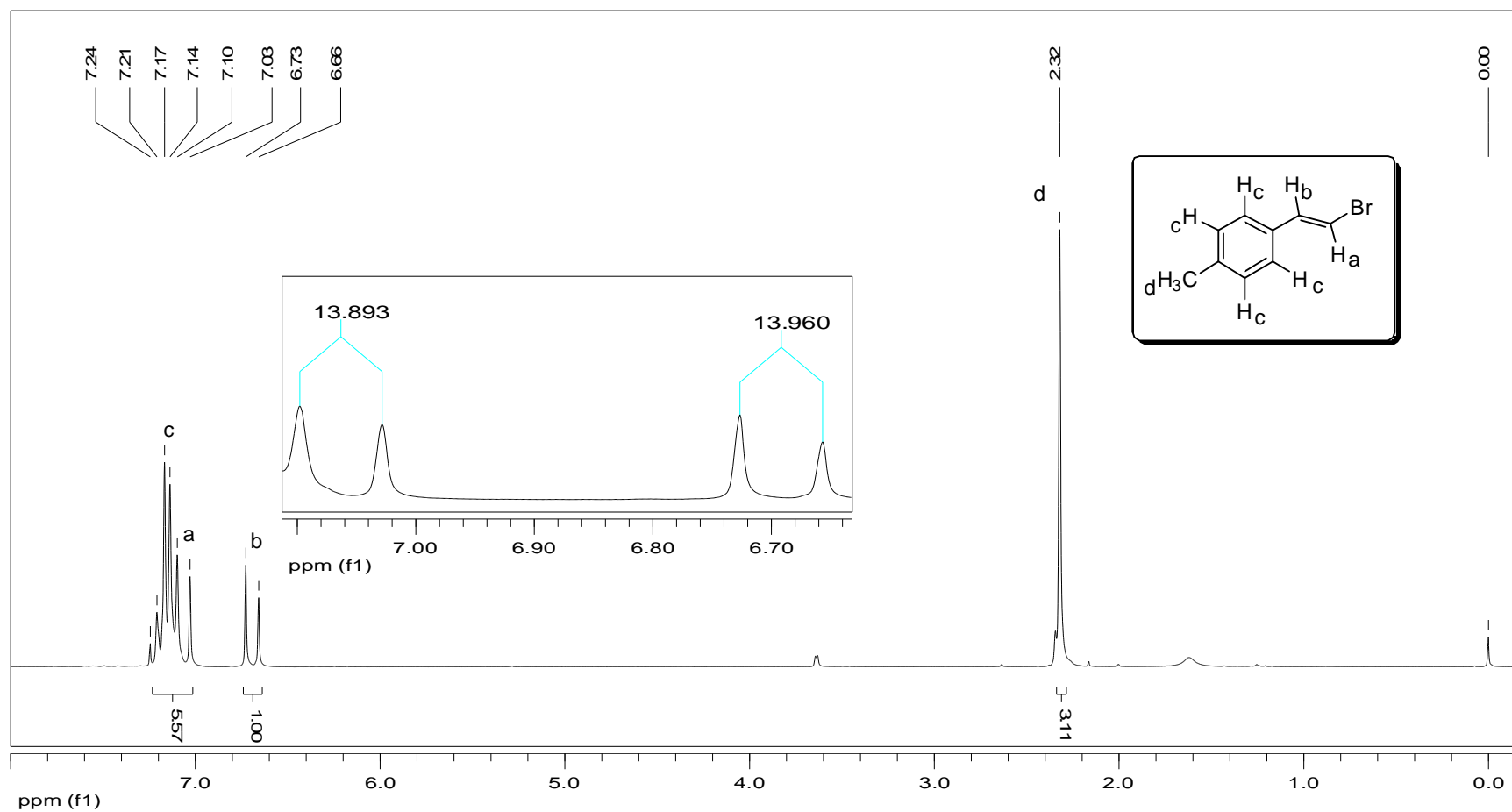
**Espectro 14:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-metil-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

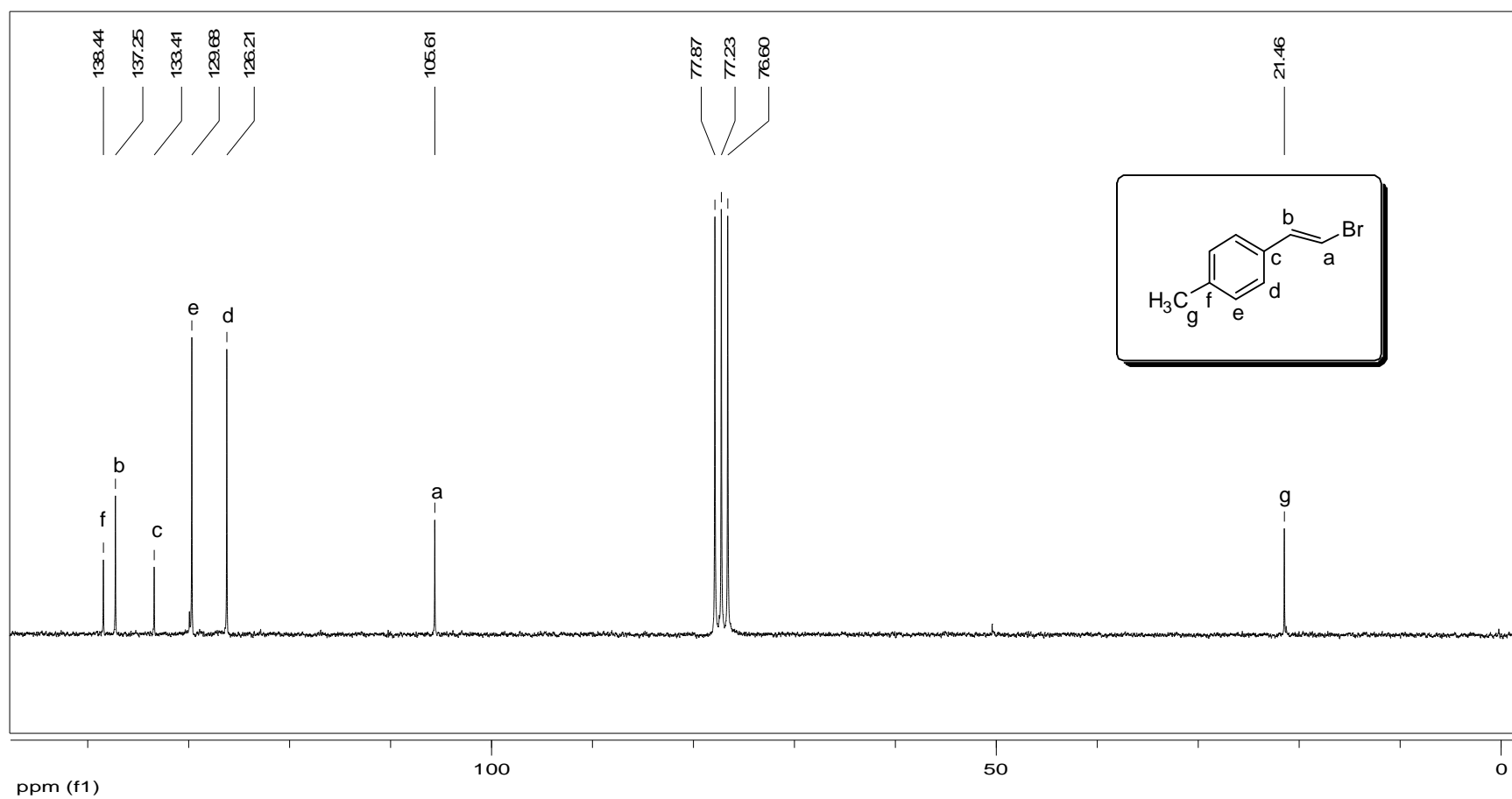


**Espectro 15:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-metil-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

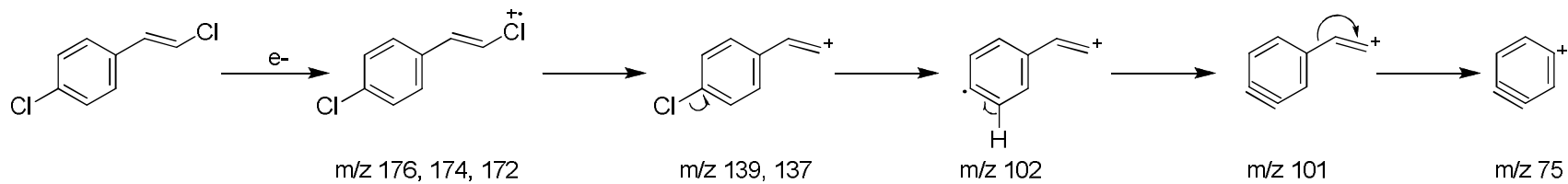
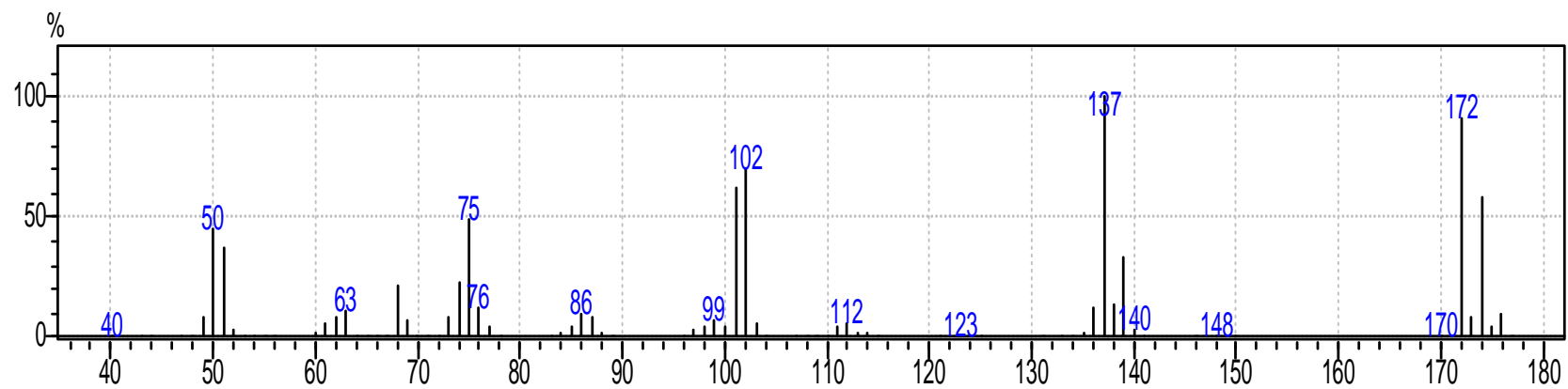
**Espectro 16:** Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-metil-estireno (70 eV)

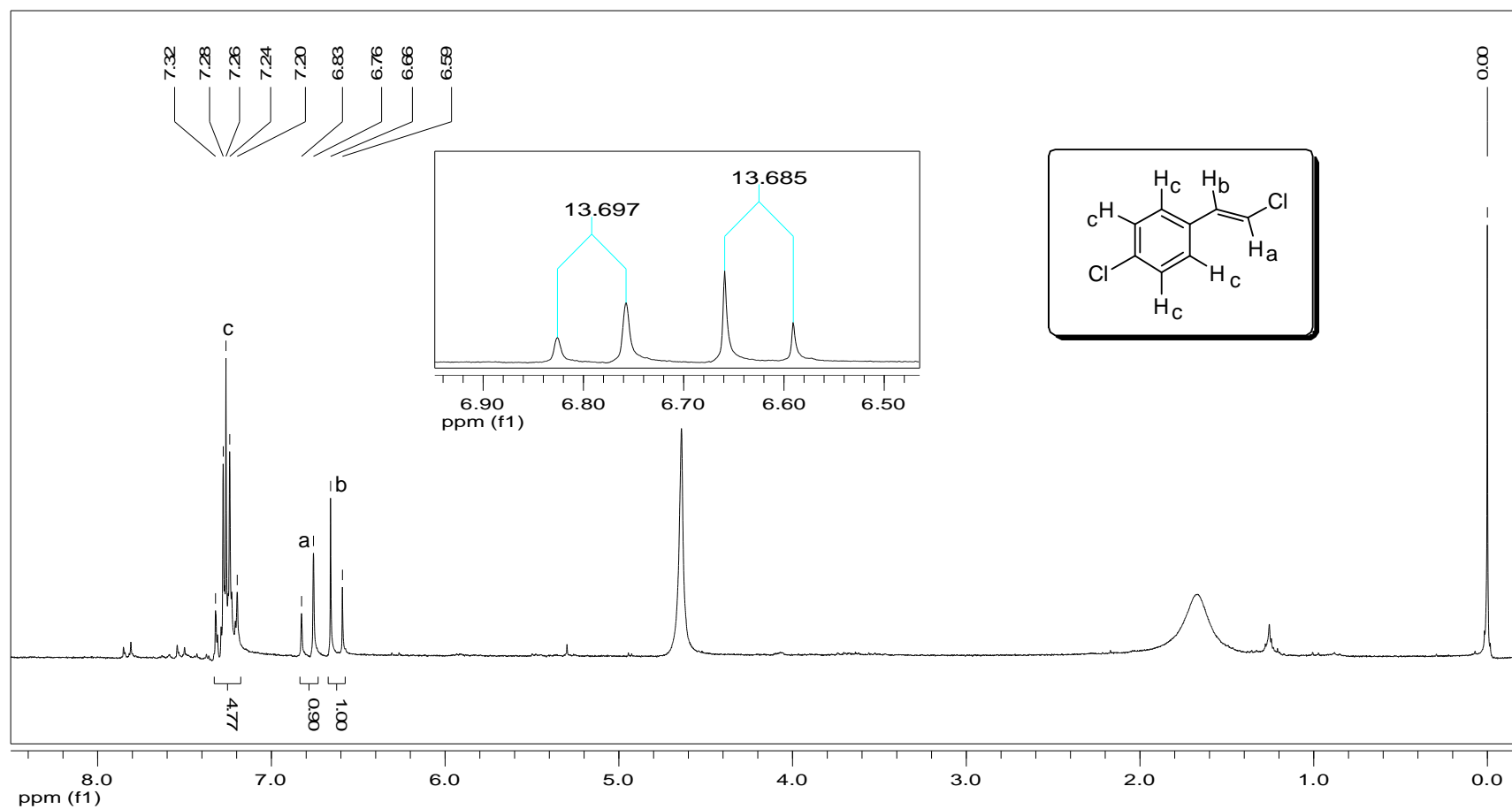


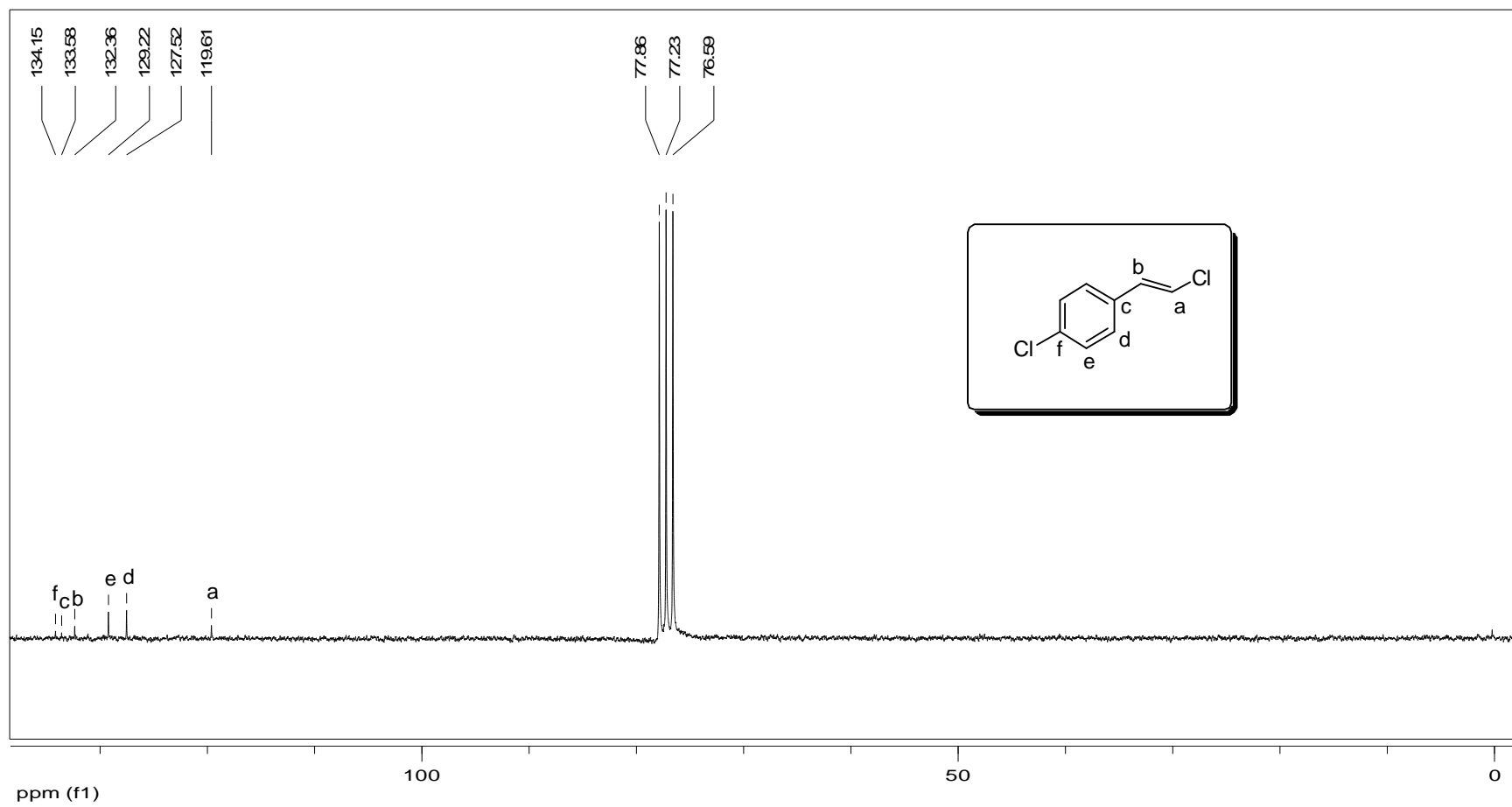
**Espectro 17:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-metil-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

**Espectro 18:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-metil-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

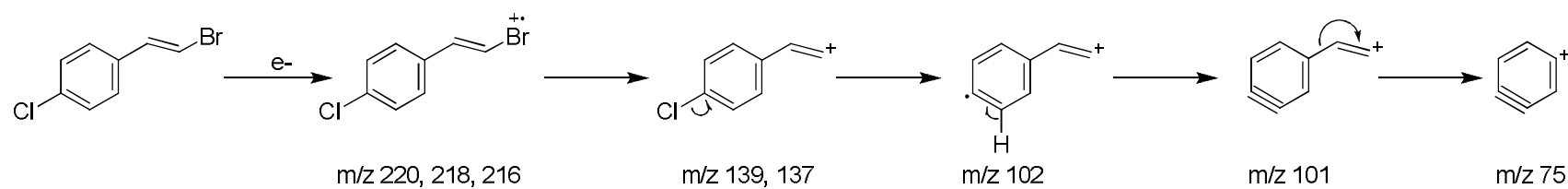
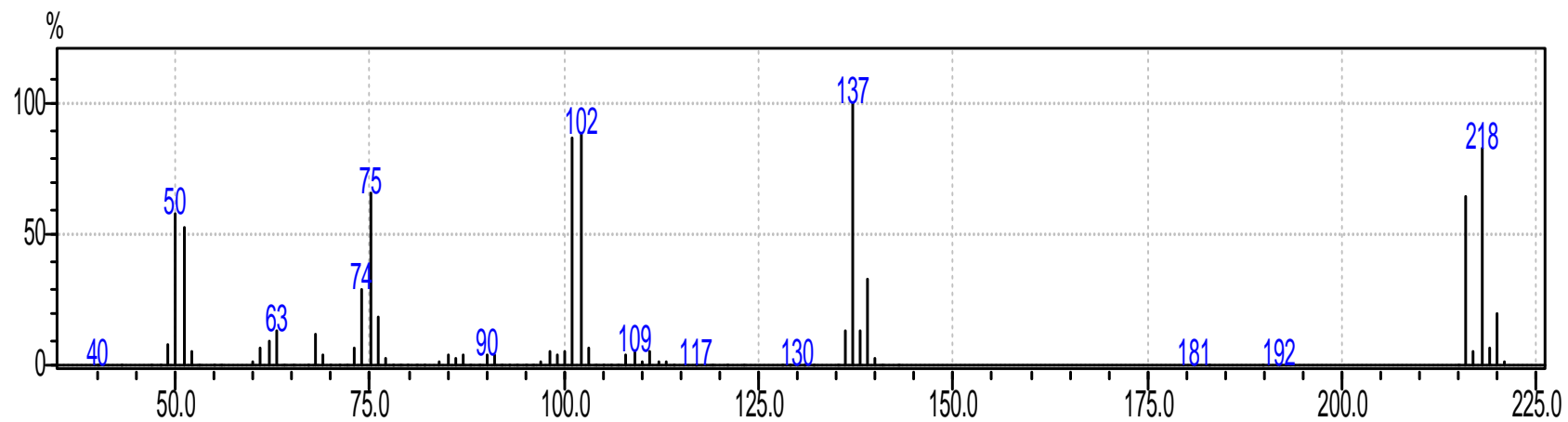
**Espectro 19:** Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-cloro-estireno (70 eV)



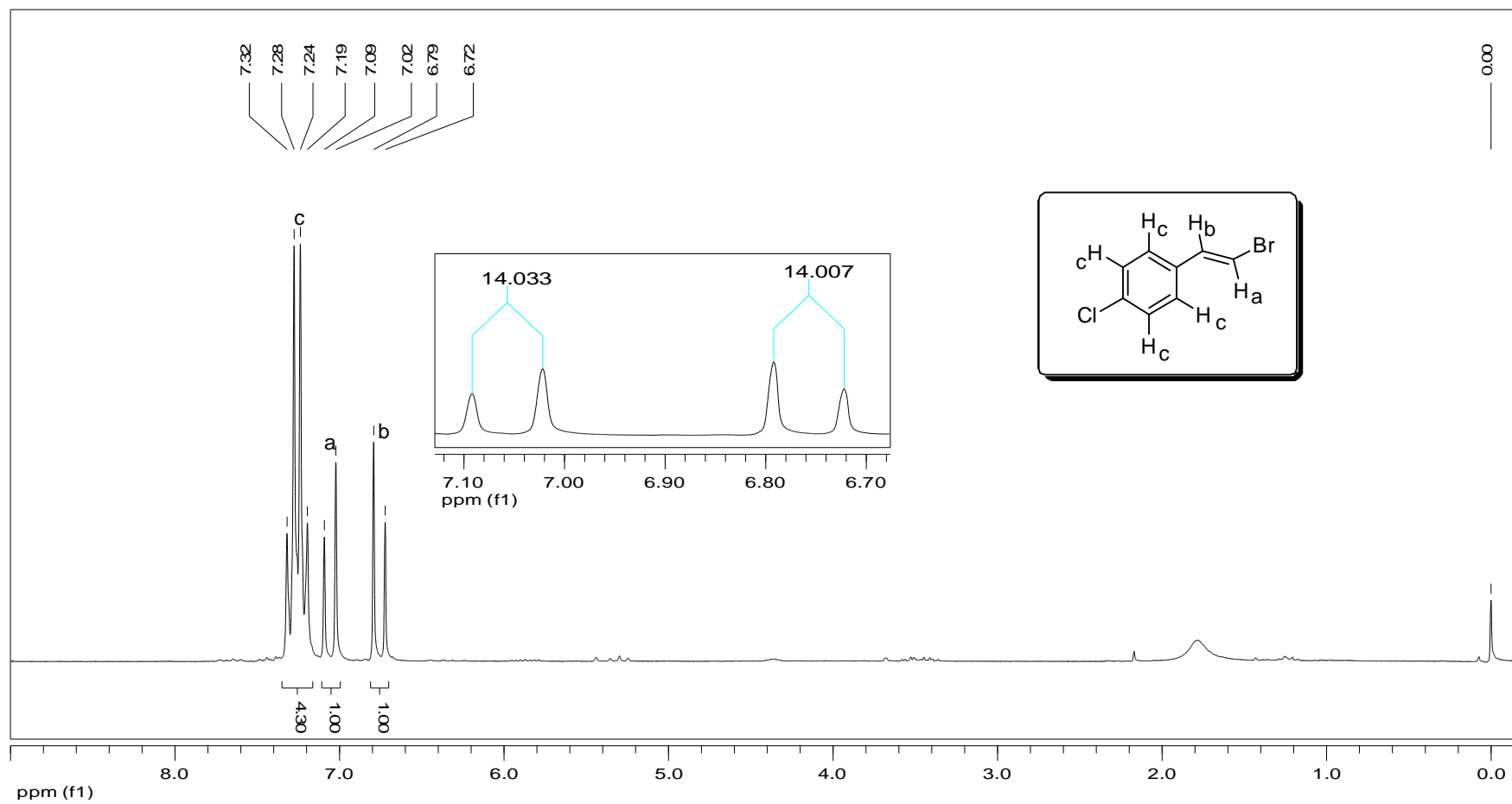
**Espectro 20:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-cloro-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

**Espectro 21:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -cloro-*p*-cloro-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

**Espectro 22:** Espectro de massas do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-cloro-estireno (70 eV)





**Espectro 23:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-cloro-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )

**Espectro 24:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do (*E*)- $\beta$ -bromo-*p*-cloro-estireno ( $\text{CDCl}_3$ )