

Cloreto de Tionila (CAS No 7719-09-7)

por Daniel N. Do Amaral

Data de publicação na Web: 24 de agosto de 2013

Recebido em 5 de março de 2013

Aceito para publicação 20 de junho de 2013

DOI: [10.5935/1984-6835.20130087](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130087)

Cloreto de tionila (SOCl_2 , **1**, Figura 1) é um líquido incolor (amarelo pálido, quando impuro) peso molecular 118,97, ponto de ebulição 76 °C, solúvel em tetracloreto de carbono, benzeno e clorofórmio, com densidade 1,631 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e odor semelhante ao do dióxido de enxofre (SO_2).¹

formação de cloretos de acila e cloretos de sulfonila,^{2,3} a partir de ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos e a formação de cloretos de alquila, a partir de álcoois e tióis (mercaptans).^{1,4,5} Porém, **1** também é utilizado na formação de heterociclos contendo enxofre, de cloretos de imidoílas e de dicloreto geminais a partir

Estima-se que sejam produzidos aproximadamente 45.000 toneladas de SOCl_2 por ano e os maiores produtores são China e Índia.^{7,8}

O cloreto de tionila (**1**) está incluído na lista de produtos controlados pela Polícia Federal,⁹ que fiscaliza a aquisição, importação e sua distribuição no Brasil, o que dificulta o acesso de pesquisadores, laboratórios de pesquisa e indústrias químicas a esse importante reagente químico.

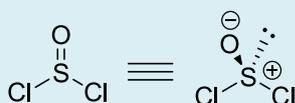


Figura 1. Estrutura química do cloreto de tionila (**1**).

Como sua estrutura química apresenta um centro eletrofílico (o átomo de enxofre do sulfóxido) e dois bons grupos abandonadores (os átomos de cloro ligados ao grupo sulfóxido), **1** é um reagente químico extremamente versátil, utilizado em diversas metodologias de síntese para a obtenção de muitos intermediários e produtos químicos das áreas de agroquímica, química fina e farmacêutica.^{2,3}

Os usos mais conhecidos de **1** em química são a

de aldeídos α,β -insaturados ou aromáticos, na desidratação de amidas a isonitrilas e na síntese de diarilsulfonas.^{2,3,5}

O cloreto de tionila é, ainda, utilizado em pilhas de lítio-cloreto de tionila (Li-SOCl_2), nas quais o metal lítio é o anodo e o catodo é carbono poroso preenchido com **1**. As baterias de Li-SOCl_2 têm a vantagem de serem passíveis de armazenamento por longos períodos e possuem tempo de vida útil de 10 a 20 anos.⁶

A produção industrial de SOCl_2 é custosa e necessita de instalações específicas para a contenção e o manuseio de maneira ambientalmente responsável, dos reagentes produtos e impurezas formadas, que são usualmente gases tóxicos.¹⁰ A seguir são descritas alternativas para a obtenção de SOCl_2 .

São descritas em patentes diversas maneiras de se produzir SOCl_2 em escala industrial e a grande maioria dos processos descritos

utiliza o SO₂ na produção deste reagente.¹¹⁻¹⁴

Um dos métodos mais antigos na preparação de cloreto de tionila consiste na reação entre o pentacloreto de fósforo (PCl₅) e o SO₂ (Esquema 1). Porém, este método é muito caro, uma vez que utiliza o PCl₅, e apresenta também baixo rendimento e difícil separação por destilação dos produtos formados.¹¹

Há também um processo que utiliza SO₂ e tetracloreto de carbono (CCl₄) ou clorofórmio (CHCl₃) e um catalisador de Friedel-Crafts (ex. AlCl₃, AlBr₃, FeCl₃), em condições severas como temperaturas entre 140 e 400 °C e pressão entre 15 e 200 atm (Esquema 2).¹² Porém, esse processo ignora que quando aquecido a

temperaturas superiores a 140 °C, ocorre decomposição de **1** a gás cloro (Cl₂), SO₂ e monocloreto de enxofre (S₂Cl₂) (Esquema 3) e a que presença de ferro escurece **1**.^{1,3}

Na primeira metade do século XX, a produção de SOCl₂ a partir de cloreto de enxofre (SCL₂), Cl₂ e ácido sulfúrico (H₂SO₄), apresentava como limitação a formação de SO₂ e ácido clorídrico (HCl) (Esquema 4), que não sendo reaproveitados por falta de instalações adequadas, oneravam o processo e inviabilizavam a produção industrial.¹⁰

Processos mais recentes propõem a utilização de materiais mais baratos, facilmente disponíveis e que em, muitos casos, permitem

o reaproveitamento de rejeitos industriais de outros processos. As reações são realizadas em temperaturas inferiores a 100 °C para evitar a formação de impurezas decorrentes da decomposição térmica de SOCl₂.^{13,14}

Foi proposta também a produção de SOCl₂ a partir da reação do SO₂ e Cl₂ com S₂Cl₂ ou com SCL₂, utilizando carvão ativado como catalisador (Esquema 5).¹⁰

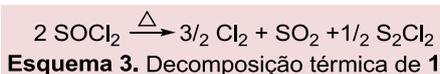
A partir do SO₂ e Cl₂, com o emprego de carbono de diferentes origens (por exemplo, madeira, ossos, carvão e açúcar), contendo metais ativados após tratamento com ácido clorídrico, como catalisador é possível produzir **1** em bons rendimentos (Esquema 6).¹³



Esquema 1. Síntese de **1** a partir de dióxido de enxofre e pentacloreto de enxofre.



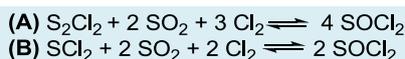
Esquema 2. Síntese de **1** a partir de dióxido de enxofre e tetracloreto de carbono (A) ou clorofórmio (B).



Esquema 3. Decomposição térmica de **1**.



Esquema 4. Síntese de **1** a partir de ácido sulfúrico, cloreto de enxofre e gás cloro.



Esquema 5. Síntese de **1** a partir de dióxido de enxofre, gás cloro e monocloreto de enxofre (A) ou cloreto de enxofre (B).



Esquema 6. Síntese de **1** a partir de gás cloro e dióxido de enxofre.

Pode-se também produzir **1** simultaneamente com o cloreto de fosforila (POCl_3) através da reação do tricloreto de fósforo (PCl_3) com o cloreto de sulfurila (SO_2Cl_2). John E. Hill propôs um processo integrado que reutiliza rejeitos de outros processos fabris e acompanha as etapas com o uso de colorímetros para otimizar o rendimento da produção e facilitar a separação, de maneira quantitativa, dos produtos finais isentos de reagentes não consumidos.¹⁴

Na etapa 1, é produzido o SO_2Cl_2 , a partir da reação entre SO_2 e Cl_2 catalisada por sílica gel ou carvão ativado. Na etapa 2, dá-se a reação entre o SO_2Cl_2 , produzido na etapa 1, e o PCl_3 em proporção subestequiométrica em um reator alimentado continuamente com Cl_2 e SO_2 , em que se forma a mistura A contendo **1**, POCl_3 e PCl_3 , que é deslocada de maneira integrada e contínua para o aparelhagem da etapa

3, onde se adiciona SO_2 e Cl_2 a essa mistura para o consumo total do PCl_3 e obtenção da mistura contendo apenas **1** e POCl_3 , posteriormente separados por destilação fracionada (Figura 2).

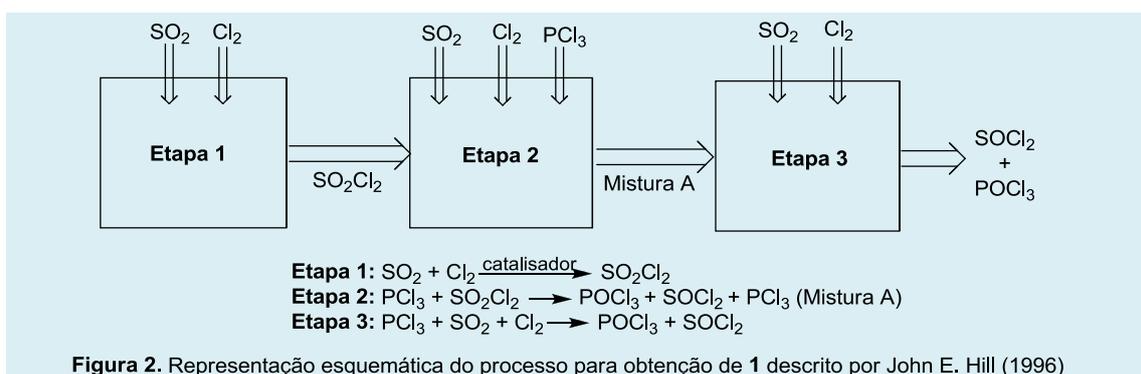
A produção industrial de **1** pode resultar em impurezas como SO_2Cl_2 , S_2Cl_2 e SCl_2 , responsáveis por mudanças na cor do reagente de incolor a amarelo ou vermelho. Recomenda-se nesse caso a purificação de SOCl_2 por destilação fracionada com trifenilfosfina.¹⁵

O cloreto de tionila (**1**) reage violentamente com água liberando vapores de HCl e SO_2 . Considerando a reatividade química associada a sua estrutura química, deve-se evitar o armazenamento deste reagente junto com compostos de natureza nucleofílica como aminas, amônia e outras bases de Lewis, e mantê-lo em local fresco, seco, bem ventilado e no interior de contêineres selados capazes de proteger

o invólucro de danos físicos e umidade. Ele deve ser manipulado com cautela, pois, a exposição a **1** de olhos, membranas e pele provoca irritações e queimaduras.^{1,16,17}

Referências bibliográficas

- ¹ O'Neil, M. J.; Heckelman, P. E.; Koch, C. B.; Roman, K. J.; Kenny, C. M.; D'Arecca, M. R. *The Merck Index*, 14a ed. Merck Research Laboratories: Nova Jersey, 2006.
- ² Li, M. *Synlett* **2007**, 2605. [[CrossRef](#)]
- ³ Pearson, A. J.; Roush, W. R. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis. Activating agents and protecting groups*, John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- ⁴ Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry Part B*, 4a. ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers: Nova York, 2001.
- ⁵ Smith, M. B.; March, J.; *March's Advanced Organic Chemistry*, 6a. ed., John



Wiley & Sons Ltd, 2007.

⁶ Sítio da Saft. Disponível em:
<[http://www.saftbatteries.com/Technologies Lithium LiS OCI2 303/Language/en-US/Default.aspx](http://www.saftbatteries.com/Technologies_Lithium_LiS_OCI2_303/Language/en-US/Default.aspx)>. Acesso em: 4 Março 2013.

⁷ Lauss, H. D.; Steffens, W.; *Sulfur halides. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2000.

⁸ Sítio da lookchem™. Disponível em:
<<http://www.lookchem.com/cas-771/7719-09-7.html>>. Acesso em: 4 Março 2013.

⁹ Sítio do Laboratório de Química do Estado Sólido,

UNICAMP. Disponível em:
<http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_responde/lqes_responde_controle_produtos_quimicos.html>. Acesso em: 13 Junho 2013.

¹⁰ Pechkas, A.; United States Patent Office, **1947**. (No 2.431.823)

¹¹ Schudel, J. G.; United States Patent Office, **1931**. (No 1.788.959)

¹² Hallowell, A. T.; Vaala, G. T.; United States Patent Office, **1946**. (No 2.393.247)

¹³ Cicha, W. V.; Manzer, L. E.; United States Patent Office, **1999**. (No 5.879.652)

¹⁴ Hill, J. E.; United States Patent Office, **1996**. (No 5.498.400)

¹⁵ Friedman, L.; Wetter, W. J. *Chem. Soc. A* **1967**, 36. [CrossRef]

¹⁶ Bretherick, L.; *Hazards in the chemical laboratory*, 3a. ed., The Royal Society of Chemistry: Londres, 1981.

¹⁷ Sítio da "Occupational Safety & Health Administration". Disponível em:
<<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/thionylchloride/recognition.html>>. Acesso em: 04 Março 2013.

Thionyl Chloride (CAS No 7719-09-7)

Abstract: Thionyl chloride is a colorless liquid (sometimes pale yellow due to impurities), molecular weight 118.97, boiling point 76 °C, soluble in carbon tetrachloride, benzene and chloroform, density 1.631 g.cm⁻³ and smell resembling that of sulfur dioxide (SO₂). This reagent is highly versatile and is used in several synthetic methodologies to obtain several intermediaries and chemicals of interest in agrochemistry, fine chemistry and pharmacy. The industrial production of thionyl chloride is expensive and specific facilities are required to contain and handle the reagents, products and impurities in an eco-friendly manner. Several methodologies of production of this reagent are described and most of them use sulfur oxides. Thionyl chloride must be carefully handled, because this reagent can cause irritation and severe burns to eyes, membranes and skin.

Keywords: Thionyl chloride; industrial scale production; sulfur oxides.

Resumo: Cloreto de tionila é um líquido incolor (ou amarelo pálido, devido a impurezas), peso molecular 118,97, ponto de ebulição 76 °C, solúvel em tetracloreto de carbono, benzeno e clorofórmio, com densidade 1,631 g.cm⁻³ e odor semelhante ao do dióxido de enxofre (SO₂). Esse reagente é muito versátil, sendo utilizado em diversas metodologias de síntese para obtenção de muitos intermediários e produtos químicos das áreas de agroquímica, química fina e farmacêutica. A produção industrial do cloreto de tionila é custosa e necessita de instalações específicas para contenção e manuseio de maneira ambientalmente responsável dos reagentes, produtos e impurezas formadas. São descritas diversas maneiras de se produzir esse reagente em escala industrial e a grande maioria dos processos utiliza óxidos de enxofre em sua produção. Este reagente deve ser manuseado com as devidas precauções, uma vez que a exposição a essa substância pode causar irritações e queimaduras nos olhos, membranas e pele.

palavras-chave: Cloreto de tionila; preparação em escala industrial; óxidos de enxofre.



✉ dnamara154@gmail.com

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Avaliação e Síntese de Substâncias Bioativas (LASSBio®), Faculdade de Farmácia, CEP 21941-971, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Farmacologia e Química Medicinal, Instituto de Ciências Biomédicas, Centro de Ciências da Saúde, CEP 21941-590, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

***Daniel Nascimento do Amaral** atualmente é doutorando no programa de Pós-graduação em Farmacologia e Química Medicinal no ICB-UFRJ. Mestre em Química pelo programa de Pós-graduação em Química no IQ-UFRJ. Farmacêutico formado pela Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2009. Em 2010, concluiu graduação em licenciatura plena em Química pela UNIGRANRIO.*