

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ALTA REGIO-SELETIVIDADE DAS REAÇÕES DE
NITRAÇÃO E OXIDAÇÃO COM NITRATOS DE ACILA
SUPORTADOS.**

ANTONIO PEDRO DE OLIVEIRA FILHO
Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo José Samenho Moran



Campinas 1995



UNIDADE IQ
N.º CHAMADA:
TUMECAMP
VOLTA
v. 2/25/21
MCC 433/95
C | 0 | 3 |
PREÇO R\$ 11,00
DATA 28/09/95
N.º CPD C-0007

8669-1

OL 4a Oliveira Filho, Antonio Pedro de
Alta regio-seletividade das reações de nitração e oxidação
com nitratos de acila suportados / Antonio Pedro de Oliveira
Filho -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientadores: José Augusto Rosário Rodrigues, Paulo José
Samenho Moran.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Nitração. 2. Oxidação. 3. Nitrato de acila. I. Rodri-
gues, José Augusto Rosário. II. Moran, Paulo José Samenho.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
IV. Título.

*Dedico este trabalho aos meus familiares
que sempre estiveram ao meu lado
em todos os momentos
da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. José Augusto por sua orientação durante o desenvolvimento do trabalho.
- Ao Prof. Paulo Moran por sua orientação nas realizações de estudos computacionais de aproximação molecular.
- A Prof. Inês Joeques e seu grupo por amostras de crisotilas cedidas e as técnicas de manuseio das mesmas.
- Ao Prof. Ulf Schuchardt, por empréstimos dos seus aparelhos de cromatografia gasosa.
- Aos amigos do grupo Joana, Giovani, Roseli, Lucília e Agélica, por valiosas discussões sobre o trabalho.
- Aos amigos(as) Guerreiro e PSC, Aninha e Ciça, que muito contribuíram na elaboração desta obra.
- A Hoechst do Brasil S.A. nas pessoas do Dr. Hoopé, Sr. Juan Carlos, Dr. Fausto e os demais amigos do laboratório de pesquisa, com quem convivi e muito aprendi durante o período em que lá trabalhei.
- A Soninha pôr sua inestimável orientação na operação dos aparelhos de cromatografia líquida.
- A Ivete pôr seu inestimável apoio e amor durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

CAPÍTULO 01

| | | |
|-----------|--|----|
| 1 - | Introdução | 01 |
| 1.1 - | Definição | 01 |
| 1.2 - | História | 01 |
| 1.3 - | Tipos de Reações de Nitração | 04 |
| 1.3.1 - | Nitração Eletrofílica | 04 |
| 1.3.1.1 - | Nitração Através do Íon Nitrônio | 05 |
| 1.3.1.2 - | Reagentes e Reações Catalisado por Ácido | 07 |
| 1.3.1.3 - | Mecanismo de Ingold | 09 |
| 1.3.1.4 - | Mecanismo de Olah | 11 |
| 1.3.2 - | Nitração Radical Homolítica | 13 |
| 1.3.3 - | Nitração Aromática Nucleofílica | 15 |
| 1.3.3.1 - | Nitro-desalogenação | 15 |
| 1.3.3.2 - | Nitro-diazotação | 16 |
| 1.4 - | Reagentes Suportados | 19 |
| 1.4.1 - | Definição | 19 |
| 1.4.2 - | Reações com Reagentes Suportados | 19 |

CAPÍTULO 02

| | | |
|-----|----------|----|
| 2 - | Objetivo | 24 |
|-----|----------|----|

CAPÍTULO 03

| | | |
|---------|--|----|
| 3 - | Resultados e Discussão | 25 |
| 3.1 - | Nitração de Derivados Fenólicos | 26 |
| 3.1.1 - | Nitração do Anisol | 27 |
| 3.1.2 - | Nitração do 4-Cloro Fenol | 28 |
| 3.1.3 - | Nitração do 4-Bromo Fenol | 32 |
| 3.1.4 - | Nitração do 2,4,6-Tribromo Fenol | 36 |
| 3.1.5 - | Tentativa de Nitração do Pentacloro Fenol | 39 |
| 3.1.6 - | Nitração do <i>para</i> -Cresol | 40 |
| 3.1.7 - | Nitração da Vanilina | 43 |
| 3.1.8 - | Nitração da <i>iso</i> -Vanilina | 45 |
| 3.2 - | Reações de Nitração do Fenol | 49 |
| 3.3 - | Proposta Mecanística | 57 |
| 3.3.1 - | Proposta Mecanística segundo Laszlo | 57 |
| 3.3.2 - | Proposta Mecanística para Reações de Nitração Suportadas em Argilo-Mineral | 62 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.4 - | Nitração de Alquilbenzenos | 64 |
| 3.5 - | Reações de Oxidação de Álcoois | 69 |
| 3.5.1 - | Oxidação de Cicloexanol | 70 |
| 3.5.2 - | Oxidação de 1,2-Hidroquinona | 70 |
| 3.5.3 - | Oxidação de 1,4-Hidroquinona | 71 |
| 3.5.4 - | Oxidação de Álcool Benzílico | 72 |
| 3.5.5 - | Oxidação de Benzidrol | 73 |
| 3.5.6 - | Proposta Mecanística para Reações de Oxidação com Nitratos de Acila | 78 |

CAPÍTULO 04

| | | |
|-----|------------|----|
| 4 - | Conclusões | 80 |
|-----|------------|----|

CAPÍTULO 05

| | | |
|---------|---|----|
| 5- | Parte Experimental | 81 |
| 5.1 - | Reagentes e Materiais Empregados | 81 |
| 5.2 - | Aparelhos Empregados | 83 |
| 5.3. - | Tratamento da Crisotila | 85 |
| 5.3.1 - | Ativação da Superfície da Crisotila | 85 |
| 5.3.2 - | Preparação da Crisotila 3725 (Cris-3725) | 85 |
| 5.3.3 - | Preparação da Crisotila 4000 (Cris-4000) | 86 |
| 5.3.4 - | Preparação da Crisotila Lixiviada (Cris-Lix) | 87 |
| 5.4 - | Preparação do Pentóxido de Dinitrogênio | 88 |
| 5.5 - | Preparação do Nitrato de Acetila | 88 |
| 5.5.1 - | Preparação do Nitrato de Acetila com Pentóxido de Dinitrogênio - Método 1 | 88 |
| 5.5.2 - | Preparação do Nitrato de Acetila com Nitrato de Prata - Método 2 | 89 |
| 5.6 - | Nitração de Alquilbenzenos | 90 |
| 5.6.1 - | Método 1 - Com Nitrato de Acetila | 90 |
| 5.6.2 - | Método 2 - Com Nitrato de Acetila Gerado <i>in situ</i> | 91 |
| 5.6.3 - | Método 3 - Com Pentóxido de Dinitrogênio | 92 |
| 5.7 - | Nitração de Compostos Fenólicos | 93 |
| 5.7.1 - | Nitração do Fenol | 93 |
| 5.7.2 - | Nitração de Derivados Fenólicos | 94 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 5.8 - | Oxidação de Álcoois com e sem Suporte | 93 |
| 5.8.1 - | Reação de Oxidação de Álcoois | 93 |
| 5.8.2 - | Teste de Nitrito | 93 |
| 5.9 - | Análises das Reações | 94 |
| 5.9.1 - | Cromatografia de Alta Eficiência | 94 |
| 5.9.1.1 - | Curva de Calibração de Padrão Externo | 94 |
| 5.9.1.2 - | Análises por Cromatografia Líquida | 94 |
| 5.9.2 - | Cromatografia Gasosa | 95 |
| 5.9.2.1 - | Preparação da Curva de Calibração Padrão Interno | 95 |
| 5.9.2.2 - | Análise por Cromatografia Gasosa | 96 |

CAPÍTULO 06

| | | |
|-----|--------------|----|
| 6 - | Bibliografia | 99 |
|-----|--------------|----|

RESUMO

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido uma metodologia para obtenção de reações de nitrações com alta regio-seletividade, utilizando-se de nitratos de acila suportados em argila minerais, como crisotila. Ela possui cela unitária $Mg_3Si_2O_5(OH)_5$ e área superficial superior a $14m^2/g$, após tratamento em solução tampão ácido acético/acetato de sódio.

Reações de nitrações de alqui-benzenos, utilizando o sistema suportado, nitratos de acila/crisotila produziu na reação com o tolueno 70% de *para*- e 30% de *orto*-nitrotolueno. O etilbenzeno produziu 92% de *para*- e 8% de *orto*-nitro etilbenzeno. O isopropil benzeno forneceu 97% *para*- e 3% de *orto*-nitro isopropilbenzeno. O rendimento destas reações em geral são superiores a 95%, após duas horas. Estes resultados são superiores ao encontrados em literatura, utilizando nitratos de acila/montmorilonita ou nitratos metálicos/montmorilonita.

Hidroxi-benzenos, também são rapidamente nitrados com o mesmo sistema, porém nestes casos houve uma inversão na regio-seletividade, ou seja, foi obtido de 70% a 90% de *orto*-nitrofenol e somente de 10% a 30% de *para*-nitrofenol. A nitração de fenol em sílica gel rendeu até 95% de *orto*-nitrofenol com 5% de *para*-nitrofenol, porém esta razão foi invertida, utilizando *meta*-nitrofenol, como bloqueador de sítios ativos. Com este sistema a razão obtida foi de 70% *para*-nitrofenol com 30% de *orto*-nitrofenol.

O mesmo sistema também foi empregado para oxidação de álcoois alílicos. Álcool primário forneceu aldeído com rendimento superior a 67%. Álcoois secundários fornecem cetonas com rendimentos semelhantes. Hidroquinonas formam benzoquinonas com rendimento quantitativo.

Neste trabalho é feito uma discussão sobre o possível mecanismo das reações de nitração suportadas em crisotila e nos demais suportes utilizados. Da mesma forma é proposto um

ABSTRACT

ABSTRACT

In this work was developed an methodology for the performance of nitration reaction with high regioselectivity, using acyl nitrates supported in asbestos minerals, such as chrysotile. They have unit cell $Mg_3Si_2O_5(OH)_5$, with surface area higher than $14\text{ m}^2/\text{g}$, with is obtained after treatment with acetic acid/sodium acetate buffer solution.

Nitration of alquibenzenes using the supported systems, acyl nitrates/chrysotile, yielded, for toluene, 70% of *para*- and 30% of *orto*-nitrotoluene. Etilbenzene yielded 92% *para*- and 8% of *orto*-nitro etilbenzene. Isopropylbenzeno yielded 97% *para*- and 3% of *orto*-nitroisopropylbenzene. Reaction yields greater than 95% are obtained after 2 h of reaction, and lower yields are reported in the literature in reactions utilizing acyl nitrates/montmorillonite or metal nitrates/montmorillonite.

Hydroxi-benzenes, are also quickly nitrated with the same systems. However, in this case, an inversion in the regioselectivity is observed. For example, was obtain 70%-90% from *orto*-nitrofenol and just 10%-30% of *para*-nitrophenol are obtained. The nitration of phenol in silica gel yield up to 95% of *orto*-nitrophenol with 5% de *para*-nitrophenol. However, the inverse ratter was reversal, using *meta*-nitrophenol, to block the active sites. With this systems, 70% of *para*-nitrophenol with 30% from *orto*-nitrophenol are obtained.

The same systems was also used for the oxidation of allylic alcohol. Primary alcohol furnished aldehydes with reaction yield of 67%. Secondary alcohol furnished ketones with similar yield. Whereas hydroquinones formed benzoquinones in quantitative yield.

The possible mechanism of the nitration supported reactions by chrysotile is discussed as well as the reactions in several other supports. A mechanism for the oxidation reaction using support of acyl nitrates is also proposed.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - DEFINIÇÃO

Nitração é definida como a reação entre um composto orgânico e um agente nitrante (geralmente ácido nítrico ou seus derivados), para ligar um grupo nitro a um átomo de carbono produzindo um nitrocomposto (C-nitração), a um átomo de oxigênio produzindo nitratos (O-nitração) ou a um grupo amina produzindo nitraminas (N-nitração).¹

1.2 - HISTÓRIA

Faraday foi provavelmente o primeiro a realizar uma reação de nitração com ácido nítrico, porém ele não identificou o produto formado. Suas preservadas notas experimentais mostram que ao adicionar ácido nítrico em benzeno, foi observada a formação de uma substância com aroma de amêndoas, que indicava a presença de nitrobenzeno.²

A primeira referência sobre produção de nitrobenzeno foi publicada em 1834, por Mitscherlich, onde foi relatada a reação de benzeno com o ácido nítrico fumegante. Desde então, várias outras aplicações foram encontradas para um variado número de compostos aromáticos.²

Mansfield sugeriu o uso de ácido sulfúrico no meio reacional para interagir com a água que é formada durante a reação. O próprio Mansfield, em 1847, foi quem empregou pela primeira vez a reação de nitração em escala industrial. Beilstein e Kurbatov, em 1880, foram os primeiros a publicarem as nitrações realizadas com compostos alifáticos.²

Desde os primeiros trabalhos publicados até hoje, a nitração tem sido uma área ativa da química industrial. O contínuo interesse pelo processo de nitração é o testemunho de sua importância na

química. Só no período entre 1970 e 1985 foram realizados mais 6 mil estudos sobre nitração.²

Atualmente são comercializados anualmente, no Reino Unido, 90 mil toneladas de nitrotoluenos. Devido à baixa seletividade dos atuais processos industriais, desta produção somente 30 mil toneladas são do isômero *para*, que possui alto interesse comercial, e 60 mil toneladas do isômero *orto*, de pouca importância comercial.³

Industrialmente o processo mais comum para produção dos nitrocompostos em larga escala é a reação de um composto aromático com ácido nítrico, catalisada por ácido sulfúrico, onde obtêm-se, por exemplo:²

- a) Nitrobenzeno, que é utilizado na fabricação da anilina;
- b) Dinitrobenzeno, Nitrotoluenos, e Nitroclorobenzenos que são utilizados como intermediários em química fina e perfumaria; e
- c) Dinitrotoluenos que são empregados na fabricação de diisocianatos de tolueno, usados na obtenção de uretanas e espumas.

As indústrias bélicas são grandes fabricantes de nitrocompostos, como trinitrotolueno (TNT), trinitrato de glicerina (TNG) e nitrato de celulose, que são utilizados como explosivos.²

Muitas modificações realizadas nos desenhos dos equipamentos já existentes, vem permitindo a substituição do processo de batelada para um processo fluxo contínuo, usando-se avançados reatores de mistura tubular.²

As nitrações em fase gasosa, tal qual empregada na produção de nitroalcanos, via nitração de alcanos com dióxido de nitrogênio, também estão sendo crescentemente usadas. As pesquisas tanto acadêmicas quanto industriais enfatizam ambos os métodos.²

As nitrações aromáticas também apresentam um importante papel pedagógico. Alguns dos nossos conhecimentos de físico-química orgânica foram introduzidos através de estudos de reações de nitrações aromáticas. Por exemplo:²

1. Estudo dos efeitos de ativação/desativação do anel pelos substituintes,
2. Efeito de orientação dos substituintes,
3. A relação entre o efeito de ativação/desativação do anel benzênico permitiu um refinamento quantitativo na habilidade que um determinado grupo, ligado ao anel, possui em orientar reações para as posições *orto/para* ou *meta*.

Ingold⁴ cita as principais razões para o uso das nitrações no estudo de mecanismos de reação:

- a) a ampla aplicabilidade das reações;
- b) a introdução de um grupo nitro na molécula, desativa o sistema, impedindo que novas reações ocorram rapidamente;
- c) a natureza das reações, em geral irreversíveis, que podem ser afetadas pela mesma espécie reativa, o íon nitrônio.²

A esta lista pode-se somar o fato de os produtos de nitração serem geralmente fáceis para separar e analisar. Estes fatores permitem relatar diretamente o rendimento de reação e sua proporção isomérica. Entretanto, complicações existem, e aumentam com a reatividade ou com o impedimento estérico do substrato. Além disso, o ataque do íon nitrônio em *ípsa* (posição já ocupada por um substituinte), muitas vezes resulta em uma migração intramolecular do grupo nitro, para um carbono adjacente.

1.3 - TIPOS DE REAÇÕES DE NITRAÇÃO

De modo geral as reações de nitração podem ser divididas em quatro grupos:

- a) Nitração eletrofílica catalisada por ácido;
- b) Nitração radicalar homolítica;
- c) Nitração nucleofílica;
- d) Nitração realizadas em suportes;

1.3.1 - NITRAÇÃO ELETROFÍLICA

Muitos compostos aromáticos de alta ou baixa reatividade podem ser nitrados por uma ampla variedade de agentes nitrantes disponíveis comercialmente. Por exemplo, na nitração de benzeno, alquilbenzenos simples ou até mesmo de compostos menos reativos, o reagente mais usual é a mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ conc. Entretanto, para substratos mais reativos, as nitrações podem ser realizadas usando $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, HNO_3/AcOH ou $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$. Condições brandas são necessárias para nitração de compostos como anilinas ou fenóis, visto que reações como estas em $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ conc. podem ser violentas, gerando vários subprodutos, geralmente de oxidação.⁵

Quando são necessárias condições anidras, as nitrações podem ser realizadas com N_2O_5 em tetracloreto de carbono.^{6,7,8}

Outros agentes nitrantes como nitrato de acetila, nitrito de haletos catalisados por ácido de Lewis, tal como FeCl_3 ,² nitrato de

metila catalisados por BF_3 ,⁹ ou sais de nitrônio tais como, $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$,^{10,11} $\text{NO}_2^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$,¹² $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$,¹³ requerem solventes anidros. Estes sais podem ser preparados da seguinte maneira:¹⁴



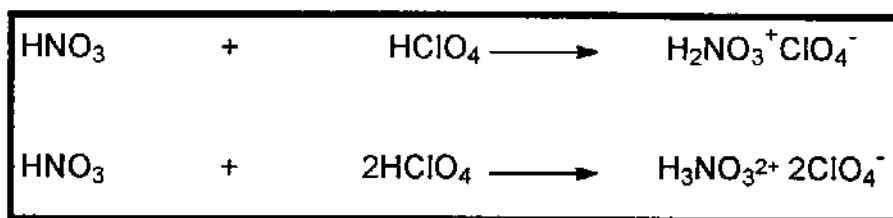
As reações com estes sais são realizadas a baixas temperaturas, obtendo-se bons rendimentos.^{10,11}

Na reação de nitração de compostos ativados como aminas e fenóis a nitroação, seguida de oxidação, é a principal reação lateral.¹⁵

1.3.1.1 - NITRAÇÃO ATRAVÉS DO ÍON NITRÔNIO

Os compostos aromáticos são nitrados por HNO_3 em vários meios reacionais. O ácido nítrico pode ser usado, em solventes orgânicos, em meio aquoso ou em outros ácidos. A cinética destas reações foram estudadas extensivamente em diferentes meios para um grande número de substratos.^{16,17}

A nitração através do NO_2^+ foi inicialmente proposto em 1903, por Euler.¹⁸ A atuação do ion NO_2^+ na nitração era visto freqüentemente de uma forma indireta,^{19,20} mas a sua existência só foi conclusivamente demonstrado em 1946, quando Ingold⁴ estudou os resultados obtidos por Hantzsch^{21,22} em 1925, o qual isolou e analisou o sal de perclorato de nitrônio, obtido da mistura apropriada de ácido nítrico concentrado e ácido perclórico.



Esquema 01 - Produção dos sais de perclorato de nitrônio reação realizada por Hantzch em 1925 e reinvestigada por Ingold em 1946.

Os sais isolados e analisados por Hantzch tinha alta condutividade elétrica sendo determinado que o valor da sua condutância, em diluição infinita, indicava formação de eletrólitos binários e terciários.

Na reinvestigação do trabalho de Hantzch por Ingold²³ foi demonstrado que o sal de perclorato de dinitrônio isolado de composição $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$, poderia ser separado em perclorato de nitrônio ($\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$) e perclorato de hidroxônio ($\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$) através de recristalização fracionada em solução de nitrometano.^{21,22} A estrutura do sal de nitrônio pura foi determinada por cristalografia de raio-X, e os estudos de espectroscopia de Raman estabeleceram inequivocamente a formação do NO_2^+ em solução de HNO_3 altamente ácida. Em virtude da extrema dificuldade que Ingold²³ e seus colaboradores tiveram em isolar o composto $\text{H}_2\text{NO}_3^+\text{ClO}_4^-$ foi sugerido por eles que uma fraquíssima ligação da H_2O e o íon nitrônio, isto é, $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2^+$, pode se formar. Eles concluíram que o HNO_3 é difícil de ser removido do perclorato de nitrônio. Depois destas observações iniciais numerosos sais de nitrônio foram obtidos e usados como agentes nitrantes.

1.3.1.2 - REAGENTES E REAÇÕES CATALISADAS POR ÁCIDO

As reações de nitração eletrofílicas são geralmente realizadas por ácido nítrico e seus derivados na presença de um ácido forte. Os agentes nitrantes possuem a fórmula geral $\text{NO}_2 \rightarrow \text{X}$, sendo que o íon NO_2^+ é efetivamente o agente nitrante.

De acordo com a facilidade em que X é eliminado, Ingold²⁴ propôs uma seqüência de reatividade. De acordo com Ingold o agente nitrante mais eficiente é aquele em que X atrai tão fortemente os elétrons compartilhado entre a ligação $\text{NO}_2 \rightarrow \text{X}$, para deixar o íon nitrônio livre. Assim sendo Ingold pôde propor a seguinte seqüência relativa a atividade nitrante para diferentes agentes, em ordem decrescente de poder nitrante:



Esquema 02 - Ordem decrescente de reatividade do íon nitrônio, em função do grupo de saída.

Além da reação clássica, utilizando ácido nítrico em ácido sulfúrico, que é a precursora das demais reações e envolve catálise ácida, existem outros reagentes, abaixo relacionados, que são comumente utilizados:

a) As combinações de ácido nítrico com os ácidos: polifosfórico²⁵ e fosfórico,²⁶ perclórico,^{21,22} fluorídrico,¹⁰ trifluoreto de boro,^{27,28} metano sulfônico,²⁹ trifluormetil sulfônico,³⁰ ácido sulfúrico,^{31,32} entre outros.

b) Reações utilizando como agentes nitrantes os nitrato de prata, sódio, potássio, amônio e titânio, combinando-os com ácidos de Lewis^{33,34} como: cloreto férrico, cloreto de alumínio, trifluoreto

de boro, ou mesmo ácido de Brønsted³⁵ como o ácido trifluoracético, são amplamente divulgadas;

c) Outros reagentes nitrantes como os nitratos de alquilas, também são muito utilizados em combinações com ácido sulfúrico³⁶ ou associados com cloretos de alumínio, de estanho, antimônio ou férrico;³⁷

d) Nitratos de acila também são amplamente empregados para produção de nitro-compostos.^{38,39} Neste tipo de reação, devido à alta reatividade do agente nitrante, não é necessário a utilização de um catalisador para que a reação se processe. Alguns cuidados especiais devem ser tomados durante à manipulação dos nitratos de acila devido à sua alta instabilidade, fazendo com que se decomponham rapidamente à temperaturas superiores a 60°C. O nitrato de trimetilsilano também é utilizado para a mesma finalidade, com vantagens de ser mais estável que os de acila.

e) outros tipos de agentes nitrantes utilizados são os óxidos de dinitrogênio, N_2O_x onde, $x = 3, 4,$ ou $5,$ associados aos mesmos ácidos de Lewis^{40,41,42} citados anteriormente ou então pelo próprio ácido sulfúrico.⁴³

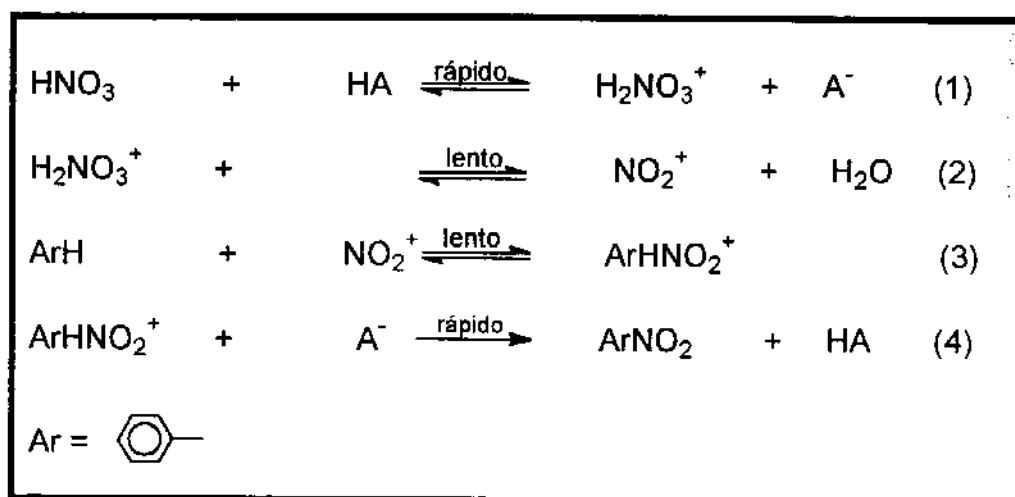
f) sais reativos como o $NO_2^+BF_4^-$, $NO_2^+PF_6^-$, são utilizados para a obtenção de nitrocompostos, porém, sem a necessidade da utilização de catalisadores ácido.^{44,45}

1.3.1.3 - MECANISMO DE INGOLD

O isolamento dos sais de nitrônio obtido antes por Hantzsch,²¹ reconhecido posteriormente por Ingold e colaboradores, como sendo perclorato de hidroxônio ($\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$), e o estudo de troca do oxigênio marcado ^{18}O , entre H_2O e HNO_3 estudada por Bunton,^{46,47} foram extremamente importantes para a elucidação do mecanismo de nitração aromática pelo ácido nítrico.

Depois de revisarem todas as evidências experimentais, Ingold⁴⁸ e seus colaboradores estabeleceram então, um mecanismo de nitração eletrofílica aromática através do íon NO_2^+ . Este mecanismo, segundo Ingold, consiste em quatro etapas:

A primeira envolve a transformação catalisada de HNO_3 em íon nitracídio, H_2NO_3^+ , catalisada por um ácido.



Esquema 03 - Mecanismo de reação via íon nitrônio onde a formação do íon nitrônio NO_2^+ e a do complexo de Wheland, ArHNO_2^+ , são as etapas lentas.

Na segunda etapa tem-se a dissociação do íon nitracídio em H_2O mais o íon nitrônio NO_2^+ , que é efetivamente, o eletrófilo reativo.

Na terceira etapa o eletrófilo, NO_2^+ , se aproxima do composto aromático formando o intermediário de Wheland⁴⁹, ou complexo- σ como foi chamado por Brown.⁵⁰ É importante lembrar que Wheland nunca se referiu ao intermediário como tal, pelo contrário, ele o chamava como um estado de transição. Foi só em meados da década de 1950 que a natureza deste intermediário foi firmemente estabelecido através do isolamento e dos estudos de Olah,⁵¹ do íon arênio (cicloexadienila) de longa vida.

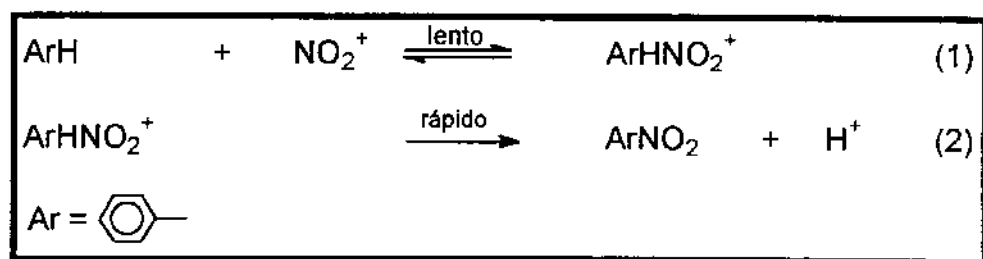
A desprotonação do intermediário de Wheland, pela base conjugada do ácido, completa a nitração, regenerando o catalisador ácido.

A habilidade do íon NO_2^+ , como eletrófilo nitrante, é devido a sua polarizabilidade quando atraído por um nucleófilo aromático doador de elétrons π . Os elétrons do íon NO_2^+ , que não contém orbital vazio, é gradativamente deslocado para o átomo de oxigênio, mais eletronegativo, facilitando assim a aproximação do íon NO_2^+ com o substrato aromático.²

1.3.1.4 - MECANISMO DE OLAH

Olah^{13,14} e seu grupo em 1956 foram os primeiros a utilizar o sal $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ como um estável e conveniente agente nitrante. Com esta descoberta, foi possível eliminar as duas primeiras etapas do mecanismo de Ingold, que era a protonação do ácido nítrico por um ácido mais forte. Com a possibilidade da utilização deste agente nitrante estável em reações de nitração de compostos aromáticos ativados, o mecanismo proposto por Ingold^{16,17} não se

aplicaria nestas reações, e portanto, teria que passar por algumas modificações.



Esquema 04 - Mecanismo modificado de Olah que desconsidera as duas primeiras etapas do mecanismo proposto por Ingold e mostrado no esquema 03.

O mecanismo proposto por Olah² não possui as etapas lentas de protonação do HNO_3 para geração do íon NO_2^+ , que é uma etapa determinante do mecanismo de nitração catalisada por ácido.

A razão *orto/para* dos produtos nitroalquilbenzenos, por este método é de 2,20, enquanto que em $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ é de 1,62. Tendo em vista à manutenção da alta seletividade posicional da nitração, Olah assumiu sugestões feitas inicialmente por Relyng e Dewar⁵², que os compostos aromáticos reativos e o íon NO_2^+ formassem primeiro um complexo- π , do tipo de Dewar, que é então transformado em um complexo- σ ou intermediário de Wheland, correspondendo à regio-selevidade individual do nitro isômero. A presença deste intermediário era necessário para explicar a baixa seletividade em nitrações de compostos aromáticos reativos utilizando-se sais de nitrônio

Nesta sugestão foi levada em consideração a estabilidade relativa conhecida do complexo- π e complexo- σ dos metilbenzenos.

No diagrama de energia de nitração de compostos aromáticos reativos com íon NO_2^+ , mostrado na figura 1.1, existem duas barreiras de energia.

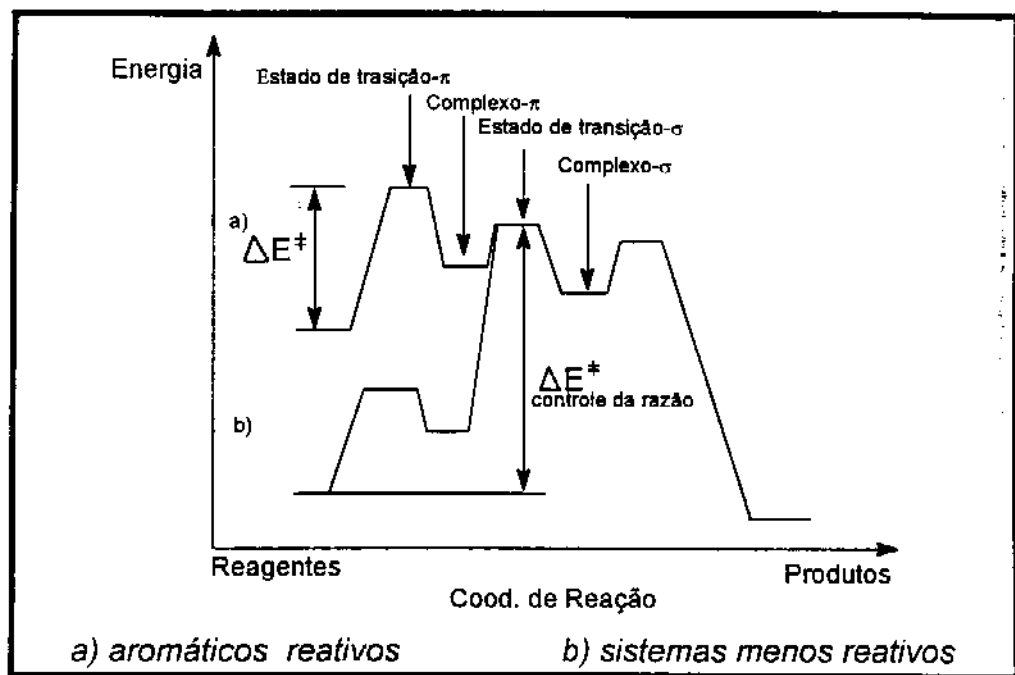


Figura 1.1 - Diagrama de Energia, para compostos aromáticos reativos (a) e compostos menos reativos (b), para formação de um Nitro-composto com a formação do complexo- π na primeira barreira e complexo- σ na segunda.

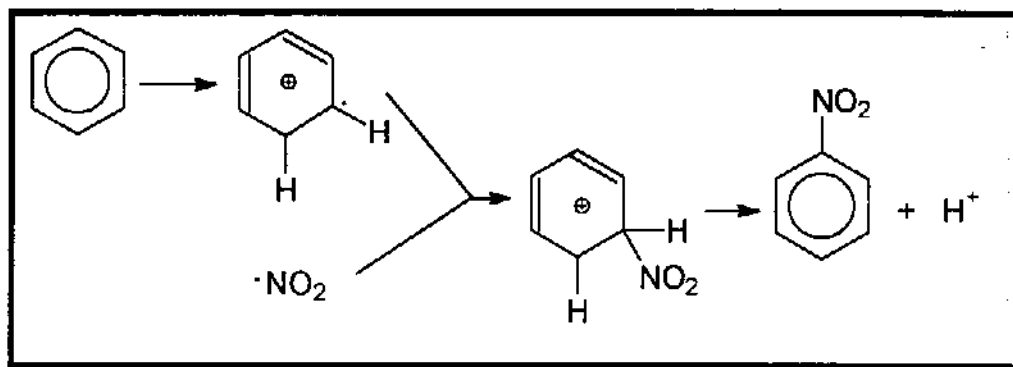
A primeira barreira leva à formação de um complexo- π , determinando a reatividade global do substrato reativo, sendo este o estado de transição de mais alta energia. Uma segunda barreira levará a formação do complexo- σ , que determinará a seletividade posicional durante a nitração.

Por outro lado, em compostos aromáticos desativados o estado de transição de maior energia, complexo- σ , é retardado e desta forma a seletividade posicional e o rendimento da reação são determinadas numa mesma etapa.² Assim sendo, uma reação que com alta seletividade posicional indica um único intermediário, ou seja, o complexo- σ . Neste sistema é possível determinar a razão de reações relativamente lenta, sem o recurso do método de competição.

1. 3. 2 - NITRAÇÃO RADICALAR HOMOLÍTICA

As reações de nitrações radicares homolíticas são caracterizadas pela formação do radical, NO_2^\bullet , para produção de nitrocompostos aromáticos.²

As reações via radicalar geralmente apresentam baixa regio-seletividade, quando o substrato utilizado é um anel aromático ativado monossustituído. A razão isomérica, via de regra, acompanha uma distribuição estatística. Não podemos esquecer que reações de nitrações aromáticas usualmente produzem ácido como subproduto, devido a substituição de um próton por um grupo nitro, portanto a auto catálise *in situ* deve ser considerada,² esquema 05.



Esquema 05 - Mecanismo cátion radical onde inicialmente tem-se a formação do radical seguida da formação do nitro-arênio

Este tipo de nitração pode ser categorizada como nitração íon radical. É alternativamente possível realizar nitração radicalar de compostos aromáticos diretamente pelo $\cdot\text{NO}_2$, gerado via um processo térmico, fotolítico, ou homólise radiolítico de N_2O_4 ou com outros reagentes capazes de fornecerem o radical, $\cdot\text{NO}_2$.²

As reações via radicais livres são caracterizadas não só pela distribuição análoga dos isômeros, mas também pela relativa facilidade de formações de produtos dinitro e trinitro e ainda oxidação de cadeias laterais. A nitração, via radical livre do tolueno e fluorbenzeno dá uma distribuição isomérica próxima à

distribuição estatística, ou seja, nitração do tolueno dá 40% *orto*, 40% *meta* e 20% *para*. A quantidade de *meta*-tolueno aumenta de 3-4% em nitração eletrofílica para aproximadamente 40% em nitrações via radical livre. Similarmente o fluorbenzeno dá aproximadamente 35% do isômero *meta* ³⁸.

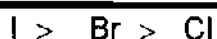
"As reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio são de considerável interesse para químicos ambientalistas", porque elas não apresentam resíduos. ^{53,54}

1.3.3 - NITRAÇÃO AROMÁTICA NUCLEOFÍLICA

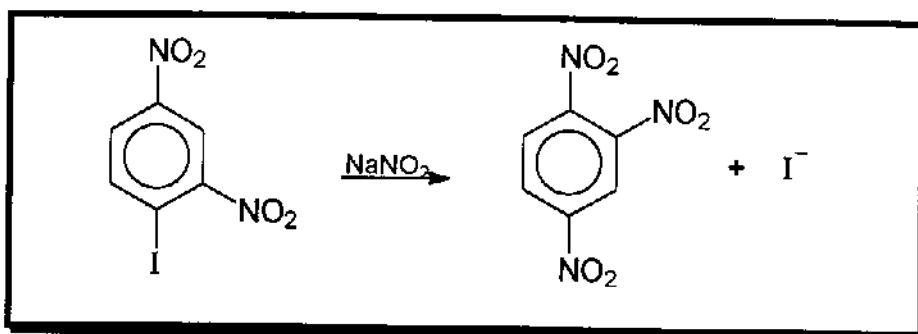
A nitração de compostos aromáticos também pode ser realizada por reação de substituição nucleofílica. Ela é no entanto, consideravelmente menos estudada que as nitrações eletrofílica aromática ou nitração radicalar homolítica. Os principais tipos de reações de nitrações aromática nucleofílica são: Nitro-desalogenação, Nitro-diazotação e Nitrodiazônio.

1.3.3.1 - NITRO-DESALOGENAÇÃO

A substituição nucleofílica de halogênios em compostos aromáticos ativados geralmente mostram a seguinte ordem de reatividade:

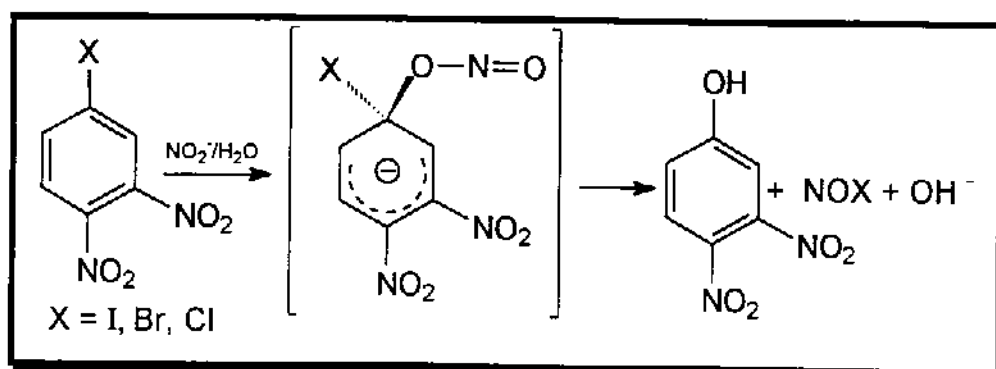


Lütger ⁵⁵ obteve 1,2,4-trinitrobenzeno pela reação de 4-iodo-1,3-dinitrobenzeno com nitrito de sódio aquoso à temperatura ambiente.



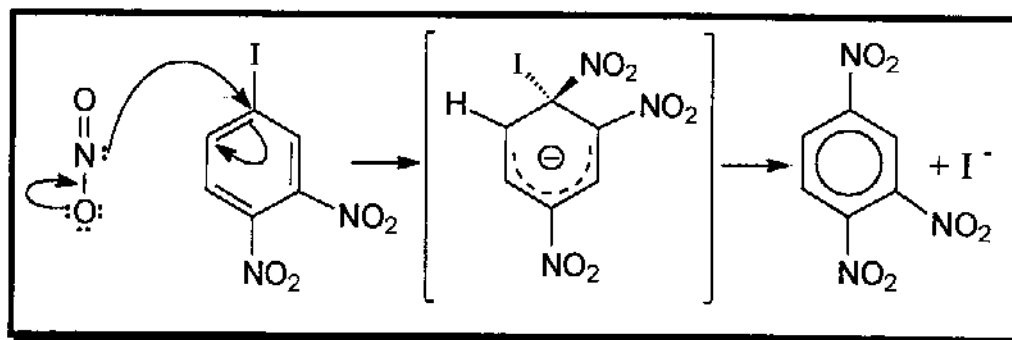
Esquema 06 - Reação de obtenção do trinitrobenzeno

A reação tem clara característica de substituição S_NAr, mas não foi reinvestigada. Em solução aquosa a hidrólise é uma forte reação concorrente e limita a utilização deste método. As vezes em solventes orgânicos com traços de água, o íon nitrito tende a produzir aril nitritos e, em seguida, fenóis, como é mostrado no esquema 07.



Esquema 07 - Produção de derivado fenólico com íon nitrito na presença de água.

A substituição nucleofílica de um halogênio ligado a um anel aromático, pode ser claramente diferenciada de uma reação de nitro-desalogenação, observado em algumas nitrações eletrofílicas catalisada por ácido. O mecanismo da reação de nitro-desalogenação é do tipo S_NAr.

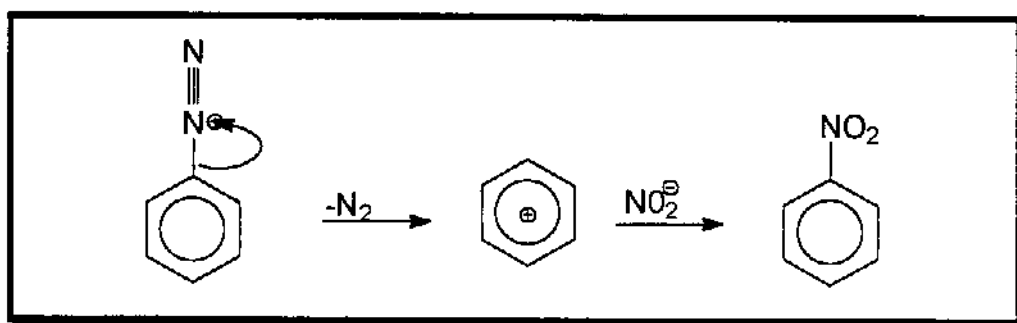


Esquema 08 - Mecanismo de substituição nucleofílica aromática, S_NAr , obtenção do trinitrobenzeno, através de uma reação de nitro-desalogenação.

1.3.3.2 - NITRO-DIAZOTAÇÃO

Nitroarenos podem ser obtidos com bons rendimentos pelo tratamento de sais de diazônio com nitrito de sódio, preferencialmente na presença de íon cuproso em solução alcalina ou neutra.

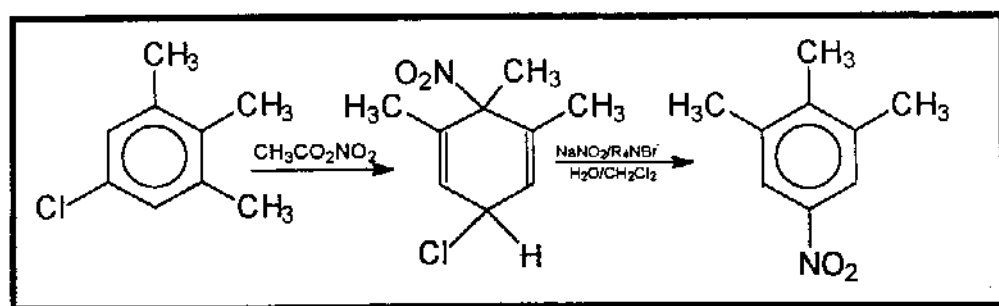
Diazotação de aminas aromáticas, seguidas pelo tratamento com nitrito de sódio, geralmente na presença de sulfato cúprico, converte arilaminas em nitroarenos. Esta reação tem sido muito utilizada na preparação de derivados de naftaleno, impossível pela nitração direta².



Esquema 09 - Mecanismo de substituição nucleofílica, tipo S_N1 .

Estas reações são do tipo S_N1 porém se realizam, mais provavelmente, através de um mecanismo íon radical, visto que o íon cobre promove a reação em meio neutro ou alcalino.

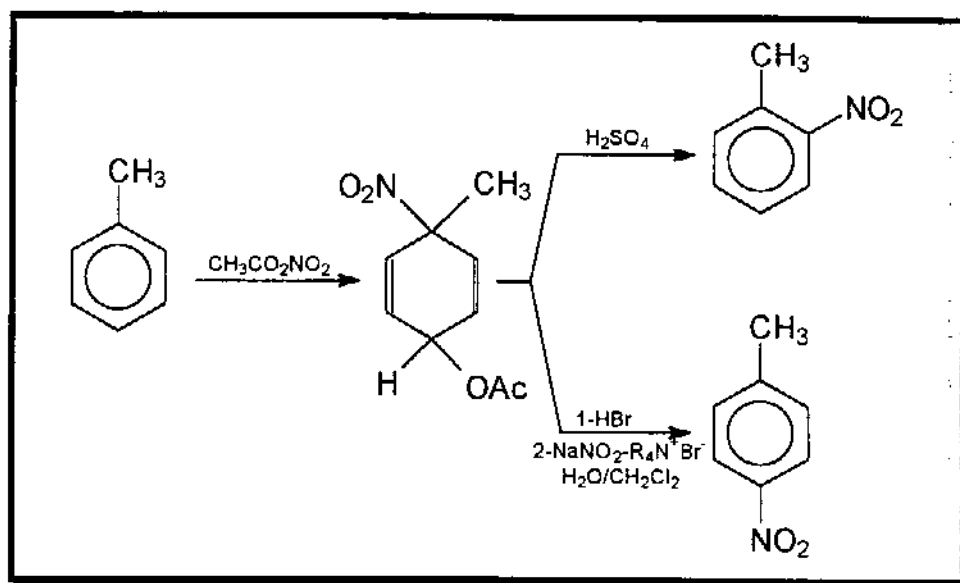
Um interessante caso de nitração nucleofílica aromática, como está mostrado no esquema 10, foi descrito por Feldman e Myhre², na nitração de 4-nitro-3,4,5-trimetil clorociclohexadieno (obtido do produto *ipso* de adição da reação do 3,4,5-trimetilclorobenzeno e nitrato de acetila e subsequente reação com ácido clorídrico seco) com nitrito de sódio, que dá cerca de 60% de rendimento do 3,4,5-trimetilnitrobenzeno.



Esquema 10- Nitração de 3,4,5-trimetil-clorobenzeno com nitrato de acetila para obtenção do intermediário 4-nitro-3,4,5-trimetilbenzeno cloro ciclohexadieno, com posterior nitração deste intermediário com nitrito de sódio na presença de um catalisador de transferência de fase.

Em condições similares empregada na reação de 3,4,5-trimetil-clorobenzeno (mostrado no esquema 10), o 4-acetato de 1-nitro-1-metil-2,5-ciclohexadieno reagiu com rendimento de 60% obtendo exclusivamente *para*-nitrotolueno (esquema 11). Da mesma forma o 1-metil-1-nitro-2,5-ciclohexadieno foi tratado com ácido sulfúrico concentrado, e então, obteve-se exclusivamente o *orto*-nitrotolueno (esquema 11).

A rearomatização do sistema, só acontece após a reação de substituição do haleto pelo grupo nitro. O brometo de tetrabutílica amônio geralmente facilita a reação inicial, com a rápida conversão, *in situ*, do cloro-nitrodieno para o correspondente brometo, que é mais reativo em uma reação de substituição nucleofílica.



Esquema 11 - Reações regio-seletivas a partir de nitro cicloexadienos

Estes resultados indicam a possibilidade de se realizar nitrações regio-seletivas, através de uma *ipso*-nitração, e com a subsequente nitração deste intermediário obter os produtos puros, *orto* - ou *para*-nitroalquilbenzeno.

1.3.4 - REAGENTES SUPORTADOS

1.3.4.1 - DEFINIÇÃO

O termo *Reagente suportado* é usado para descrever uma ampla gama de materiais, incluindo suportes orgânicos e inorgânicos. Geralmente estes materiais são obtidos por adsorção, dispersão, ou intercalação, do reagente em um suporte insolúvel. As interações entre o reagente e o suporte podem ser de natureza variada. Na adsorção, distingue-se a quimiossorção (de alta energia) da fisiossorção (de menor energia).⁶⁶

1.3.4.2. - REAÇÕES COM REAGENTES SUPORTADOS

O assunto "reagente químico suportado" é difícil para pesquisar separadamente na literatura química. Há várias razões para isto. Em particular, trata-se de assunto interdisciplinar, envolvendo pesquisa em campos da química teórica passando pela inorgânica, orgânica, e físico-química. O rasteio da palavra chave suporte, em títulos ou resumos não é geralmente satisfatório. Pesquisar bibliograficamente termos como alumina ou sílica, é impraticável. A pesquisa da literatura via computador auxilia, quando se pode combinar várias palavras chave⁶⁶.

Outro motivo que dificulta a revisão bibliográfica é que o reagente suportado nem sempre tem importância principal no artigo.

Em resumo, a literatura aponta que a utilização de reagentes suportados, de modo geral, viabiliza a obtenção de uma maior seletividade. Reações com reagentes suportados requerem condições mais brandas, visto que, o aumento da concentração local do reagente, quando restrito a uma superfície bidimensional e sua orientação característica em função da natureza do suporte são determinantes da seletividade.

Vários trabalhos foram publicados recentemente relatando reações de nitração em alquilbenzenos.^{57,58,59,60,61,62} Nestas publicações são enfocadas as reações *para*-seletivas, que em geral produzem de 70 a 98% do isômero *para*, de maior interesse comercial. Elas são realizadas com agentes nitrantes, que em geral são: nitratos de acilas⁵⁷, alquilas⁶⁰ e nitratos metálicos⁶¹ suportados em superfície sólidas, tais como: argilo minerais,^{58,59} zeólitas⁵ ou Nafion-H⁶³.

Neste trabalho enfocaremos as reações realizadas na superfície de crisotila, um mineral de estrutura lamelar serpentinizada em fibrilas cilíndricas⁶⁴, cuja cela unitária é $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ⁶⁵. A crisotila é um complexo de caráter polar formado por camadas conhecidas como tridimita (Si_2O_5) e de brucita ($Mg(OH)_2$), Figura 1.2.

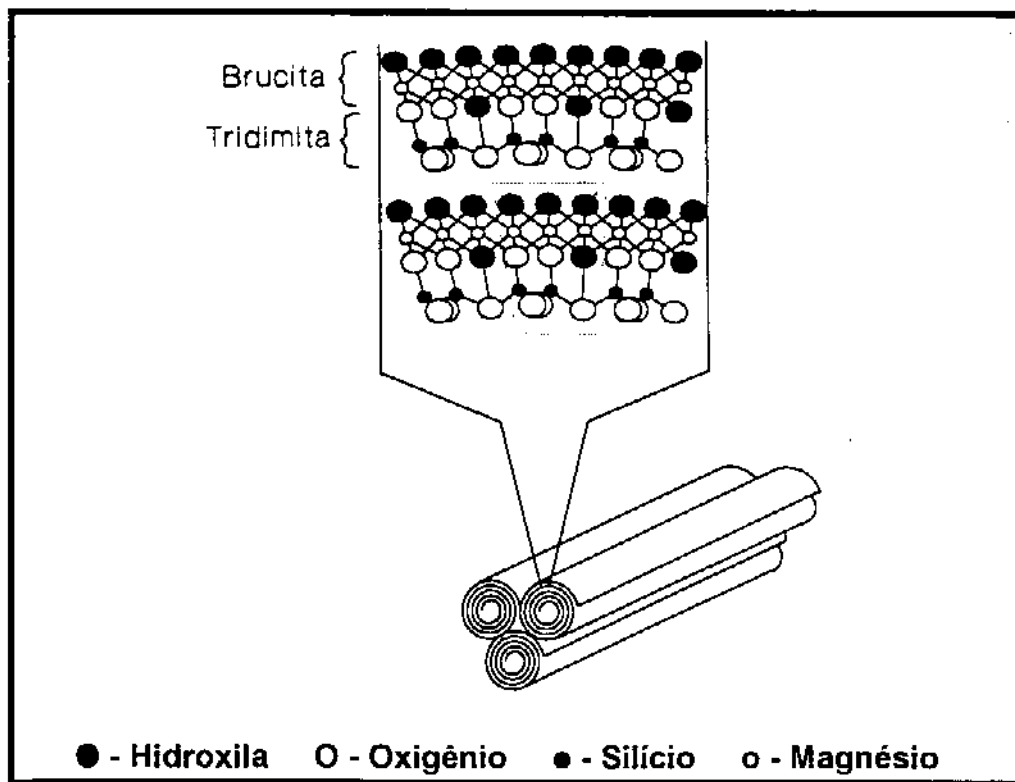


Figura 1.1 - Diagrama esquemático da estrutura de crisotila. O detalhe mostra a bicamada e a cela unitária $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.⁶⁶

As diferenças de constituição entre as celas unitárias de tridimita e brucita, determinam o encurvamento do complexo, com os componentes tetraédricos voltados para seu lado interno. Sendo a superfície de brucita a camada externa.

Foi determinado que os sítios com propriedades redutoras existentes em sua superfície se encontram numa densidade próxima a de muitos catalisadores clássicos, normalmente utilizados.⁶⁴

Além destas, a crisotila apresenta outras características muito importantes, tais como:⁶⁴

1 - Potencial Zeta positivo numa larga faixa de pH (entre 3,0 e 10,0),

2 - Boa resistência química, exceto frente a ácidos fortes, onde sofre lixiviamento,

3 - Alta resistência à luz solar, ao ozônio e à temperatura, podendo ser aquecida até 250°C sem sofrer alteração,

4 - Alta flexibilidade e resistência a esforços mecânicos, permitindo seu uso em reações onde seja necessário agitação vigorosa com pás mecânicas;

A existência de sítios ácidos e básicos na superfície de crisotila pode ser observado fazendo com que substratos de caráter ácido ou básico, de Lewis, seja por ela adsorvido. Na determinação do número de sítios ácidos utiliza-se piridina como substrato. Comparando-se os espectros de infravermelho antes e após o tratamento com piridina nota-se aparecimento de novas bandas em 1586, 1573, 1450 e 1433 cm^{-1} referente à piridina absorvida em sua superfície. Estas bandas desaparecem quando a crisotila é aquecida a 50°C.⁶⁶

Para a determinação dos sítios básicos na superfície da crisotila, pré-aquecida a 100°C, utilizou-se uma isoterma de

adsorção de CO_2 , onde determina que a adsorção é da ordem de 10^{17} moléculas de dióxido de carbono por m^2 de crisotila.⁶⁵

Vários autores^{66,66} notaram uma grande afinidade de ácidos orgânicos pela crisotila em função dos seus sítios básicos, e sua área superficial, cerca de 10 a $14\text{m}^2/\text{g}$. Podendo portanto, ser habilmente utilizada para suportar compostos orgânicos e outras substâncias que podem interagir com a sua superfície, por exemplo nitratos de acila.

Os nitratos de acila suportados em crisotila apresentam grande estabilidade e podem, inclusive, ser aquecidos à temperaturas de até 80°C , que é muito superior às temperaturas permitidas sem a utilização do suporte. Este fator permite a realização de nitração em anéis aromáticos pouco ativados, por exemplo, monoalquilbenzenos, ou ainda realizar reações de oxidação de álcoois primários a aldeídos e álcoois secundários a cetonas, em curtos períodos de reação.

Montmorilonita K-10 é freqüentemente utilizada para suportar nitratos metálicos⁶¹, como; nitrato férrico e cúprico que são usados como agente nitrantes para fenóis e alquilbenzenos, ou ainda para suportar nitratos de acila, que neste caso são gerados *in situ*, através da reação do ácido nítrico com anidrido acético.³

A sílica gel é bem conhecida como suporte. Ela tem sido habilmente utilizada para realizar reações de oxidação, redução desidratação de álcoois, entre outras.

A crisotila lixiviada apresenta característica semelhantes à sílica gel diferenciando-se basicamente, em sua estrutura superficial, uma vez que ela perde a camada externa, octaédrica, MgO . Porém, ela conserva a característica serpentinizada.⁶⁶ Assim sendo, sua área superficial pode aumentar muitas vezes.

Melhorando as interações desta como suporte, em relação à crisotila jateada. Crisotila lixiviada ou jateada tem sido pouco empregada em reações químicas.

O nosso grupo de pesquisa vem utilizando a crisotila como suporte para:^{66,67,68,69,70}

a) o fermento de pão, *Saccharomyces. cerevisiae*, nas reações de redução enantiosseletiva de cetonas assimétricas;^{67,70}

b) oxidantes inorgânicas nas reações de oxidação de álcoois;⁶⁶ e

c) ácido de Lewis nas reações de Friedel-Craft.⁷¹

CAPÍTULO 2

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi encontrar um sistema de nitração de compostos aromáticos ativados, com rendimento elevado, condições brandas e que fosse ecologicamente limpo. Para tanto, utilizou-se nitratos de acila suportados.

O suporte escolhido foi a crisotila, abundante em território nacional, especificamente no estado de Goiás. Trata-se de um mineral pouco empregado em reações químicas, apesar de possuir propriedades interessantes.

O terceiro objetivo desta dissertação foi o estudo do potencial de nitratos de acila suportados como agentes oxidantes, para álcoois primários e secundários.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na discussão dos resultados obtidos das reações com nitrato de acila suportado são abordados especificamente três classes de compostos. A nitração de compostos fenólicos e alquilbenzenos e a oxidação de álcoois primários e secundários.

Inicialmente será discutido os resultados obtidos com as reações de nitração dos derivados fenólicos. Estas reações foram monitoradas por cromatografia de camada delgada. Após o término de cada reação, os produtos foram isolados filtrando o suporte, seguida da separação e purificação dos isômeros através de coluna cromatográfica utilizando-se sílica gel como fase estacionária e n-hexano/diclorometano como fase móvel. Os rendimentos das reações foram calculados somando-se as massas dos isômeros purificados e dividindo pela massa esperada. As identificações dos isômeros foram feitas através de espectroscopia de ressonância nuclear de próton (RMN ^1H), espectroscopia de infravermelho e quando se fez necessário mais informações os isômeros também foram examinados por espectroscopia de massa.

As reações de nitração de fenol, discutidas em seguida, foram realizadas de acordo com o procedimento citado no item 5.7.1 (pag. 93). A identificação dos isômeros se deu através de comparações destes, em cromatografia líquida de alta eficiência, com padrões adquiridos de fontes comerciais. O rendimento foi calculado através de uma curva de calibração de padrão externo.

As reações de nitrações de alquilbenzenos e oxidação de álcoois foram monitoradas, e os isômeros identificados por cromatografia gasosa, a partir de comparações com padrões obtidos de fontes comerciais. Os rendimentos foram determinados utilizando-se de uma curva de calibração de padrão interno em cromatografia gasosa ou curva de calibração de padrão externo em cromatografia líquida de alta eficiência.

3.1 - NITRAÇÃO DE DERIVADOS FENÓLICOS

Vários derivados fenólicos foram utilizados para realizar as reações de nitração. Os resultados, apresentados na Tabela I, mostram uma tendência *orto*-seletiva em relação ao grupo hidroxil.

Tabela I - Nitração de compostos fenólicos com nitrato de acila

| SUBSTRATO | REAGENTE | SOLVENTE | PRODUTO | REND ^a (%) |
|----------------------|---------------------------------|--------------------|--|--------------------------|
| ANISOL | AcONO ₂ -Cris Lix | CCl ₄ | <i>orto</i> -Nitro Anisol 70% <i>para</i> -Nitro Anisol 30% | 86 ^b |
| 4-CLORO FENOL | AcONO ₂ -Cris | CCl ₄ | 2-Nitro-4-Clorofenol 81% 2,6-Dinitro-4-Clorofenol 19% | 54 |
| 4-BROMO FENOL | AcONO ₂ -Cris | CCl ₄ | 2-Nitro-4-Bromofenol 85% 2,6-dinitro-Bromofenol 15% | 52 |
| TRIBROMO FENOL | AcONO ₂ -Cris | CCl ₄ | 2-Nitro-4,6-Dibromofenol 77% 4-Nitro-2,6-Dibromofenol 23% | 100 ^c |
| PENTACLORO FENOL | AcONO ₂ -Cris | CCl ₄ | 3,4,5,6-Tetracloro-1,2- Benzoquinona | 54 |
| <i>para</i> -CRESOL | AcONO ₂ -Cris | CH ₃ CN | 2-Nitro-4-Metilfenol 93% 3-Nitro-4-Metilfenol 6% | 91 |
| VANILINA | AcONO ₂ -Cris | CH ₃ CN | 5-Nitro-3-Metoxi-4-Hidroxi- Benzaldeído | 52 |
| <i>iso</i> -VANILINA | AcONO ₂ -Cris | CH ₃ CN | 2-Nitro-3-Hidroxi-4-Metoxi- Benzaldeído 59% 5-Nitro-3-Hidroxi-4-Metoxi- Benzaldeído 41% | 76 |

a) Rendimento após purificação dos compostos em cromatografia de coluna, utilizando sílica gel como fase estacionária e eluente n-hexano/clorofórmio, ver item 5.7.2, pag 95.

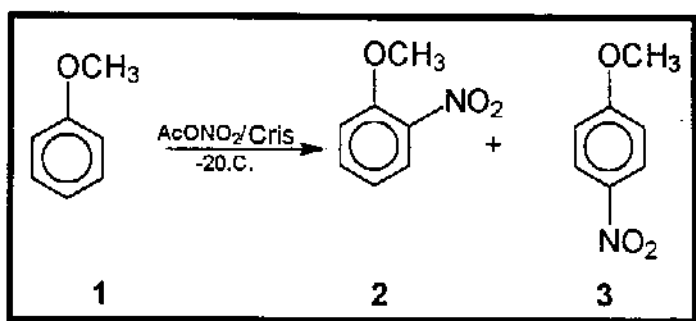
b) Rendimento obtido por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando um aparelho HP-1090 Série-II, acoplado com coluna de sílica Hipersil Si-60 e fase móvel diclorometano/acetonitrila 95:5.

c) Rendimento obtido por RMN¹H, da mistura reacional concentrada em rota evaporador.

A seguir serão discutidos os resultados obtidos para cada derivado, onde o procedimento empregado foi igual para todas as reações, e está descrito no item 5.7.2 (pag.94).

3.1.1 - Nitração do Anisol

A nitração do anisol pode ser representada segundo o esquema de reação mostrado abaixo.



O acompanhamento desta reação foi realizado através de cromatografia líquida de alta eficiência (Clae) de acordo com o procedimento descrito no item 5.9. Analiticamente, foram identificados, através de comparações com padrões de produtos genuínos, o composto 2 com rendimento de 70% e o composto 3 com 30% de rendimento. O isômero *meta* não foi detectado. A figura 3.1 mostra o cromatograma obtido para esta reação.

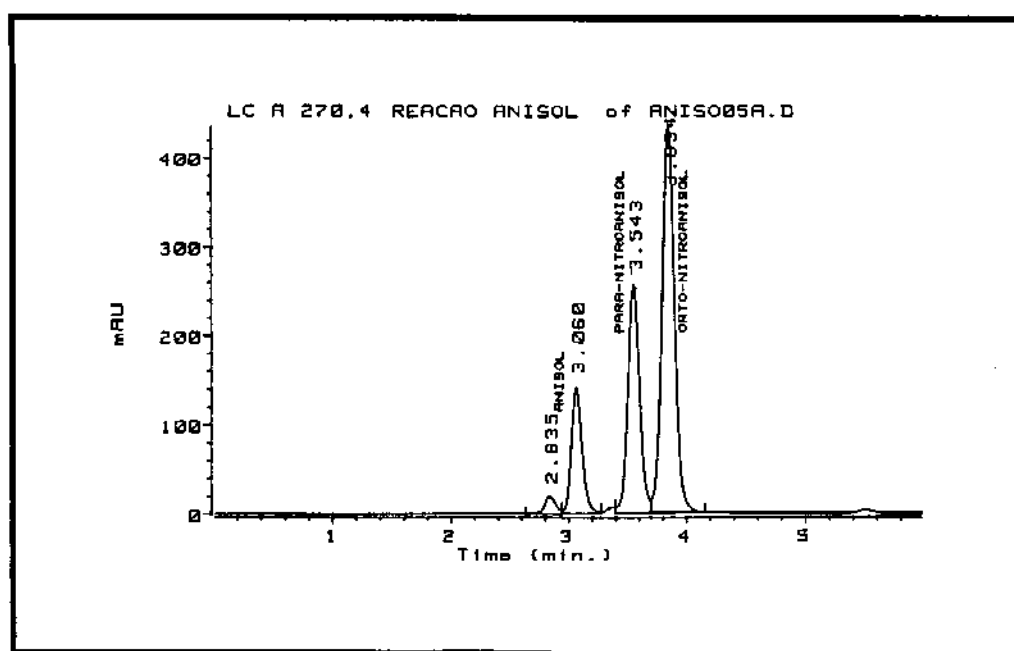
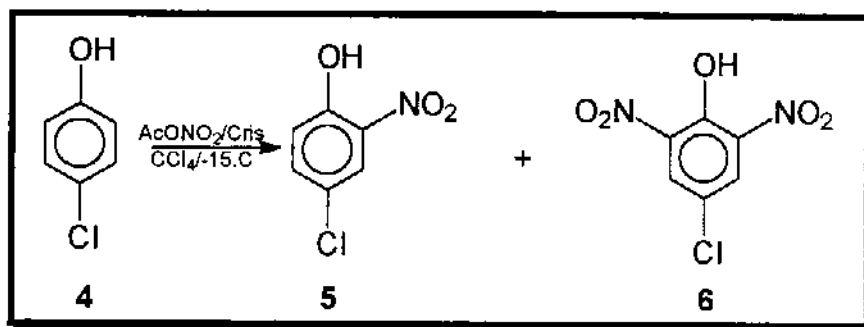


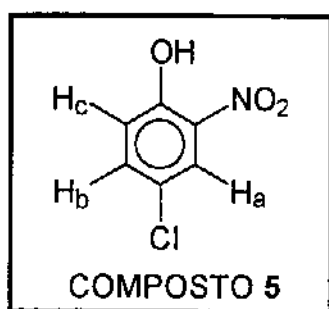
Figura 3.1 - Cromatograma do meio reacional de anisol/nitrato de acetila/crisotila lixiviada, fase móvel diclorometano/acetonitrila 95:5, em fase normal.

3.1.2 - NITRAÇÃO DE 4-CLORO-FENOL

A nitração do 4-cloro fenol pode ser representada segundo esquema mostrado abaixo.



A mistura dos compostos 5 e 6 foi obtido, após evaporação dos solventes. A separação dos compostos 5 e 6 da mistura foi realizado através de coluna cromatográfica, usando sílica como fase estacionária e diclorometano/hexano como eluente, com rendimento de 54%. Desta forma foi possível isolar os compostos 5 com 81% e o 6 com 19%. A identificação dos mesmos foi feita através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H).



O espectro de RMN ¹H do composto 5 (Figura 3.2.a) apresenta quatro conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 1:1:1:1, sendo um dublete em $\delta = 8,1$ ppm com constante de acoplamento, típico *meta*, $J_{a-b} = 2,5$ Hz, equivalente ao próton H_a. O próton H_b apresentou-se na forma de duplo dublete com deslocamento químico em $\delta = 7,51$ ppm e com constantes de acoplamentos, *meta*, $J_{b-a} = 2,5$ Hz e orto com $J_{b-c} = 8,87$ Hz.

O próton H_c é observado na forma de dublete em $\delta = 7,1$ ppm com constante de acoplamento, *orto*, e $J_{c-b} = 8,9$ ppm. Finalmente o próton da hidroxila do fenol é observado em $\delta = 10,5$ ppm, típico para prótons que estejam envolvidos em ligação de hidrogênio intramolecular.

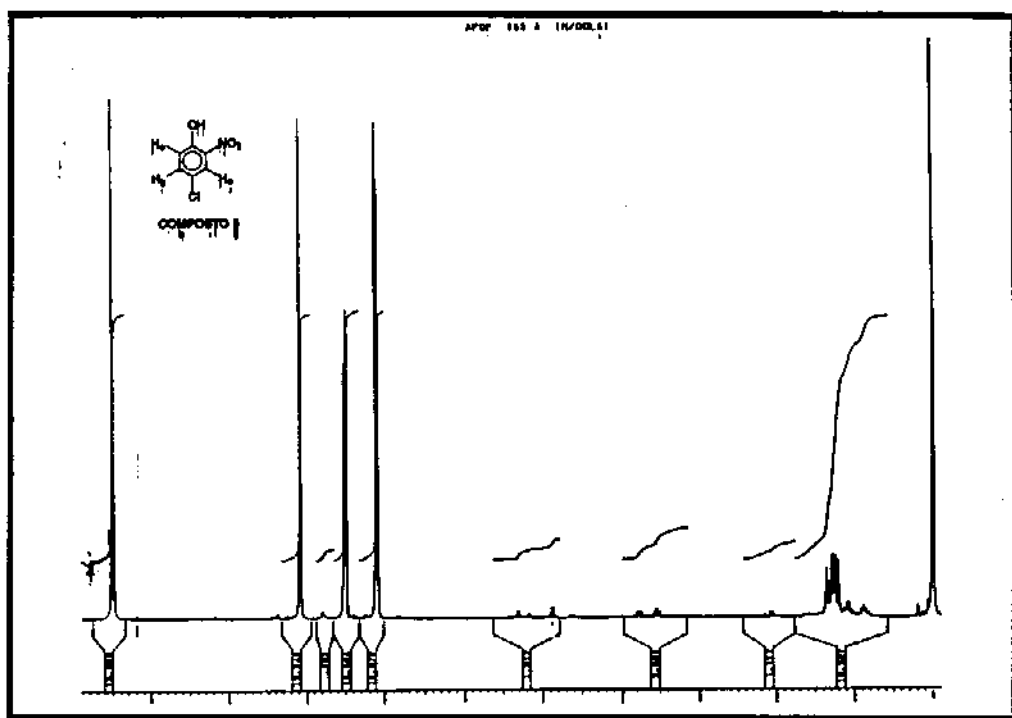


Figura 3.2.a - Espectro de RMN 1H , 300 MHz em CCl_4 , do composto 5.

O espectro de massa do composto 5 (figura 3.2.b), apresenta

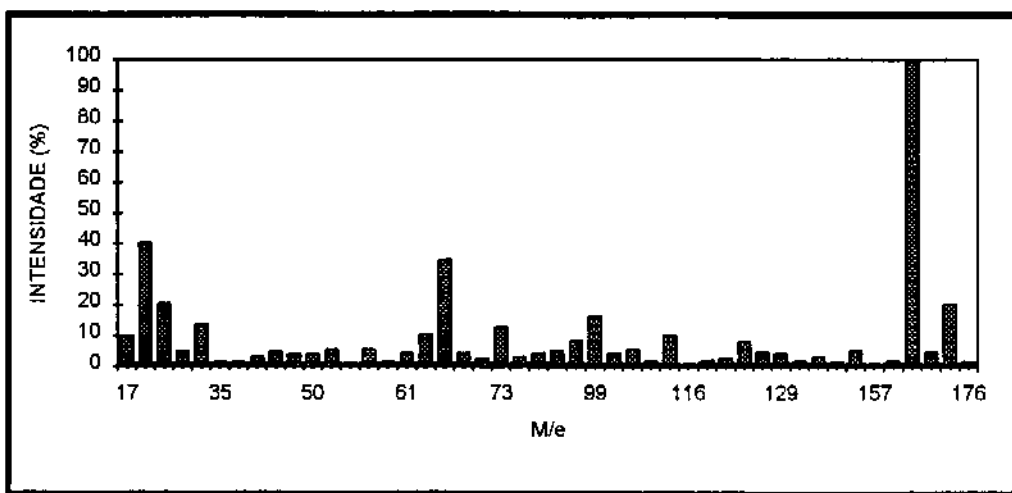


Figura 3.2.b - Espectro de massa do composto 5.

o íon molecular $M^+ = 173$ com intensidade de 100% e o isótopo $M + 2$ com intensidade de 30%, o que está de acordo com a abundância isotópica para um composto contendo um átomo de cloro.⁷²

O espectro de RMN 1H , do composto **6** (Figura 3.2.c), apresenta um único singlete em $\delta = 8,25$ ppm referente possivelmente, aos prótons H_a . O próton fenólico não é observado neste espectro visto que, a varredura do mesmo fora interrompido em $\delta = 9$ ppm e como é sabido este próton é observado com deslocamento químico superior a $\delta = 10$ ppm. A preferência por esta estrutura foi baseada nos espectros de massa e infravermelho, como é discutido a seguir.

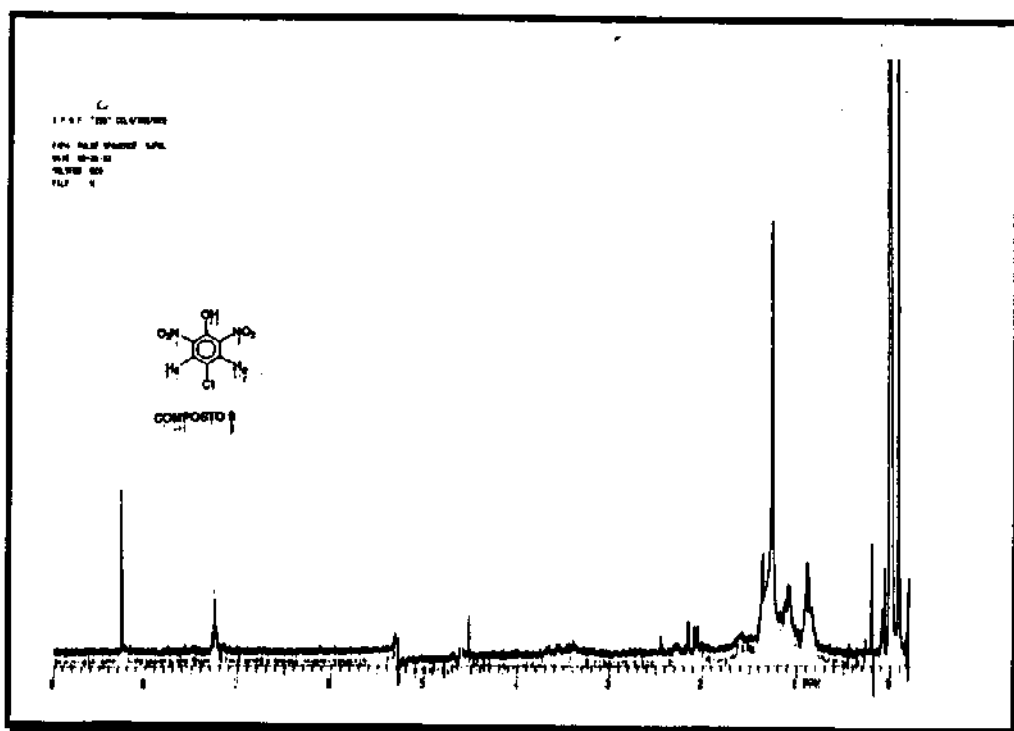
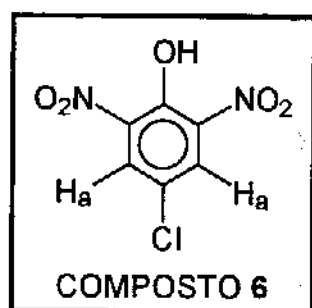


Figura 3.2.c - Espectro de RMN 1H , do composto **6**, obtido no aparelho de 300 MHz, solvente $CDCl_3$.

O espectro de massa do composto **6** (figura 3.2.d), indica a presença de íon molecular $M^+ = 218$, com intensidade de 100% e o isótopo $M + 2$ com intensidade de 30%,

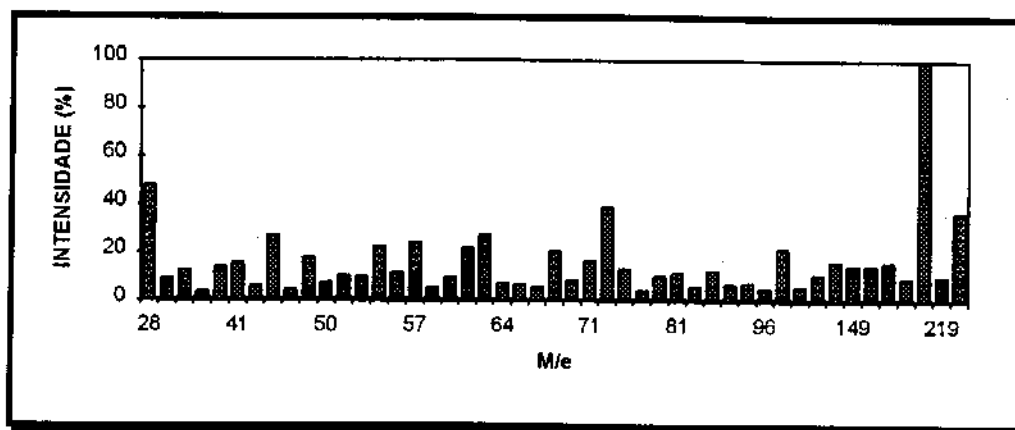


Figura 3.2.d - Espectro de massa do composto **6**.

o que está de acordo com a abundância isotópica para um composto contendo um átomo de cloro.⁷²

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier do composto **6**, figura 3.2.e, apresentou bandas em 3447 cm^{-1} de baixa intensidade, (característica para compostos fenólicos envolvidos em ligações intramolecular), e bandas em 1630 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} (que são atribuídas ao estiramento do grupo NO_2 aromático).

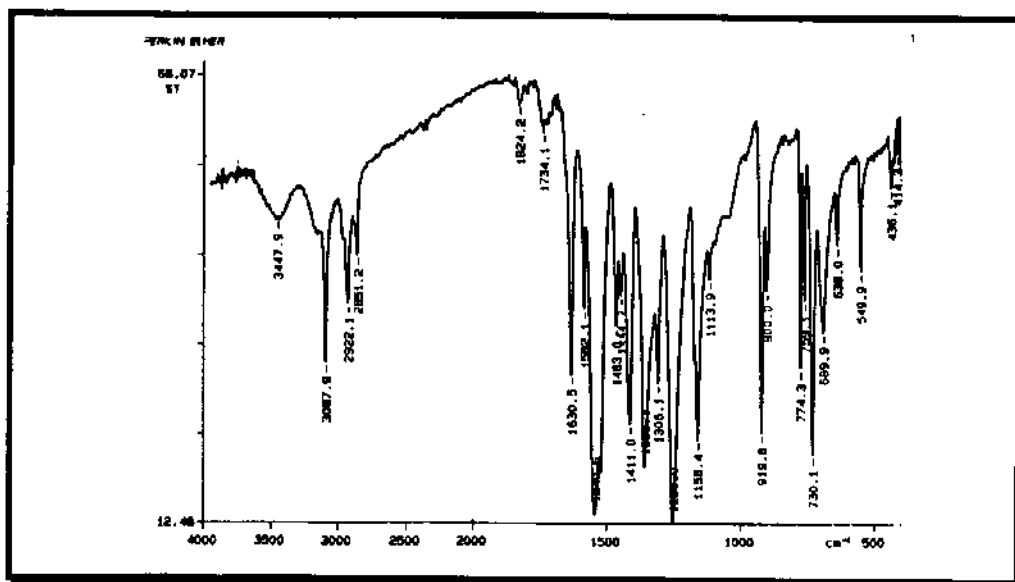
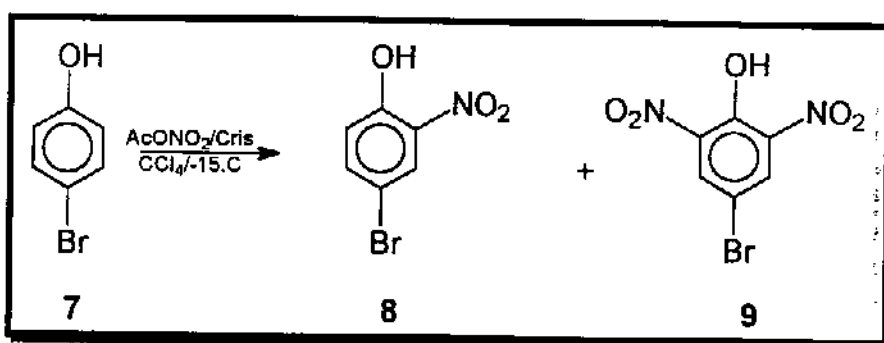


Figura 3.2.e - Espectro de infravermelho do composto **6**.

Da comparação deste espectro com o de uma amostra genuína de 4,6-dinitro-2-cloro fenol,⁷³ onde há superposições de bandas, e do ponto de fusão determinado experimentalmente (78°-80°C; lit. 78°C) pode-se concluir que trata-se do composto 6.

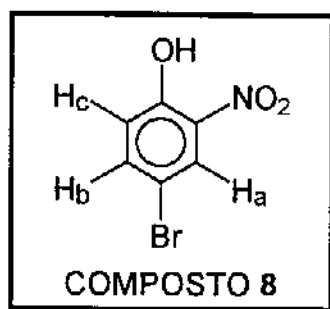
3.1.3 - NITRAÇÃO DO 4-BROMO FENOL

A reação de nitração do 4-bromo fenol pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



Após evaporação dos solventes foi obtido uma mistura contendo os compostos 8 e 9. A separação dos compostos 8 e 9 da mistura foi realizada através de coluna cromatográfica, usando sílica gel como fase estacionária e diclorometano/hexano como eluente (como está descrito no item 5.7.2, pag. 94). Desta forma foi possível isolar 85% do composto 8 e 15% do 9. O rendimento da reação após cromatografia de coluna foi de 52%.

O espectro de RMN ¹H do composto 8 (Figura 3.3.a) apresenta quatro conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 1:1:1:1, sendo que o singlete com deslocamento químico em $\delta = 10,5$ ppm é referente ao próton fenólico.



O dublete com deslocamento químico em $\delta = 8,20$ ppm e constante de acoplamento, *meta*, $J_{a-b} = 2,28$ Hz é referente ao próton H_a . O próton H_b se apresenta sob a forma de duplo dublete, com deslocamento químico em $\delta = 7,64$ ppm, com constantes de acoplamentos tipo *orto* $J_{b-c} = 8,9$ Hz e $J_{b-a} = 1,5$ Hz característico de acoplamento *meta*. O próton H_c é observado na forma de dublete com deslocamento químico em $\delta = 7,05$ ppm e constante de acoplamento *orto* $J_{c-b} = 8,9$ Hz.

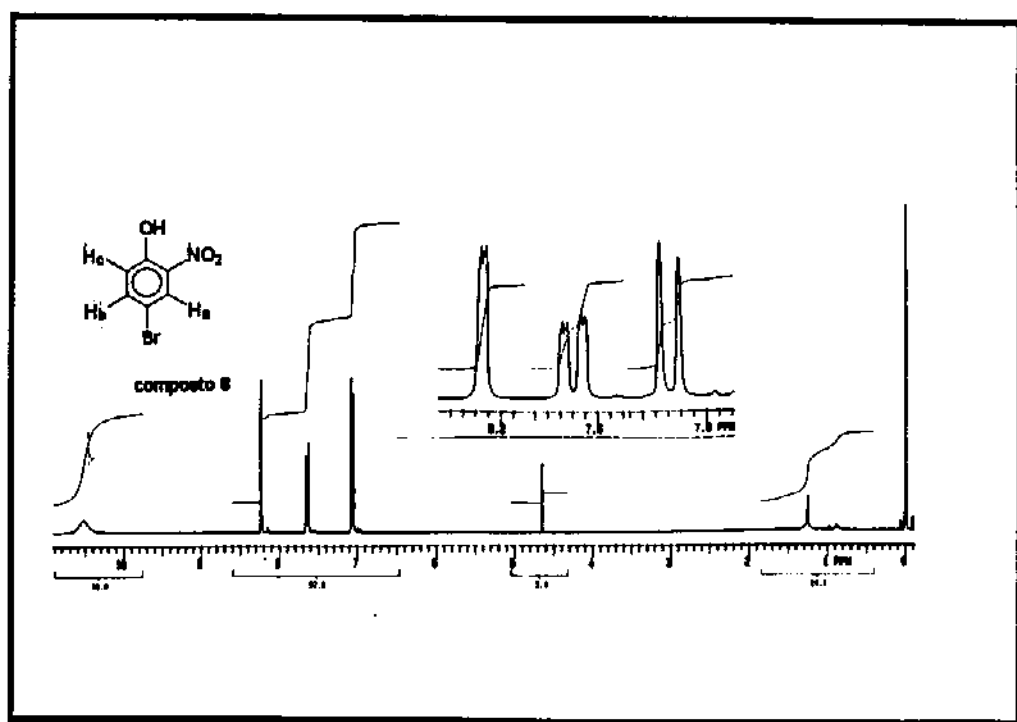


Figura 3.3.a - Espectro de RMN¹H 300 MHz, do composto 8, solvente D₂O

O espectro de infravermelho do composto 8, Figura 3.3.b e o ponto de fusão de 87°-89°C[lit.88-89], estão em acordo com o que foi encontrado em literatura⁷⁴ de uma amostra genuína.

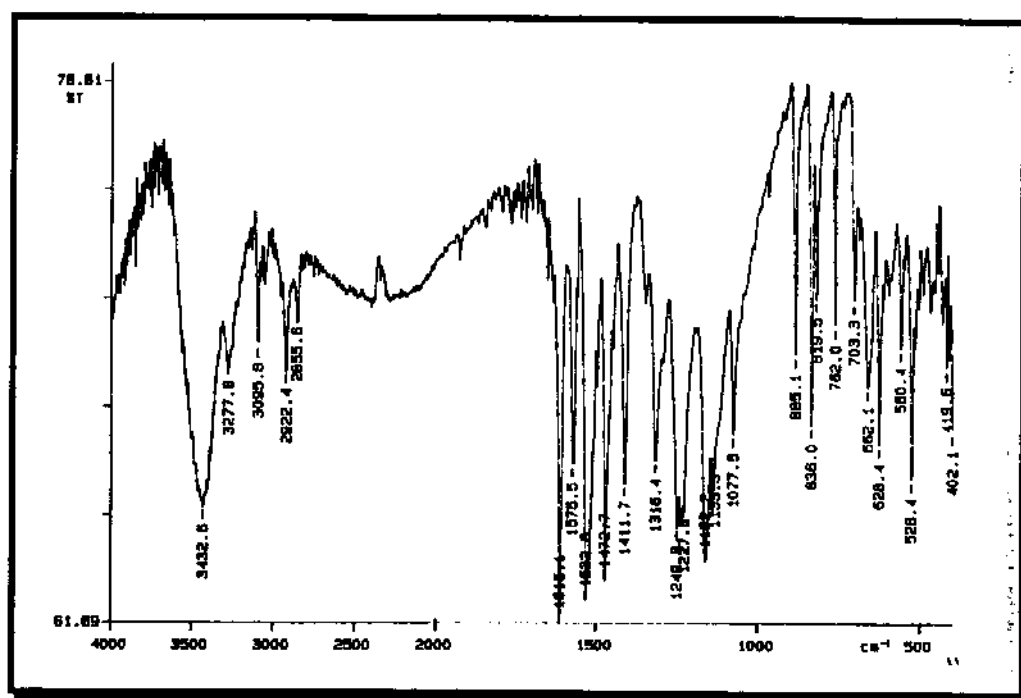
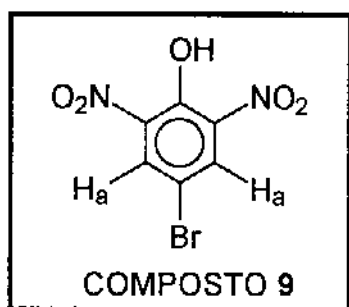


Figura 3.3.b - Espectro de infravermelho do composto 8.

O espectro de RMN ¹H do composto 9 (Figura 3.3.c),



apresenta dois conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 1:2, sendo que o singlete com deslocamento químico em

$\delta = 10,2$ ppm é referente ao próton fenólico e o singleto em $\delta = 8,3$ ppm correspondente aos prótons H_a .

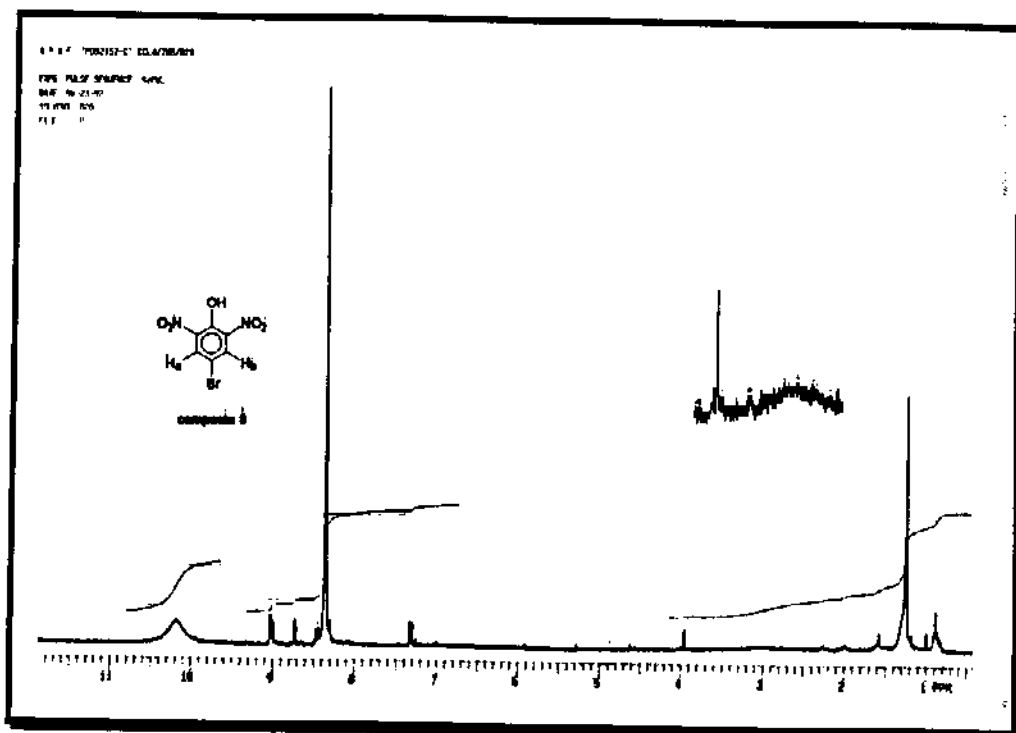
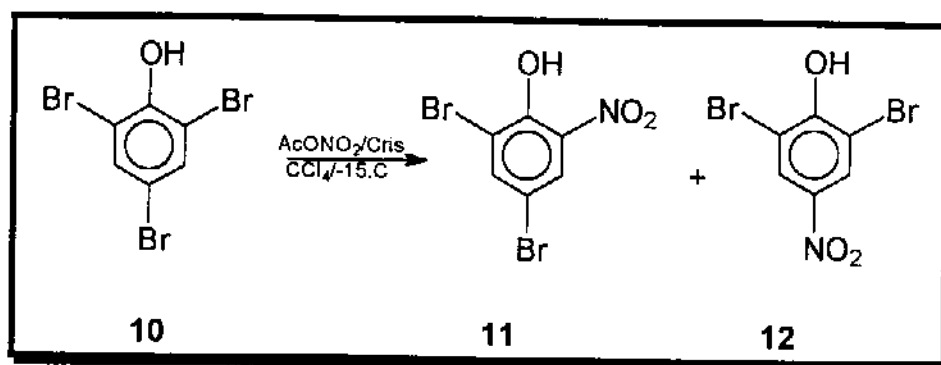


Figura 3.3.c - Espectro de RMN^1H , do composto 9.

3.1.4 - NITRAÇÃO DE 2,4,6-TRIBROMOFENOL

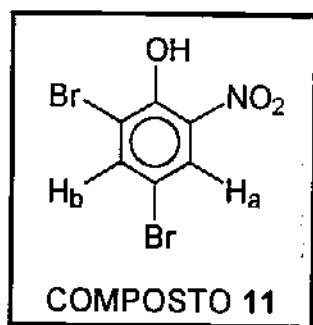
A reação de nitração do 2,4,6-tribromo fenol pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



Esta reação foi obtida com rendimento quantitativo, sendo 26% do composto 11 e 74% do composto 12, o rendimento e a

distribuição isomérica foram determinados de amostra colhida do meio reacional e analisada por RMN ^1H . Os compostos **11** e **12** foram isolados do meio reacional através de cromatografia de coluna utilizando-se sílica gel como fase estacionária e n-hexano/diclorometano como fase móvel (como está descrito no item 5.7.2, pag.94).

O espectro de RMN ^1H do composto **11** (Figura 3.4.a), apresenta três conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 1:1:1, sendo que o singlete com deslocamento químico em $\delta = 10,9$ ppm é referente ao próton fenólico.



Os singletes com deslocamentos químicos em $\delta = 8,23$ ppm e $\delta = 7,96$ ppm são referentes aos prótons H_a e H_b , respectivamente.

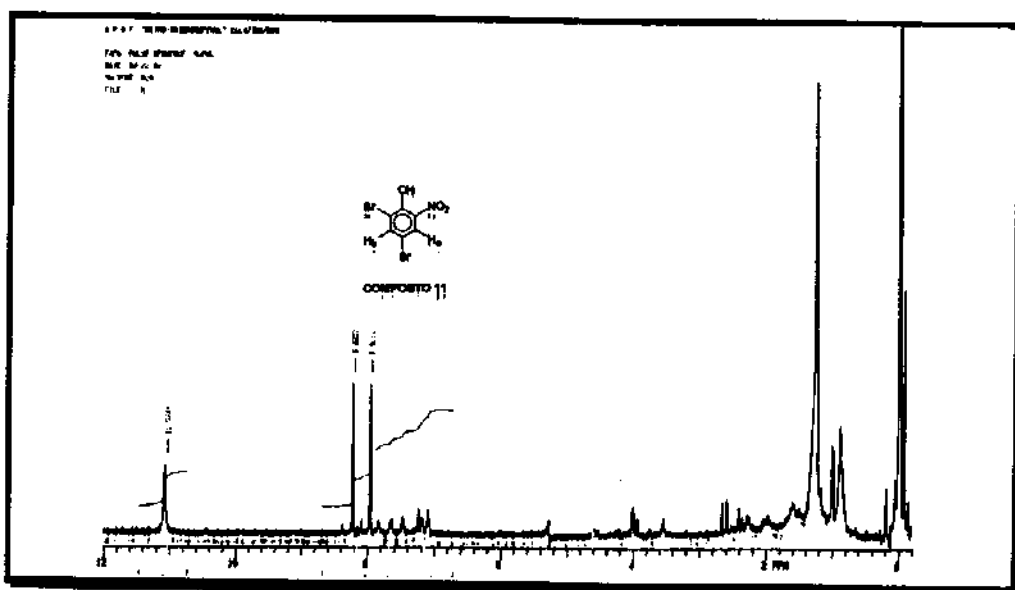
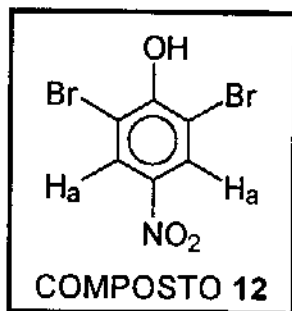


Figura 3.4.a - Espectro RMN ^1H de 300 MHz, do composto **11**.

O espectro de RMN ^1H do composto 12 (Figura 3.4.b)



apresenta três conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 2:1, sendo que o singlete com deslocamento químico em $\delta = 8,4$ ppm, e com área relativa a 2 prótons, correspondente aos prótons H_a . O outro singlete com deslocamento químico de $\delta = 6,38$ ppm, e com área relativa a 1 próton, correspondente ao próton fenólico livre.

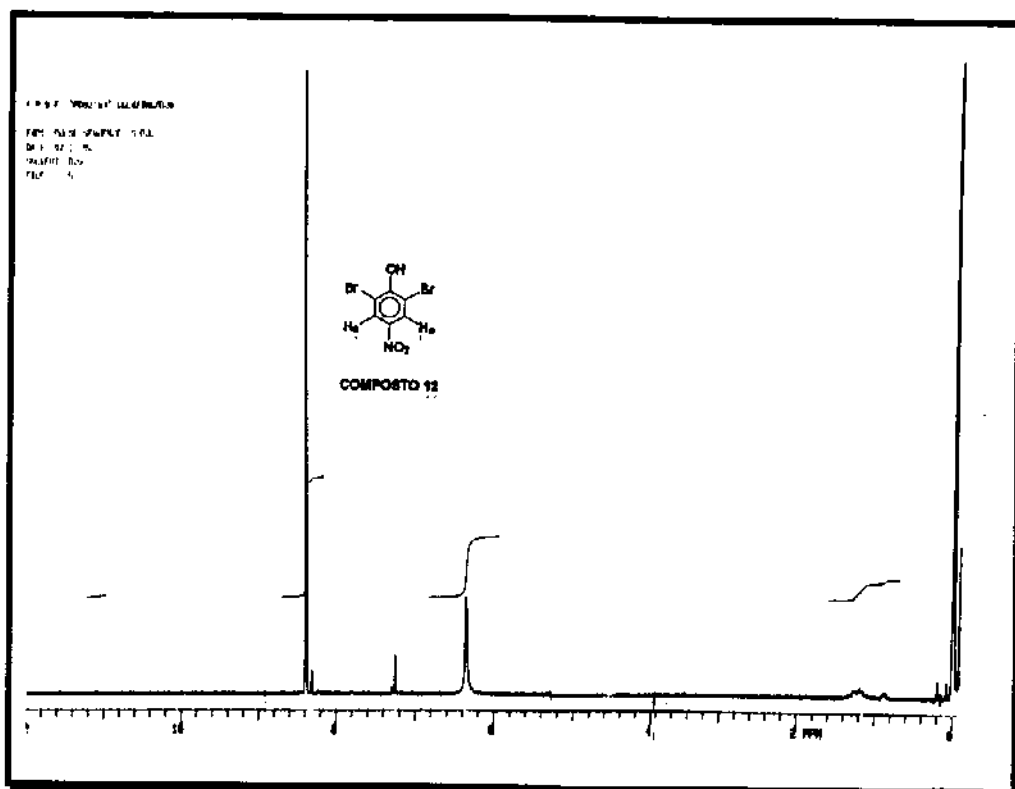


Figura 3.4.b - Espectro RMN ^1H de 300 MHz, do composto 12.

O espectro de infravermelho do composto **12**, Figura 3.4.c, apresenta banda fina e intensa, característica a hidroxila livre do fenol, em 3387 cm^{-1} . O grupo nitro apresentou bandas em 1532 cm^{-1} e 1311 cm^{-1} . Este espectro é idêntico ao espectro padrão de uma amostra genuína encontrado em literatura.⁷⁶

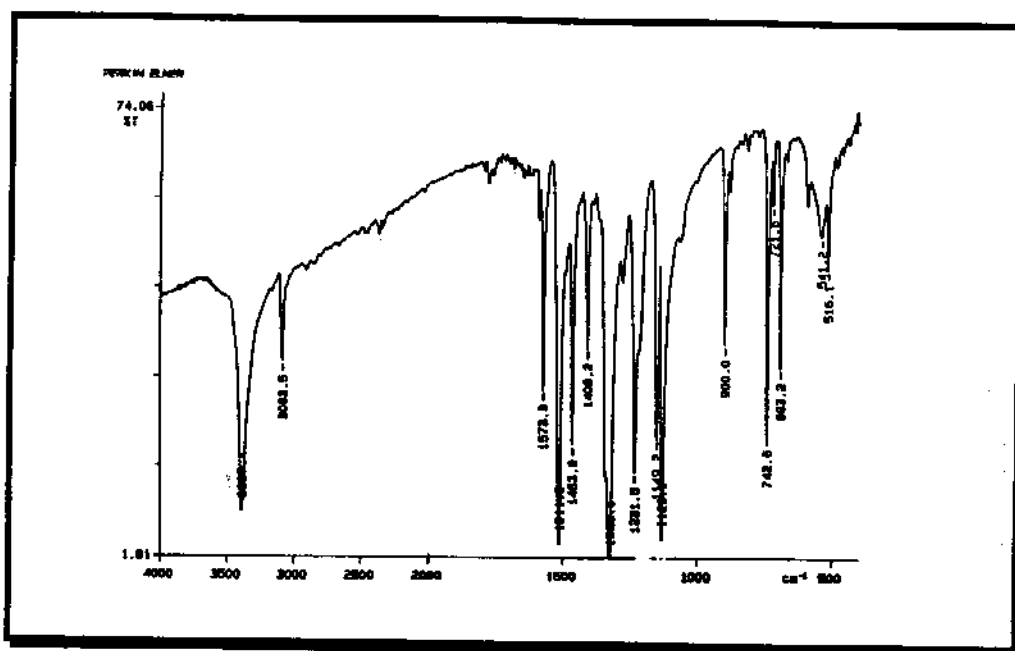
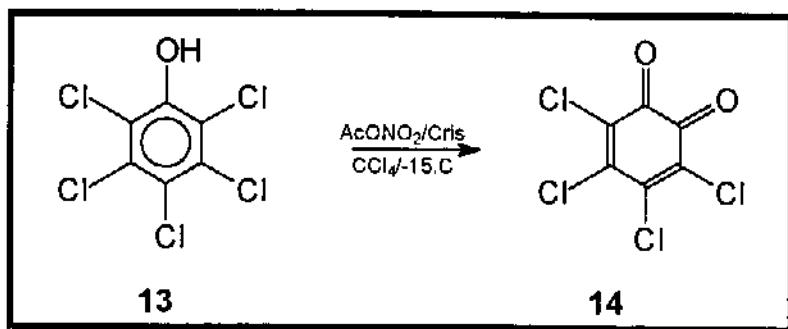


Figura 3.4.c - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do composto **12**,

3.1.5 - TENTATIVA DE NITRAÇÃO DO PENTACLORO FENOL

A nitração do pentaclorofenol pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



Esta reação foi realizada com rendimento isolado de 54%, onde foi obtido de um produto amarelo 14, com ponto de fusão de 125-127°C (lit.127-129°C).⁷⁶ O espectro de massa, Figura 3.5.a, do produto revelou íon molecular em M^+ $m/e = 244$, com m^{+2} de 130%, m^{+4} 70% e m^{+6} 14% em relação ao íon molecular, característico para composto contendo quatro átomos de cloro.⁷²

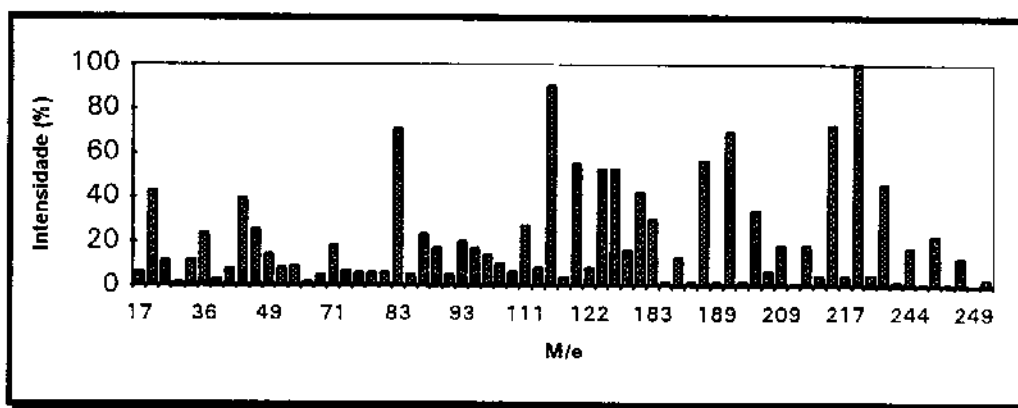


Figura 3.5.a - Espectro de massa do composto 14.

O espectro de infravermelho do composto **14**, Figura 3.5.b está em acordo com o que foi encontrado em literatura⁷⁷ de uma amostra genuína.

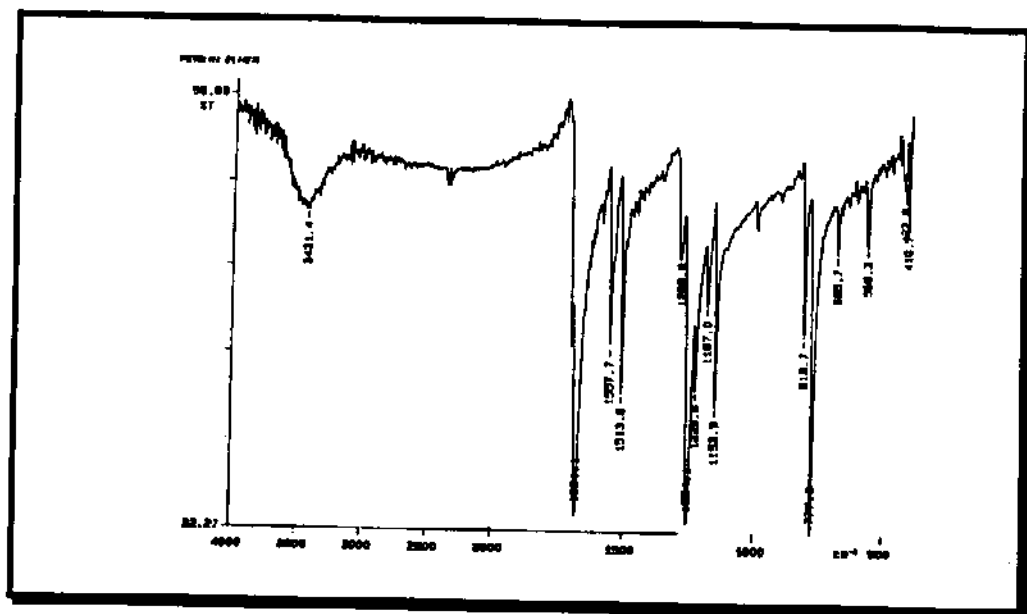
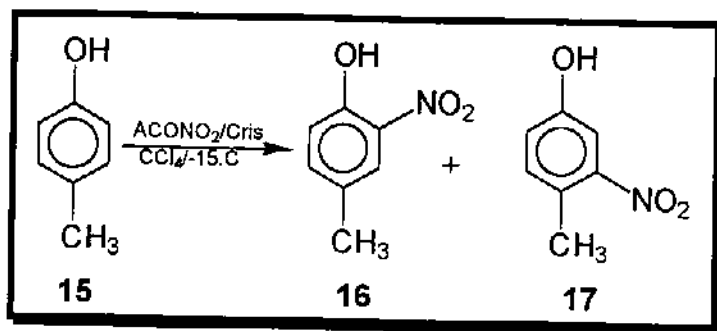


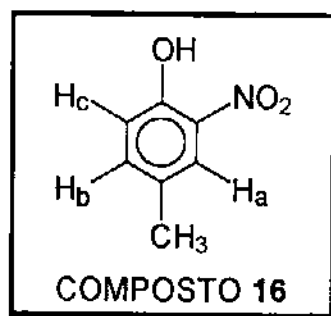
Figura 3.5.b - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do composto **14**.

3.1.6 - NITRAÇÃO do *para*-CRESOL

A reação de nitração do *para*-cresol pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



Esta reação foi realizada com rendimento isolado de 91%. O produto obtido **16**, em forma de um óleo, apresentou em seu espectro de RMN ¹H (Figura 3.6.a) quatro conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 1:1:1:1.



O dublete com deslocamento químico em $\delta = 6,95$ ppm, atribuído ao próton H_c, acopla-se com o próton H_b com constante de acoplamento *orto* $J_{b-c} = 7,8$ Hz e com o próton H_a com constante de acoplamento *meta* $J_{b-a} = 2,4$ Hz. O próton H_b apresenta deslocamento químico em $\delta = 7,3$ ppm com constantes de acoplamento *orto* $J_{b-c} = 7,8$ Hz e *meta* $J_{b-a} = 2,4$ Hz.

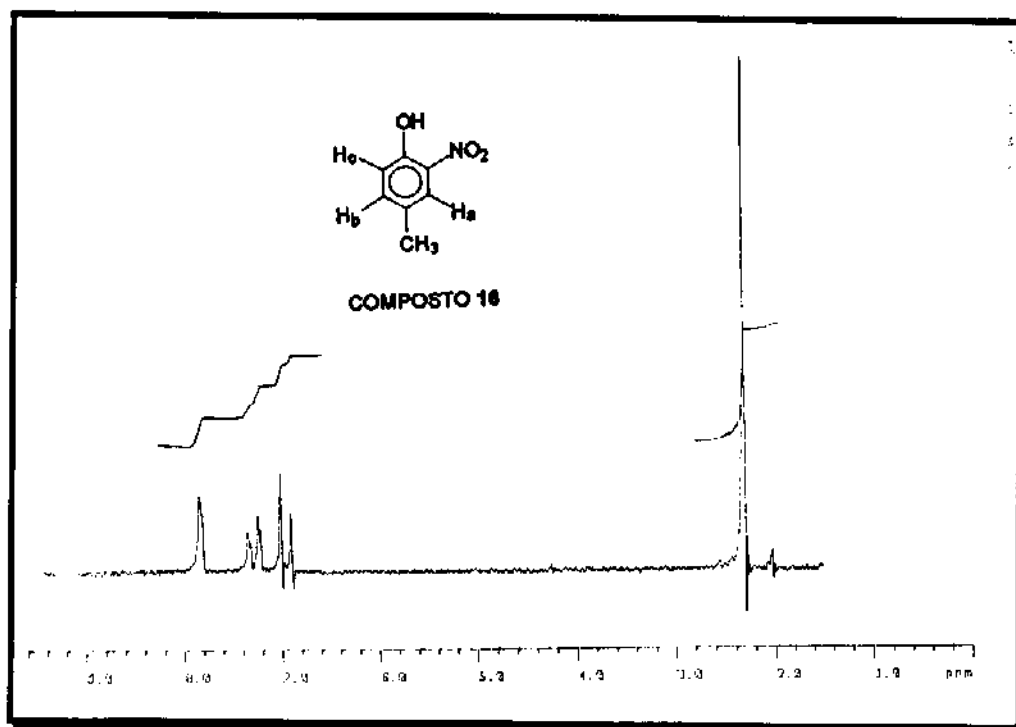


Figura 3.6.a - Espectro RMN¹H de 80 MHz, do composto 16.

O próton H_a apresenta-se com deslocamento químico de $\delta = 7,85$ ppm e área referente a um próton, como esperado, na forma de

um duplete, apesar não poder ter sido possível calcular a sua constante de acoplamento do mesmo.

O próton fenólico, por sua vez, não aparece no espectro pois ele está envolvido em ligação de hidrogênio com o grupo nitro na posição *orto*, e portanto deve ser observado em campos mais baixo, como mostrado, por exemplo, nos espectros dos compostos **11** e **9**.

Os prótons do grupo metoxila apresentam-se com deslocamento químico de $\delta = 2,3$ ppm. Este espectro esta de acordo com o de uma amostra genuína encontrado em literatura.⁷⁸

O espectro de infravermelho do composto **16** (Figura 3.6.b), está em acordo com o que foi encontrado em literatura⁷⁹ para uma amostra genuína.

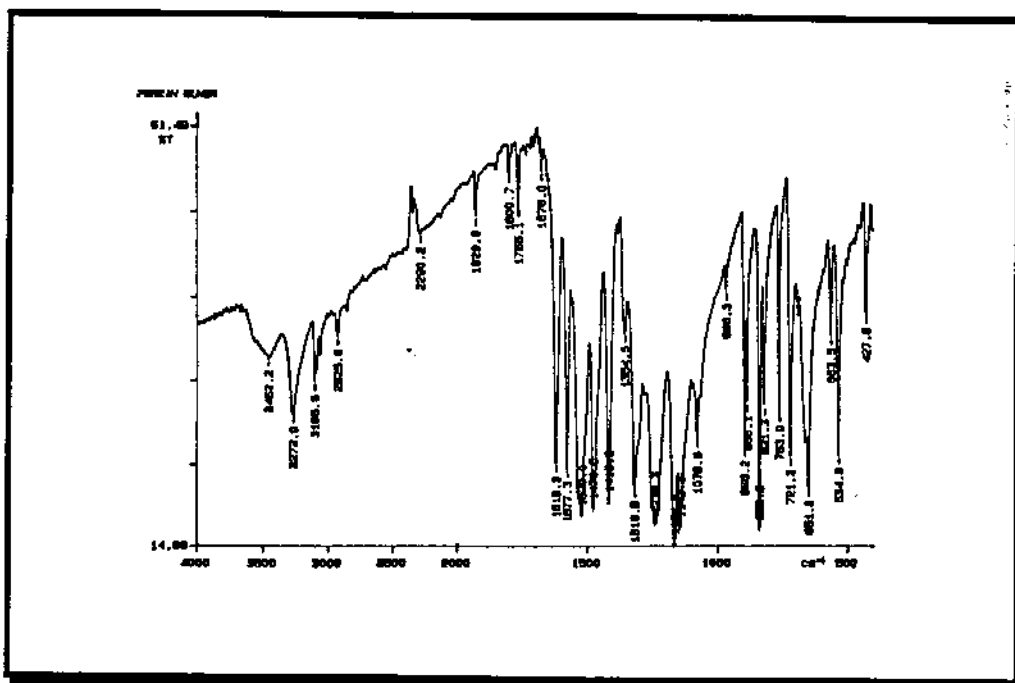
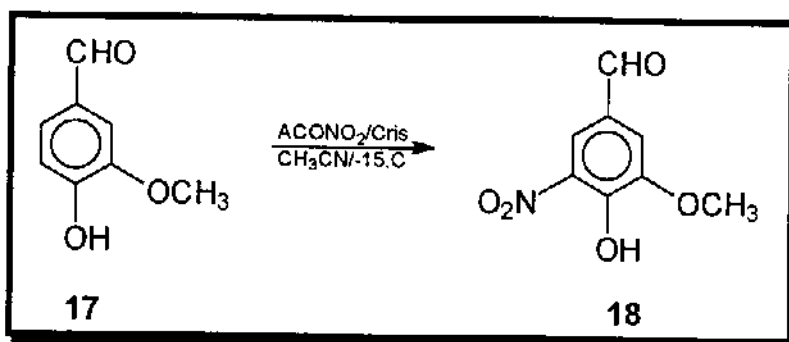


Figura 3.6.b - Espectro de infravermelho do composto 16

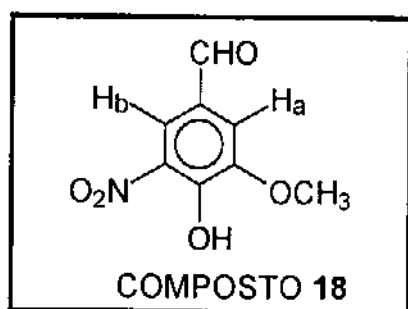
3.1.7 - NITRAÇÃO DA VANILINA

A reação de nitração da vanilina pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



Esta reação foi realizada com rendimento isolado de 52 %. O produto obtido **18**, em forma de cristais amarelo, apresentou em seu espectro de RMN ^1H (Figura 3.7), área na proporção de 1:1:1:1:3, correspondendo a um singlete em deslocamento químico $\delta = 9,9$ ppm atribuído ao próton do aldeído.

O próton fenólico, em ligação de hidrogênio intramolecular com o grupo nitro adjacente, apresenta-se com deslocamento químico de $\delta = 11,2$ ppm. Os prótons do grupo metoxila apresentam-se com deslocamento químico em $\delta = 4,0$ ppm.



O próton H_b se apresenta na forma de um dublete com o deslocamento químico em $\delta = 8,2$ ppm. Finalmente o próton H_a se apresenta com deslocamento químico $\delta = 7,6$ ppm.

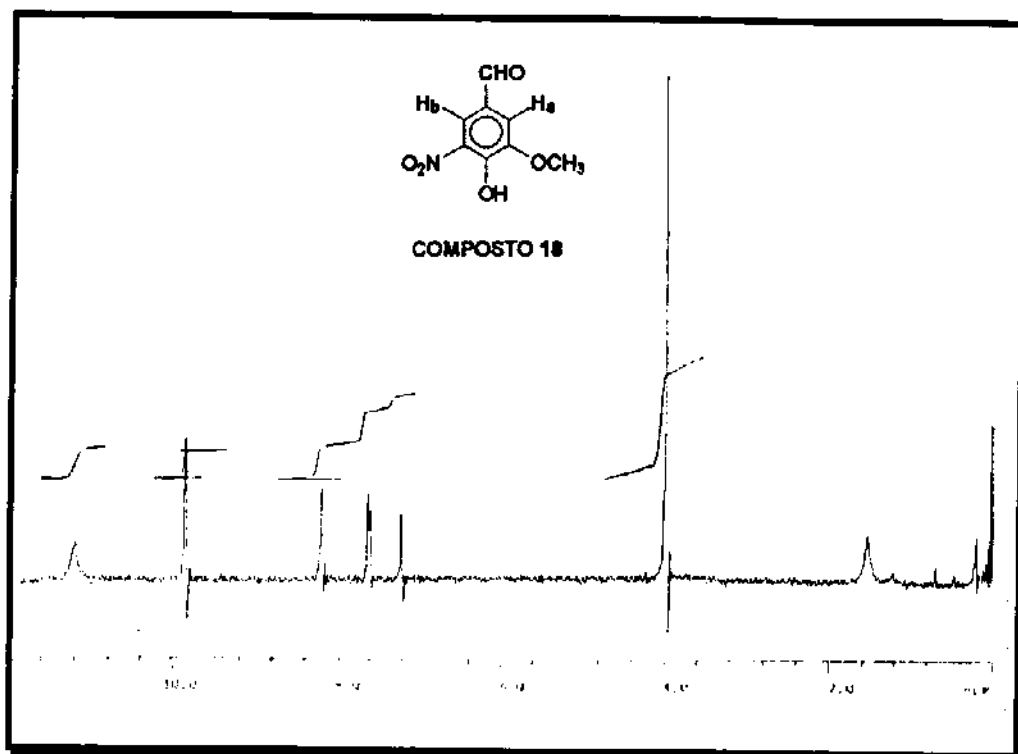
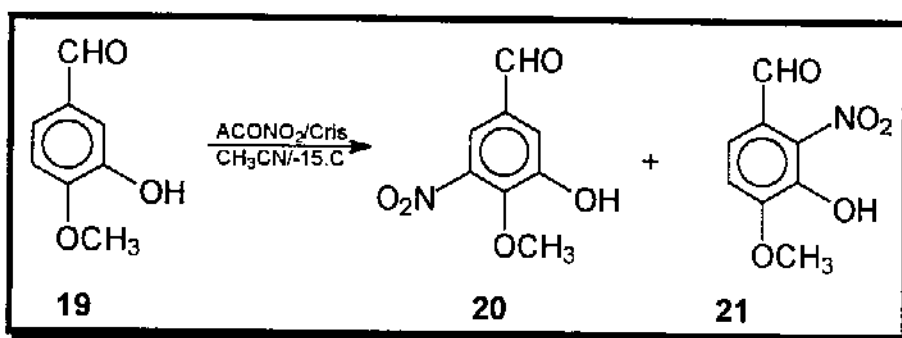


Figura 3.7 - Espectro de RMN¹H em 80 Mz, da composto 18, solvente CDCl₃

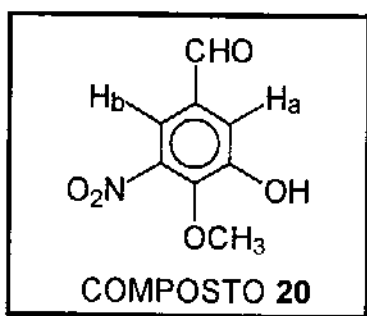
3.1.8 - NITRAÇÃO da *iso*-VANILINA

A reação de nitração da *iso*-vanilina pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



Esta reação foi obtida com o rendimento isolado de 76%, sendo: 60% do composto **20** e 40% do composto **21**. A distribuição isomérica foi determinada através de espectroscopia de RMN ¹H.

O espectro de RMN ¹H do composto **20** (Figura 3.8.a) apresenta cinco conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 1:1:1:1:3, sendo que o singlete observado com deslocamento químico em $\delta = 10,5$ ppm é atribuído ao hidrogênio do aldeído.



Os singletes observados em $\delta = 7,65$ ppm e $7,45$ ppm, são atribuídos aos prótons H_a e H_b, respectivamente. O hidrogênio fenólico apresenta-se com deslocamento químico em $\delta = 6,25$ ppm, característico para hidroxilas sem ligações de hidrogênio. Os

hidrogênios do grupo metoxila são observados com deslocamento químico em $\delta = 4,2$ ppm.

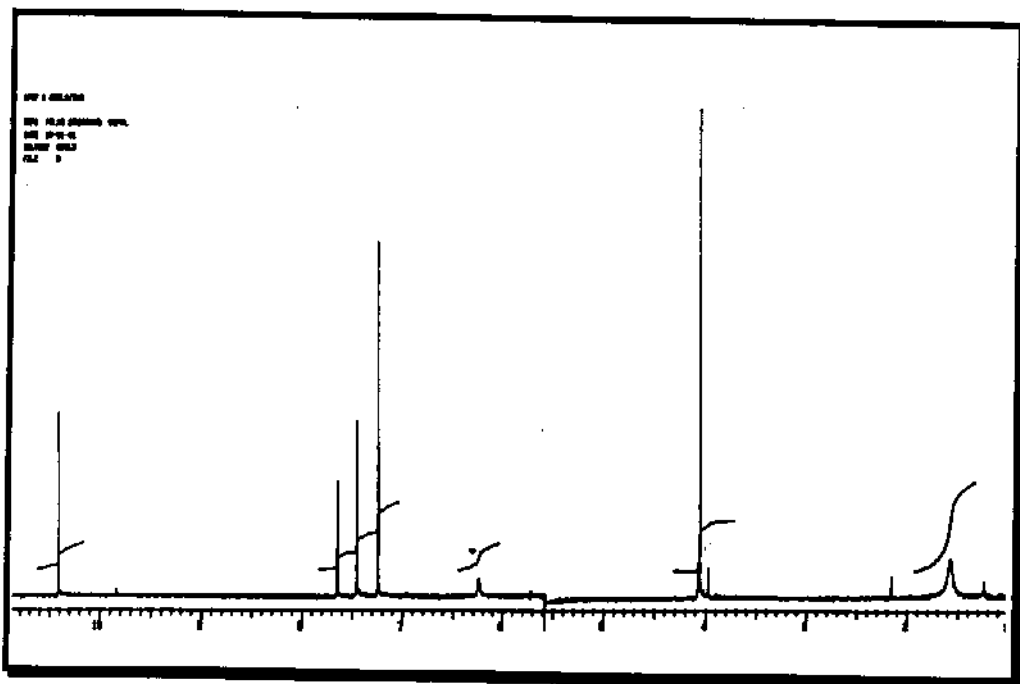
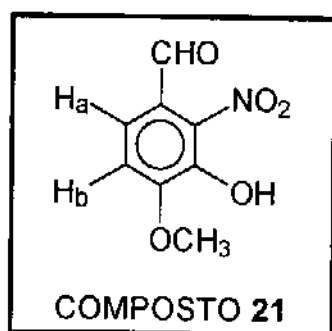


Figura 3.8.a - Espectro de RMN¹H de 300 MHz do composto 20, solvente CDCl₃

O espectro de RMN ¹H do composto 21 (Figura 3.8.b) apresenta cinco conjuntos de sinais com áreas relativas equivalente a 1:1:1:1:3, sendo que o singlete observado com deslocamento químico em $\delta = 10,1$ ppm é atribuído ao hidrogênio do aldeído. Ao singlete em $\delta = 8,9$ ppm foi atribuído ao próton fenólico.



O próton H_a apresenta-se sob a forma de dublete com deslocamento químico em $\delta = 7,45$ ppm e constante de acoplamento

orto de $J_{a-b} = 8,7$ Hz. O dublete com a mesma constante de acoplamento do próton H_a e deslocamento químico em $\delta = 7,1$ ppm é atribuído ao próton H_b . Os prótons da metoxila apresentam-se, sob forma de singlete, com área proporcional a 3 hidrogênios, com deslocamento químico em $\delta = 4,01$ ppm.

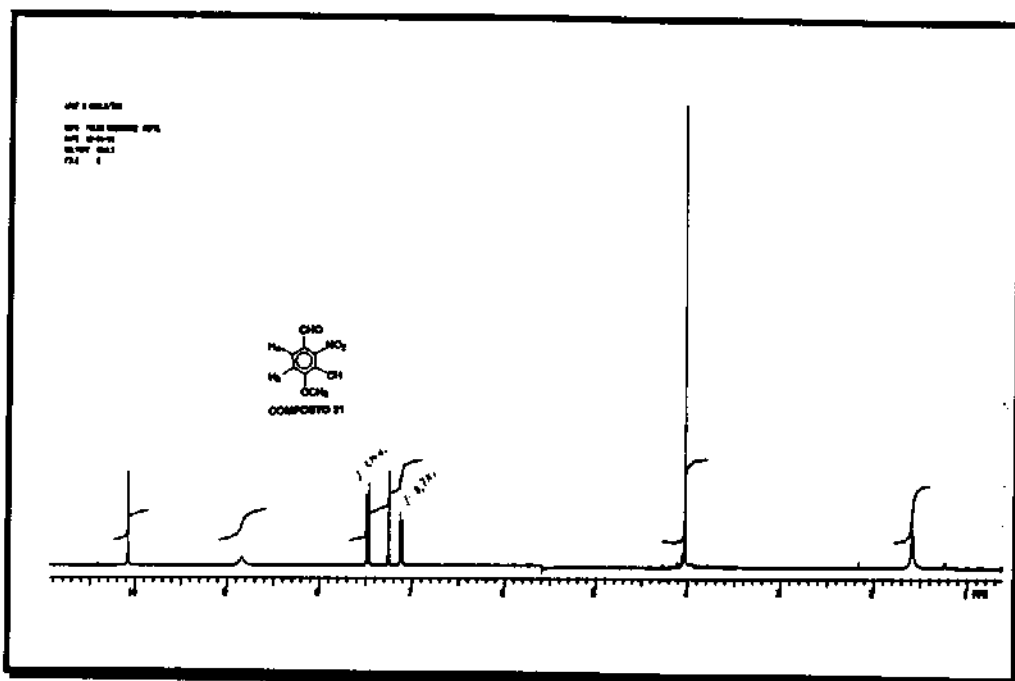


Figura 3.8.b - Espectro de RMN¹H de 300 MHz do composto 21, solvente CDCl₃

No espectro RMN¹H da mistura contendo os compostos 20 e 21, figura 3.8.c, nota-se claramente os singlete em $\delta = 10,1$ ppm referente ao próton do aldeído do composto 20, enquanto que o hidrogênio do aldeído do composto 21 aparece com deslocamento químico em $\delta = 10,5$ ppm. Das áreas relativa a cada sinal, sob a integral foi possível determinar a proporção de cada isômero. Como mostrado na Tabela II, tem-se 60% do composto 21 e 40% do 20.

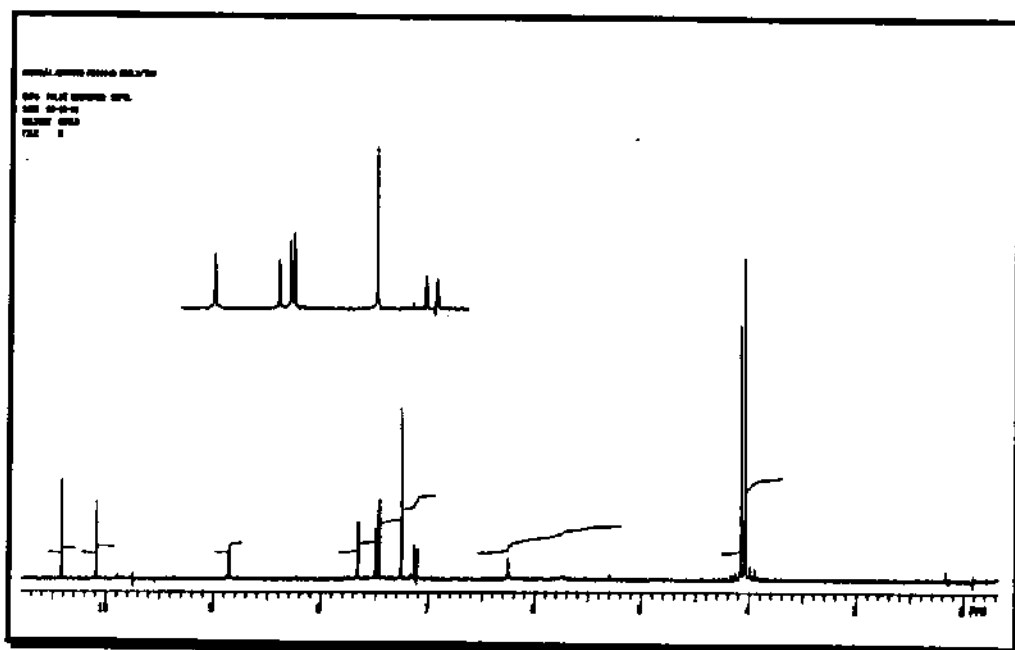


Figura 3.8.c - Espectro de RMN ^1H de 300 Mhz dos compostos 20 e 21, solvente CDCl_3 .

3.2 - REAÇÕES DE NITRAÇÃO DE FENOL

De acordo com os dados apresentados na Tabela II, pode-se observar que na nitração de fenol, utilizando nitratos de acila, sem suporte, foi obtido 64% de *orto*-nitrofenol como produto majoritário, e 36% de *para*-nitrofenol. Estes valores fornecem uma razão *orto/para* de 1,78. A proporção estatística, é de 66% de probabilidade de nitração na posição *orto* e 33% na posição *para*. A seletividade desta reação assemelha-se muito a do procedimento clássico, nitração ácida com, ácido nítrico/ácido sulfúrico: 59% *orto* e 41% *para*-nitrofenol.⁷⁸

Na nitração com o mesmo reagente porém suportado em minerais, como crisotila jateada ou lixiviada e montmorilonita K10, em alumina ou em sílica gel, este comportamento é alterado. Para o caso do fenol foi observado um aumento da *orto*-seletividade (Tabela I), de 64% para até 93%, com nitrato de acetila suportado. O resultado mais expressivo foi encontrado em reações realizadas na presença de crisotila lixiviada e de sílica gel, onde foi obtido até 93% de *orto*-nitrofenol.

A *orto*-seletividade também depende do solvente empregado na reação. Em solventes mais polares que clorofórmio, tais como 1,4-dioxano ou acetonitrila, há tendência do reagente dissolver-se no solvente e desta forma, o reagente encontrar-se-á mais em solução do que na superfície do suporte. De forma contrária, em solventes apolares, o reagente tem uma maior interação com o suporte do que com o solvente, proporcionando assim maior caráter heterogêneo, enquanto no primeiro caso a reação se dá quase que essencialmente de forma homogênea. Assim sendo, as reações realizadas em solventes polares apresentaram distribuições isoméricas próximas às observadas pelo método clássico.⁸⁰

TABELA II : Nitração de fenol com nitratos de acila^a com e sem suportes em vários solventes.

| REAGENTE ^b | SOLVENTE ^b | ORTO ^c (%) | PARA ^c (%) | PRS |
|--|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------|
| AcONO ₂ | CHCl ₃ | 64 | 36 | 1,13 |
| BzONO ₂ | CHCl ₃ | 64 | 36 | 1,13 |
| TMSONO ₂ | CHCl ₃ | 53 | 47 | 1,77 |
| AcONO ₂ -Cris | CHCl ₃ | 70 | 30 | 0,86 |
| BzONO ₂ -Cris | CHCl ₃ | 68 | 32 | 0,94 |
| AcONO ₂ -Al ₂ O ₃ | CHCl ₃ | 71 | 29 | 0,78 |
| AcONO ₂ -K10 | CHCl ₃ | 75 | 25 | 0,67 |
| AcONO ₂ -SiO ₂ | CHCl ₃ | 93 | 7 | 0,15 |
| AcONO ₂ -Cris-Lix | CHCl ₃ / DIOXANO 1:1 | 57 | 43 | 1,51 |
| AcONO ₂ -Cris-Lix 3-Nitrofenol 1:1 | CHCl ₃ | 52 | 48 | 1,85 |
| AcONO ₂ -Cris-Lix 3-Nitrofenol 1:5 | CHCl ₃ | 30 | 70 | 4,67 |
| AcONO ₂ -Cris-Lix | Hexano | 90 | 10 | 0,22 |
| AcONO ₂ -Cris-Lix | CHCl ₃ | 93 | 7 | 0,15 |
| AcONO ₂ -Cris-lix | CCl ₄ | 89 | 11 | 0,24 |
| Clayfen-K10 ⁶¹ | THF ou ÉTER | 45 | 55 | 2,50 |
| HNO ₃ (clássico) ⁸⁰ | H ₂ SO ₄ | 59 | 41 | 1,67 |

$$PRS = 0,5 \times PARA/ORTO^{64}$$

a) Rendimento quantitativo.

b) AcONO₂ - Nitrato de acetila; BzONO₂ - Nitrato de benzoila, TMSONO₂ - Nitrato de trimetilsilano, AcONO₂-Cris - Nitrato de acetila suportado em crisotila jateada, AcONO₂-Al₂O₃ - Nitrato de acetila suportado em alumina, AcONO₂-K10 - Nitrato de acetila suportado em montmorilonita K-10; AcONO₂-SiO₂ - Nitrato de acetila suportado em sílica gel grau cromatográfico; AcONO₂-Cris, 3-Nitrofenol 1:5 - Nitrato de acetila suportado em 1 g crisotila jateada e saturada com 5 mmols de 3-Nitrofenol. AcONO₂-Cris, 3-Nitrofenol 1:1 - Nitrato de acetila suportado em 1 g crisotila jateada e saturada com 1 mmol de 3-Nitrofenol; AcONO₂-Cris-lix - Nitrato de acetila suportado em crisotila lixiviada;

c) Determinação da proporção isomérica através de análises em cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se de uma coluna fase normal, Hipersil SI60, e fase móvel, diclorometano/acetonitrila 95:5, fluxo 1,0 ml/min.

A alta *orto*-seletividade das reações de fenol e derivados fenólicos, mostrados nas Tabela I e II, pode estar relacionada com a estrutura da superfície dos suportes empregados.

As superfícies da crisotila jateada, da sílica gel e da crisotila lixiviada, apresentam grupos polares. Na crisotila tem-se uma camada de brucita, com grupos Mg—OH (Figura 1.1, pag.20) na superfície. Na sílica gel e na crisotila lixiviada tem-se grupos silanol Si—OH (Figura 3.9).

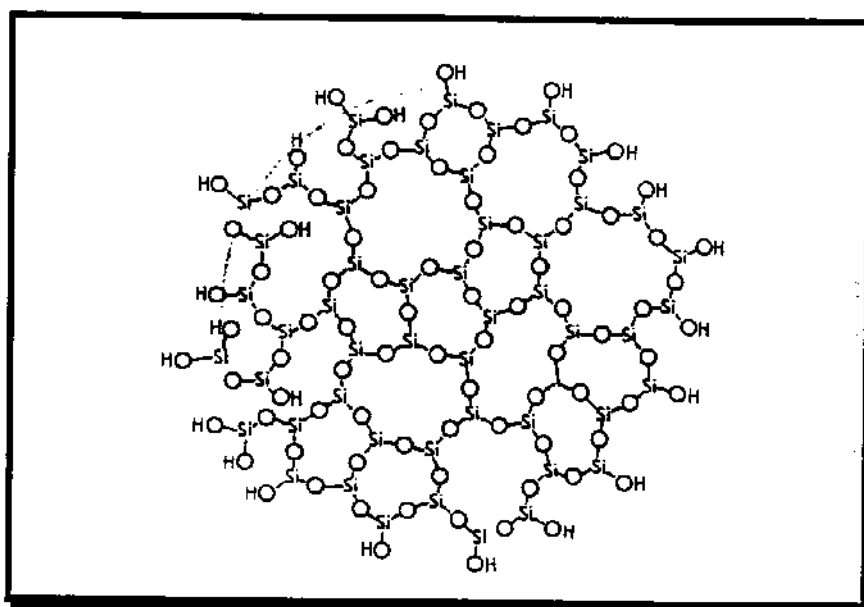


Figura 3.9 - Estrutura simplificada, em duas dimensões, da superfície da sílica gel, desidratada porém hidroxilada. O número de hidroxilas na superfície da sílica gel pode ser de até $6,6 \text{ OH/nm}^2$.⁷⁹

Como se pode ver nas figuras 1.1 e 3.9, os hidrogênios das hidroxilas encontram-se disponíveis para interagir com átomos doadores de elétrons, como o oxigênio da carbonila ou oxigênio do grupo nitrato ou oxigênio do grupo fenólico.

No espectro de infravermelho de nitrato de acetila suportado em crisotila lixiviada (figura 3.10.b) foi observado o aparecimento de uma banda em 1633 cm^{-1} , atribuída à vibração assimétrica do grupo nitrato⁸² e de banda em 1384 cm^{-1} de média intensidade, atribuída ao estiramento do grupo nitro do nitrato de acetila. Estas bandas também foram observadas após uma semana de estocagem à

temperatura ambiente (figura 3.10.c). O seu desaparecimento foi notado após aquecimento em estufa a 120°C, por cinco horas (Figura 3.10.d). O espectro infravermelho da crisotila lixiviada é apresentado na figura 3.10.a.

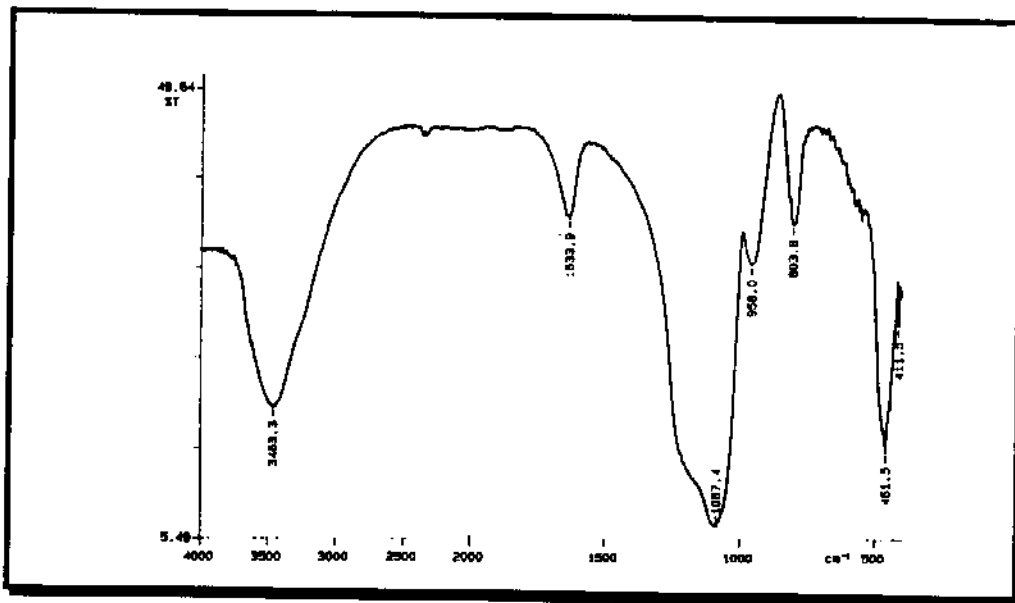


Figura 3.10.a - Espectro de infravermelho de crisotila lixiviada.

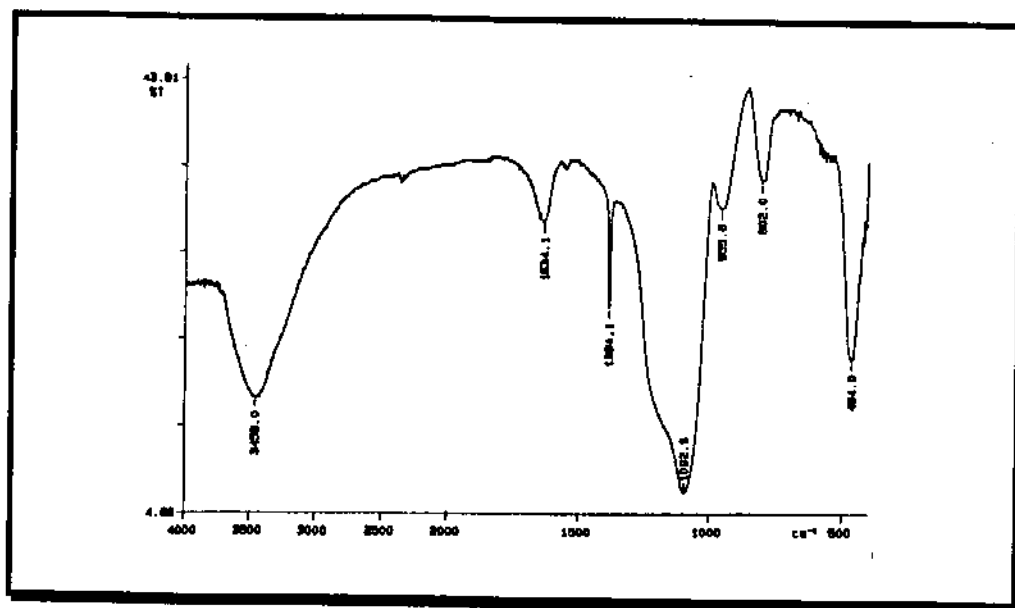


Figura 3.10.b) Espectro de infravermelho de crisotila lixiviada suportando nitrato de acetila.

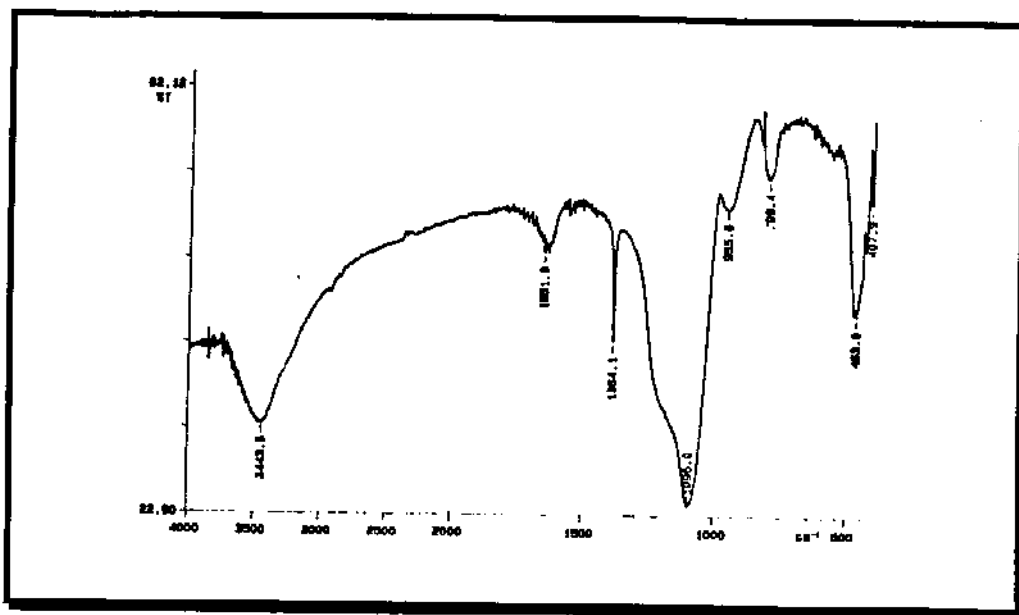


Figura 3.10.c) Espectro de infravermelho de crisotila lixiviada suportando nitrato de acetila, após sete dias a temperatura ambiente.

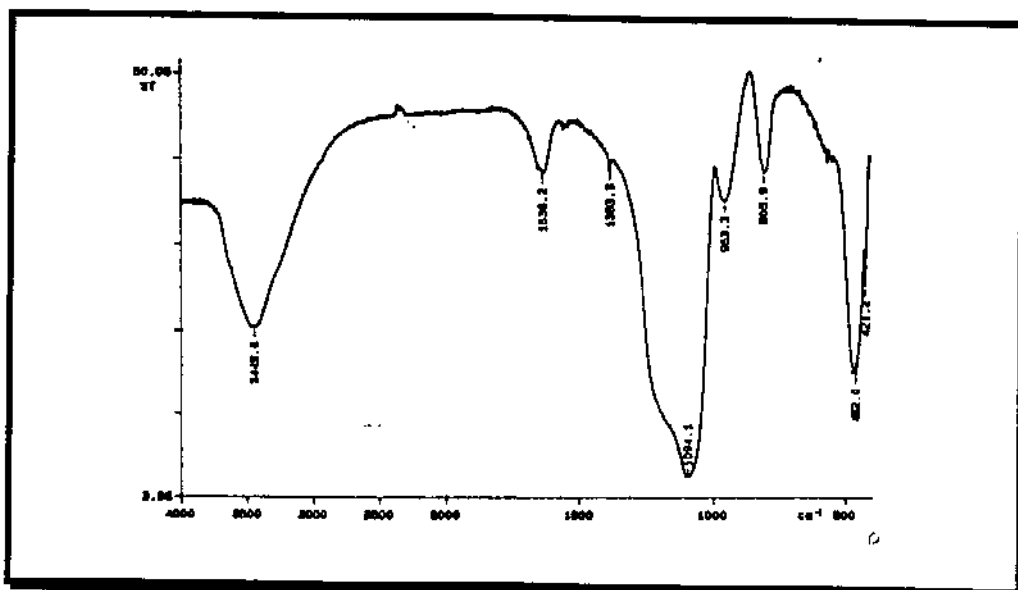


Figura 3.10.d) Espectro de infravermelho de crisotila lixiviada suportando nitrato de acetila, após sete dias a temperatura ambiente e aquecimento a 120°C por 2 h.

Através programa de computacional de minimização de energia Hyperchem, foram desenvolvidos cálculos de aproximação do substrato fenol, Figura 3.11.a, sobre uma superfície contendo o nitrato de acila suportado. Através de cálculos de aproximação AM1

(Figura 3.11.a), foi possível determinar que as principais interações são entre o oxigênio da hidroxila do fenol e os hidrogênios das hidroxilas do suportes, estas interações são do tipo ligação de hidrogênio. No modelo foi empregado o dímero de silanol.

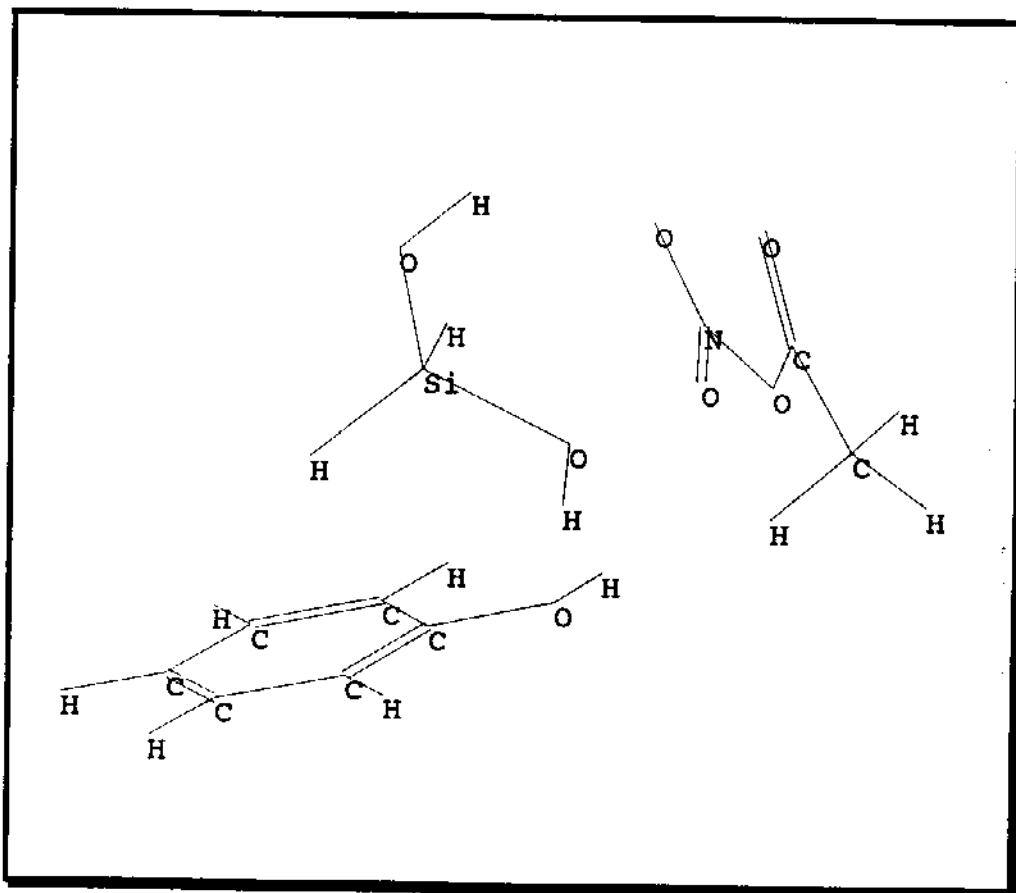


Figura 3.11.a - Modelo de aproximação do nitrato de acetila e fenol na superfície de sílica gel ou crisotila lixiviada, onde o centro eletrofílico encontra-se mais próximo da posição *orto* do fenol [cálculo efetuado pelo programa HYPERCHEM, utilizando cálculos de aproximação AM1].

A figura 3.11.a mostra também, que as distâncias entre o átomo de nitrogênio do reagente e as posições *orto* e *para* do fenol são: 4,73 Å e 6,66 Å, respectivamente. As interações conferem portanto, uma maior aproximação com a posição *orto*, e conseqüentemente, maior quantidade de produtos *orto*. Havendo portanto, uma certa concordância entre os resultados experimentais, mostrados na Tabela I, e os obtidos por estes cálculos.

Suzuki,⁸³ utilizando-se de cálculos ab initio MO estudou as interações entre uma unidade de sílica SiH_3OH , e fenol. Ele demonstrou através destes cálculos que as principais interações estão entre o hidrogênio da hidroxila da sílica e o oxigênio do fenol, como está mostrado na figura 3.11.b., e entre o oxigênio da hidroxila da sílica e o hidrogênio da hidroxila do fenol (Figura 3.11.c). Estas ligações de hidrogênio, como era de se esperar, possuem aproximadamente a mesma energia, ou seja, 31 kJ/mol e 33 kJ/mol respectivamente.

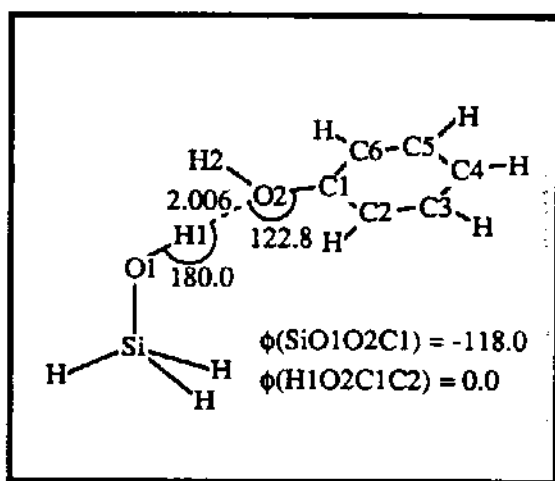


Figura 3.11.b - Interação entre o hidrogênio da sílica e o oxigênio do grupo hidroxila do fenol.⁸⁴

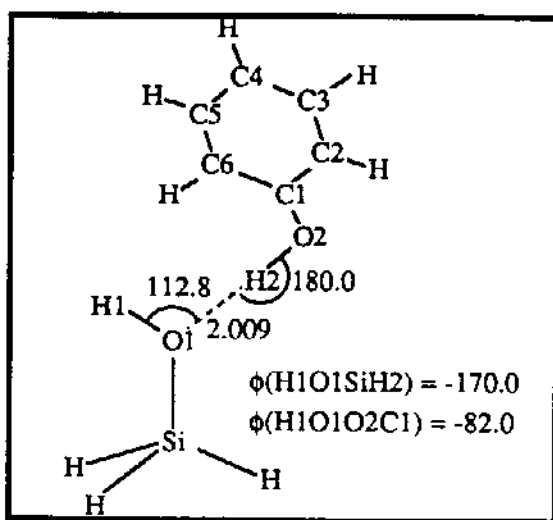


Figura 3.11.b - Interação entre o oxigênio da sílica e o hidrogênio do grupo hidroxila do fenol.⁸⁴

Na tentativa de verificar esta tendência de interação do fenol com a sílica, foram feitas reações utilizando-se de um composto de característica similares ao do fenol, ou seja o 3-nitro-fenol, para bloquear os sítios de sílica. Desta forma a razão isomérica da nitração do fenol, utilizando 1 grama de suporte envenenado com 1 mmol de 3-nitrofenol, que não sofre polinitração nas condições da reação, em clorofórmio, difere completamente das citadas anteriormente. Como há competição, entre as hidroxilas do 3-nitrofenol impregnado no suporte, e as hidroxilas do fenol, usado como substrato, com os hidrogênios das hidroxilas do suporte, observou-se uma diminuição do isômero *orto*-nitrofenol de 70% para 57%. A seletividade inverteu-se completamente quando o suporte foi envenenado com 5 mmols de 3-nitrofenol (Tabela I), Sendo obtido 70% do isômero *para*-nitrofenol ao invés de 30%, como ocorreu na reação sem a presença do nitrocomposto. Em ambos os casos foi utilizado de 1,0 mmol de substrato para 1,0 grama de suporte.

3.3 - PROPOSTA MECANÍSTICA

3.3.1 - PROPOSTA MECANÍSTICA SEGUNDO LASZLO.

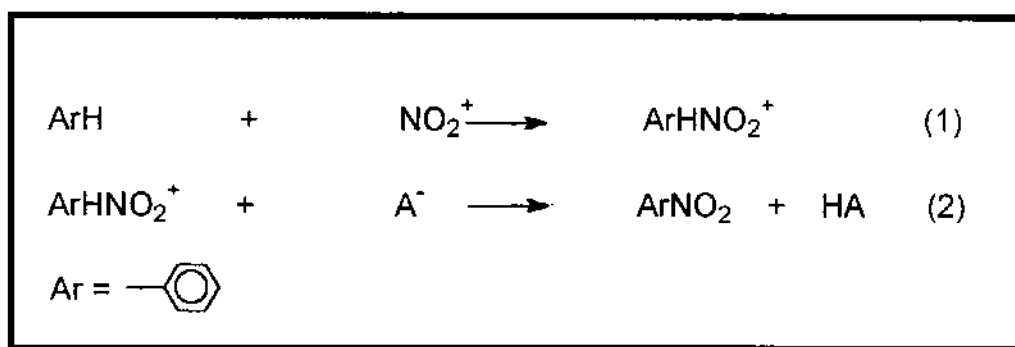
Para a discussão do mecanismo de nitração do fenol e derivados fenólicos, não se pode deixar de abordar alguns aspectos estudados por Laszlo,⁶¹ em seu trabalho sobre nitrações de compostos fenólicos. Os agentes nitrantes utilizados por ele nestes trabalhos são: *clayfen*, que é nitrato férrico suportado em montmorilonita K-10 e *claycop* para o nitrato cúprico suportado.

Laszlo rejeita, em seu artigo,⁶¹ o mecanismo clássico, pelo cátion nitrônio.

Os fatores levantados são:

1. a razão isomérica *p/o*, da nitração, é alta e se aproxima de 2:1, resultado contrário ao clássico que é de 1:2, próximo a distribuição estatística.

2. a alta reatividade do íon nitrônio, NO_2^+ , geralmente leva a polinitração, fato não observado com nitratos metálicos suportados.

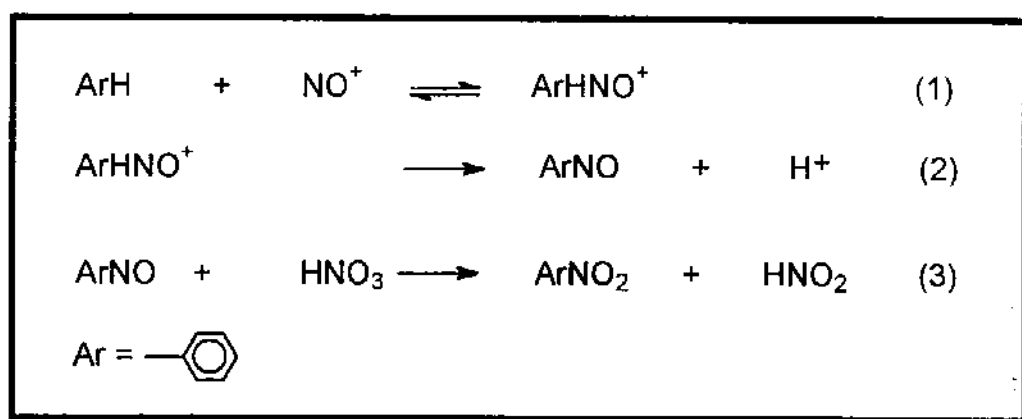


Esquema 11 - Mecanismo clássico através do íon nitrônio.

3. Outro fator distinto é o efeito de adição de ácido nitroso (ou íon nitrito) ao meio de reação, anticatalítico para o mecanismo íon nitrônio. A adição de nitrito de sódio junto a um sal quaternário de amônio, para a estabilização do nitrito, não mostra

um retardamento da mesma reação quando se adiciona íons nitratos. A nitração via nitrosação também foi rejeitada por Laszlo, pelas seguintes considerações:

1. O passo de nitrosação de uma nitração por NO^+ leva exclusivamente a *para*-nitrosofenol que novamente, poderia resultar no *para*-nitrofenol.

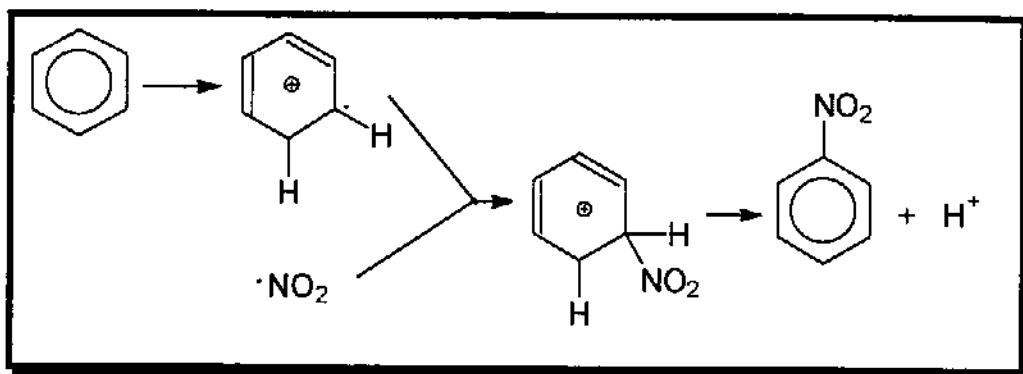


Esquema 12 - Nitração via nitrosação,

2. Nas condições de nitração (clayfen/tolueno) o *para*-nitrosofenol formado seria totalmente consumido em poucos minutos. Isto seria acompanhado pela formação rápida de NO , gás colorido. O processo levaria ao *para*-nitrofenol que reagiria novamente para dar 2,4-dinitrofenol. A formação deste último estaria completo em 48 horas de reação. Neste experimento não foi observado a formação de *orto*-nitrofenol. De acordo com Laszlo⁸¹, não foram observados nem o NO ou polinitrações e ainda, foi obtido grande quantidade de *orto*-nitrofenol.

A preferência de Laszlo pelo mecanismo cátion radical foi baseada nos seguintes pontos:

1. A formação de cátion radical de fenóis adsorvidos em montmorilonita é bem conhecida.



Esquema 13 - Mecanismo cátion radical.

2. A adição de um eficiente inibidor cátion radical, como trietilamina, diminui drasticamente a velocidade de reação. Isto ainda não é totalmente conclusivo, uma vez que este inibidor pode também, neutralizar os sítios ácidos da montmorilonita.

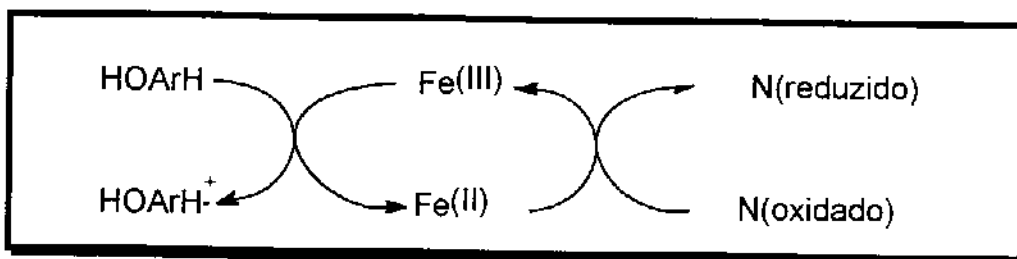
3. A mistura de clayfen e 4-*tert*-butilfenol, utilizado como substrato no experimento, catalisa alguns tipos de reações de Diels-Alder. Caso o mecanismo envolvesse cátion radical, catalisado por ácidos de Lewis, não seria formado nitrocompostos durante a reação, uma vez que o primeiro cátion radical formado, derivado de 4-*tert*-butilfenol, seria interrompido do seu destino para a função de catalisador na cicloadição. Laszlo não identificou a presença deste cátion radical.⁶¹

O mecanismo cátion radical impõe a geração de HOArH^+ e NO_2^{\cdot} . A forma como indicado abaixo é comum quando fenóis interagem com argilo-minerais, devido a interação do metal do argilo-mineral:

podendo também originar na reação com NO^+ de acordo com o seguinte mecanismo:



Laszlo⁶⁷ classifica o cátion metálico em clayfen como peça principal para estabelecer as propriedades de nitrosação[]. Baseando-se em seu experimento em que para nitrar 4-*terc*-butilfenol, ao invés de usar excesso de *clayfen* (FeNO_3 impregnado em K-10), ele utilizou uma razão equimolar de NO_3^- em relação ao composto fenólico. Nestas condições foi observado uma queda de rendimento para 70%. Mas o rendimento foi facilmente restabelecido com a adição de Fe^{3+} , na forma de cloreto férrico. Desta forma o rendimento, de conversão do composto fenólico aumentou rapidamente para 100%. Considerando a estequiometria da reação o rendimento esperado seria de 33%, e não os 70% obtido inicialmente. A diferença entre o valor esperado e o obtido foi determinado pela restauração do Fe^{2+} para Fe^{3+} às custas do íon nitrato. O esquema apresentado abaixo mostra o ciclo de restauração do nitrato férrico.



Esquema 14 - Ciclo de restauração de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, onde ferro III é reduzido para ferro II com a perda de um elétron para o composto fenólico e restaurado as custas do íon nitrato.

A baixa seletividade *o:p* obtida neste sistema de 45:55, e a facilidade com que o radical NO_2^\bullet , é facilmente formado de clayfen, estariam de acordo com o esquema sugerido.

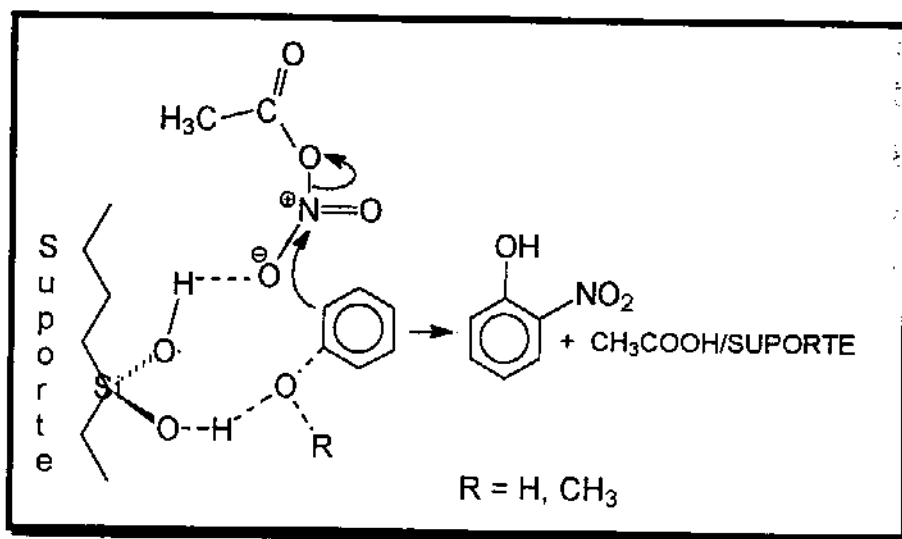
O radical NO_2^\bullet , pode ser originário de vários processos de reação, como por exemplo:



A comparação do mecanismo proposto por Laszlo, para suas reações de nitrações utilizando nitratos metálicos suportados e os resultados obtidos neste trabalho é inevitável. Se nossas reações seguissem o mesmo mecanismo, seria de se esperar uma baixa regio-seletividade. O que se observa na verdade é uma alta *orto*-seletividade em nossas reações, contrariando o mecanismo de Laszlo que obtém *para*-seletividade.

3.3.2 - PROPOSTA MECANÍSTICA PARA REAÇÕES DE NITRAÇÃO SUPORTADAS EM ARGILO-MINERAIS.

De acordo com nossa proposta, a nitração preferencial do fenol e compostos fenólicos pelo isômero *orto* é decorrente de uma forte interação, do oxigênio fenólico com os hidrogênios das hidroxilas do suporte: sílica gel ou crisotila (figura 1.1 e 3.9). Forçando desta forma a aproximação dos sítios ativos reagente, já suportado na superfície do argilo-mineral, com a posição *orto* do composto fenólico, tal como é mostrado na Figura 3.11.a. Em síntese, propomos que as reações de nitração dos compostos fenólicos por nitratos de acila suportados ocorram por substituição eletrofílica, como mostrado no esquema 15.



ESQUEMA 15 - Mecanismo proposto para Reações Suportadas

Nas nitrações realizadas utilizando sílica gel para coluna cromatográfica com granulometria de 230-400 mesh ou crisotila lixiviada, foram observados 93% de *orto*- e 7% de *para*-nitrofenol, mostrando uma elevada *orto*-seletividade, em comparação com as reações nos suportes crisotila jateada, K-10, alumina ou Clayfen.

Estes resultados podem ser devido à alta área superficial da sílica empregada, aproximadamente 500 m²/g, quando a área da

crisotila jateada não é superior a 14 m²/g. Este fator por si só permitiria uma maior interação entre reagente/suporte/substrato. Na Tabela I pode-se notar que a tendência *orto*-seletiva aumenta com o aumento da área superficial do suporte empregado, ou seja, o teor de *orto*-nitrofenol aumenta de acordo com a seguinte ordem:

Crisotila jateada < Alumina < Montmorilonita K-10 < crisotila lixiviada < Silica gel.

A comparação dos resultados obtidos para as reações realizadas na presença de crisotila jateada e a lixiviada reforça esta seqüência (tab. 1). No caso da primeira a sua área superficial não ultrapassa aos 14 m²/g, enquanto que a lixiviada pode chegar a 700 m²/g,⁶⁶ sendo inclusive superior ao encontrado para sílica gel, que é de 500 m²/g. Desta forma a área superficial da crisotila lixiviada supera em até 50 vezes a da jateada. Este fator, por si só, poderia determinar uma maior *orto*-seletividade para as reações realizadas na presença de crisotila lixiviado ou em sílica gel.

As reações de nitrações do fenol, utilizando reagentes suportados, encontradas em literatura em geral não apresentam seletividade *orto* ou *para*, tão boa quanto foi encontrado neste trabalho. Lazslo⁶¹ e seu grupo, obtiveram da reação entre fenol e clayfen, 45% de *orto*- e 55% de *para*- nitrofenol, sendo portanto inferior aos resultados obtidos neste trabalho.

3.4 - NITRAÇÃO DE ALQUILBENENOS

O comportamento observado nas nitrações de alquilbenzenos não é a mesma encontrada nas nitrações dos compostos fenólicos. Confirmando nossa interpretação de que a regio-seletividade *orto*, é determinada pela interação do reagente com os suportes. Os alquilbenzenos não podem interagir através de pontes de hidrogênio com a superfície dos suportes, desta forma, a *para*-seletividade observada na Tabela III, deve-se exclusivamente ao impedimento estérico. Pode-se observar que a *para*-seletividade acentua-se com o aumento no volume do grupo alquila ligado ao anel aromático: obtêm-se de 76% de substituição *para* no metil benzeno, 92% no etilbenzeno e 97% no isopropilbenzeno. Como está mostrado na Tabela III, a regio-seletividade é completamente diferente para as reações realizadas na ausência de crisotila jateada. Na ausência de suporte, tolueno é nitrado com 39% de *para*-nitro tolueno, etilbenzeno foi nitrado com 53% de *para*-seletividade e por último o isopropil-benzeno foi nitrado com *para*-seletividade de 66% (Tabela III).

Tabela III - Nitração de Alquilbenzenos utilizando nitratos de acila.

| SUBSTRATO | REAGENTE | SOLVENTE | ORTO* % | PARA* % | REND** (%) | PRS |
|-----------------------|------------------------------|------------------|------------|------------|---------------|------|
| TOLUENO | AcONO ₂ - Cris | CCl ₄ | 21 | 76 | 68 | 7,23 |
| TOLUENO | AcONO ₂ | CCl ₄ | 61 | 37 | 94 | 1,21 |
| ETILBENZENO | AcONO ₂ - Cris | CCl ₄ | 8 | 92 | 64 | 23,0 |
| ETILBENZENO | AcONO ₂ | CCl ₄ | 44 | 53 | 95 | 2,41 |
| ISOPROPIL- BENZENO | AcONO ₂ - Cris | CCl ₄ | 3 | 97 | 98 | 63,3 |
| ISOPROPIL- BENZENO | AcONO ₂ | CCl ₄ | 29 | 66 | 98 | 4,55 |

* O isômero *meta* obtido nestas reações é igual a 100 - (*orto* + *para*).

** Rendimento calculada a partir dos dados obtidos por cromatografia líquida, utilizando-se de curva de calibração padrão externo, ou Cromatografia gasosa utilizando-se de curva de calibração com padrão interno.

Como pode-se observar esta tendência *para*-seletiva aumenta com o volume do grupo alquila, tornando-se mais pronunciada em reações de nitração suportadas em crisotila (Tabela III).

Os produtos das reações foram identificados mediante comparação dos tempos de retenção, obtidos por cromatografia gasosa ou líquida, com os nitro compostos padrão. O teor dos isômeros foi determinado utilizando-se de curvas de calibração com padrão interno. A figuras 3.12.a, mostra cromatograma típico da mistura de nitrotoluenos, obtidos em um cromatógrafo líquido de alta eficiência. Neste caso, fez-se uma curva de calibração com padrão externo para determinar a razão de *orto* e *para* nitrotolueno.

A Tabela IV, mostra resultados de nitração de tolueno utilizando-se de vários solventes e vários agentes nitrantes. Pode-se observar nesta tabela que a *para*-seletividade diminui com o aumento da constante dielétrica do solvente e com a natureza do agente nitrante. Agente nitrantes que interagem mais fracamente com o suporte produzem reações *orto*-seletiva, são exemplos: pentóxido de dinitrogênio suportado em crisotila, nitrato de acetila gerado *in situ* na presença de crisotila.

Tabela IV - Comparação da nitração de tolueno com nitratos de acila utilizando vários solventes.

| SUBSTRATO | REAGENTE | SOLVENTE | ORTO % | PARA % | REND* (%) | PRS |
|-----------|-------------------------------------|--------------------|--------|--------|-----------|------|
| TOLUENO | AcONO ₂ -Cris | CCl ₄ | 21 | 76 | 68 | 7,23 |
| TOLUENO | AcONO ₂ | CCl ₄ | 61 | 37 | 94 | 1,21 |
| TOLUENO | AcONO ₂ -Cris | CHCl ₃ | 36 | 62 | 92 | 3,44 |
| TOLUENO | AcONO ₂ | CHCl ₃ | 59 | 39 | 98 | 1,59 |
| TOLUENO | AcONO ₂ -Cris | CH ₃ CN | 69 | 29 | 95 | 0,84 |
| TOLUENO | AcONO ₂ | CH ₃ CN | 68 | 29 | 96 | 0,85 |
| TOLUENO | BzONO ₂ | CCl ₄ | 66 | 33 | 100 | 1,00 |
| TOLUENO | AnAc/HNO ₃ -Cris | CHCl ₃ | 57 | 43 | 98 | 1,51 |
| TOLUENO | HNO ₃ | CHCl ₃ | 55 | 45 | 70 | 1,63 |
| TOLUENO | N ₂ O ₅ -Cris | CHCl ₃ | 58 | 42 | 72 | 1,45 |

PRS = PARA ÷ 0,5*ORTO.

* Rendimento calculada por cromatografia líquida, utilizando-se de curva de calibração padrão externo, ou Cromatografia gasosa utilizando-se de curva de calibração com padrão interno.

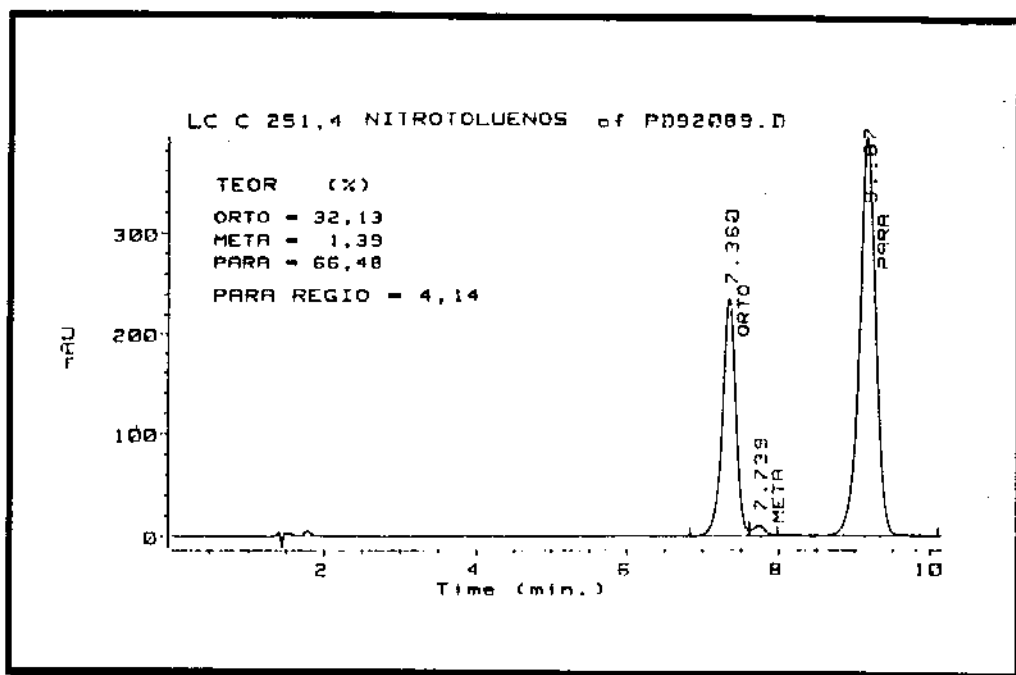


Figura 3.12.a - Cromatograma típico, da reação de tolueno com nitrato de acetila e crisotila jateada, obtido em cromatografia líquida de alta eficiência, coluna Hipersil-Si60, fase móvel diclorometano/n-hexano 70:30.

A figura 3.12.b, mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de próton de uma mistura reacional da nitração de tolueno com nitrato de acetila em crisotila jateada usando tetracloreto de carbono como solvente da reação. Pode-se observar que o grupo nitro na posição 2 em relação ao grupo metila, desprotege seus prótons, muito mais efetivamente em relação a este ligado a posição 4. Desta forma foi possível calcular a relação orto/para, através das áreas, 17 mm, sob os singletes em $\delta = 2,6$ ppm, referente ao metila do isômero *orto*- e da área 59 mm, em $\delta = 2,45$ ppm. Considerando estes cálculos, obteve-se 22% de *orto*-nitrotolueno e 78% de *para*-nitrotolueno, concordando com os resultados obtidos por cromatografia gasosa ou líquida.

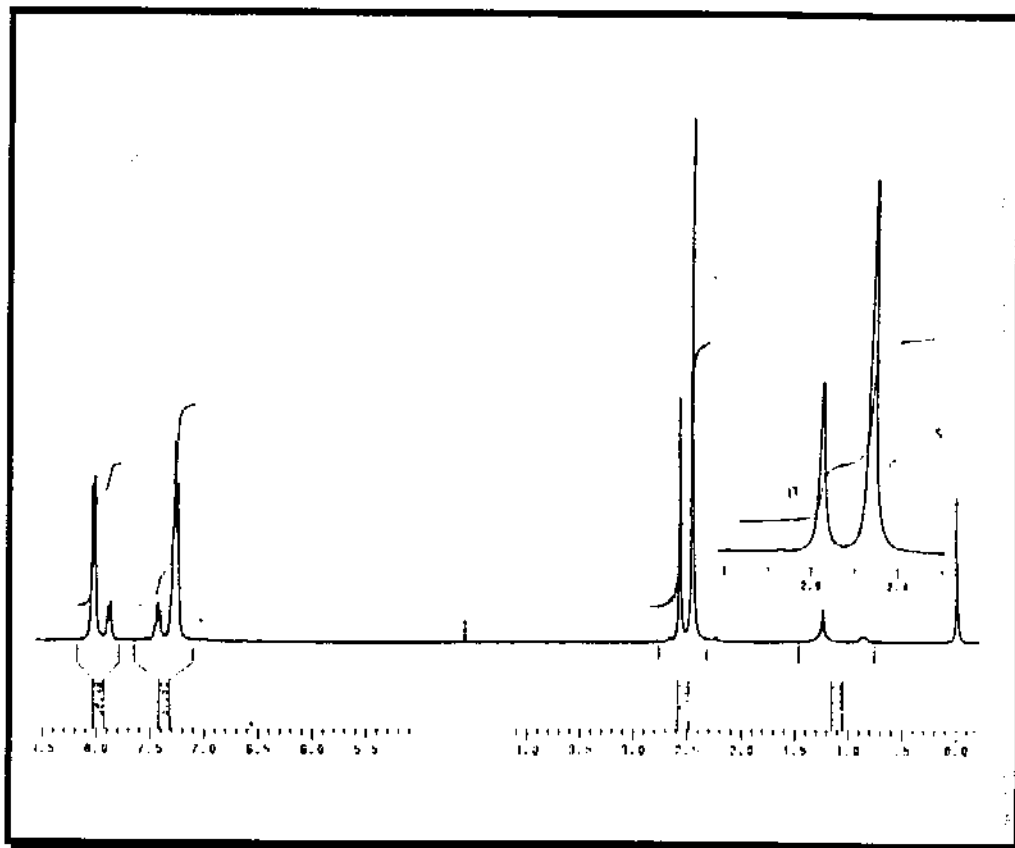


Figura 3.12.b - Espectro de RMN¹H, da mistura reacional da nitração de tolueno com nitrato de acetila/crisotila/tetracloroeto de carbono.

O resultado obtido, para a nitração de tolueno, por este método é igual e as vezes superior aos encontrados em literatura.^{3,9,58-63} O mecanismo das nitrações de alquilbenzenos é semelhante ao que foi discutido para nitração de compostos fenólicos, diferenciando-se na forma de interação do substrato com o suporte, ao contrário do fenol as interações do alquilbenzeno com o suporte são menores. Nesse tipo de interação o hidrogênio da sílica gel interage com o sistema π do anel aromático do alquilbenzeno, como é mostrado na figura 3.12.c.

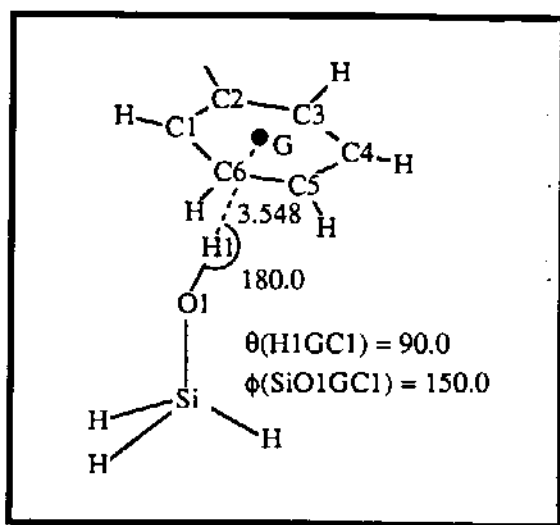


Figura 3.12.c - Modelo molecular para adsorção de benzeno em sílica gel. O centro de massa do benzeno é descrito como G.⁶³

Como resultado a posição menos impedida do anel aromático pode ficar mais susceptível ao ataque eletrofílico.

3.5 - REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

As reações de oxidação de álcoois utilizando nitrato metálico na superfície de montmorilonita, e na presença de anidrido acético, tem sido estudadas P. Laszlo reporta que nestas condições é possível oxidar álcoois.⁸⁴ Nitrato de cério amônio foi utilizado por D. L. Mathur e colaboradores para a mesma finalidade.⁸⁵

As reações de oxidação de álcoois primário e secundário, utilizando-se de nitrato de acetila suportada ou não, à temperatura ambiente, forneceram aldeídos e cetonas respectivamente, com rendimentos superiores a 67%. As hidroquinonas foram oxidadas a benzoquinonas com rendimentos quantitativos. O mecanismo destas reações não ficou completamente elucidado, porém fazemos uma proposta mecanística que é discutida no item 3.4.3. Na Tabela III mostramos os resultados das reações de oxidação, realizadas com e sem suportes.

Tabela V - Reações de oxidação utilizando nitrato de acetila .

| SUBSTRATO | REAGENTE | REND ^a . (%) | PROD. OBTIDO |
|------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Cicloexanol | AcONO ₂ -Cris | 99 | Cicloexanona ^b |
| Cicloexanol | AcONO ₂ | 99 | Cicloexanona ^b |
| 1,2-Hidroquinona | AcONO ₂ -Cris | 99 | 1,2-Benzoquinona ^c |
| 1,2-Hidroquinona | AcONO ₂ | 99 | 1,2-Benzoquinona ^c |
| 1,4-Hidroquinona | AcONO ₂ -Cris | 99 | 1,4-Benzoquinona ^c |
| Álcool Benzílico | AcONO ₂ -Cris | 67 | Benzaldeído ^b |
| Benzidrol | AcONO ₂ -Cris | 99 | Benzofenona ^d |

a) Rendimento calculado por cromatografia gasosa.

b) Determinação do produto de reação a partir de comparação do tempo de retenção com um produto padrão genuíno.

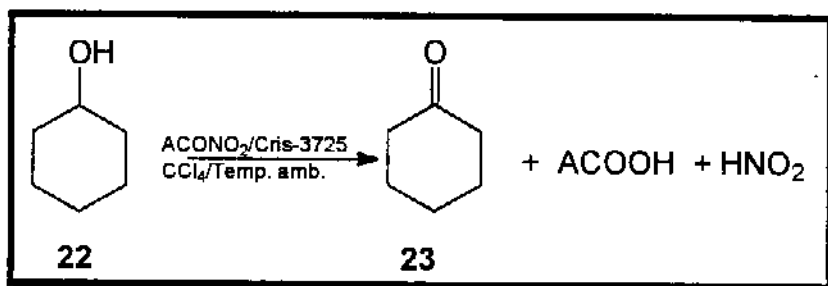
c) Determinação do produto através de comparação do espectro de infravermelho e ponto de fusão com o de uma amostra padrão genuína.

d) Determinação do produto através de comparação do espectro de infravermelho e ponto de fusão com o de uma amostra padrão genuína, além dos espectros de massa.

A seguir serão discutidos os resultados obtidos para cada derivado alcoólico, onde o procedimento empregado foi igual para todas as reações, e está descrito no item 5.8.

3.5.1 - OXIDAÇÃO DE CICLOEXANOL.

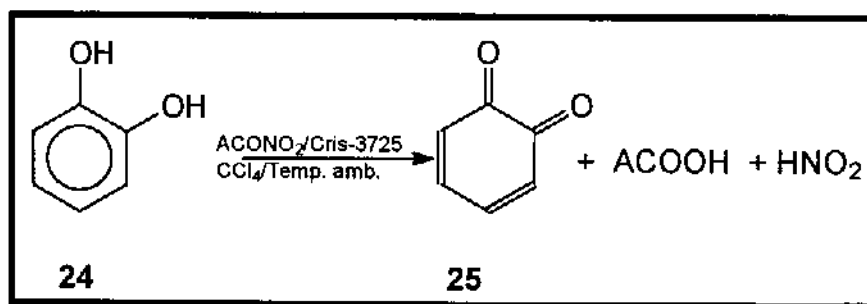
A reação de oxidação do ciclohexanol a ciclohexanona pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



A oxidação do ciclohexanol com o nitrato de acetila suportado ou não, para obtenção de ciclohexanona foi monitorada através de cromatografia gasosa comparando-se o tempo de retenção do produto da reação com a de uma amostra padrão genuína. O teste para o íon nitrito foi positivo, item 5.8.3. O procedimento está descrito no item 5.8. O rendimento desta reação, determinado por cromatografia gasosa, foi 99%.

3.5.2 - OXIDAÇÃO DE 1,2-HIDROQUINONA.

A reação de oxidação do 1,2-hidroquinona a 1,2-benzoquinona pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



A oxidação com o nitrato de acetila suportado ou não, para obtenção de 1,2-benzoquinona foi monitorada através de cromatografia de camada delgada. O rendimento da oxidação obtido por cromatografia gasosa foi de 99%. O espectro de infravermelho do composto **25**, figura 3.13 é idêntico ao de uma amostra padrão genuína encontrado em literatura.⁸⁶

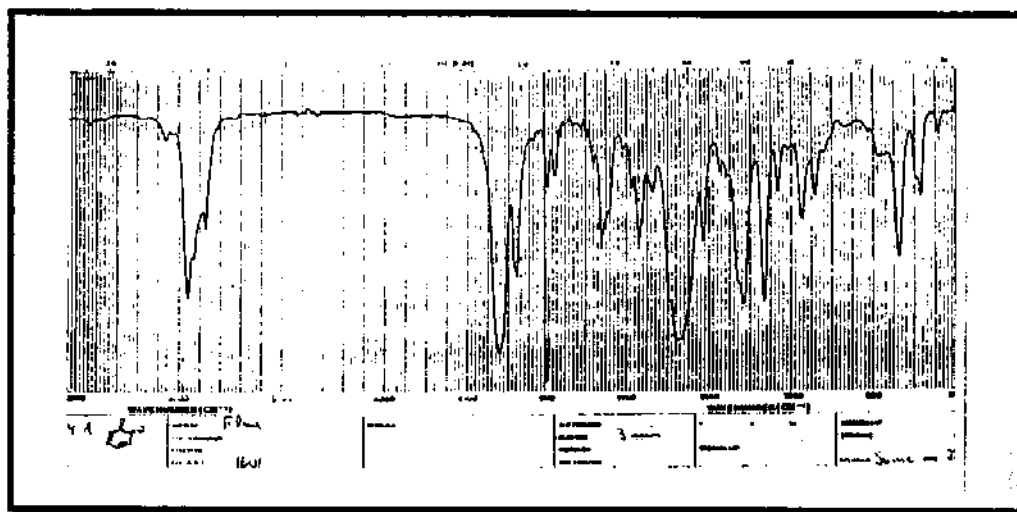
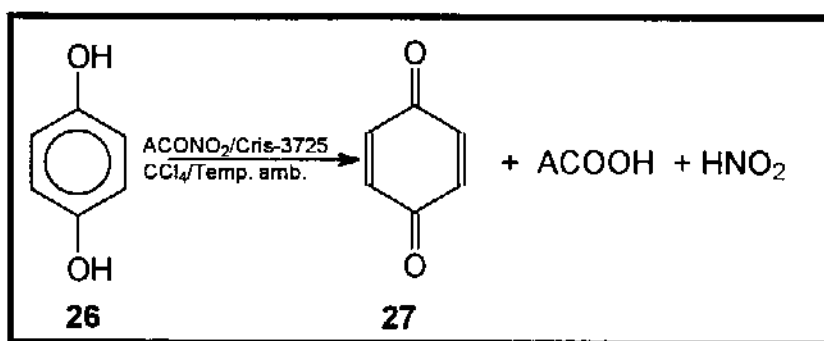


Figura 3.13 - Espectro de infravermelho do composto **25**.

3.5.3 - OXIDAÇÃO DE 1,4-HIDROQUINONA.

A reação de oxidação do 1,4-hidroquinona a 1,4-benzoquinona pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



A reação de oxidação com o nitrato de acetila suportado ou não, para obtenção de ciclohexanona foi monitorada através de cromatografia camada delgada. O rendimento desta reação, determinado por cromatografia gasosa, foi 99%. O espectro de infravermelho do composto **27**, figura 3.14 é idêntico ao de uma amostra padrão genuína encontrado em literatura.⁸⁷

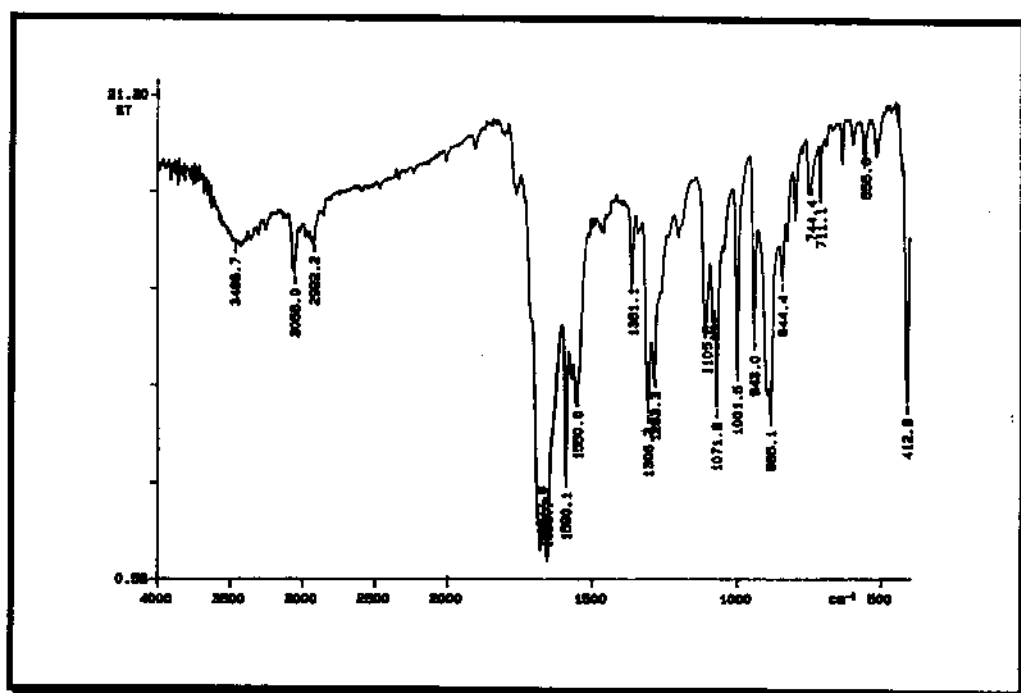
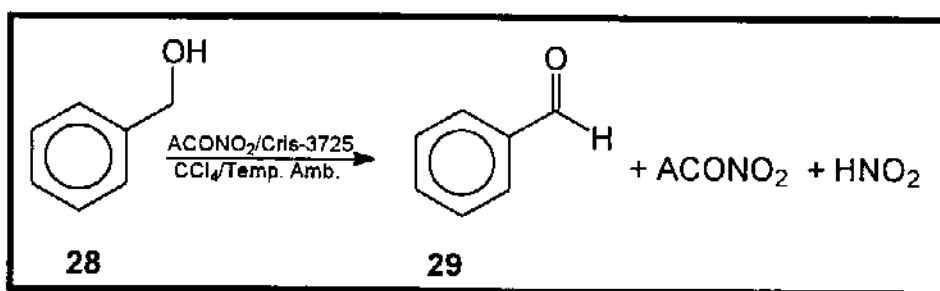


Figura 3.14 - Espectro de infravermelho do composto **27**.

3.5.4 - OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO.

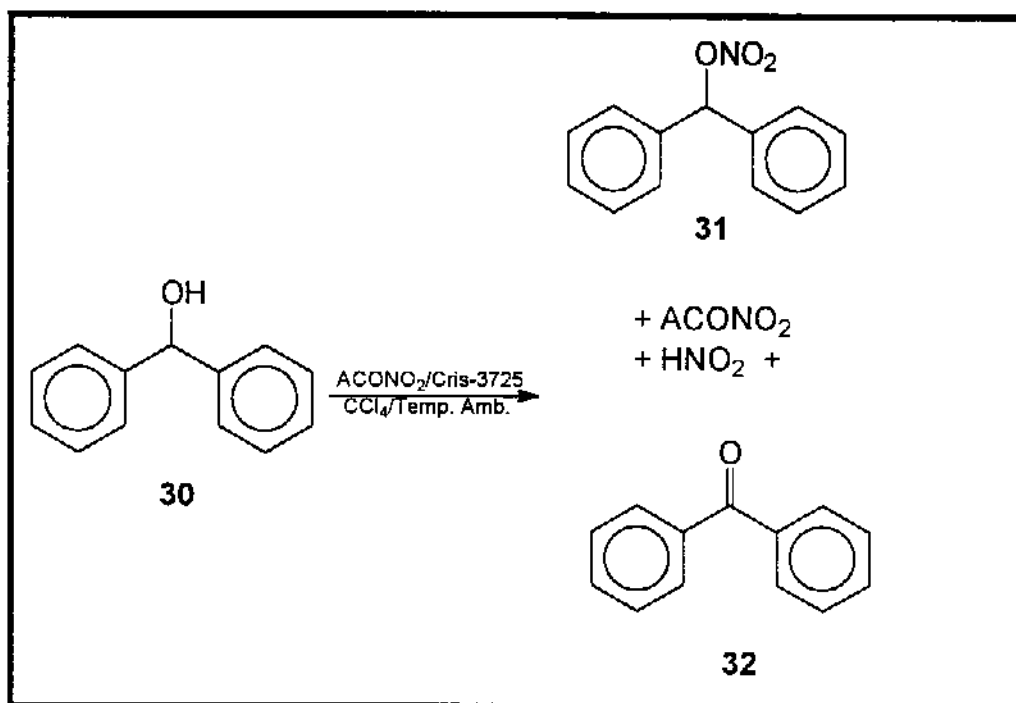
A reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído pode ser representada segundo o esquema mostrado abaixo.



A oxidação do álcool benzílico com o nitrato de acetila suportado, para obtenção de benzaldeído foi monitorada através de cromatografia gasosa, comparando-se o tempo de retenção do produto da reação com a de uma amostra padrão genuína. O teste para o íon nitrito foi positivo.⁸⁸ O procedimento está descrito no item 5.8. O rendimento desta reação, determinado por cromatografia gasosa, foi 67%.

3.5.5 - OXIDAÇÃO DO BENZIDROL.

A reação de oxidação do benzidrol a benzofenona pode ser representada de acordo com o esquema mostrado abaixo.



A oxidação do benzidrol com o nitrato de acetila suportado, para obtenção de benzofenona foi monitorada através de cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massa. No espectro de massa do O-nitrato, intermediário **31**, figura 3.15.b, não

é observado em $m/e = 228$ visto que os íons moleculares de nitratos de alquilas geralmente estão ausentes,⁷¹ ou apresentam baixa intensidade (para o intermediário em questão é encontrado um íon molecular, M^+ , com intensidade de 0,2%).⁸² O espectro de RMN de ^1H do composto **31**, figura 3.15.d, apresenta singletes com deslocamento químico em $\delta = 5,2$ ppm referente ao próton metilênico. O espectro de infravermelho do intermediário **31**, figura 3.15.e, apresenta bandas referentes as vibrações do grupo ONO_2 em 1659 e 1277 cm^{-1} , como encontrado em literatura (1660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}).⁸² O espectro de massa do composto **32** figura 3.15.c., o íon molecular é observado em $m/e = 182$.

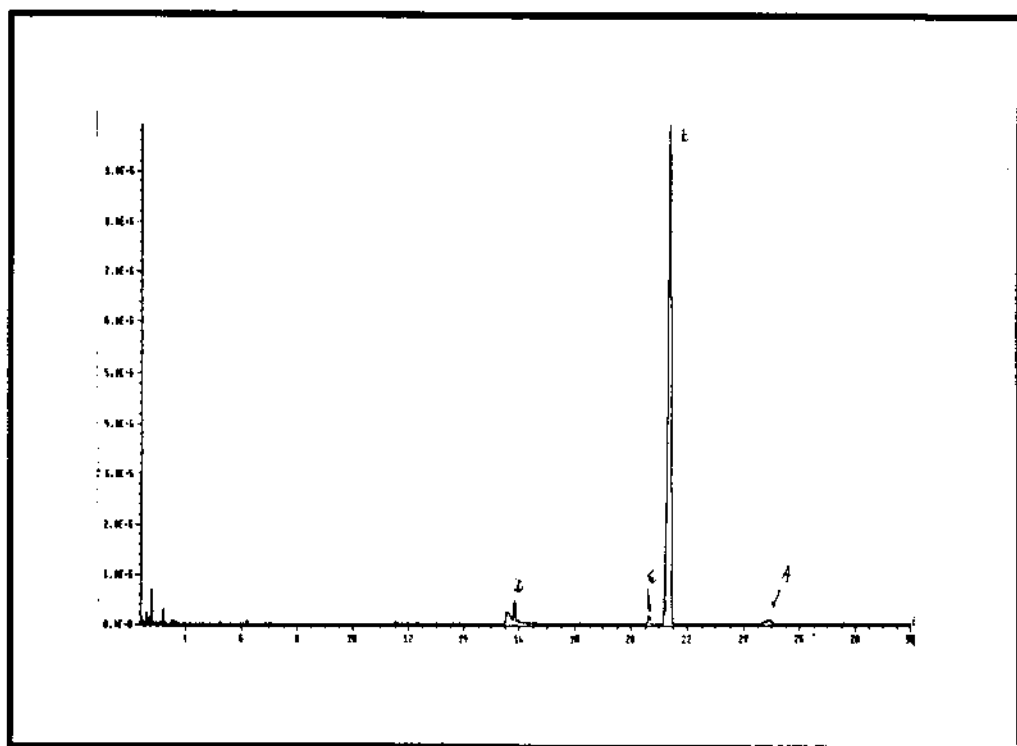


Figura 3.15.a - Cromatograma da reação de oxidação do benzidrol a benzofenona, obtido em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa. Aqui pode-se observar que o produto com o tempo de retenção 11,7 min, como sendo o produto principal, o intermediário O-nitrato é observado com tempo de retenção de 11min.

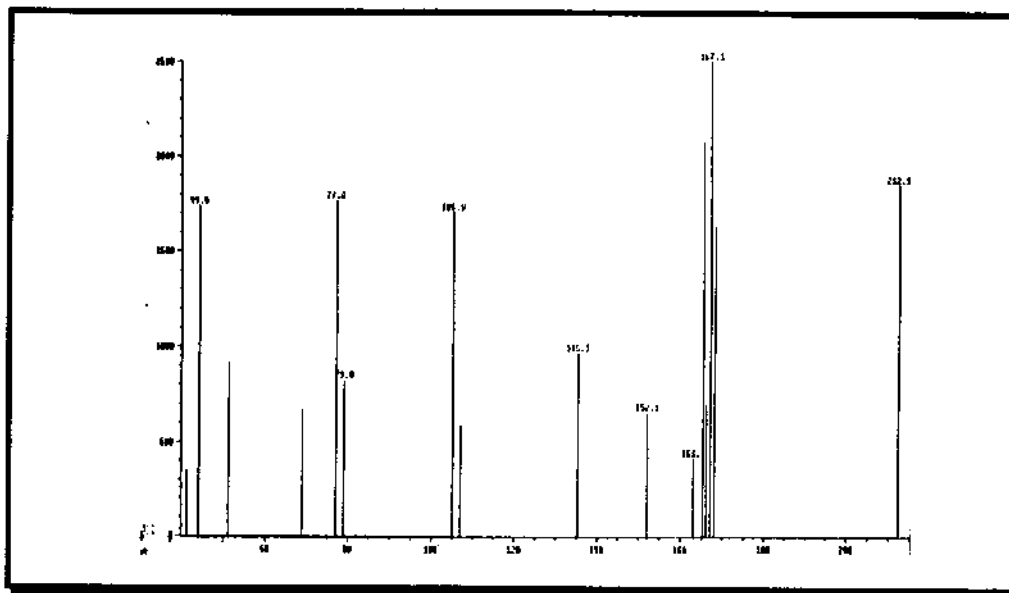


Figura 3.15.b - Espectro de massa do subproduto da reação de benzidrol com nitrato de acetila suportado. Espectro obtido de um cromatografo a gás acoplado a um espectrômetro de massa.

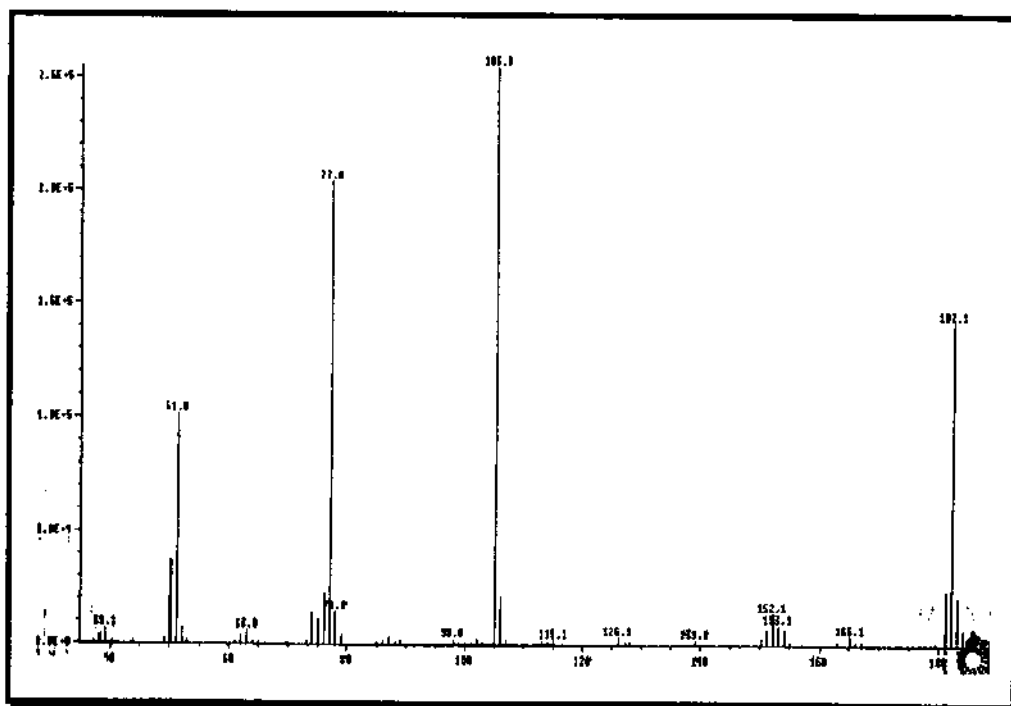


Figura 3.15.c - Espectro de massa do produto principal da reação de benzidrol com nitrato de acetila suportado. Espectro obtido de um cromatografo a gás acoplado a um espectrômetro de massa.

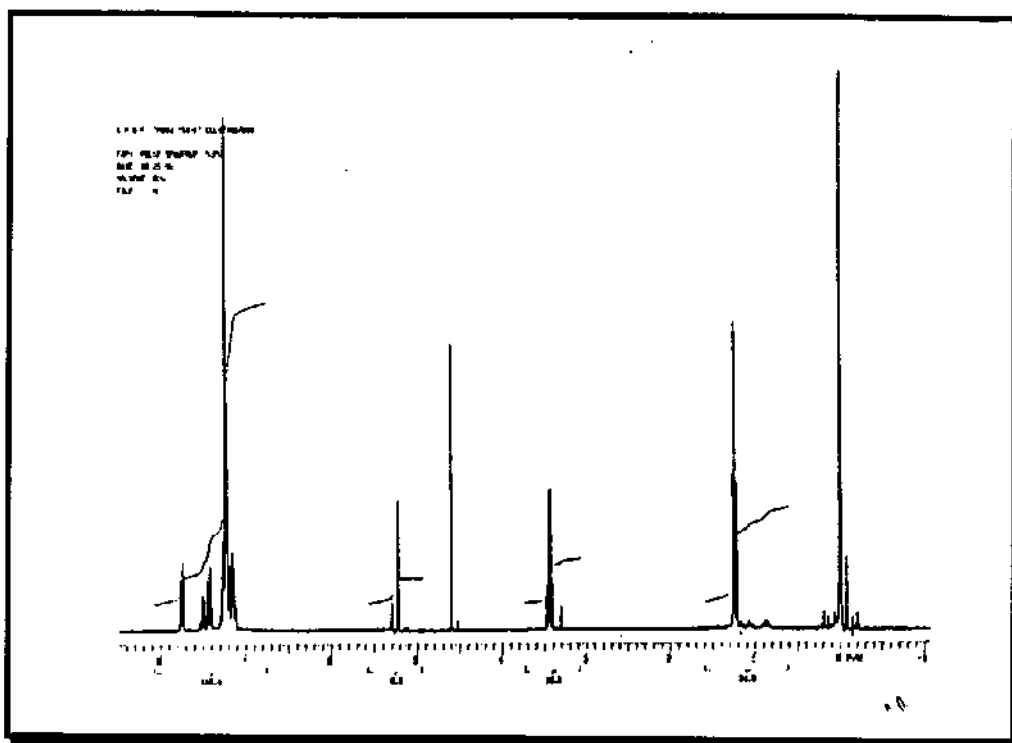


Figura 3.15.d - Espectro de RMN ^1H , em $\text{CCl}_4/\text{TMS}/\text{D}_2\text{O}$, do intermediário 31, os picos com deslocamento químico em $\delta = 1,2$ e $3,4$ são proveniente do etanol utilizado na extração do intermediário da coluna cromatográfica.

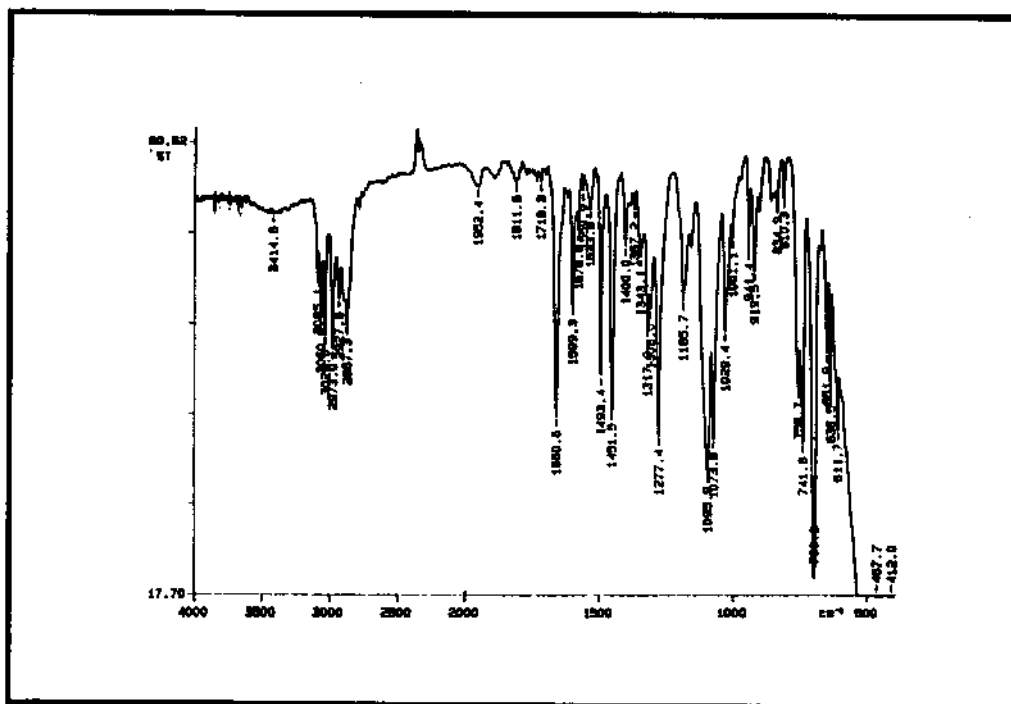


Figura 3.15.e - Espectro de infravermelho, obtido em filme sobre cela de NaCl , do intermediário 31.

De acordo com os espectros apresentados acima foi possível detectar a presença de nitrato de alquila como subproduto da reação, além do íon nitrito através de teste, como está descrito no item 5.8 (pag 93). O rendimento desta reação, obtido através cromatografia gasosa, foi 99%. O espectro de infravermelho do composto 32 é apresentado na figura 3.15.f, ele esta de acordo com o espectro de uma amostra genuína encontrada em literatura.⁸⁷

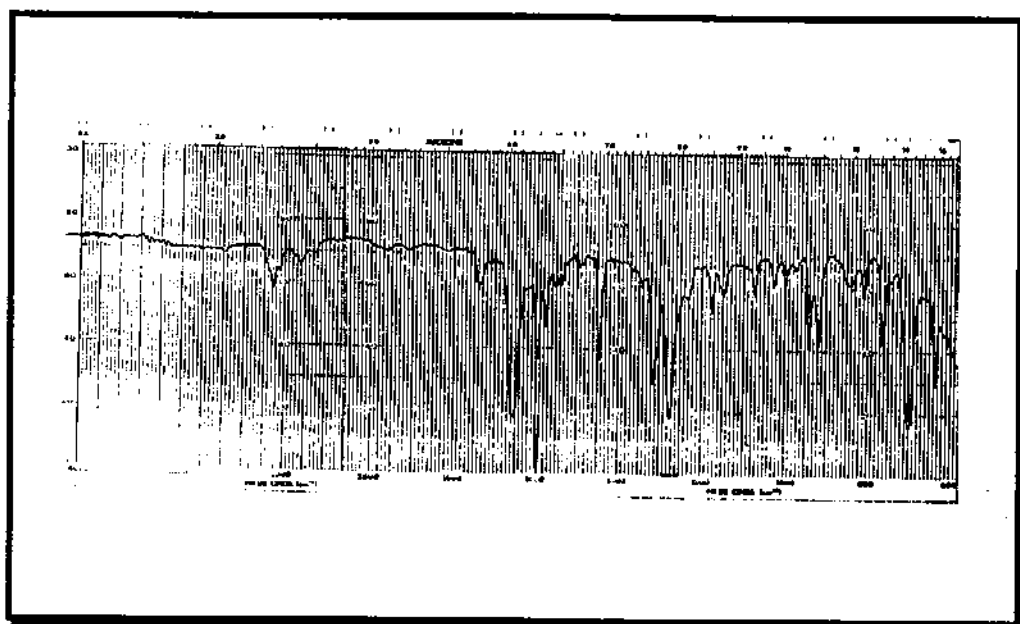
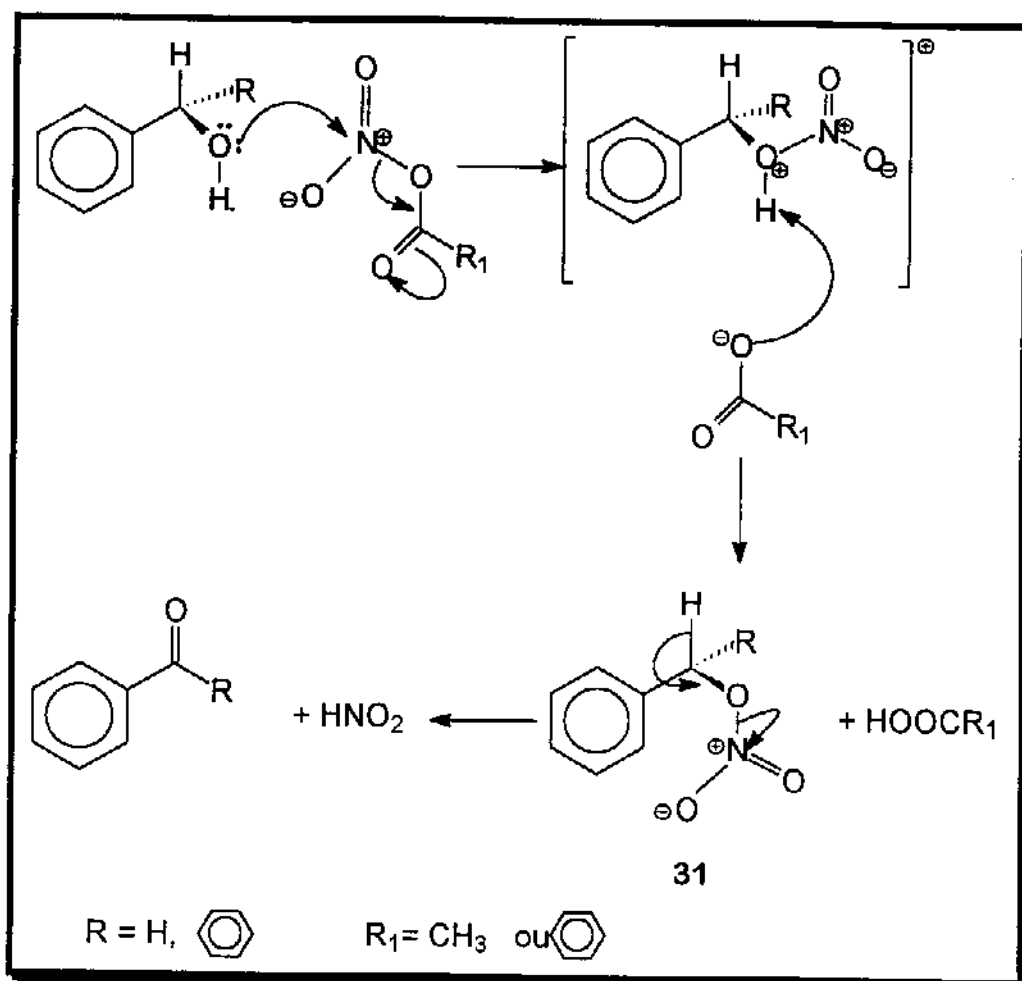


Figura 3.15.f - Infravermelho com transformada de Fourier, do composto 32, em cela de NaCl.

3.5.1 - PROPOSTA DE MECANISMO PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SUPORTADAS

Em virtude da presença do produto de O-nitração, observado através de espectroscopia de massa, item 3.4.5, foi possível sugerir que a reação de oxidação passava por um intermediário sob a forma de nitrato para ser formada em seguida o produto cetônico, liberando ácido acético e ácido nitroso para a solução. Esta previsão pode ser confirmada após teste de íon nitrito onde este foi detectado no meio reacional no final da reação. O mecanismo para esta reação é demonstrado no esquema 16.



Esquema 16 - Mecanismo proposto para reações de oxidação de álcoois, primário e secundário. O intermediário 31, quando R é fenila, foi identificado por GC-MS.

Como pode ser observado (Tabela IV) experimentalmente a crisotila não exerce nem um papel no mecanismo, nesta reação ela só aparece como um estabilizador para o reagente, nitrato de acila.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

As reações químicas tendem a serem realizadas em um futuro muito próximo de forma limpas e ecologicamente corretas. As reações de nitração, pelo método clássico, são talvez, as que mais produzem subprodutos e rejeitos.

Ao contrário deste panorama as reações de nitração realizadas na superfície de suportes, como argilo-minerais e sílica, demonstraram ser muito específicas para as reações com fenol e alqui-benzenos, além de serem limpas e realizadas em condições brandas. Os rendimentos destas reações são outro ponto de grande favorável, pois eles geralmente são quantitativos.

O mecanismo ao contrário do seria esperado, parece proceder não via íon nitrônio, mas sim através de uma substituição eletrofílica envolvendo o nitrato de acetila na superfície do suporte e o substrato. A região *orto*-seletividade no caso da nitração de compostos fenólicos e a *para*-seletividade na nitração de alquilbenzenos, reforçam esta tese. Visto que o íon nitrônio, por muito, reativo produz reações em que seus produtos, no caso de compostos aromáticos ativados, são obtidos seguindo distribuição isomérica próxima a estatística, ou seja, 66% *orto* e 34% *para*.

As reações de oxidação de álcoois puderam ser realizadas de forma branda, limpa e com bons rendimentos através de nitrato de acetila. O mecanismo deve passar por um intermediário, nitrato, que levará o álcool, se primário a um aldeído e a cetona se secundário. Neste caso o suporte age somente como um estabilizante para o nitrato de acetila.

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5 - PARTE EXPERIMENTAL

5.1 - REAGENTES E MATERIAIS EMPREGADOS

- **CRISOTILA**, utilizada neste trabalho foi cedida pela SAMA S/A, da Usina Brava - Goiás. Suas fibras são do tipo 5 RL, ou seja, são do grupo 5, subgrupo RL, de acordo com o "Quebec Standard Testing Machine". [1]

A área superficial da crisotila 5 RL "*in natura*", antes de tirar os finos, é de 4,3 m²/g. Calculada a partir da capacidade de adsorção de azul de metileno, e de 13,9 m²/g, obtido por adsorção de nitrogênio.

- **Cris-0037**, crisotila jateada em peneira de 37 mesh com subsequente tratamento.

- **Cris-3725** - crisotila obtida da água de jateamento da peneira de 37 e recolhida em peneira de 250 mesh, e subsequente tratamento.

- **Cris-4000** - crisotila recolhida da água de jateamento da peneira de 400 mesh, com subsequente tratamento.

- **Cloreto de Acetila, 99%**, marca Aldrich, previamente destilado recolhido a faixa entre 50-52°C.

- **Cloreto de benzoila, 99%**, marca Aldrich, previamente destilado recolhido a faixa entre 140-142°C.

- **Nitrato de prata, 99%**, marca Aldrich.

- **Padrões cromatográfico**, produtos de marca Riedel com teor mínimo de 99,5%.

- **Solventes** - foram obtidos a partir de destilação e tratamento com agentes secantes de produtos Merck PA. Diclorometano filtrada Aldrich para HPLC, acetonitrila filtrada Aldrich para HPLC, n-hexano filtrada Aldrich para HPLC, metanol filtrado Merck para HPLC.

- **Sílica gel 60 (230-400 Mesh)** - Marca Aldrich.
- **Anisol PA 99%**, Marca Carlo Erba.
- **orto-Nitro Fenol 99%** - Marca Merck.
- **Fenol PA 99%** - Marca Ecibra.
- **para-Nitro Fenol 99%** - Marca Riedel.
- **orto-Nitro Toleno 99%** - Marca Aldrich.
- **para-Nitro Tolueno 99%** - Marca Aldrich.
- **Benzofenona P.A. 98%** - Marca Vetec.
- **Sulfato de Sódio PA 99%** - Marca Aldrich.
- **Vanilina 99%** - Marca Aldrich.
- **Sódio Azida 99%** - Marca Aldrich.
- **Anidrido Acético PA** - Marca Química Moderna.
- **Catecol 99%+** - Marca Aldrich.
- **4-Clorofenol** - Marca Aldrich.
- **Pentóxido de Fósforo 98%+** - Marca Aldrich.
- **Benzidrol PA** - Marca Sigma.
- **Álcool Benzílico PA** - Marca Merck.
- **Pentaclorofenol PA** - Marca Aldrich.
- **Clorofórmio-d 99,8%** - Marca Merck.
- **Clorotrimetilsilano 98%** - Marca Aldrich.
- **Ácido Nítrico Fumegante 99,5%** - Marca Nuclear.
- **Alumina Neutra** - Marca Aldrich.
- **Montmorilonita KSF** - Marca Aldrich.
- **Tolueno PA** - Marca Aldrich.

5.2 - APARELHOS EMPREGADOS

- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência HP-1090 Série 2, acoplado com detetor de ultravioleta e coluna de sílica Hipersil Si60 de 100 x 4,6 mm.

- Cromatógrafo a Gás Hewlet Packard modelo HP 5890 A com detetor de ionização de chama, equipado com coluna capilar HP-101 de 25 metros. Utilizando-se como gás de arraste a mistura de H₂, N₂ e ar sintético com fluxo de 25 mL/min e 300mL/min, respectivamente, e volume de injeção da ordem de 1 µL.

- Cromatógrafo a Gás Hewlet Packard modelo HP 5890 A com detetor de ionização de chama, equipado com coluna capilar HP-1 (dimetil siloxana). Utilizando-se como gás de arraste a mistura de H₂, N₂ e ar sintético com fluxo de 25 mL/min e 300mL/min, respectivamente, e volume de injeção da ordem de 1 µL e acoplado a um espectrômetro de massas HP5970-B.

- Espectro de Massa (EM) foram obtidos em um espectrômetro Varian Mat 311, por impacto eletrônico à 70 eV.

- Os espectros de RMN- ¹H foram registrados em espectrômetros Varian Gemini 300 (300 MHz) e Bruker ACP-300 (300 MHz).

- Os espectros de absorção no Infravermelho (I.V.) Foram registrados em espectrômetro Perckin Elmer, FT-IR, em pastilhas de KBr ou em filmes sobre celas de NaCl.

- Aparelho de Ultra-som de 25 kHz, marca Thornton T14.

- As cromatografias em camada delgada analítica foram feitas em sílica gel G e GF254 da Merck (na proporção de 1:1) sobre vidro (espessura de 0,25 mm). Os compostos foram detectados por irradiação de lâmpada ultravioleta a 254 e 366 nm e/ou em cubas saturadas por Iodo ressublimado.

- As cromatografias em camadas preparativas foram realizadas em placas de vidro 20 x 20 cm com uma camada de sílica

gel G e GF254 da Merck (espessura de 1 mm). A detecção foi feita por irradiação com lâmpadas ultravioleta a 254 e 366 nm.

- As cromatografias em colunas foram realizadas em sílica gel 60 (240-400 mesh) da Aldrich. A proporção de sílica utilizada foi aproximadamente 50 vezes a massa do produto bruto a ser purificado (50:1).

- As purificações e tratamentos dos solventes, quando necessário, foram feitas seguindo as técnicas descritas por Perrin et al.⁸⁴

5.3 - TRATAMENTO DA CRISOTILA

5.3.1 - ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CRISOTILA

O procedimento utilizado foi o mesmo patenteado pelo grupo de I. Joekes,⁸⁵ que consiste em eliminar o pó de rocha de fibras aderidas à superfície de crisotila desfibrando-as. Para tanto as fibras são jateadas sobre peneira Tyler de 37 mesh, por 30 minutos, seguido de secagem por 12 horas em estufa a 120°C. A água de jateamento da crisotila foram recolhidas em baldes para futura utilização.

Quando o procedimento é interrompido neste estágio dá-se o nome de Crisotila Jateada. em seguida a crisotila jateada é suspensa em uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio equimolar 2×10^{-3} M, pH 4, em um béquer e sonicado, em aparelho de ultra-som de 25 kHz, por trinta minutos. Em seguida a suspensão é separada por peneiramento e lavada com água destilada e seca em estufa a 120°C, por 12 horas. Esta é chamada de Crisotila Ativada, com diferentes tamanhos de fibras. A crisotila preparada por este método se apresentam com a coloração de branca a levemente acinzentada.

5.3.2 - PREPARAÇÃO DA CRIS-3725

A água do jateamento da crisotila *in natura* sobre peneira de 37 mesh recolhida em baldes foi filtrada através de uma peneira de 250 mesh, e esta, jateada com água de torneira até não haver mais resíduos sólidos na água de lavagem.

O material retido na peneira foi filtrado em funil de Büchner e lavado com água destilada. A torta foi deixada no filtro por 60 minutos para retirar o excesso de umidade. Em seguida a crisotila úmida foi transferida para um erlenmeyer de 1000 mL contendo 500 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio $2 \cdot 10^{-3}$ M. A suspensão foi submetida a ultra-som com frequência de 25 kHz, trinta minutos e em seguida filtrada a vácuo,

através de um filtro de placa sinterizada. A torta no filtro foi lavada com 100 mL de água destilada e deixada no filtro por 1 hora, sob vácuo, para eliminar o excesso de água. O material úmido foi transferido, com auxílio de uma pinça, para uma cápsula de porcelana e seca em estufa a 120°C por 12 h.

Cris-3725 tratada e seca obtido por este processo possui fibras pequenas e coloração branca acinzentada.

5.3.3 - PREPARAÇÃO DA CRIS 4000

Cerca de 35,0 g de crisotila jateada sobre peneira de 35 mesh foi colocada sobre uma peneira Tyler de 400 mesh onde novamente foi jateada com água, até não haver mais resíduos sólidos na água de lavagem. A água de lavagem foi recolhida em balde e filtrada através de um funil de placa sinterizada. O material no filtro foi lavado com 100 mL de água destilada, e em seguida deixado no filtro sob vácuo por uma hora.

Em seguida a crisotila úmida foi transferida para um béquer de 1000 mL contendo 500 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio, equimolar, $2 \cdot 10^{-3}$ M. A suspensão foi submetida a ultra-som com frequência de 25 kHz, por trinta minutos. A suspensão foi filtrada a vácuo, através de um filtro de placa sinterizada, e lavada com 100 mL de água destilada. A crisotila tratada foi deixada no filtro por 1 hora, sob vácuo, para eliminar o excesso de água. A crisotila tratada úmida foi transferida, com o auxílio de uma pinça, para uma cápsula de porcelana e seca em estufa a 120°C por 12 h.

Foi obtido 10 g de Cris-4000 tratada e seca

5.3.4 - PREPARAÇÃO DA CRISOTILA LIXIVIADA⁷⁰

Em um balão de 1000 mL contendo 15 g de crisotila jateada e equipado com agitação magnética, condensador de bolas e aquecimento, foi adicionado ácido clorídrico 5 N. (500 mL), aquecido a 80°C. e mantido sob agitação por 8 horas. Após este período a suspensão foi resfriada à temperatura ambiente, diluída com água destilada (400 mL), e filtrada em funil de placa sinterizada. O produto no filtro foi lavado com água destilada (250 mL) e deixado no filtro por 60 minutos para eliminar o excesso de água. Em seguida a crisotila lixiviada úmida foi transferida, com auxílio de uma pinça, para uma cápsula de porcelana e levada a uma estufa a 120°C. onde foi deixada por 12 horas.

Foi obtido 5,0 g de Crisotila Lixiviada Seca (Cris-Lix).

O produto obtido por este método possui fibras branca.

5.4 - PREPARAÇÃO DE PENTÓXIDO DE DINITROGÊNIO

Em um balão de 50 mL equipado com agitação magnética contendo clorofórmio (15 mL), foi adicionado ácido nítrico fumegante (2,5 g; 40 mmols) e a solução resfriada a -20°C . com passagem de nitrogênio seco pelo balão por uma hora, para eliminar excesso de gases nitrosos. Em seguida foi adicionado, lentamente, pentóxido de fósforo (4,2 g; 30 mmols) e a suspensão agitada por uma hora a -20°C ., a seguir a temperatura da suspensão elevada a -11°C ., onde foi mantida por mais duas horas, sob agitação. A temperatura da suspensão a foi finalmente elevada a 0°C , a mistura pentóxido de dinitrogênio e clorofórmio foram destilados com pressão de 60 mm de Hg. O destilado foi recolhido em um balão de 25 mL mergulhado em um banho de etanol/gelo seco, e usado em seguida, para nitração de tolueno. Não foi determinado o teor de pentóxido de dinitrogênio na solução.

5.5 - PREPARAÇÃO DE NITRATO DE ACETILA

5.5.1 - MÉTODO 1 - Com pentóxido de dinitrogênio

Sobre a mistura destilada, a -20°C , de clorofórmio e pentóxido de dinitrogênio, preparada no item 5.4., foi adicionado anidrido acético (2,1 g; 20 mmol) e deixado sob agitação por duas horas. A temperatura da solução foi novamente elevada a 0°C . A mistura nitrato de acetila formado da reação, e clorofórmio foram destilados com pressão de 70 mm de Hg e o destilado recolhido em um balão de 25 mL, mergulhado em um banho de etanol/gelo seco.

O balão contendo a mistura nitrato de acetila e clorofórmio foi acondicionado em um frasco de boca larga, contendo sílica gel, e este armazenado em um "freezer" a -15°C ., durante a realização dos experimentos.

Foi obtido 21 g da mistura nitrato de acetila clorofórmio.

5.5.2 - MÉTODO 2 - Com nitrato de prata

Em um balão de 50 mL equipado com agitação magnética e um banho de gelo/sal, contendo solvente (20 mL) e nitrato de prata triturado (4,24 g; 25 mmol) foi resfriada, com um banho de gelo/sal, a -15°C . Lentamente, sobre a suspensão foi adicionado cloreto de acetila (2,0 g; 25 mmol). A reação foi deixada sob agitação por duas horas mantendo a temperatura de -15°C . Cloreto de prata formado durante a reação foi filtrado em funil de placa sinterizada, previamente resfriado a -15°C ., e lavado com solvente (10 mL).

O filtrado foi transferido para um frasco com tampa e acondicionado em um outro frasco contendo sílica gel e armazenado em um "freezer", para ser utilizado durante a realizações dos experimentos.

O cloreto de prata obtido (3,4 g; 23,8 mmols) foi armazenado para posterior recuperação.

O nitrato de acetila não é isolado e por tanto, o rendimento pode ser estimado sobre o cloreto de prata formado.

5.6 - NITRAÇÕES DE ALQUILBENZENOS

5.6.1 - MÉTODO 1 - Com nitrato de acetila.

Em um balão de três bocas de 50,0 mL equipado com tubo secante e agitação magnética, contendo solução de nitrato de acetila em solução de clorofórmio, previamente preparada no item 5.5. Com a temperatura da solução a -20°C . foi adicionado clorofórmio (10,0 mL) e Crisotila (1,0g) e deixado sob agitação por 1 h, na mesma temperatura. Em seguida foi adicionado tolueno em solução a 10% de clorofórmio (9,2 mL; 5,0 mmols) e mantido sob agitação por mais 2 h, a temperatura do meio reacional foi mantida a -20°C . O banho de resfriamento foi então retirado, permitindo que a temperatura fosse elevada à ambiente e mantida por mais 1 h. sob agitação. A suspensão foi filtrada em um filtro de placa sinterizada, e a torta no filtro foi lavada com clorofórmio (50 mL). Em seguida a fase orgânica foi lavada com solução 5% de bicarbonato de sódio (3 x 50 mL), tratada com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado à vácuo até o concentrado apresentar massa constante.

Foi obtido um óleo amarelo e sua distribuição isomérica e foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando-se isopropilbenzeno como padrão interno. Nas reações em que o substrato foi o tolueno a distribuição isomérica foi determinada também por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados foram apresentados na tabela IV, (pag. 65). Nas reações em que os substratos foram os derivados alquilbenzênicos, a distribuição isomérica foi determinada somente por cromatografia gasosa. Os resultados foram apresentados na tabela III, (pag. 64). O rendimento foi baseado na quantidade de tolueno utilizado na reação.

5.6.2 - MÉTODO 2 - Com nitrato de acetila gerado *in situ*.

Em um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética, contendo CRIS-3725 (1,0 g) e clorofórmio (20 mL) foi agitado por 60 minutos. Tolueno (0,46 g; 5,0 mmols) foi adicionado e agitação da suspensão mantida por mais 15 minutos. Anidrido Acético (3,1 g; 30 mmol) foi então adicionado e mantido sob agitação pelo mesmo período à temperatura ambiente. A suspensão foi em seguida resfriada a -50°C , e lentamente ácido nítrico fumegante (0,3g 5,0 mmol) foi adicionado e a suspensão deixada sob reação por 2 horas. Após período de reação a suspensão foi filtrada e a torta no filtro lavada com clorofórmio.

A crisotila foi recolhida em um pesa-filtro e secada em estufa a 120°C para reutilização.

O filtrado foi tratado com uma solução aquosa a 5% de bicarbonato de sódio, sulfato de sódio anidro e o solvente destilado em evaporador até massa constante.

Foi obtido um óleo amarelo e sua distribuição isomérica foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando-se isopropil-benzeno como padrão interno. Os resultados foram apresentados na tabela IV, (pag. 65).

5.6.3 - MÉTODO 3 - Com pentóxido de dinitogênio

Em um balão de três bocas de 50,0 mL equipado com tubo secante e agitação magnética, contendo solução de pentóxido de dinitrogênio (5,0 mmols) em solução de clorofórmio com temperatura de -20°C, previamente preparada de acordo com o item 5.4, foi adicionado clorofórmio (10,0 mL) e Crisotila (1,0g) e deixado sob agitação por 0,5 h, a -20°C. Em seguida foi adicionado tolueno em solução a 10% de clorofórmio (9,2 mL; 5,0 mmols) e mantido sob agitação, a -20°C, por mais 2 h. O banho de resfriamento foi retirado permitindo que a temperatura fosse elevada à ambiente e mantida, sob agitação, por mais 1 h. A suspensão foi filtrada em um filtro de placa sinterizada, e a torta no filtro foi lavada com clorofórmio (50 mL). Em seguida a fase orgânica foi lavada com solução 5% de bicarbonato de sódio (3x50 mL), tratada com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado a vácuo até o concentrado apresentar massa constante.

Foi obtido um óleo amarelo e sua distribuição isomérica e foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando-se isopropilbenzeno como padrão interno. A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para as reações em que o substrato empregado foi o tolueno. Os resultados foram apresentados na tabela IV, (pag. 65).

5.7 - NITRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS.

5.7.1 - NITRAÇÃO DE FENOL.

Em um balão de duas bocas de 50 mL contendo tetracloreto de carbono (20 mL) foi adicionado crisotila (1,0 g) e agitado por 1,0 h. Com auxílio de um banho de gelo seco etanol a suspensão foi resfriada a -15°C . Em seguida foi adicionado, à suspensão, nitrato de acila dissolvido a 10% em tetracloreto de carbono (6,0 mmols em 10 mL). A suspensão foi agitada por 1,0 h. a -15°C . Após este período sobre ela foi adicionado, em trinta minutos, o fenol dissolvido a 10% em tetracloreto de carbono (5,0 mmol em 5,0 mL). Em seguida a suspensão foi deixada em reação, a -15°C , por 2 h. Após a reação foi retirado uma amostra de 1,0 mL, diluída em balão volumétrico de 10 mL, e desta solução foram retiradas alíquotas para serem submetidas a análises em cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se do método de padrão externo, para determinação da proporção isomérica, *orto/para*.

O isolamento dos nitrofenóis, quando se fez necessário, foi realizado a partir da filtração da crisotila em suspensão através de um funil de placa sinterizada, onde esta foi lavada com acetonitrila (10 mL). O filtrado foi então lavado, em um funil de separação, com água, 3 vezes de 10 mL. A água de lavagem foi então submetida a 3 extrações de 10 mL de clorofórmio. O clorofórmio desta extração foi juntado à fase orgânica, que foi seca com sulfato de sódio. Em seguida a fase orgânica seca, foi destilada em evaporador rotativo com banho de água a 40°C . O óleo obtido, de cor amarela, foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência, para determinação isomérica. Os resultados foram apresentados na tabela II, (pag. 50). *(Obs: Para as reações de obtenção do nitrofenol utilizando outros solventes seguiu-se o mesmo procedimento anterior, substituindo simplesmente o tetracloreto de carbono pelo solvente desejado).*

5.7.2 - NITRAÇÃO DE DERIVADOS FENÓLICOS.

Para realizações destas reações seguiu-se o mesmo procedimento utilizado para obtenção de nitrofenóis (item 5.7.1), diferenciando do anterior a maneira de sua obtenção. Nestas reações os produtos de reação foram submetidos, após sua concentração em evaporador rotativo, a cromatografia de coluna. Foi utilizado como fase estacionária sílica gel 230-400 mesh, e eluente n-hexano/diclorometano, sendo que a eluição foi iniciada com n-hexano puro e a polaridade foi aumentada com a adição de diclorometano nas proporções de 9:1, 8:2,..., 1:9 e por último diclorometano puro. As amostras foram coletadas em provetas de 50 mL e a separação acompanhada através de cromatografia de camada delgada. Os compostos puros foram analisados por ressonância magnético nuclear, Infravermelho, espectroscopia de massa e ponto de fusão. Os resultados foram apresentados na Tabela III (pag. 64).

5. 8 - OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

5.8.1 - REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS.

Em um balão de duas bocas de 50 mL contendo tetracloreto de carbono (20 mL) e crisotila (1,0 g de Cris-3725, quando a reação foi realizada na presença de suporte e sem a mesma quando a reação foi realizada na ausência de suporte), sob agitação magnética e com temperatura de -15°C , foi adicionado nitrato de acila dissolvido a 10% em tetracloreto de carbono (10 mL, 6,0 mmols). A suspensão foi agitada por 60 minutos e sobre ela adicionado, em 10 minutos, o álcool. Em seguida a suspensão foi deixada em reação por 2 horas. Após este período foi retirado uma amostra do meio reacional para ser submetida a análises em cromatografia gasosa e através da comparação do tempo de retenção do produto da reação com uma amostra padrão genuína foi possível o produto da oxidação e determinar o rendimento da reação.

Quando se fez necessário (nas reações de oxidação de hidroquinonas) o produto da oxidação foi isolado e identificado através de comparações dos espectros de Infravermelho e ponto de fusão de uma amostra genuína.

A reação de benzidrol foi acompanhada por um cromatografo gasoso acoplado a um espectrometro de massa.

5.8.2 - TESTE DE NITRITO⁸⁶

Em um micro cadinho adicionar uma gota da solução teste e uma gota de uma solução de 1,8-naftaleno-diamina. Um precipitado laranja avermelhado ou coloração aparece imediatamente ou após aquecimento, de acordo com a concentração do íon nitrito presente.

5.9 - ANÁLISES DAS REAÇÕES.

5.9.1 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

5.9.1.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PADRÃO EXTERNO.

Em um pesa-filtro foi pesado 500,0 mg, do nitrocomposto padrão, com precisão de 0,1 mg, e transferido quantitativamente, para um balão volumétrico de 50,00 mL. O volume do balão foi completado até a marca do menisco com diclorometano. Da solução estoque, de concentração 10,0 mg/mL, foram coletadas alíquotas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mL da solução padrão e transferido para balões volumétricos de 10 mL, e o volume completado com diclorometano até o menisco do balão. As soluções padrões, de concentração conhecida, foram injetadas em triplicatas, 2 μ L, em um aparelho de cromatografia líquida utilizando coluna de sílica Hipersil Si60, e fase móvel, diclorometano/acetonitrila na proporção de 95:5. Fez-se, em seguida uma média de cada triplicata lançado-as em um gráfico de área sob o pico X conc.(mg/mL). Nitrotoluenos foram analisados utilizando-se da mesma coluna porém a fase móvel utilizada foi n-hexano/diclorometano na proporção de 7:3, com fluxo de 0,5 ml/min e volume de injeção de 2,0 mL.

5.9.1.2 - ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA.

Uma alíquota de 1,0 mL recolhida do meio reacional foi diluída em balão volumétrico a concentração entre 2 e 3 mg/mL de compostos nitrados. Em seguida a solução foi injetada, em triplicata, em um cromatógrafo líquido, utilizando-se das mesmas condições empregadas na preparação da curva de calibração. A área obtida foi lançada na curva de calibração, preparada previamente, e a partir da interseção desta obteve-se a concentração, em mg/mL, do meio reacional. Desta forma pôde-se calcular a quantidade de compostos *orto* e *para*, e da mesma forma o rendimento.

5.9.2 - CROMATOGRAFIA GASOSA.

5.9.2.1 - PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PADRÃO INTERNO.

Em um pesa-filtro foi pesado 500,0 mg, do nitrocomposto padrão, com precisão de 0,1 mg, e transferido quantitativamente, para um balão volumétrico de 50,00 mL. O volume do balão foi completado até a marca do menisco com diclorometano. Da solução estoque, de concentração 10,0 mg/mL, foram coletadas alíquotas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mL da solução padrão e transferido para balões volumétricos de 10 mL. Nestes balões foram adicionados 1,0 mL de isopropilbenzeno, usado como padrão interno dissolvido em diclorometano com concentração de 3 mg/mL. Em seguida o volume dos balões foi completado com diclorometano até o menisco. As soluções padrões contendo o padrão interno, de concentração conhecida, foram injetadas em triplicatas, 2 μ L, em um aparelho de cromatografia gasosa acoplado com uma coluna capilar HP-101 de 0,2 mm de diâmetro e 25 metros de comprimento com 5% metilsilicone e detetor de ionização de chama.

Fez-se, em seguida uma média de cada triplicata injetada e estes lançados em um gráfico de área sob o pico/área do padrão interno X conc.(mg/mL).

5.9.2.2 - ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA.

Uma alíquota de 1,0 mL recolhida do meio reacional foi diluída em balão volumétrico a concentração entre 2 e 3 mg/mL de compostos nitrados foi adicionado 1,0 mL de padrão interno (isopropilbenzeno) com concentração de 3,0 mg/mL. Em seguida a solução foi injetada, em triplicata, em um cromatógrafo gasoso, utilizando-se das mesmas condições empregadas na preparação da curva de calibração. A área do nitrocomposto dividida pela área do padrão interno foi lançada na curva de calibração, previamente preparada, e a partir da interseção desta com a reta foi obtido a concentração, em mg/mL, do meio reacional. Desta forma pôde-se calcular a razão *orto* e *para* dos nitrocompostos e forma o rendimento.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA

- [01] - Albright, L.F., Encyclopedia of Chemical Technology 3rd Ed, Kick, Othemer, eds., Wiley, New York, 1981, Vol. 15, p.841.
- [02] - Olah, A.G., Malhotra, R., Narang, C. S., Organic Nitro Chemistry series - Nitration: methods and mechanisms, VCH Publishers, Inc., 1989.
- [03] - Delaude, L., Laszlo, P., Smith, K., Heightened Selectivity in Aromatic Nitration and Chlorinations by Use of Solid Support and Catalysts. *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 607-613.
- [04] - Ingold, C.K., Structure and Mechanisms in Organic Chemistry, 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1969.
- [05] - Bunton, C.A., Hughes, E.D., Ingold, C.K., Kinetics and Mechanisms of Aromatic Nitration Part IV - The Nitration of Phenols and Phenolic Ethers, *J.Chem. Soc.*, 1950, 2628-2656.
- [06] - Burton, H., Prall, P.F., The Structure of Acyl Nitrates, *J. Chem. Soc.*, 1955, 729-731.
- [07] - Kurs, M.E., Yang, L.T.A., ZaHora, E.P., Adans, R.C., Nitration by Aroyl/Nitrates, *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 2271-2281.
- [08] - Gold, V., Hughes, E.D., Ingold, C.K., Willians, G.H., Kinetics and Mechanism of Aromatic Nitration Part VI - Nitration by Dinitrogen Pentoxide in Aprotic Solvents, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2452-2467.
- [09] - Olah, G.A., Aromatic Substitution. XXXV. Boron Trifluoride Catalyzed Nitration of Benzene, Alkylbenzenes, and Halobenzenes with Methyl Nitrate in Nitromethane Solution. *J. Am.Chem. Soc.*, 1974, 96, 2892-2898.
- [10] - Addison, C.C., Dinitrogen Tetroxide, Nitric Acid, and Their Mixtures as Media for Inorganic Reactions, *Chem. Rev.*, 1980, 80, 21-39.
- [11] - Addison, C.C., Boorman, P.M., Logan, N., Adducts of Iron Nitrate With Oxides of Nitrogen, *J. Chem. Soc.*, 1965, 4978-4986.
- [12] - Coon, C.L., Bucher, W.G., Hill, M.E., Aromatic Nitration with Nitric Acid and Trifluoromethane Sulfonic Acid, *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 4243-4248.
- [13] - Olah, G.A., Kuhn, S., Mlinko, A., Aromatic Substitution, Part II. Nitration of Aromatic Compounds with Nitronium Tetrafluoroborate and other Stable Nitronium Salts, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4257-4258.

[14] - Khun, S.J., Olah, G.A., Aromatic Substitution, Part VII. Friedel-Crafts type Nitration of Aromatics. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 4564-4571.

[15] - Ross, D.S., Hum, G.P., Blucher, W.G., Catalysis of Aromatic Nitration by the Lower Oxides of Nitrogen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1980**, 532-533.

[16] - Hughes, E.D., Ingold, C.K., Reed, ., Kinetics and Mechanism of Aromatic Nitration, Part II, Nitration by the Nitronium Ion, NO_2^+ , derived from Nitric Acid, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2400-2440.

[17] - Hughes, E.D., Ingold, C.K., Reed, ., Kinetics and Mechanism of Aromatic Nitration, Part III. Nitration in Acidified Aqueous Nitric Acid, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2441-2452.

[18] - Olah, A.G., Malhotra, R., Narang, C. S., Organic Nitro Chemistry series - Nitration: methods and Mechanisms, VCH Publishers, inc., **1989**, 117-118

[19] - Ri, T., Eyring, H., Calculation of Dipole moments from Rates of nitration of Substituted Benzene and its Significance for Organic Chemistry, *J. Chem. Phys.*, **1940**, *8*, 443-446.

[20] - Preece, C.C., Substitution and Orientation in the Benzene Ring, *Chem Revs.*, **1941**, *29*, 37-67.

[21] - Hantzsch, A., Über die Konstitution der Salpetersäure und ihre durch Perchlorsäure, *Ber.*, **1925**, *58*, 941-961.

[22] - Hantzsch, A., Berg, K Über die Nitronium-order Nitracidium-Salze Und Die Kationische Wanderung der Salpetersäure, *Ber.*, **1928**, *61*, 1328-1334.

[23] - Goddard, D.R., Hughes, E.D., Ingold, C.J., Chemistry of Nitronium Salts, Part I. Isolation of Some Nitronium Salts, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2559-2589.

[24] - Benford, G.A., Ingold, C.K., Influence of Directing Groups on Nuclear Reactivity in Oriented Aromatic Substitutions, Part V. A Dilatometric Investigations of the Kinetics of Aromatic Nitration Especially in Nitromethane Solution. *J. Org. Chem.*, **1938**, 929-955.

[25] - Tsang, S.M., Paul, A.P., DiaGiomo, M.P., The Nitration of Toluene with Alquil Nitrates and Polyphosphoric Acid, *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 3387-3393..

- [26] - Moodie, R.B., Schofield, K., Tomas, P.N., Electronic Aromatic Substitution. Part 31. The Kinetics and Products of Nitration of Naphthalene, Biphenyl and Some Aromatic Substrates in Aqueous Phosphoric Acid Containing Nitric Acid or Propyl Nitrate. *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1984**, 921-926.
- [27] - Olah, G.A., Narang, S.C., Olah, J.A., Nitration of Naphthalene and Remarks on The Mechanism of Electrophilic Aromatic Nitration, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **1978**, 78, 6, 3298-3300.
- [28] - Olah, A.G., Malhotra, R., Narang, C. S., Organic Nitro Chemistry series - Nitration: methods and mechanisms, VCH Publishers, inc., **1989**, 20-21.
- [29] - Barnett, J.W., Moodie, R.B, Schofield, K., Taylor, P.G., Weston, J.B., Electrophilic Aromatic Substitution. Part 22. The nitration of Some Reactive Aromatic in Methanesulfonic Acid, and the Question of Positional Selectivity in Encounter Rate Nitration's of Substituted Naphthalene and 1,2-Diphenylethanes. *Chem. Soc., Perkin II*, **1979**, 747-755.
- [30] - Olah, G.A., Prakash, G.K.S., Sommer, J. Superacids, Wiley-Interscience: New York, **1985**, 36-37.
- [31] - Schofield, K., Aromatic Nitration, Cambridge University Press, Cambridge, **1980**.
- [32] - Seidenfaden, W., Pawllok, D., in: Methoden der Organische Chemie, Vol. XIII, Houben-Weyl Thieme: Stuttgart, **1971**, 472-488.
- [33] - Topchiev, A.V., Nitration of Hydrocarbons and Other Organic Compounds, Pergamon Press: New York, **1959**.
- [34] - Olah, G.A., Fung, A.P., Narang, S.C., Olah, J.A., Aromatic Substitution, Part 48. Boron Trifluoride Catalyzed Nitration of Aromatic with Silver Nitrate, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 3533-3537.
- [35] - Crivello, J.V. Nitration and Oxidation with Inorganic Nitrates Salts in Trifluoroacetic Anhydride, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 3056-3060.
- [36] - Wright, H.R., *Chem Abstr*, **1947**, 41, 3485.
- [37] - Topchiev, A.V., Nitration of Hydrocarbons, Translated by Matheus, C., Pergamon, Press: New York, **1959**.
- [38] - Kurs, M.E., Yang, L.T.A., ZaHara, E.P., Adans, R.C., Nitration by Aryl Nitrates, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 13, 2271-2281.
- [39] - Bordwell, F.G., Garbisch Jr., E.W., Nitration with Acetyl Nitrate. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3588-3597.

[40] - Bachman, G.B., Hokama, T., The $\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_3$ complex its Use in Diazotization and Nitration. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 4370-4373.

[41] - Olah, G.A., Kunh, S., Aromatic Substitution. VII Friedel-Crafts Type Nitration of Aromatic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4564-4570.

[42] - Olah, G.A., Kunh, S., Flood, S.H., Aromatic Substitution. IX Nitronium Tetrafluoroborate Nitration of Halobenzenes in Tetramethylene sulfone Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4571-4580.

[43] - Millen, D.J., Vibrational Spedtra of Ionic Forms of Oxides and Oxy-acid of Nitrogen. Part III. Raman Spectral Evidence of the Ionization of Dinitrogen Trioxide, Dinitrogen Dioxide and Dinitrogen Tetroxide, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2600-2606.

[44] - Kimura, M., Kajita, K., Onoda, N., Morasawa, S., The Development of a New Nitrate Agent: The Unvisual Regioselective Nitration of Diphenylpolyethylene Glycol and Phenylpolyethylene Glycol with Trimethylsilyl Nitrate- BF_3OEt , *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 4887-4892.

[45] - Olah, G.A., Kunh, S., Flood, S.H., Aromatic Substitution. IX Nitronium Tetrafluoroborate Nitration of Halobenzenes in Tetramethylene Sulfone Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4571-4580.

[46] - Bunton, C.A., Halevi, E.A., Llewlyln, D.R., Oxygen Exchange between Nitric Acid and Water. Part I, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4913-4916.

[47] - Bunton, C.A., Halevi, E.A., Oxygen Exchange between Nitric Acid and Water. Part II, A Correlation of Oxygen Exchange with Aromatic Nitration, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4917-4924.

[48] - Hughes, ED., Ingold, C.K., Reed, ., Kinetics and Mechanism of Aromatic Nitration, Part III. Nitration in Acidified Aqueous Nitric Acid, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2441-2452.

[49] - Wheland, G.W., A Quantum Mechanical Investigation of the Orientation of Substituents in Aromatic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 900-908.

[50] - Brown, H.C., Brad, J.D., Solubility of hydrogen chloride at Low Temperature, a Mesure of Basic Proprieties of Aromatic Nuclei, π and σ Complexes and Their Role in Aromatic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3570-3585.

[40] - Bachman, G.B., Hokama, T., The $\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_3$ complexe its Use in Diazotization and Nitration. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 4370-4373.

[41] - Olah, G.A., Kunh, S., Aromatic Substitution. VII Friedel-Crafts Type Nitration of Aromatic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4564-4570.

[42] - Olah, G.A., Kunh, S., Flood, S.H., Aromatic Substitution. IX Nitronium Tetrafluorborate Nitration of Halobenzenes in Tetramethylene sulfone Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4571-4580.

[43] - Millen, D.J., Vibrational Spedtra of Ionic Forms of Oxides and Oxy-acid of Nitrogen. Part III. Raman Spectral Evidence of the Ionization of Dinitrogen Trioxide, Dinitrogen Dioxide and Dinitrogen Tetroxide, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2600-2606.

[44] - Kimura, M., Kajita, K., Onoda, N., Morasawa, S., The Development of a New Nitrate Agent: The Unvisual Regioselective Nitration of Diphenylpolyethylene Glycol and Phenylpolyethylene Glycol with Trimethylsilyl Nitrate- BF_3OEt , *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 4887-4892.

[45] - Olah, G.A., Kunh, S., Flood, S.H., Aromatic Substitution. IX Nitronium Tetrafluorborate Nitration of Halobenzenes in Tetramethylene Sulfone Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4571-4580.

[46] - Bunton, C.A., Halevi, E.A., Llewilyn, D.R., Oxygen Exchange between Nitric Acid and Water. Part I, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4913-4916.

[47] - Bunton, C.A., Halevi, E.A., Oxygen Exchange between Nitric Acid and Water. Part II, A Correlation of Oxygen Exchange with Aromatic Nitration, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4917-4924.

[48] - Hughes, ED., Ingold, C.K., Reed, ., Kinetics and Mechanism of Aromatic Nitration, Part III. Nitration in Acidified Aqueous Nitric Acid, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2441-2452.

[49] - Wheland, G.W., A Quantum Mechanical Investigation of the Orientation of Substituents in Aromatic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 900-908.

[50] - Brown, H.C., Brad, J.D., Solubility of hydrogen chloride at Low Temperature, a Mesure of Basic Proprieties of Aromatic Nuclei, π and σ Complexes and Their Role in Aromatic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3570-3585.

[51] - Olah, G.A., Parlat, A.E., Olah, J.A., Aromatic Substitution. V. The synthesis of a Protonated Toluene Tetrafluoroborate Complex. *J. Am Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 6541-6545.

[52] - Dewar, M.J.S., Teoría de las Perturbaciones de los Orbitales Moleculares (PMO) en Química Orgánica, Ed. Reverté, S.A., **1964**, 337-361.

[53] - Suzuki, H., Shimizu, K., Tsukamoto, K., The Ozone-Mediated Reaction of Arenes with Nitrogen Oxides, *Chem. Lett.*, **1991**, 817-818.

[54] - Winer, A.M., Atkinson, R., Pitts, J.N.Jr., Gaseous Nitrate Radical: Possible Nighttime Atmospheric Sink for Biogenic Organic Compounds, *Science*, **1984**, *224*, 156-158.

[55] - Lüteger, H., *Ber.*, Über die Beweglichkeit der Jodogruppe in 1-Jodo-2,4-dinitrobenzol, **1937**, *70*, 151-157.

[56] - Clark, H.J., Kybett, A.P., Macquarrie, D.J., Supported Reagents Preparation, Analysis and Applications, VCH Publishers, Inc., New York, **1992**.

[57] - Nagy, S.A., Shakirov, M.M., Shubin, V.G., Vostrikova, L.A., Ione, K.G., Nitration of Aromatic Compounds with Benzoyl Nitrate on Zeolites. *J. of Mol. Cat.*, **1991**, *64*, 31-34.

[58] - Smith, K., Fry, K., Para-selective Mononitration of Alkylbenzenes Under Mild Conditions by Use of Benzoyl Nitrate in the Presence of a Zeolite Catalyst, *Tet. Lett.*, **1989**, *30*, 5333-5336.

[59] - Collet, C., Deville, A., Laszlo, P., Clays Direct Aromatic Nitration, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 535-536.

[60] - Kwork, T., Jayasuriya, K., Application of H-ZSM-5 Zeolite for Regioselective Mononitration of Toluene, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 4939-4942.

[61] - Cornélis, A., Laszlo, P., Pennetreau, P., Nitration of Phenols by Clay Supported Ferric Nitrate, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1984**, *93*, 961-972.

[62] - Cornélis, A., Delaude, L., Gertmans, A., Laszlo, P., A Procedure for Quantitative Regioselective Nitration of Aromatic Hydrocarbons in the Laboratory, *Tet. Lett.*, **1988**, *29*, 5657-5660.

[63] - Olah, G.A., Malhotra, R., Narang, S.C., Aromatic Substitution. 43. Perfluorinated Resensulfonic Acid Catalyzed Nitration of Aromatic, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 4628-4630.

[64] - Bornneau, L., Suquet, H., Malard, C., Pezerat, H., Studies on Surface Properties of Asbestos: Active Sites on Surface of Chrysotile and Amphiboles, *Environm. Res.*, **1986**, 41, 251.

[65] - Parizotto, O. Jr., Crisotila Brasileiras: Caracterização dos Sítos Superficiais por Cromatografia Inversa, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia no Infravermelho, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química-Unicamp, **1994**.

[66] - Zuchetti, R.A.M., Crisotila Brasileira como Suporte de Catalisadores. Aplicação na Oxidação de Álcoois com Radiação de Microondas, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química - Unicamp, **1994**.

[67] - Zuchetti, R.A.M., Parizoto, O.Jr., Rodrigues, J.A.R., Moran, P.J.S., Joekes, I., Fermentação de Soluções de Sacarose por *S. cerevisiae* Suportado em Crisotila Ativada, 13^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **1990**, QI 032

[68] - Oliveira, A.P.F., Moran, P.J.S., Rodrigues, J.A.R., Nitração à Brasiléria: Pesquisa de Resultados, *Química e Derivados.*, **1993**, 34-36.

[69] - Rodrigues, J.A.R., Moran, P.J.S., Joekes, I., Sorrilha, A.E.P.M., Zuchetti, R.A.M., Oliveira, A.P.F., Oliveira, G., Chrysotile a Versatile Support for Inorganic Reagents and Yeast, International Symposium Supported Reagent Chemistry, The Royal Society of Chemistry, July, **1991**.

[70] - Sorrilha, A.E.P.M., Marques, M., Joekes, I., Moran, P.J.S., Rodrigues, J.A.R., Reduction of Phenylketones by Immobilized Baker's Yeast, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1992**, 2, 191-196.

[71] - Pinho, R.O., Crisotila como Suporte para Ácidos de Lewis na Catálise de Reações Friedel-Crafts, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - **1994**.

[72] - Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., Identificação de espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3^a Ed., Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, **1979**, 4-64.

[73] - Sadtler Research Laboratories, Inc., **1971**, spectra IR-19607-K

[74] - Sadtler Research Laboratories, Inc., **1971**, spectra IR-8155K, RMN ¹H-3209.

[75] - Pouchert, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc., **1970**, 614-H

- [76] - Pouchert, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc., 1970, 232-H
- [77] - Pouchert, C.J., The Aldrich Library of RMN ¹H Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc., 1970,
- [78] - Sadtler Research Laboratories, Inc., 1971.
- [79] - Pouchert, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, 3rd ed., Aldrich Chemical Company, Inc., 1981, 822-D.
- [80] - Vogel, A.E., A text-Book of Practical Organic Chemistry, 3rd, Logman, 1974.
- [81] - Chissick, S.S., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th. Ed, VCH Publishers, Inc., New York, 1989, Vol. A-23, 616-639.
- [82] - Catedo, L., Marcos, C.F., Monteagudo, M., Tojo, G., New One-Pot Synthesis of Nitrate from Alcohol's, *Synth. Comm*, 1992, 22, 677-681.
- [83] - Suzuki, T., Tamon, H., Okazaki, M., An ab initio Study on Gas-Phase Adsorptive Interactions of Aromatic Compounds onto the Surface of Silica Gel, *Chem Lett*. 1994, 2151-2154.
- [84] - Cornélis, A., Herzé, P.Y., Laszlo, P., Clay-Supported Reagents; III, The Intermediacy of Nitrous Ester in the Oxidation of Alcohols by Clay-Supported Ferric Nitrate. *Tet. Lett.*, 1982, 23, 5035-5038.
- [85] - Mathur, D.L., Argawal, A., Banerji, K.K., Kinetics and Mechanism of Oxidation of Alcohols by Ceric Ammonium Nitrate, *J. Indian. Chem. Soc.* 1985, 67(7), 519-522.
- [86] - Pouchert, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc., 1970, 232-H
- [87] - Pouchert, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc., 1970,
- [88] - Perrin, D.D., Amarego, W.L.F., Perrin, D.R., Purification of Laboratories Chemical, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [89] - Jokes, I, Parizotto Jr., O., Carmelato, M.H., Pedroso, P.R., Moran, P.S., Rodrigues, J.A.R., Carvalho, M.C., Processo de Preparação de Crisotila de Alta Superfície Específica e Crisotila Obtida, INPI 8903849, 1989.
- [90] - Feigl, F., Anger, V., Inorganic Analysis, 6th Ed., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1972, 328-332.