

**UFRRJ**

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
ORGÂNICA

DISSERTAÇÃO

**Dinitração regioseletiva de difenil-alcanos, um método  
simples usando reagente suportado.**

Ari Miranda da Silva

2003



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE E PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

**DINITRAÇÃO REGIOSSELTIVA DE DIFENILALCANOS, UM  
MÉTODO SIMPLES USANDO REAGENTE SUPORTADO**

**ARI MIRANDA DA SILVA**

*Sob orientação do Professor*  
**Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira**

Dissertação submetida como requisito parcial par a obtenção do grau de **Magister Scientiae** em Química Orgânica, Área de concentração Síntese Orgânica.

Seropédica  
Fevereiro de 2003

547.21

S586d

T

Silva, Ari Miranda da, 1978-

Dinitração regiosseletiva de difenil-alcanos, um método simples usando reagente suportado / Ari Miranda da Silva. – 2003.

xiv, 154 f. : il.

Orientador: Aurélio Baird Buarque Ferreira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas.

Bibliografia: f. 151-154.

1. Síntese orgânica – Teses. 2. Química orgânica – Teses. 3. Compostos aromáticos - Teses. 4. Nitração – Teses. I. Ferreira, Aurélio Baird Buarque, 1974- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Ciências Exatas. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

ARI MIRANDA DA SILVA

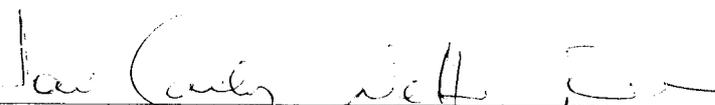
Dissertação submetida ao Curso de Pós-graduação em Química Orgânica, área de concentração em Síntese Orgânica, como requisito parcial para obtenção do grau de Magister Scientiae, em Química Orgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26/02/2003



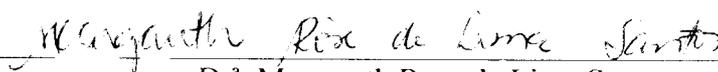
---

Prof. Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira (Orientador)  
DEQUIM, ICE – UFRRJ



---

Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira  
DEQUIM, ICE – UFRRJ



---

Dr. Margareth Rose de Lima Santos  
Farmanguinhos - FIOCRUZ



---

Prof. Dr. Helio Fernandes Machado Júnior (Suplente)  
DEQ, IT – UFRRJ

“Aos meus pais, Ari e Zilda, que, incansavelmente, não mediram e não medem esforços em prol suas crias, permitindo-lhes, dentro das suas possibilidades, os meios necessários para que estes construam dignamente seu sucesso, com base no Amor, no Respeito e na Perseverança.”

“Ao meu irmão, amigo incondicional declarado, que é para mim exemplo de responsabilidade, hombridade e dedicação profissional.”

## *Agradecimentos*

*Ao bom Deus que me permite encerrar mais esta etapa e me anima para as próximas ;*

*À minha família, pelo incessante incentivo;*

*Ao professor Aurélio, pela amizade, orientação, oportunidades oferecidas, empenho em prover as condições de trabalho e pela confiança depositada;*

*Ao professor Francisco, pelo exemplo e incentivo;*

*Aos amigos Ildomar e Leonardo, companheiros de várias batalhas na vida acadêmica;*

*Ao amigo Bauer, grande colaborador deste trabalho;*

*Aos amigos Mário Sérgio (Steve) e Cristian (Fera), pelos incontáveis momentos de descontração e pelo grande auxílio na prática da paciência e tolerância;*

*Às amigas da pós-graduação Vivi, Aline, Andreza, Janaína, Andressa, Myrtes, Cristina, Marli, Patrícia, Juliana, Cássia, Silvana, Tatiana, Andréa Rose, Grazielle, Adriana, Andréia e Regina, pela excelente convivência;*

*Ao amigo baiano Luciano, que vem enriquecer os debates;*

*Ao amigo Pierre, que nos diverte com suas aventuras indígenas;*

*Aos amigos Ises, Cecília, Aline, Beth, Raquel(Maria), Fernanda, Silvana(107),Virgínia(107), Elisabete(bombeira), Cida(partidão), Gabriela, Raquel(chapeuzinho), Adílio(lobão), Aline(prima), Katiú,, Marcelo (Pit),Piu Boner(Rômulo Ribeiro), Marlos, Eleandro(Cacaria), Luis(Henrique), Nando, Vitor, Jocimar (Barata), Cláudia e Abdoulaye, pelo constante incentivo;*

*Aos moradores do km 49 Fábio (Olhão), Júlia e André (Barata), pela convivência quase pacífica e por todos os bons momentos construídos ao longo destes anos;*

*À amiga Helô, por sua energia contagiante, que nos anima a todo o momento;*

*À Dona Sebastiana, minha avó, por suas incansáveis orações em meu favor;*

*À minha tia Deniz, exemplo de determinação e força de vontade, e por me ajudar com o cabelo;*

*À banda R. O. S., por me permitir refugiar em sua música.*

*Aos funcionários, Áurea, Eli, Frances, Fábio (Peixe), Maurício, Aldir, André (Choque), Eugênio (Prefeito), Rui (Síndico), Carlos(Carlão), Renato, Conceição e Neli , pela atenção dispensada comigo e pela convivência cordial;*

*À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por todos estes incríveis anos que dela tenho feita minha casa;*

*Ao corpo docente do PPGQO, por sua valiosa contribuição em minha formação;*

*A CAPES, pelo financiamento deste trabalho.*

*E a Tatiara, minha namorada e amiga, por seu Amor incondicional.*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE GRÁFICOS</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ESPECTROS</b>	<b>X</b>
<b>RESUMO</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XIV</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>Nitração</b>	<b>2</b>
<b>Substituição eletrofílica aromática – Nitração.</b>	<b>3</b>
Mecanismos	3
Mecanismo iônico	4
Mecanismo por transferência de elétron	9
Metodologias para nitração de sistemas aromáticos	12
<b>Reagentes suportados</b>	<b>14</b>
Montmorilonita	16
A montmorilonita como suporte de reagentes na nitração de compostos aromáticos	18
Outros sólidos inorgânicos utilizados na nitração de compostos aromáticos	23
<b>1,ω-bis-(4-nitrofenil)-alcanos</b>	<b>24</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>27</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS</b>	<b>29</b>
<b>Considerações gerais</b>	<b>30</b>
<b>Síntese dos substratos aromáticos</b>	<b>32</b>
Obtenção da série de 1,ω-difenilalcanos	32
Síntese do difenilmetano (DF1)	32
Tentativa I: Redução de Clemmensen da benzofenona	33
Tentativa II: Alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com diclorometano	34
Síntese do 1,2-difeniletano (DF2)	35
Síntese do 1,3-difenilpropano (DF3)	36
Síntese do 1,4-difenilbutano (DF4)	37
Síntese do 1,5-difenilpentano (DF5)	38

Obtenção da série de <i>n</i> -alquilbenzenos	39
Síntese do <i>n</i> -butilbenzeno (F4)	39
Síntese do <i>n</i> -hexilbenzeno (F6)	40
Síntese do <i>n</i> -octilbenzeno (F8)	41
Obtenção do tris-(2-feniletil)-metano (TFano)	42
Síntese do brometo de 2-feniletila (F2Br)	43
Síntese do brometo de trifenil-2-feniletil-fosfônio (Ph <sub>3</sub> P-F2Br)	44
Síntese do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2 (TFeno)	45
Síntese do tris-(2-feniletil)-metano (TFano)	47
<b>Nitrações</b>	<b>48</b>
Nitração com <i>Claycop</i>	48
Preparação do <i>Claycop</i>	49
Obtenção dos nitro compostos	49
Nitração do TFano	56
Nitração segundo Smith	59
Ativação da zeólita H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> β	59
Nitração de DF4	60
<b>DISCUSSÕES</b>	<b>61</b>
<b>Identificação dos compostos</b>	<b>62</b>
Identificação dos substratos aromáticos	62
Identificação dos derivados nitrados	65
<b>Nitrações</b>	<b>67</b>
<i>n</i> -Alquilbenzenos	67
1,ω-difenilalcanos	69
Nitrações com <i>Claycop</i>	70
Dinitração do DF4 com zeólita β	72
TFano	73
<b>Mecanismos</b>	<b>74</b>
Reações com <i>Claycop</i>	74
Reação com zeólita β	75
<b>Considerações sobre os reagentes</b>	<b>76</b>
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>77</b>
<b>ESPECTROS</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>151</b>

## Lista de Figuras

Figura 1: Primeiro mecanismo proposto para a reação de nitração. ....	4
Figura 2: Formação e desprotonação do <i>complexo</i> $\sigma$ . ....	5
Figura 3: Mecanismo de Olah modificado .....	8
Figura 4 : Modelo esquemático da estrutura de argilas do tipo t-o-t. (a) e (b) tetraedro e folha tetraédrica, (c) e (d) octaedro e folha octaédrica, (e) esquema de uma camada de argila. ....	17
Figura 5: Retrossíntese para obtenção do TFano. ....	43
Figura 6: Ampliação da região de carbonos alifáticos do espectro simulado para o sal de fosfônio $\text{Ph}_3\text{P-F}_2\text{Br}$ e constantes de acoplamento dos hidrogênios. ....	64
Figura 7: Padrão cromatográfico observado para derivados nitrados do difenilmetano, onde: 1=não nitrado, 2= <i>orto</i> , 3= <i>meta</i> , 4= <i>para</i> , 5= <i>orto,para'</i> , 6= <i>orto,orto'</i> , 7= <i>orto,meta'</i> , 8= <i>orto,para'</i> , 9= <i>meta,meta'</i> , 10= <i>meta,para'</i> , 11= <i>para,para'</i> . ....	67
Figura 8: Restrição estrutural observada na zeólita ZSM5. ....	75

## Lista de Esquemas

Esquema1: Tipos de nitração .....	2
Esquema 2: Mecanismo de Ingold-Hughes para a nitração eletrofílica aromática .	5
Esquema 3: Mecanismo de Perrin para nitração aromática via transferência de elétron. ....	10
Esquema 4: Mecanismo de transferência de elétron proposto por Kochi e col. para nitração aromática. ....	11
Esquema 5: Perda de OH em <i>orto</i> -nitro-alquilbenzenos. ....	66
Esquema 6: Proposta mecanística para nitração com o reagente suportado .....	74

## Lista de Gráficos

Gráfico 1: Porcentagem dos isômeros <i>para</i> -nitro ao longo da série de <i>n</i> - alquilbenzenos. ....	68
Gráfico 2: Porcentagem dos isômeros <i>para</i> -nitro na série de <i>n</i> -alquilbenzenos de Laszlo .....	69
Gráfico 3: Distribuição isomérica dos dinitro-derivados obtidos na nitração da série de 1, $\omega$ -defenilalcanos .....	70

## Lista de Espectros

Espectro 1: RMN de $^1\text{H}$ do benzopinacol.....	80
Espectro 2: RMN de $^1\text{H}$ do difenilmetano.....	81
Espectro 3: Infravermelho do difenilmetano.....	82
Espectro 4: RMN $^1\text{H}$ do 1,2-difeniletano.....	83
Espectro 5: Infra vermelho do 1,2-difeniletano.....	84
Espectro 6: RMN $^1\text{H}$ 1,3-difenilpropanona-1.....	85
Espectro 7: Infravermelho da 1,3-difenilpropanona-1.....	86
Espectro 8: RMN $^1\text{H}$ 1,3-difenilpropano.....	87
Espectro 9: Infravermelho do 1,3-difenilpropano.....	88
Espectro 10: RMN $^1\text{H}$ do 1,4-difenilbutano.....	89
Espectro 11: Infravermelho do 1,4-difenilbutano.....	90
Espectro 12: RMN $^1\text{H}$ da 1,5-difenilpentanona-3.....	91
Espectro 13: Infravermelho da 1,5-difenilpentanona-3.....	92
Espectro 14: RMN $^1\text{H}$ do 1,5-difenilpentano.....	93
Espectro 15: Infravermelho do 1,5-difenilpentano.....	94
Espectro 16: RMN $^1\text{H}$ do <i>n</i> -butilbenzeno.....	95
Espectro 17: Infravermelho do <i>n</i> -butilbenzeno.....	96
Espectro 18: RMN $^1\text{H}$ do <i>n</i> -hexilbenzeno.....	97
Espectro 19: Infravermelho do <i>n</i> -hexilbenzeno.....	98
Espectro 20: RMN $^1\text{H}$ do <i>n</i> -octilbenzeno.....	99
Espectro 21: Infravermelho do <i>n</i> -octilbenzeno.....	100
Espectro 22: RMN $^1\text{H}$ do brometo de 2-feniletila.....	101
Espectro 23: Infravermelho do brometo de 2-feniletila.....	102
Espectro 24: RMN $^1\text{H}$ do brometo de trifenil-2-feniletil-fosfônio.....	103
Espectro 25: Infravermelho do brometo de trifenil-2-feniletil-fosfônio.....	104
Espectro 26: RMN $^1\text{H}$ do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2.....	105
Espectro 27: Infravermelho do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2.....	106
Espectro 28: Espectro de massas do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2.....	107
Espectro 29: RMN $^1\text{H}$ do tris-(2-feniletil)-metano.....	108
Espectro 30: Infravermelho do tris-(2-feniletil)-metano.....	109
Espectro 31: Espectro de massas do tris-(2-feniletil)-metano.....	110
Espectro 32: Espectro de massas do <i>o</i> -nitro-etilbenzeno (F2N- <i>orto</i> ).....	111
Espectro 33: Espectro de massas do <i>p</i> -nitro-etilbenzeno (F2N- <i>para</i> ).....	112
Espectro 34: Espectro de massas do <i>o</i> -nitro- <i>n</i> -butilbenzeno (F4N- <i>orto</i> ).....	113
Espectro 35: Espectro de massas do <i>m</i> -nitro- <i>n</i> -butilbenzeno (F4N- <i>meta</i> ).....	114
Espectro 36: Espectro de massas do <i>p</i> -nitro- <i>n</i> -butilbenzeno (F4N- <i>para</i> ).....	115
Espectro 37: Espectro de massas do <i>o</i> -nitro- <i>n</i> -hexilbenzeno (F6N- <i>orto</i> ).....	116
Espectro 38: Espectro de massas do <i>m</i> -nitro- <i>n</i> -hexilbenzeno (F6N- <i>meta</i> ).....	117
Espectro 39: Espectro de massas do <i>p</i> -nitro- <i>n</i> -hexilbenzeno (F6N- <i>para</i> ).....	118
Espectro 40: Espectro de massas do <i>o</i> -nitro- <i>n</i> -octilbenzeno (F8N- <i>orto</i> ).....	119
Espectro 41: Espectro de massas do <i>m</i> -nitro- <i>n</i> -octilbenzeno (F8N- <i>meta</i> ).....	120
Espectro 42: Espectro de massas do <i>p</i> -nitro- <i>n</i> -octilbenzeno (F8N- <i>para</i> ).....	121
Espectro 43: Espectro de massas do bis-( <i>o</i> -nitrofenil)-metano (DF1N2- <i>orto,orto</i> ).....	122
Espectro 44: Espectro de massas do <i>m</i> -nitrofenil- <i>o</i> -nitrofenil-metano (DF1N2- <i>meta,orto</i> ).....	123

Espectro 45: Espectro de massas do <i>o</i> -nitrofenil- <i>p</i> -nitrofenil-metano (DF1N2- <i>orto,para'</i> ). .....	124
Espectro 46: Espectro de massas do <i>m</i> -nitrofenil- <i>p</i> -nitrofenil-metano (DF1N2- <i>meta,para'</i> ). .....	125
Espectro 47: Espectro de massas do bis-( <i>p</i> -nitrofenil)-metano (DF1N2- <i>para,para'</i> ). .....	126
Espectro 48: Espectro de massas do 1,2-bis-( <i>o</i> -nitrofenil)-etano (DF2N2- <i>orto,orto'</i> ). .....	127
Espectro 49: Espectro de massas do 1-( <i>m</i> -nitrofenil)-2-( <i>o</i> -nitrofenil)-etano (DF2N2- <i>meta,orto'</i> ). .....	128
Espectro 50: Espectro de massas do 1-( <i>o</i> -nitrofenil)-2-( <i>p</i> -nitrofenil)-etano (DF2N2- <i>orto,para'</i> ). .....	129
Espectro 51: Espectro de massas do 1-( <i>m</i> -nitrofenil)-2-( <i>p</i> -nitrofenil)-etano (DF2N2- <i>meta,para'</i> ). .....	130
Espectro 52: Espectro de massas do 1, 2-bis-( <i>p</i> -nitrofenil)-etano (DF2N2- <i>para,para'</i> ). .....	131
Espectro 53: Espectros de massas do 1,3-bis-( <i>o</i> -nitrofenil)-propano (DF3N2- <i>orto,orto'</i> ) – acima – e do 1-( <i>o</i> -nitrofenil)-3-( <i>p</i> -nitrofenil)-propano (DF3N2- <i>orto,para'</i> ) – abaixo. ....	132
Espectro 54: Espectros de massas do 1,3-bis-( <i>p</i> -nitrofenil)-propano (DF3N2- <i>para,para'</i> ). .....	133
Espectro 55: Espectros de massas do 1,4-bis-( <i>o</i> -nitrofenil)-butano (DF4N2- <i>orto,orto'</i> ). .....	134
Espectro 56: Espectros de massas do 1-( <i>o</i> -nitrofenil)-4-( <i>p</i> -nitrofenil)-butano (DF4N2- <i>orto,para'</i> ). .....	135
Espectro 57: Espectros de massas do 1-( <i>m</i> -nitrofenil)-4-( <i>p</i> -nitrofenil)-butano (DF4N2- <i>meta,para'</i> ). .....	136
Espectro 58: Espectros de massas do 1,4-bis ( <i>p</i> -nitrofenil)-butano (DF4N2- <i>para,para'</i> ). .....	137
Espectro 59: Espectros de massas do 1,5-bis-( <i>o</i> -nitrofenil)-pentano (DF5N2- <i>orto,orto'</i> ) – acima – e do 1-( <i>o</i> -nitrofenil)-5-( <i>p</i> -nitrofenil)-pentano (DF5N2- <i>orto,para'</i> ) – abaixo. ....	138
Espectro 60: Espectros de massas do 1,5-bis-( <i>p</i> -nitrofenil)-pentano (DF5N2- <i>para,para'</i> ). .....	139
Espectro 61: Espectro de massas do 1-fenil-3- <i>o</i> -nitrofenil-propanona-1 (DF3CON- <i>orto</i> ). .....	140
Espectro 62: Espectro de massas do 1-fenil-3-( <i>m</i> -nitrofenil)-propanona-1 (DF3CON- <i>meta</i> ). .....	141
Espectro 63: Espectro de massas do 1-fenil-3-( <i>p</i> -nitrofenil)-propanona-1 (DF3CON- <i>para</i> ). .....	142
Espectro 64: RMN <sup>1</sup> H do 1, 5-bis-( <i>o</i> -nitrofenil)-3-[2-( <i>p</i> -nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3- <i>o, o', p''</i> ). .....	143
Espectro 65: HOMOCOSY do 1, 5-bis-( <i>o</i> -nitrofenil)-3-[2-( <i>p</i> -nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3- <i>o, o', p''</i> ). .....	144
Espectro 66: RMN <sup>1</sup> H do 1, 5-bis-( <i>p</i> -nitrofenil)-3-[2-( <i>o</i> -nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3- <i>o, p', p''</i> ). .....	145
Espectro 67: HOMOCOSY do 1, 5-bis-( <i>p</i> -nitrofenil)-3-[2-( <i>o</i> -nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3- <i>o, p', p''</i> ). .....	146
Espectro 68: RMN <sup>1</sup> H do tris-[2-( <i>p</i> -nitrofenil)-etil]-metano (TFN3- <i>p, p', p''</i> ). .....	147

<b>Espectro 69: HOMOCOSY do tris-[2-(<i>p</i>-nitrofenil)-etil]-metano (TFN3-<i>p</i>, <i>p</i>', <i>p</i>'').</b>	
.....	<b>148</b>
<b>Espectro 70: RMN <sup>1</sup>H do 1,2-bis-(<i>p</i>-nitrofenil)-etano (DF2N2-<i>para,para</i>').</b>	<b>149</b>
<b>Espectro 71: RMN <sup>1</sup>H do 1,4-bis(<i>p</i>-nitrofenil)-butano (DF4N2-<i>para,para</i>').</b>	<b>150</b>

## Resumo

1, $\omega$ -Bis-(*p*-nitrofenil)-alcanos constituem uma classe de intermediários que, por seus derivados, aminas e isocianatos, podem formar uma grande quantidade de compostos simétricos bis-nitrogenados como, por exemplo, bis-sidnonas, bem como serem importantes para a síntese de macromoléculas como poliuretanas e poliimidas, além de cristais líquidos, etc.. Contudo, a obtenção dos compostos *para,para'*-dinitrados a partir dos difenilalcanos correspondentes, empregando condições homogêneas de nitração, leva a formação deste isômero com rendimentos em torno de somente 20%.

O presente trabalho mostra que melhores resultados podem ser obtidos quando a nitração dos difenilalcanos é feita empregando o reagente suportado *claycop* – nitrato cúprico depositado sobre montmorilonita K10 (ou bentonita nacional) – em presença de anidrido acético, onde os isômeros *para,para'* são obtidos com rendimentos em torno de 50% ou mais. Também para comparação, usou-se zeólita  $\beta$  como catalisador na nitração do 1,4-difenilbutano: o resultado obtido foi semelhante ao observado com o reagente suportado.

## Abstract

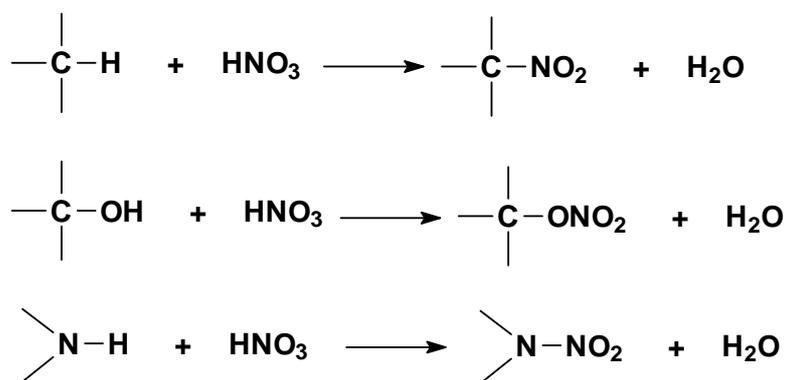
1, $\omega$ -bis(*p*-nitro-phenyl)alkanes are chemical intermediates that can, through their derivatives, amines and isocyanates, lead to a large quantity of bis-nitrogenated symmetric compounds, for example bis-sydnones, and can also be important for the synthesis of macromolecules, such as polyurethanes and polyimides, liquid crystals, etc.. But the obtention of *para,para'*-dinitro compounds from the correspondents diphenylalkanes, employing nitration in homogeneous conditions, leads to yields of only about 20%.

This work shows that better results can be reached when the nitration of diphenylalkanes is made using the supported reagent *claycop* – cupric nitrate deposited on montmorillonite K10 (or Brazilian bentonite) – in the presence of acetic anhydride, where the *p,p'* isomer is obtained with yields around 50% or better. For comparative purposes, zeolite  $\beta$  was used as catalyst in the nitration of 1,4-diphenylbutane: the result was similar to that obtained with the supported reagent.

## **Introdução**

## Nitração

Por definição nitração é uma reação entre um composto orgânico e um agente nitrante (geralmente ácido nítrico ou seus derivados) com a finalidade de ligar um grupo nitro a um átomo de carbono (C-nitração), produzir nitratos (O-nitração) ou nitraminas (N-nitração), **Esquema 1**.



**Esquema 1: Tipos de nitração**

Freqüentemente o grupo nitro substitui um átomo de hidrogênio, contudo, outros átomos podem ser substituídos, como, por exemplo, halogênios, silício e estanho<sup>1</sup>.

Tanto compostos aromáticos quanto os alifáticos podem ser nitrados. A nitração de compostos alifáticos forma produtos que são usados principalmente como solventes; no caso dos compostos aromáticos, os derivados nitrados servem de matéria-prima para a preparação de fármacos, explosivos, inseticidas, corantes, polímeros, etc.

É interessante citar que, até o começo da década de sessenta, a ênfase quanto à química do grupo nitro estava voltada para a síntese de compostos que fossem ser ingredientes potenciais de explosivos e propelentes<sup>2</sup>.

No presente trabalho, o alvo das discussões será a nitração de sistemas aromáticos.

## **Substituição eletrofílica aromática – Nitração.**

As reações de substituição eletrofílica aromática formam uma classe que está entre as mais estudadas na química orgânica. Estas reações são caracterizadas pela adição de um eletrófilo ao anel aromático com posterior eliminação de um próton, levando a um produto substituído. Dentre as reações de substituição eletrofílica aromática, destaca-se a reação de nitração, cujo mecanismo serve de modelo para as demais reações deste grupo. A nitração aromática é vastamente abordada na literatura, tanto sob o aspecto experimental quanto sob o ponto de vista teórico. (Diga-se de passagem, que no período compreendido entre os anos de 1970 e 1985 foram registrados mais de 6000 trabalhos sobre o assunto no *Chemical Abstracts*).

O estudo do mecanismo desta reação desempenhou um papel fundamental na formulação de alguns princípios básicos em físico-química orgânica, tais como as relações entre ativação e desativação, seletividade, orientação e a descrição das reações orgânicas em termos de movimento de elétrons<sup>2</sup>.

### **Mecanismos**

Ao longo dos anos tem-se tentado explicar os caminhos que são percorridos durante a nitração de sistemas aromáticos, embora apesar de grandes esforços empregados nas pesquisas, não se tenha registrado uma proposta conclusiva sobre o assunto.

Os resultados obtidos e as interpretações dos pesquisadores levaram à distinção de dois tipos de mecanismos, o iônico e o por transferência de elétron, tendo em comum estes dois mecanismos a participação do íon nitrônio,  $\text{NO}_2^+$ , como principal agente nitrante.

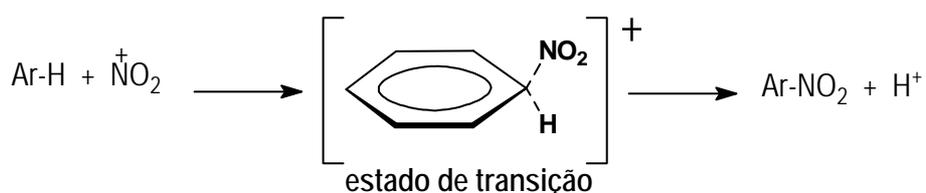
Este cátion havia sido sugerido como agente nitrante em 1903 por Euler<sup>3</sup>, porém sua existência só foi demonstrada de forma convincente em 1946, por Ingold<sup>4</sup>. É interessante ressaltar que sua reação com compostos aromáticos só é possível devido à sua grande polarizabilidade, uma vez que sua estrutura linear, isoeletrônica como a do

CO<sub>2</sub>, não contém orbital molecular ligante vazio. À medida que o eletrófilo se aproxima do núcleo aromático um par de elétrons  $\pi$  é deslocado gradualmente para um dos oxigênios, facilitado pela atração do cátion à natureza nucleofílica do aromático; junto com esta polarização ocorre mudança na geometria do íon, que passa de linear para trigonal plana, permitindo a ligação com o anel aromático<sup>5</sup>.

As discussões iniciais sobre o caminho seguido pela reação de nitração de compostos aromáticos levaram em consideração um mecanismo iônico, onde os elétrons se movimentam aos pares.

## Mecanismo iônico

O primeiro mecanismo proposto para a reação de nitração eletrofílica aromática<sup>6</sup>, acreditava na reação como uma substituição direta de um átomo de hidrogênio do anel aromático pelo íon nitrônio, com um único estado de transição, onde a formação da ligação eletrófilo–anel se daria ao mesmo tempo em que a ligação C–H se rompia. Um dos fatos que sustentavam este mecanismo era justamente a idéia de que a aromaticidade do sistema não seria perturbada, como mostra a **Figura 1**.

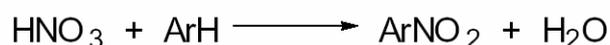
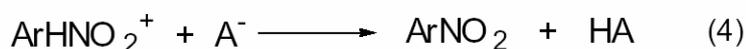
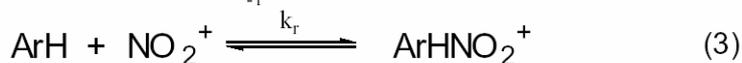


**Figura 1: Primeiro mecanismo proposto para a reação de nitração.**

Por este mecanismo se poderia prever um efeito isotópico primário para substratos aromáticos deuterados, uma vez que o estado de transição envolve o rompimento da ligação entre o anel aromático e hidrogênio, ou deutério. As pesquisas sobre este efeito mostraram-no menos pronunciado do que o previsto, descaracterizando que a quebra da ligação C–H ocorresse na etapa determinante da velocidade da reação. Com a ausência do efeito isotópico, surgiu a necessidade de um mecanismo alternativo,

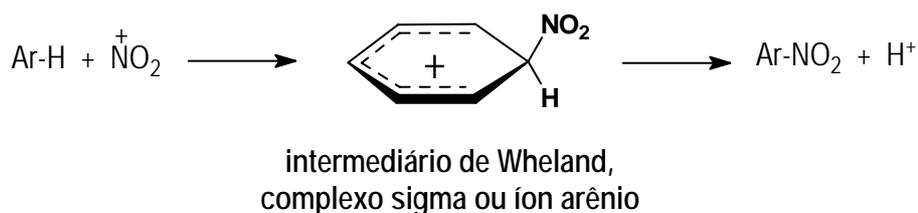
que deveria possuir mais uma etapa elementar onde a ligação C–H fosse rompida após a etapa determinante da velocidade.

Ingold e Hughes, a partir dos resultados de uma série de trabalhos, propuseram um mecanismo<sup>7</sup> que é constituído de quatro etapas elementares, conforme o **Esquema 2**.



**Esquema 2: Mecanismo de Ingold-Hughes para a nitração eletrofílica aromática**

As etapas (1) e (2) estão associadas à formação do eletrófilo,  $\text{NO}_2^+$ , que na terceira etapa reage com o substrato aromático, formando o intermediário de Wheland, também chamado complexo sigma ( $\sigma$ ) ou íon arênio,  $\text{ArHNO}_2^+$ , como mostra a **Figura 2**. O íon arênio sofre rápida desprotonação na última etapa levando ao produto nitrado.



**Figura 2: Formação e desprotonação do *complexo*  $\sigma$ .**

Ingold e Hughes em seus trabalhos mostraram o efeito dos substituintes no núcleo aromático, estabelecendo-se assim a relação de ativação e desativação de um substrato, causada por diferentes grupos substituinte, bem como a orientação à posição em que o grupo nitro é inserido no anel:

- Grupos doadores de elétrons tornam o núcleo aromático mais reativo, uma vez que aumentam a sua densidade eletrônica. O efeito eletrônico se dá de forma

mais pronunciada nas posições *orto* e *para*, o que orienta a nitração para estas posições.

- Grupos retiradores de elétrons, em contrapartida, tornam o núcleo aromático menos reativo pela diminuição da densidade eletrônica do sistema. A redução da densidade predomina nas posições *orto* e *para*, afetando menos a posição *meta*, e orientando, dessa forma, a nitração para a posição menos afetada, a posição *meta*.

O comportamento acima descrito confirma-se de uma forma geral, contudo, em algumas situações não é observado. O clássico exemplo deste comportamento anômalo é o dos halogênios que, mesmo sendo retiradores de elétrons, orientam a substituição preferencialmente para as posições *orto* e *para*. O observado deve-se ao fato da orientação não estar relacionada apenas à distribuição da carga no substrato, isto é, ao aumento ou diminuição da densidade eletrônica causada por um substituinte, mas também e principalmente, à estabilização do intermediário formado. Embora estes dois fatores geralmente funcionem cooperativamente, em certas situações especiais isso não ocorre: o substituinte pode atuar como doador  $\pi$  e como acceptor  $\sigma$  ou vice versa.

O mecanismo de Ingold e Hughes considera que o eletrófilo, o íon nitrônio, se forma a partir do ácido nítrico, com catálise ácida. Esta forma de obtenção do agente nitrante implica em variação da velocidade de reação conforme as condições do sistema reacional. Em meio aquoso com acidez elevada, o ácido nítrico é praticamente convertido em sua totalidade ao referido eletrófilo, fazendo com que nestas condições a etapa determinante da velocidade da reação seja a da formação íon arênio (etapa (3) do Esquema 2). Uma vez que em meio aquoso a solubilidade do substrato aromático fica comprometida, diminuindo sua mobilidade para agir sobre o eletrófilo, sua ação sobre o íon nitrônio fica dependente da sua capacidade nucleofílica. Este fato é bastante evidente quando se compara a velocidade das reações do benzeno e do tolueno neste tipo de sistema reacional: o tolueno reage cerca de vinte vezes mais rápido que o benzeno. Ou seja, o nitrônio mostra seletividade por substratos mais ativados (e nestes, pelas posições mais ativadas – *orto* e *para*, no caso).

Em meio orgânico, com a acidez reduzida, a formação do íon nitrônio ocorre mais lentamente, fazendo com que esta seja a etapa determinante da velocidade da reação. Uma vez que neste sistema a solubilidade não mais afeta a mobilidade do substrato no ataque ao eletrófilo, deixando de ser um fator que afetaria na velocidade, ocorre redução da seletividade em relação ao substrato.

O estudo da nitração promovida por sais de nitrônio teve início com o isolamento e caracterização do perclorato de nitrônio ( $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ )<sup>8</sup>, e a observação de sua capacidade nitrante, mas, devido à sua instabilidade, não foram realizados estudos mais detalhados.

Resultados expressivos da ação direta do eletrófilo sobre compostos aromáticos só foram obtidos a partir de 1956, quando Ohla, Kuhn e Mlinko<sup>9</sup> obtiveram o tetrafluoroborato de nitrônio ( $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ ), reagente estável e um agente nitrante promissor. Posteriormente outros sais do eletrófilo foram desenvolvidos e empregados nestes estudos.

Com o uso dos sais de nitrônio foram eliminadas as duas primeiras etapas do mecanismo inicialmente proposto por Ingold e Hughes. Com isso, foi observada uma acentuada redução da seletividade por substratos mais ativados em relação ao benzeno. Por exemplo a velocidade da nitração do tolueno em relação ao benzeno não chega a ser duas vezes maior, quando em mistura sulfo-nítrica era cerca de 20 vezes mais rápida. O observado deve-se ao fato de as reações com o sal de nitrônio serem feitas em meio orgânico, o que garante a mobilidade do substrato; dessa forma temos associadas a disponibilidade do eletrófilo com a facilidade deste sofrer a ação do sistema aromático. Quanto à relação de distribuição dos produtos *orto*, *meta* e *para* na nitração do tolueno, foi observada uma maior quantidade do produto *orto*, mostrando um aumento da seletividade em relação à posição, conforme disposto na Tabela 1<sup>10</sup>.

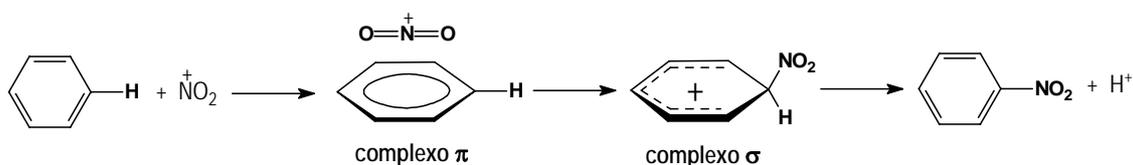
**Tabela 1: Velocidade relativa de nitração do tolueno em relação ao benzeno e orientação da posição de substituição.**

Condições	Velocidade Relativa	Orientação		
		<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$\text{HNO}_3$ em $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 30°C	21	58,5	4,4	37,1
$\text{HNO}_3$ em HOAc, 45°C	24	56,5	3,5	40,0
$\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ em $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ , 25°C	1,7	65,4	2,8	31,8
$\text{NO}_2^+\text{PF}_4^-$ em $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ , 25°C	1,4	67,6	1,4	31,0
$\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ em $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ , 25°C	1,6	66,2	3,4	30,4

Contudo, substratos desativados exibiram o mesmo comportamento observado nas reações promovidas pela catálise ácida do ácido nítrico, isto é, foi observada grande seletividade em relação ao substrato<sup>11</sup>.

As diferenças encontradas entre os sistemas ativados e desativados levaram à proposição de um novo mecanismo, modificando o previamente estabelecido por Ingold

e Hughes. O mecanismo proposto por Olah apontava para uma reação composta de três etapas, sendo a etapa inicial a formação de um intermediário do tipo *complexo de Dewar* ou *complexo  $\pi$* <sup>9</sup>, responsável pela seletividade em relação ao substrato, que subsequente se converteria ao íon arênio, responsável pela seletividade quanto à posição de nitração (regiosseletividade), como mostra a **Figura 3**.



**Figura 3: Mecanismo de Olah modificado**

No complexo  $\pi$ , o eletrófilo coordena-se com o sistema  $\pi$  do anel aromático, sem que seja formada ligação covalente, o que só ocorre quando este se converte ao íon arênio. A energia liberada na formação desta ligação compensaria a perda da estabilidade do sistema aromático original.

Para o benzeno e substratos mais reativos, o estado de transição de maior energia seria o que levaria a formação do complexo  $\pi$ . Como não há interação específica entre o eletrófilo e o anel aromático, substituintes no anel teriam pouca ou nenhuma influência sobre a estabilidade relativa do intermediário, fazendo com que também tivessem pouco efeito sobre a velocidade da reação. Em contrapartida, para núcleos desativados como o do nitrobenzeno, o estado de transição de maior energia seria o da formação do íon arênio, onde é pronunciado o efeito do substituinte sobre a velocidade relativa.

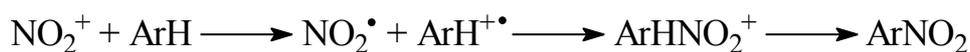
Os trabalhos de Schofield e colaboradores<sup>12 e 13</sup>, em que foi estudada a nitração de compostos aromáticos com ácido nítrico em ácido sulfúrico 68%, também levaram à conclusão de que o caminho seguido pela reação passaria pela formação de um complexo inicial, que posteriormente converter-se-ia no complexo  $\sigma$  e que este, posteriormente, sofreria desprotonação levando ao produto nitrado. Embora esta proposta mecanística leve, em princípio, ao mesmo comportamento apontado pelo grupo de Olah, ela se diferencia na característica do complexo inicial, que fora proposto anteriormente como um complexo entre os elétrons  $\pi$  do aromático e o eletrófilo. Para Schofield, o complexo inicial também seria formado na etapa lenta da reação mas, em virtude das dificuldades de difusão das espécies reagentes no meio reacional, leva a um complexo do tipo *par de encontro*, formado pelo encontro do par eletrófilo–aromático, sem interação específica entre as espécies, permitindo apenas que estas se desloquem

juntas pelo meio, por algum tempo. Durante o encontro as espécies colidem, podendo reagir em uma dessas colisões.

## Mecanismo por transferência de elétron

O rompimento com a idéia de que, nas reações de nitração de compostos aromáticos, o movimento dos elétrons ocorreria sempre aos pares, aconteceu no início dos anos 40, quando Kenner<sup>14</sup> e Weiss<sup>15</sup> sugeriram que a reação poderia ocorrer por transferência de elétron entre o anel e o eletrófilo. Esta proposta foi combatida com bastante empenho por Ingold, que na época estabelecia seu mecanismo. A inviabilidade deste mecanismo, sustentada por Ingold, baseava-se no fato de que na reação envolvendo espécies radicalares deveria ser formada alguma quantidade de  $\text{NO}_2$ , o qual poderia sofrer hidrólise, levando ao sistema  $\text{HNO}_2/\text{NO}^+$ , ou escapar do meio reacional, fatos que não eram observados<sup>2</sup>.

Embora a proposta de mecanismo radicalar tenha encontrado adeptos, sua aceitação maior pela comunidade científica só ocorreu em 1977, quando Perrin<sup>16</sup> divulgou os resultados de seus trabalhos sobre a obtenção de nitronaftaleno pela eletrólise de naftaleno em presença de  $\text{NO}_2$ , nos quais foi observada a reação do cátion radical do naftaleno com o  $\text{NO}_2$ , levando aos produtos nitrados, 1- e 2-nitronaftaleno, com distribuição isomérica idêntica à obtida na nitração empregando ácido nítrico, ou seja, 10:1. Foi verificado que os potenciais de oxidação de substratos aromáticos ativados (naftaleno, anisol, mesitileno e *o*-xileno) eram menores que o do  $\text{NO}_2$  (1,8 V), implicando que a transferência de elétron destas espécies aromáticas para o  $\text{NO}_2^+$  deveria ser exotérmica e portanto favorável. Tanto este fato, quanto a igualdade encontrada na distribuição dos produtos na reação eletroquímica e na reação em meio ácido, levaram Perrin à conclusão de que nitrações em geral deveriam ocorrer via transferência de elétron, conforme o **Esquema 3**.



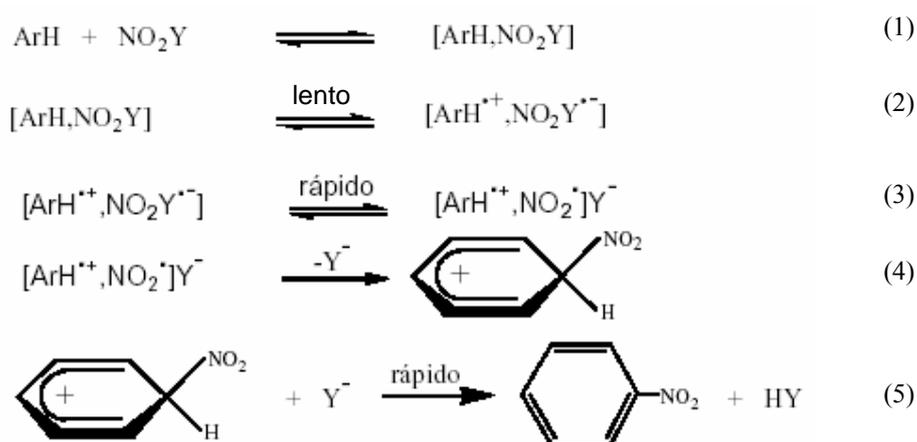
**Esquema 3: Mecanismo de Perrin para nitração aromática via transferência de elétron.**

Devido a seus experimentos Perrin enumerou uma série de razões que justificariam a transferência de elétron para substratos mais reativos que o tolueno, dentre as quais destaca-se o fato de a espécie que exibe seletividade em relação ao substrato ( $\text{NO}_2^+$ ) ser diferente da espécie que exibe seletividade em relação à posição ( $\text{NO}_2^\bullet$ ).

Perrin, portanto, fez ressurgir o mecanismo de transferência de elétron para reações de substituição eletrofílica aromática. Mas, de novo, esta proposta foi combatida com empenho pelo grupo de Ebersson e Radner<sup>17, 18 e 19</sup>, que mostrou que o resultado obtido por Perrin não passava de uma reação clássica entre o naftaleno e tetróxido de dinitrogênio, dímero do  $\text{NO}_2$  predominante no equilíbrio  $2\text{NO}_2^\bullet \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ , catalisada pelo íon  $\text{H}^+$  produzido anodicamente. Também foram apresentados valores mais recentes para o potencial de oxidação  $\text{NO}_2$ , que convergiam para o valor de 1,0 V, diferente do valor de 1,8 V apresentado por Perrin, o que implicaria na inviabilidade termodinâmica da transferência de elétrons, mesmo para substratos altamente ativados. Também foi aplicada a teoria de Marcus<sup>17,18 e 19</sup> para este sistema, considerado pelos pesquisadores como de baixa interação entre as espécies, e esta também mostrava a inviabilidade do mecanismo via transferência de elétron.

Reforços significativos, que garantiram a sustentação do mecanismo via transferência de elétron, só foram alcançados com os trabalhos de Kochi e colaboradores<sup>20, 21, 22 e 23</sup>, que em uma série de experimentos sobre nitração aromática, usando espécies portadoras do íon nitrônio do tipo  $\text{NO}_2\text{Y}$  ( $\text{Y}^- = \text{OH}^-, \text{OAc}^-, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ , piridina e  $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ ) como agentes nitrantes, observaram que imediatamente após a mistura da espécie aromática com o portador do íon nitrônio apareciam bandas de absorção na região do visível, que eram provenientes da formação de complexos do tipo doador-aceptor de elétrons entre o agente nitrante, deficiente em elétrons, e o substrato aromático, doador de elétrons. Estes complexos, também conhecidos como complexos de transferência de carga, foram observados mesmo quando foram empregados substratos desativados. Estes estudos também mostraram que os complexos podem evoluir para os produtos nitrados por duas vias de ativação: termicamente ou

fotoquimicamente. Pela via fotoquímica os complexos sofrem excitação com irradiação no mesmo comprimento de absorção observado para a transferência de carga, conduzindo a uma transferência de elétron foto-induzida. As espécies inicialmente geradas sofrem rearranjo levando ao cátion radical  $\text{Ar}^{\bullet+}$  e ao radical  $\text{NO}_2^{\bullet}$ . A combinação dos radicais levaria ao íon arênio e este aos produtos nitrados. As distribuições isoméricas encontradas por estas duas vias foram idênticas, inclusive nos subprodutos, o que levou Kochi à conclusão de que as duas vias de ativação tenham a transferência de elétron como estágio intermediário em comum. Com relação à restrição imposta ao processo pela teoria de Marcus<sup>17, 18 e 19</sup>, sua aplicação deixou de ser válida a partir do momento em que este grupo considerou que as interações presentes nos complexos seriam bastante intensas, caso em que esta teoria não se aplica. Com base nestes resultados Kochi apresentou a proposta mecanística exposta no **Esquema 4**.



**Esquema 4: Mecanismo de transferência de elétron proposto por Kochi e col. para nitração aromática.**

O complexo de transferência de carga é inicialmente formado, etapa (1); este subsequente sofre a transferência de elétron, etapa (2) que, segundo Kochi seria a etapa determinante da velocidade da reação e da reatividade do substrato. A seletividade de posição seria determinada na etapa de combinação entre os radicais, etapa (4).

As propostas apresentadas mostram alguma semelhança entre os mecanismos que independentemente de sua natureza, possuem um intermediário inicial, além do *complexo*  $\sigma$ , que por diferentes processos leva ao produto nitrado; sendo observada

predominância aparente do mecanismo iônico nas nitrações de substratos desativados e a transferência de elétron como a principal via da reação de espécies mais reativas.

## Metodologias para nitração de sistemas aromáticos

A inserção do íon nitrônio, comprovado por Ingold como agente nitrante efetivo, em sistemas aromáticos, pode ser feita empregando-se as mais variadas metodologias. Pode-se obter o eletrófilo, a partir de diversos reagentes, com catálise ácida, tanto com ácidos de Brønsted quanto de Lewis, de acordo com o reagente empregado; ou pode-se usar diretamente os bem estabelecidos sais de nitrônio e nitratos de acila; ou usam-se compostos nitro aromáticos capazes de transferir o eletrófilo quando sujeitos à catálise ácida, **Tabela 2**.

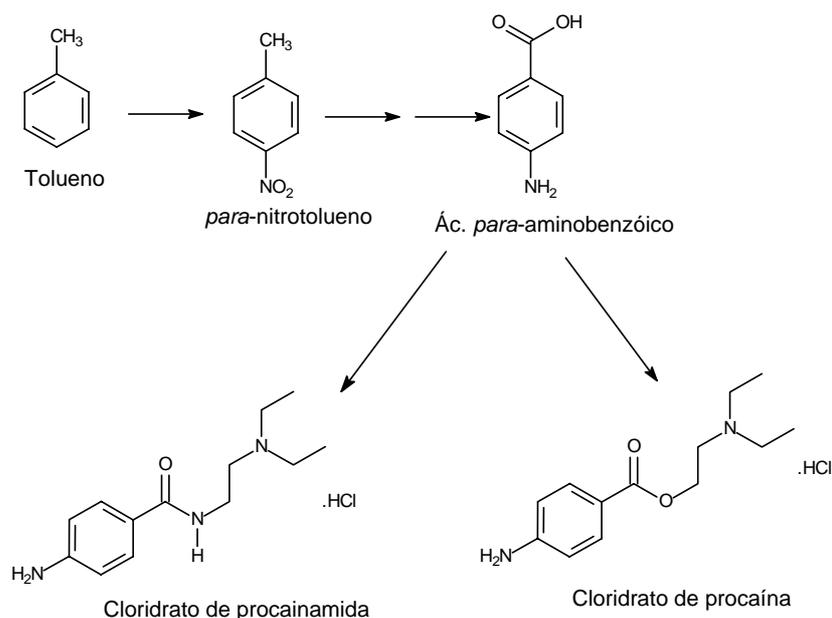
**Tabela 2: Métodos para geração de nitrônio.**

<i>Portador de NO<sub>2</sub><sup>+</sup></i>	<i>Catalisadores</i>
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> , HF, HF-BF <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H, FSO <sub>3</sub> H e ácidos sólidos (PPA-ácido polifosfórico, Nafion-H e ácido poliestireno-sulfônico,)
AgNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , Ti(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CN)ONO <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiONO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , SnCl <sub>4</sub> , SbCl <sub>5</sub> , FeCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>
NO <sub>2</sub> F, NO <sub>2</sub> Cl	BF <sub>3</sub> , PF <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub> , HF, AlCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , SbF <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub> , IF <sub>5</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BF <sub>3</sub>
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	
AcONO <sub>2</sub>	
Sais de N-nitropiridínio	
N-Nitropirazol	BF <sub>3</sub>

Estas metodologias de forma geral funcionam satisfatoriamente para a conversão de substratos a derivados nitrados, com rendimentos que variam de 70 a quase 100% . A mistura sulfo-nítrica convencional é a técnica mais amplamente difundida para inserção do grupo nitro em compostos aromáticos, pois os custos envolvidos nos demais processos de desempenho semelhante são mais elevados, visto que na maioria destes métodos usam-se ácidos de Lewis variados, resinas ácidas e algumas fontes de nitrônio mais sofisticadas.

Do ponto de vista da regioselectividade, os métodos, de uma forma geral, apresentam baixa seletividade à posição *para* de substratos do tipo alquibenzenos, em que o grupo alquila não funcione como um *para dirigente estérico*. Diga-se de passagem que as distribuições isoméricas obtidas na nitração do tolueno com os mais variados reagentes em diversas condições não modificam muito esta preferência pela posição *orto*. Resultados expressivamente diferentes só foram obtidos para a nitração com sais de nitrônio e catálise por transferência de fase empregando o éter de coroa 21-coroa-7<sup>24</sup>, onde se alcançou 78% de isômero *para*. De grande expressão, porém com baixo rendimento global, cerca de 5%, e ao custo do emprego de resinas superácidas ou super ácidos de Lewis, foram os resultados obtidos na nitração por transferência do eletrófilo com 9-nitroantraceno<sup>25</sup>, com o isômero *para* representando mais de 95% da composição dos produtos nitrados.

Compostos aromáticos nitrados em *para* são, em alguns casos, intermediários bastantes valiosos; veja-se, por exemplo, a importância destes isômeros para a síntese do antiarrítmico cloridrato de procainamida e do anestésico local cloridrato de procaína, ambos derivados do ácido *para*-aminobenzóico, que pode ser obtido pela hidrogenação catalítica do nitro derivado deste ácido e, este último, pela oxidação do isômero *para* do tolueno.



Estes derivados do *para*-nitrotolueno exemplificam a importância da regioseletividade nesta reação, difícil de obter, como já foi dito, pelos métodos usuais com a mistura sulfo-nítrica. Além disso, a necessidade ambiental da redução da quantidade de rejeitos ácidos produzidos neste processo e a inviabilidade implicada por custos mais elevados ao se utilizar metodologias mais sofisticadas, que fazem uso em maior escala de reagentes especiais, estimulou e tem estimulado a busca por rotas alternativas tão ou mais eficientes, baratas e mais corretas ecologicamente. Uma abordagem para tais rotas alternativas, que tem ganho atenção significativa e tem sido empregada em diversas reações, inclusive na nitração de compostos aromáticos, é o desenvolvimento e emprego de reagentes suportados.

## **Reagentes suportados**

A química de reagentes suportados floresceu nos últimos trinta e poucos anos, a partir do trabalho de Fetizon e Golfier<sup>26</sup>, onde foi empregado carbonato de prata suportado em Celite® (sílica de diatomáceas), em reações de oxidação. Desde então este assunto é motivo de intensas pesquisas e uma volumosa quantidade de revisões

bibliográficas, livros textos e simpósios internacionais; contudo é interessante ressaltar que o emprego de reagentes suportados já havia sido observado desde 1924.

Além dos trabalhos de Fetizon e Golfier outros processos de grande importância e em alguns casos de maior aplicabilidade são mediados pela ação da superfície de sólidos inorgânicos e podem ser classificadas como exemplos da química de reagentes suportados, podendo-se destacar a hidrogenação catalítica<sup>27</sup>.

Atualmente grande parte do estímulo para as pesquisas nesta área vem da legislação ambiental, que exige a utilização de processos menos agressivos ao meio ambiente, visando a redução da volumosa quantidade de rejeitos ácidos e básicos gerados pela indústria química. E é neste contexto que os reagentes suportados vêm ganhando seu espaço.

As vantagens potenciais mais importantes para as reações orgânicas heterogêneas promovidas por reagentes imobilizados em suportes são:

1. Difusão restrita dos reagentes, do suporte para a solução e vice-versa;
2. Regiões de polaridade definida, com sítios ácidos ou básicos;
3. Sítios específicos, como as enzimas, para se ligar ao substrato;
4. Sólidos geralmente são mais fáceis e seguros de se trabalhar do que reagentes líquidos ou gasosos;
5. Facilidade de se remover o reagente suportado da mistura reacional final, geralmente por filtração, conseqüentemente minimizando a contaminação entre os componentes orgânicos e inorgânicos;
6. Alguns reagentes suportados podem ser facilmente reutilizados

Contudo algumas desvantagens estão associadas ao emprego dos suportes, sendo que as mais importantes são:

1. O custo de se adicionar um componente extra à reação;
2. A dificuldade de assegurar uma boa mistura de uma composição sólido-líquido ou sólido-líquido-gás;
3. A retenção de moléculas nos poros ou na superfície dos reagentes suportados.

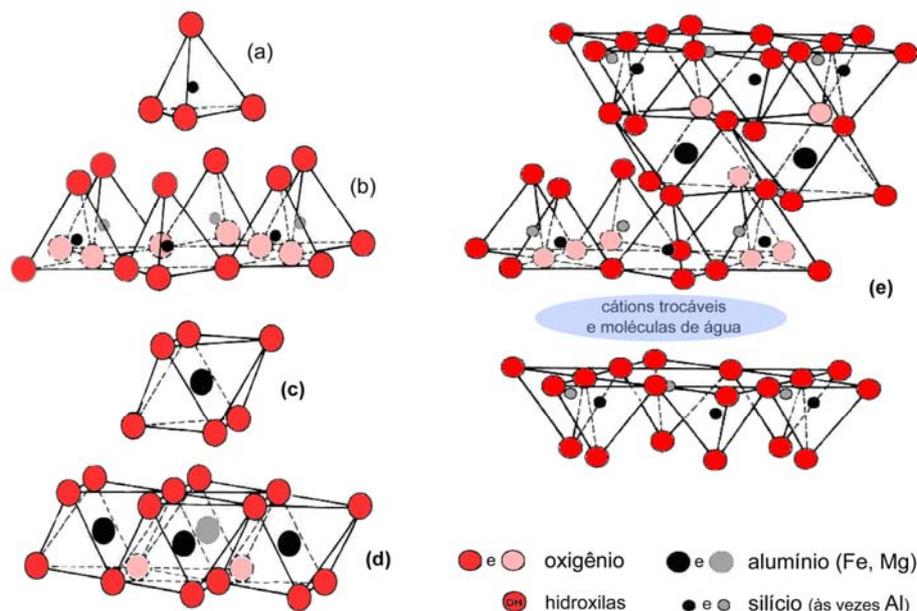
Uma vez superadas estas desvantagens tem-se uma quantidade apreciável de materiais com as mais distintas características (área superficial, porosidade, acidez ou basicidade, estrutura cristalina, etc.) que têm sido bastante investigados nas mais diversas reações e entre estes sólidos está a montmorilonita.

## Montmorilonita

A montmorilonita é uma argila lamelar, um filossilicato, de fórmula mínima aproximada  $R_{0,33}Al_2Si_4O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ , onde R, na argila natural, pode variar entre os seguintes cátions:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ . A argila comercialmente disponível, nos diversos fornecedores de reagentes, é geralmente encontrada em sua forma ácida: o R é o  $H^+$ .

As montmorilonitas possuem estruturas constituídas pelo empilhamento de camadas. Estas camadas são formadas pela união de duas lâminas de sílica tetraédrica a uma lâmina central de alumina octaédrica, constituindo camadas do tipo *t-o-t*, tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, sendo que as pontas dos tetraedros encontram-se voltadas para a lâmina central de alumina, fazendo com que estas tenham átomos de oxigênio em comum.

As lâminas de sílica são formadas por extensas cadeias de tetraedros ligados na forma de anéis hexagonais e encontram-se combinadas à lâmina central de forma que as hidroxilas presentes na lâmina de alumina estejam posicionadas nos centros dos anéis, como pode ser observado na **Figura 4**<sup>28</sup>.



**Figura 4 : Modelo esquemático da estrutura de argilas do tipo t-o-t. (a) e (b) tetraedro e folha tetraédrica, (c) e (d) octaedro e folha octaédrica, (e) esquema de uma camada de argila.**

Dessa forma temos as superfícies destas camadas povoadas por átomos de oxigênio, negativamente polarizadas, fazendo com que as interações envolvidas na sobreposição delas não excedam a magnitude das forças de van der Waals. Em consequência desta característica, a montmorilonita tem a capacidade de, na região de interface das camadas, absorver grande quantidade de água ou de moléculas orgânicas, bem como está sujeita a troca catiônica. Estes processos podem causar o aumento do volume microporoso.

Quando totalmente desidratada e na ausência de outras substâncias, a distância interlamelar será dependente do tamanho dos cátions,  $R^+$ , presentes na argila, e já que estes estão sujeitos a troca, espaçamentos maiores podem ser obtidos pela troca por íons maiores. Em condições normais, esta distância vai depender das camadas de água de hidratação associadas a estes íons.

As forças envolvidas na interação da argila com moléculas orgânicas variam de acordo com a natureza da molécula. Substâncias polares sofrem a ação de interações dipolo-dipolo, enquanto substâncias apolares só podem contar com as fracas forças de van der Waals. Substratos aromáticos são mais fortemente adsorvidos à superfície da argila do que outras substâncias apolares. O arranjo espacial dos compostos aromáticos na interface é dependente da concentração. Em baixas concentrações, os anéis

encontram-se paralelos ao plano lamelar; já a presença do substrato aromático em elevadas concentrações faz com que sua posição seja perpendicular à superfície.

O emprego desta argila em várias reações químicas fundamenta-se na presença de sítios ácidos na sua superfície, sendo que estes podem ser caracterizados como sítios de Brønsted e/ou de Lewis. O sítios ácidos são obtidos pelo tratamento da argila natural, que apresenta baixa acidez, com ácido, ou pela troca dos cátions que naturalmente ocorrem no mineral por cátions com alta densidade de carga, como  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , onde o aumento da acidez com estes íons é obtido via polarização das camadas de hidratação – p. ex.:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+2} + \text{H}^+$  – e a concentração de  $\text{H}^+$  na região interlamelar pode chegar a 10M.

Considerando a extensa área superficial desta argila, até  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , e sua capacidade de expandir suas regiões interlamelares, este material também tem sido utilizado como suporte de reagentes inorgânicos como, por exemplo, o oxidante permanganato de potássio e os nitratos metálicos de tálio(III), cobre(II) e ferro(III) <sup>29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39</sup>.

Embora os reagentes suportados não se comportem como catalisadores, uma vez que há consumo de reagentes, seu emprego tem modificado significativamente o quadro da eficiência e da seletividade em várias reações; dentre estas será vista a seguir, em detalhe, a nitração de compostos aromáticos.

## **A montmorilonita como suporte de reagentes na nitração de compostos aromáticos**

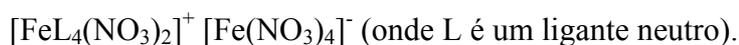
No que diz respeito às reações de nitração em sistemas aromáticos do tipo alquilbenzeno, os trabalhos de Lazlo e col. podem ser considerados marcos na questão da eficiência e seletividade<sup>40</sup>. Este grupo de pesquisadores aliou com êxito a reatividade dos nitratos metálicos anidros, a obtenção do íon nitrônio em condições pouco agressivas ao substrato (condições de Menke) e o uso de suportes.

Era de conhecimento desses pesquisadores que alguns nitratos metálicos possuem ligações covalentes entre o metal e os grupos nitrato, podendo os grupos nitrato coordenar-se com o íon metálico de três formas: unidentada, bidentada ou por

ligação em ponte. A reatividade máxima é observada no caso de complexos bidentados; quando o centro metálico alcança números de coordenação anormalmente grandes: 8 para derivados tetranitrados de titânio (IV), manganês (II), ferro (III), cobalto (II), estanho (IV) e 12 para os derivados hexanitrados de cério (III), cério (IV) e tório (IV). Esta reatividade ficou evidenciada nos trabalhos desenvolvidos pelo grupo de Addison, onde foi explorado o poder oxidante de nitratos bidentados<sup>39</sup>.

Entre os nitratos bidentados, o nitrato de tálio (III) já era empregado, como reagente suportado em montmorilonita, em reações de rearranjo oxidativo<sup>29</sup>.

Devido ao ferro ser abundante, barato, não tóxico e poder formar um nitrato bidentado reativo, as primeiras avaliações a respeito da reatividade dos nitratos metálicos frente a substratos orgânicos foram realizadas com o nitrato férrico. O nitrato férrico, disponível comercialmente na forma nona-hidratada, não era disponível em sua forma anidra; contudo sabia-se que a reação de cloreto férrico anidro com nitrato de prata em acetona seca produziria uma solução de nitrato férrico anidro. Também foi descrita a formação de sais complexos do tipo:



Estes complexos contêm o ânion tetranitroferrato, que é conhecido como um nitrato covalente bidentado.

O solvato acetônico do nitrato férrico foi obtido pela concentração de uma solução de nitrato férrico nonahidratado em acetona à pressão reduzida. O solvato obtido foi um óleo instável de coloração vermelha intensa. A instabilidade deste óleo, que se decompunha espontaneamente em uma reação exotérmica vigorosa, impedia os estudos posteriores ou seu uso sem alguma forma de estabilização. Foi feita a opção de depositar este reagente em um suporte sólido, da mesma forma que Nobel fizera quando desenvolveu a dinamite. Para desempenhar a função de suporte; foi escolhida a montmorilonita K-10, que demonstrou ser a mais eficiente após ter sido comparada com areia, sílica gel, dióxido de titânio, alumina ácida e zeólitas<sup>41</sup>.

Um fato que também motivou a escolha da montmorilonita como suporte, em detrimento de outros possíveis, foi a estrutura ser lamelar, enquanto os outros possíveis suportes – zeólitas, alumina, sílica, etc – possuem estruturas porosas. Sua estrutura atua de forma a reduzir a dimensionalidade da reação, que ocorre sobre a superfície com adsorção das espécies reagentes, passando-se de um sistema de três dimensões para um

com duas e, conseqüentemente, aumentando a possibilidade de choque entre os reagentes. Materiais porosos, embora com sítio reacionais bem definidos, asseguram a tridimensionalidade das espécies reagentes, o que reduz a possibilidade do encontro entre os reagentes<sup>42</sup>, além da possibilidade de terem os sítio reacionais, geralmente presentes nas cavidades, bloqueados ao serem impregnados com o reagente<sup>29</sup>.

O reagente obtido pela deposição do solvato acetônico de nitrato férrico na montmorilonita (denominado *Clayfen*) era mais estável, contudo ainda se decompunha espontaneamente liberando NO<sub>2</sub>, sendo necessário que o *Clayfen* fosse utilizado imediatamente após seu preparo, a fim de se aproveitar ao máximo sua reatividade, que se reduzia em cerca de 40% quando exposto ao ar por 1 hora.

Inicialmente o *Clayfen* foi utilizado em uma série de reações: cicloadição do tipo Diels-Alder<sup>30,31,32</sup>, oxidação de álcoois a aldeídos ou cetonas<sup>33,34</sup>, acoplamento oxidativo de tióis<sup>35</sup>, conversão de álcoois em nitritos<sup>33</sup> e de tióis em tionitritos<sup>35</sup>, formação de acetais a partir de álcoois e dihaletos geminais<sup>36</sup>, hidrólise de tioacetais<sup>40</sup>, conversão de iminas a compostos carbonílicos<sup>37,38</sup>, obtenção de azidas a partir de hidrazinas<sup>43</sup> entre outras reações. O potencial deste reagente na nitração de compostos aromáticos foi observado na nitração do fenol e da estrona<sup>44</sup>, em que foram observados ótimos rendimentos e aumento da regioselectividade, em relação às condições usuais; isso é melhor observado na nitração do esteróide, em que o rendimento do nitro-derivado na posição 2, passou de 39% para 55%.

Resultados interessantes foram obtidos da nitração de halobenzenos<sup>45</sup>, quando foi discutida a ação de nitratos metálicos em anidrido acético sobre substratos aromáticos, que é basicamente a formação do nitrato de acetila, portador de nitrônio e agente nitrante bem estabelecido; esta metodologia já fora explorada por Menke, em fase homogênea, como um modo conveniente de se obter nitroaromáticos em condições brandas. Na nitração do fenol e da estrona empregava-se apenas a ação direta do *Clayfen* sobre os substratos.

Tanto a ação direta do reagente suportado, como com o seu emprego nas condições de Menke, se valem, principalmente, da reatividade dos nitratos bidentados obtidos na forma anidra. Entretanto a rápida decomposição do *Clayfen* quando exposto ao ar e à umidade, levou à procura de outro nitrato metálico, cuja forma anidra, como solvato acetônico, fosse mais estável e absorvesse menos umidade e chegou-se ao nitrato cúprico. Este foi depositado na argila, de forma semelhante à feita com o nitrato férrico, formando o *Claycop* que, em presença de anidrido acético, foi utilizado na

nitração dos halobenzenos. Os rendimentos, em termos de produtos nitrados, variaram de modestos a moderados, não sendo superiores a 75%. Contudo, do ponto de vista da regioselectividade, foram obtidos resultados bastante expressivos. As relações dos isômeros *para/orto* encontradas, tiveram valores que variaram de 2,5 a 25, valores que distam em muito do observado empregando os meios usuais de nitração. A nitração nas condições de Menke, empregando o reagente suportado, mostrou sensível regioselectividade à posição *para* nos halobenzenos. É importante citar que a nitração com nitrato de acetila, na ausência de suporte, leva a produtos cuja relação *orto/para* é geralmente superior a 2; logo, é ao suporte que cabe a alteração na regioselectividade observada.

O baixo rendimento global encontrado nestas reações pode ser atribuído ao fato de se tratar de um sistema desativado e terem sido empregadas condições brandas de reação, temperatura ambiente e baixa acidez da mistura reacional.

Para nitração de sistemas ativados, empregando as condições brandas experimentadas na nitração dos halobenzenos, o grupo de Laszlo tomou o tolueno como substrato base. Foram testados outros nitratos metálicos, contudo o nitrato cúprico continuou demonstrando ser o mais eficaz dos reagentes, como pode ser visto na **Tabela 3**.

**Tabela 3: Conversão (%) e regioselectividade (*orto*, *meta*, *para*, %) para a nitração do tolueno nas condições de Menke**

	<i>3 h de reação</i>	<i>20 h de reação</i>
Alumínio (III)	73 (44, 2, 54)	81 (44, 3, 53)
Bário (II)	0	0
Bismuto (III)	71 (46, 0, 54)	84 (45, 2, 53)
Cádmio (II)	52 (45, 2, 53)	69 (45, 2, 53)
Cério (III)	65 (45, 3, 53)	70 (43, 3, 52)
Cobalto (II)	40 (48, 3, 55)	75 (46, 2, 52)
Crômio (III)	76 (42, 3, 55)	76 (42, 3, 55)
Mercúrio (II)	17 (49, 2, 49)	19 (47, 2, 51)
Lítio (I)	1	6 (49, 0, 51)
Manganês (II)	66 (50, 3, 47)	70 (50, 2, 48)
Níquel (II)	17 (51, 0, 49)	75 (48, 2, 50)
Zinco (II)	58 (50, 1, 49)	100 (48, 3, 49)
Cobre (II)	97 (44, 3, 53)	97 (44, 3, 53)

Nestes resultados preliminares pode-se verificar a ação do suporte na regioselectividade desta reação pela mudança sensível na relação entre isômeros *orto:para*, que, pelos métodos usuais de nitração, alcança valores de 2:1; sendo as relações encontradas nestes resultados iniciais, nos vários nitratos avaliados, próximas à igualdade.

Outros fatores também foram postos a prova, a fim de se avaliar sua importância na regioselectividade encontrada nesta reação:

- Quanto à temperatura, foi observado ser mínimo o seu efeito na distribuição dos isômeros, possibilitando realizarem-se estas reações a temperatura ambiente, sem prejuízos na seletividade;
- Quanto ao solvente, foram observadas melhorias na seletividade da posição *para* ao se utilizar solventes clorados – clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, tetracloreto de carbono, 1,1-dicloroetano e 1,2-dicloropropano. O melhor desempenho registrado foi com o tetracloreto de carbono, que foi adotado como solvente padrão;

- O efeito da diluição: com base na idéia de que em sistemas diluídos solventes com grupos polarizáveis competiriam com o substrato pela estabilização do eletrófilo e favoreceriam a substituição na posição *para*; obteve-se até 79% do isômero *para*, mas ao custo de uma quantidade excessiva de solvente, 2050 mL CCl<sub>4</sub>/1 mL de tolueno e com adição gradativa do substrato;

## Outros sólidos inorgânicos utilizados na nitração de compostos aromáticos

Após a observação da atividade da montmorilonita como suporte de reagente, na nitração de compostos aromáticos, principalmente pelo grupo de Laszlo, outros materiais inorgânicos, principalmente zeólitas, e a própria montmorilonita, têm sido experimentados nesta reação; valendo-se, agora, da catálise ácida fornecida por estes materiais, combinados a espécies portadoras de nitrônio.

Zeólitas, que são sólidos porosos formados basicamente de tetraedros SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, passaram a ser usadas como catalisadores em reações de nitração pouco tempo após a apresentação dos resultados obtidos com o *Claycop*, quando Smith e col.<sup>46</sup> divulgaram os resultados da nitração de uma série de alquilbenzenos com nitrato de benzoíla, catalisadas por mordenita, uma dentre as várias zeólitas existentes, em que foi obtida regiosseleção à posição *para* superior a 65% e rendimentos globais acima de 75%. Contudo, mesmo com estes resultados apreciáveis, o uso de zeólitas nesta reação não teve aplicação imediata, uma vez que agente nitrante empregado inicialmente requeria cuidados em seu manuseio.

Uma nova tentativa de se empregar zeólitas como catalisadores em reações de nitração surge com Kwok<sup>47</sup>, quando se faz uso da zeólita ZSM-5 – muito empregada na petroquímica, na nitração do tolueno com nitropropano, quando foi obtida uma regiosseleção invejável, 95% do isômero *para*; este valor só fora obtido anteriormente, com baixo rendimento – cerca de 5%, com nitroantraceno, por transferência do eletrófilo catalisada por superácidos. Mas o rendimento da reação, conversão ao niroderivdo,

54%, ainda não era aceitável – embora mais de 10 vezes maior que o obtido por transferência de nitrônio – para o emprego generalizado desta metodologia.

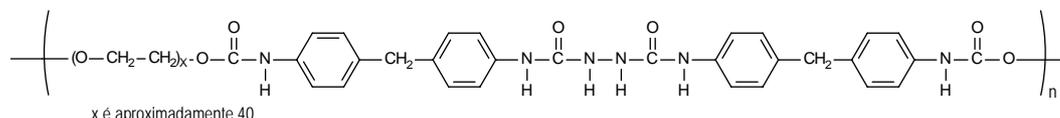
Posteriormente, empregando-se o nitrato de acetila como espécie nitrante, foi investigada a ação catalítica de uma série de zeólitas<sup>48</sup>, onde foi verificado o notável desempenho das zeólitas  $\beta$ , nas formas contendo  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{H}^+$ , que em reações praticamente quantitativas tiveram regiosseleção de 72% à posição *para* do tolueno. Em sua forma protônica, a zeólita  $\beta$  reafirmou-se recentemente<sup>49</sup> como catalisador desejável para a conversão de substratos aromáticos em seus derivados mononitrados, quando, na avaliação de uma série de possíveis catalisadores, inclusive montmorilonitas, na nitração de compostos aromáticos com ácido nítrico, obteve-se boa regiosseleção à posição *para*, 67% para o tolueno, e conversões praticamente quantitativas, superiores a 95%, para todos os compostos estudados. Das montmorilonitas testadas, a K10 em sua forma protônica e com troca por  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , principalmente no caso do  $\text{Fe}^{+3}$ , foi a mais reativa, inclusive quando comparada com as zeólitas; apesar disso, não foram observadas melhorias significativas na regiosseletividade ao isômero *para* nos compostos aromáticos estudados.

Argilas pilarizadas, que são basicamente montmorilonitas modificadas que, em sua região interlamelar, sofrem modificações estruturais onde são inseridos espaçadores, conferindo-lhes distância interlamelares definidas e porosidade; foram empregadas como catalisadores na nitração do clorobenzeno<sup>50</sup>. As argilas testadas, diferenciadas pela acidez, cátion interlamelar ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  ou  $\text{Mn}^{+3}$ ) e tempo de calcinação, levaram à formação dos produtos nitrados com preferência pelo derivado *para*-nitrado variando de 92% a 94%, com rendimentos entre 70% e 95%. Dentre estas, a argila pilarizada de acidez ativada, com  $\text{Fe}^{+3}$  como íon interlamelar e calcinada até 300°C obteve os melhores resultados com 92% de preferência pelo isômero *para* e 95% de rendimento.

### **1, $\omega$ -bis-(4-nitrofenil)-alcanos**

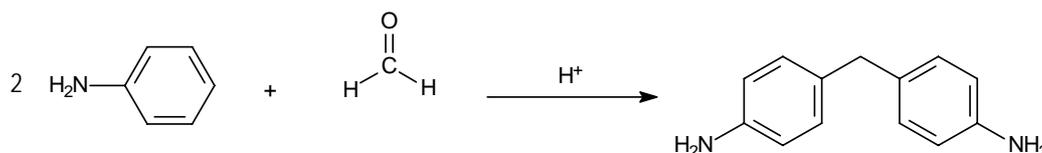
1, $\omega$ -Bis-(4-nitrofenil)-alcanos constituem uma classe de intermediários que, por seus derivados, aminas e isocianatos, podem formar uma grande quantidade de compostos simétricos bis-nitrogenados, como por exemplo bis-meso-iônicos, bem como

serem usados para a síntese de macromoléculas, tais como poliuretanas e poliimidas<sup>51</sup>, podendo-se destacar o *Spandex*, poliuretana especial da Dupont mundialmente conhecida com o nome Lycra®, além de cristais líquidos<sup>52</sup>, etc..

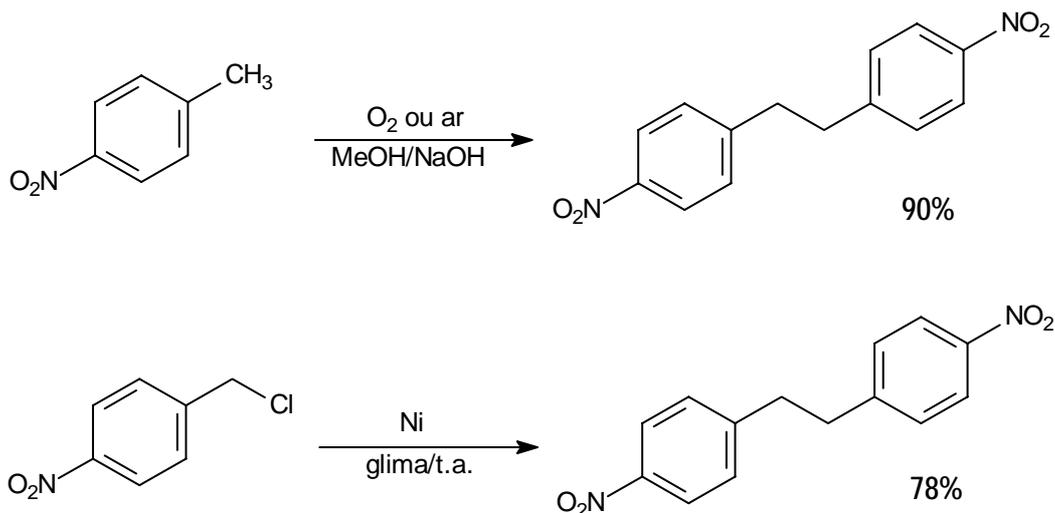


Spandex

As maiores aplicações relatadas são para as 4,4'-diaminas e diisocianatos derivados do difenilmetano, apesar de estes derivados não serem normalmente obtidos a partir do dinitro-composto correspondente. A diamina, precursora do diisocianato, é obtida pela condensação de anilina com formaldeído, com rendimentos que podem alcançar até 96%<sup>53</sup>.



Para os demais 1,ω-difenilalcanos, as 4,4'-diaminas são obtidas a partir dos dinitro-compostos correspondentes. Estas, ao contrário da anteriormente citada, não são obtidas em rendimentos tão generosos, uma vez que o preparo dos precursores oxidados, isômeros *para,para'*, não os fornece com bons rendimentos, a não ser para os dinitro-derivados do difeniletano. Neste último caso, obtem-se, pelo homoacoplamento oxidativo do *para*-nitrotolueno<sup>54</sup> ou pelo homoacoplamento redutivo do 4-nitro-cloreto de benzila<sup>55 e 56</sup>, rendimentos de 90% e 78% respectivamente.

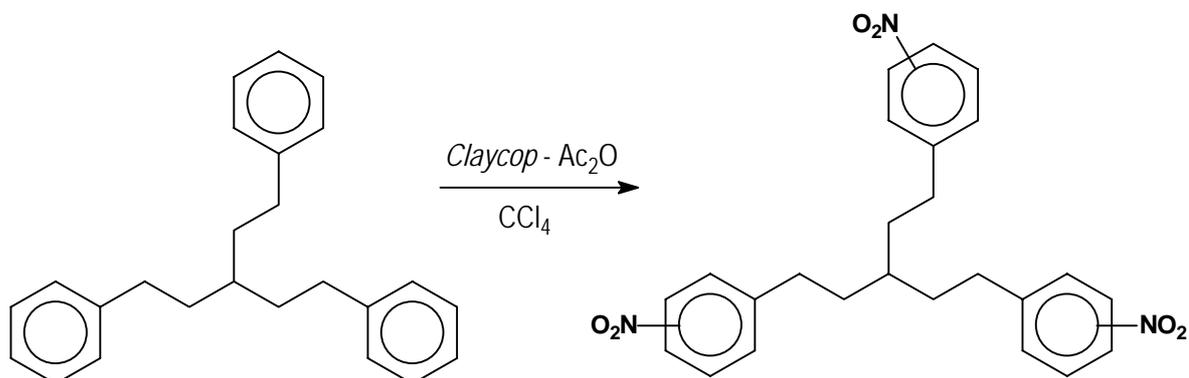
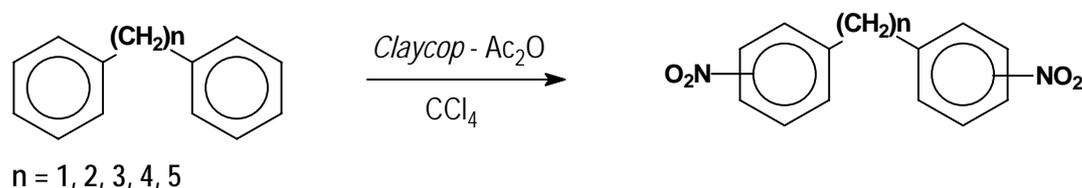
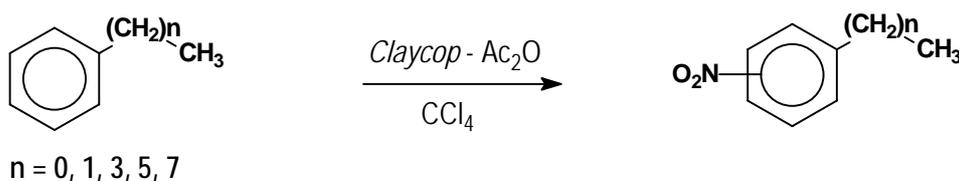


Os demais componentes desta série têm suas obtenções sujeitas à nitração dos difenilalcanos correspondentes, que em condições homogêneas usuais leva à formação do isômero desejado com rendimentos em torno de apenas 20%<sup>57</sup>. Dessa forma, fica evidente que metodologias capazes de modificar estes rendimentos, no sentido de se obterem estes isômeros em maior quantidade, seriam bastante interessantes, uma vez que reduziriam os custos de suas obtenções, bem como os de seus derivados diretos, possibilitando maiores investigações sobre estes compostos.

## **Objetivos**

Os objetivos deste trabalho foram:

- Avaliar o comportamento da metodologia desenvolvida por Laszlo na nitração regioseletiva às posições *para* de substratos do tipo 1, $\omega$ -difenilalcano (do difenilmetano ao 1,5-difenilpentano);
- Avaliar em moléculas do tipo *n*-alquilbenzeno (do tolueno ao *n*-octilbenzeno) a influência do comprimento da cadeia (normal) na nitração e observar o comportamento destes substratos em sistemas diluídos, uma vez que na investigação do emprego do *claycop* para nitração de alquilbenzenos, à exceção do tolueno, os próprios aromáticos funcionavam como solvente<sup>58</sup>;
- Experimentar a técnica em um sistema contendo três anéis aromáticos, o tris-(2-feniletil)-metano.
- Investigar a ação da zeólita  $\beta$  na nitração do diaromático 1,4-difenilbutano, para efeitos de comparação.



## **Parte Experimental e Resultados**

## **Considerações gerais**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) e as correlações homonucleares (HOMOCOSY) foram obtidos em espectrômetro Bruker AC-200, que opera em frequência de 200 MHz para hidrogênio. Foi utilizado tetrametilsilano (tms) como referência interna e CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> e acetona-d<sub>6</sub> como solventes. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em hertz (Hz); as áreas relativas dos sinais foram obtidas por integração eletrônica e suas multiplicidades foram descritas como: singlete (s), dubleto (d), tripleto (t), quarteto (qua), quinteto (qui), sexteto (sex), singlete largo (sl), multiplete (m), multiplete largo (ml); sendo esquematicamente representados da seguinte forma:  $\delta$  [multiplicidade, número de hidrogênios, (número do hidrogênio na estrutura), J - quando houver]

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1605, série FTIR-1600, tendo sido utilizadas pastilhas de KBr e NaCl conforme a necessidade. Os valores das bandas de absorção são expressos em unidades de números de ondas (cm<sup>-1</sup>).

Dados de cromatografia em fase gasosa (CG) foram obtidos nos aparelhos Hewlett-Packard, modelo 6890, equipado com uma coluna do tipo HP-5 com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu$ m de espessura do filme; e Varian, modelo 3300, equipado com coluna modelo HP-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu$ m de espessura do filme.

Os espectros de massas (EM) foram obtidos através do acoplamento de cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas computadorizada (CG-EM) nos espectrômetros de massas Hewlett Packard, modelo 5970/5890, empregando coluna modelo HP-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu$ m de espessura do filme e câmara de ionização do tipo quadrupolo; e Shimadzu Saturn, empregando coluna modelo CP-SIL8 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu$ m de espessura do filme e câmara de ionização do tipo íon trap. Os picos principais foram obtidos por impacto de elétrons a 70 eV.

As análises por cromatografia em camada fina (CCF) foram feitas utilizando folhas de sílica gel 60 F 254 (ou gel de sílica, como seria melhor), fabricadas pela

Riedel-de Haën, de 0,2 mm de espessura com indicador de fluorescência, sendo visualizadas com lâmpada de luz ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm.

Nas análises por cromatografia em coluna, utilizou-se como adsorvente sílica gel 60 com granulometria variando de 230 a 400 mesh, Vetec.

A remoção dos solventes foi feita em evaporador rotatório Fisatom, modelo 820.

Os solventes empregados nas reações foram obtidos de vários fabricantes (Vetec, Merck, Nuclear e Carlo-Erba) e, quando necessário, foram previamente tratados, secos e destilados de acordo com os métodos usuais descritos na literatura<sup>59 e 60</sup>.

A procedência dos reagentes e catalisadores usados está descrita na tabela abaixo. Estes foram usados sem prévio tratamento, exceto quando indicado.

**Tabela 4: Reagentes utilizados e procedência.**

Reagentes	Procedência
Tolueno	Merck
Etilbenzeno	Merck
Butirofenona	Aldrich
Hexanofenona	Aldrich
Octanofenona	Aldrich
Montmorillonite K 10	Acros
Zeólita H <sup>+</sup> β	Gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Lindoal Domiciano Fernandes DEQ/IT-UFRRJ
Nitrato cúprico	Vetec
Paládio/Carbono 10%	Merck
Óxido de Platina	Johnson Matthey & Co.
Benzofenona	Merck
Trifenil-fosfina	M&T Chemicals INC.
Cloreto de Alumínio	Merck
Butil-lítio	Acros
Álcool 2-fenil-etílico	Carlo Erba
Ácido Bromídrico 48%	Grupo Química
Ácido Clorídrico conc.	Nuclear

Zinco Granulado 30 mesh	J.T. Baker Chemical Co.
<i>trans</i> -Estilbeno	Eastman Organic Chemicals
<i>trans,trans</i> -1,4-difenilbutadieno	Reagente sintetizado pelo Professor Aurélio
1,3-Difenilpropanona-1	Reagente sintetizado pelo aluno de graduação Samir D'Aquino de Carvalho Durante a disciplina Síntese Experimental
1,5-Difenilpentanona-3	Reagente sintetizado durante a graduação durante a disciplina Síntese experimental

---

## **Síntese dos substratos aromáticos**

### **Obtenção da série de 1, $\omega$ -difenilalcanos**

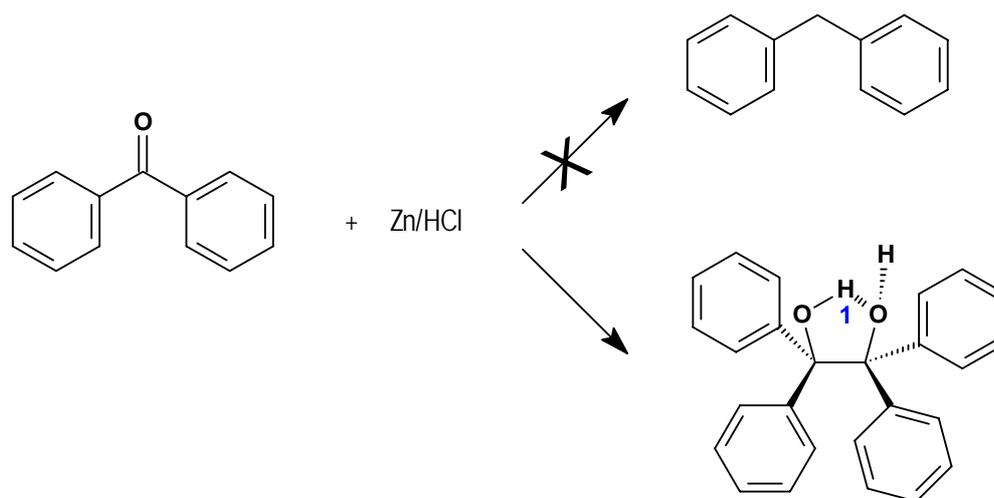
#### **Síntese do difenilmetano (DF1)**

Para a preparação deste substrato fizeram-se necessárias duas tentativas. Na primeira, em que não se obteve sucesso, a meta era obter-se o produto desejado pela redução de Clemmensen<sup>61</sup> da benzofenona, porém esta metodologia levou, com bom rendimento, a um produto cujas propriedades físicas e organolépticas distavam em muito das presentes na estrutura alvo<sup>62</sup> (baixo ponto de fusão, ~25 C, e o odor de laranja). Foi verificado que esta redução, quando feita com diarilcetonas, tem como produto pinacol<sup>63</sup>, fato que foi observado ao se comparar o espectro de RMN <sup>1</sup>H do produto com o do benzopinacol<sup>64</sup>, produto previsto para a redução da benzofenona.

Na segunda tentativa obteve-se sucesso, embora o difenilmetano produzido aparentasse conter uma quantidade significativa de subprodutos, visto que sua coloração castanha escura não condizia com a da molécula desejada, que é levemente amarelada, quase incolor, quando líquida e esbranquiçada no estado cristalino. Usou-se a alquilação de Friedel-Crafts<sup>65</sup> do benzeno com diclorometano.

Após ter sido obtido o difenilmetano, encontrou-se na literatura uma outra metodologia que poderia levar ao produto pela hidrogenação catalítica da benzofenona; esta técnica aplica-se exclusivamente a cetonas benzílicas, fornecendo produto em elevado rendimento, de fácil isolamento e praticamente livre de subprodutos<sup>66</sup>.

### *Tentativa I: Redução de Clemmensen da benzofenona*



Os reagentes, 2 g de benzofenona, 5 g de amálgama de Zn/HgCl<sub>2</sub>, 2,5 mL de H<sub>2</sub>O e 12,5 mL de HCl concentrado, foram inseridos em um erlenmeyer de boca esmerilhada com um condensador de refluxo acoplado e mantidos sob refluxo e agitação magnética por um período de 8 horas, sendo adicionado ao sistema reacional 0,75 mL de HCl conc./hora de reação. Passado o período da reação, o aquecimento foi desligado e esperou-se o resfriamento. A mistura reacional foi filtrada para se separar a amálgama, o filtrado sofreu sucessivas partições com diclorometano para se isolar o produto reacional bruto. A fase orgânica obtida foi tratada com NaHCO<sub>3</sub>, para eliminar o resíduo de ácido ainda presente, e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, para eliminar a água, sendo filtrada após os tratamentos. Após ser o solvente evaporado, foi obtido um sólido esbranquiçado. A análise por cromatografia em camada fina (CCF) do produto bruto obtido, em comparação com a benzofenona, revelou a formação de três produtos e ainda a presença de benzofenona.

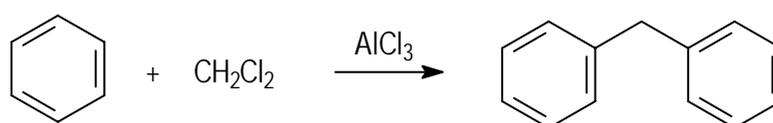
Ao sólido obtido deu-se o tratamento encontrado na literatura para purificação do difenilmetano<sup>60</sup>, sendo este lavado com pequenas porções de etanol, obtendo-se ao fim do processo 1,10 g de um sólido branco com propriedades diferentes das

encontradas para o difenilmetano. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  revelou que esta estrutura não poderia ser a do alvo reacional, pois apresentava integração com uma relação de  $\sim 1:20$  entre os diferentes hidrogênios presentes, sendo de 1:5 a esperada. Estudos posteriores revelaram que se tratava do benzopinacol.

Embora o produto obtido não compreendesse um alvo sintético calculou-se um rendimento de 55% para a formação do benzopinacol.

**RMN $^1\text{H}$  (CDCl $_3$ ):** 7,20 [m, 20H, H(arom.)], 3,02 [s, 1H, H(1)]. **Espectro 1.**

### *Tentativa II: Alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com diclorometano*



Em um balão de três bocas, dotado de um condensador refluxo com proteção de cloreto de cálcio, um termômetro e um funil de adição contendo 6,0 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, foram inseridos 50 mL de benzeno e 733 mg de AlCl<sub>3</sub>. À temperatura ambiente, em torno de 30 C e sob agitação magnética, adicionou-se uma pequena quantidade de diclorometano para que se iniciasse a reação. Deste momento em diante o sistema foi arrefecido de forma que a que a temperatura do meio reacional não excedesse 20 C e o restante do alquilante foi adicionado, gota a gota. Após o término da adição, a agitação permaneceu por 8 horas. Em seguida, à mistura, de coloração castanha, foi adicionada uma quantidade adequada de água para eliminar o AlCl<sub>3</sub>, em seguida foi adicionado Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> até se atingir a neutralidade, uma vez que foi formado HCl no tratamento anterior. O neutralizado foi particionado em diclorometano e à fase orgânica obtida adicionou-se MgSO<sub>4</sub> com a finalidade de se eliminar a água presente. Após filtração esta foi evaporada, resultando em produto pastoso. Na análise por CCF, tendo hexano como eluente, pode-se observar a formação de quatro produtos, dos quais acreditava-se que o menos retido fosse o alvo sintético.

Uma quantidade, que não foi aferida, foi submetida à cromatografia em coluna e eluída com hexano, quando foram isolados 1,16 g de uma substância que possuía as

propriedades descritas para o difenilmetano, baixo ponto de fusão, 25°C, e odor de laranja. A estrutura foi confirmada com os espectros de RMN <sup>1</sup>H e IV.

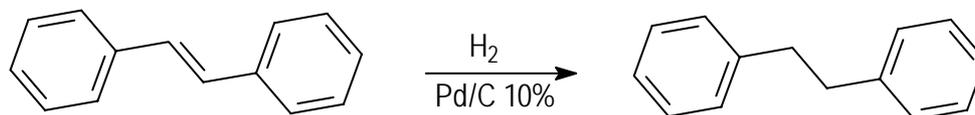
**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3061, 3027, 2917, 2848, 1600, 1494, 1451, 733, 698. **Espectro 3.**

**RMN<sup>1</sup>H (acetona-d<sub>6</sub>):** 7,23 [m, 10H, H(arom.)], 3,98 [s, 2H, H(benzílico)]. **Espectro 2.**

Como não foi aferida a quantidade analisada não se pôde calcular o rendimento, porém sua proporção na mistura reacional foi determinada pela cromatografia em fase gasosa do produto bruto restante. Este representava 72% da composição do produto.

### Síntese do 1,2-difeniletano (DF2)

Este foi preparado, sem maiores problemas, pela hidrogenação catalítica do *trans*-estilbeno.



No recipiente de hidrogenação, 5 g de *trans*-estilbeno foram dissolvidos em 50 mL de acetato de etila e à solução foram adicionados 250 mg de Pd/C 10%. Esta sofreu ação de 60 psi de hidrogênio no hidrogenador por seis horas. Terminado o tempo, a análise do meio reacional por CCF, com hexano como eluente, revelou a formação do produto desejado. Este foi filtrado, para retirar o catalisador, teve o solvente evaporado e foi submetido à cromatografia em coluna, tendo hexano como eluente, onde se obteve 4,23 g de um material sólido de coloração esbranquiçada que foi caracterizado como o alvo reacional por RMN <sup>1</sup>H, IV e pelo ponto de fusão.

O rendimento calculado para esta reação foi de 84%.

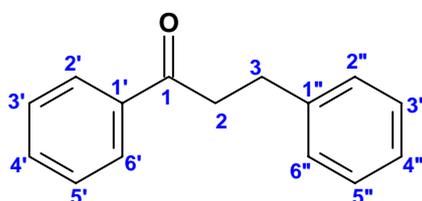
**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3054, 3024, 2919, 2854, 1595, 1488, 1449, 749, 694. **Espectro 5.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,21 [m, 10H, H(arom.)], 2,92 [s, 4H, H(benzílicos)]. **Espectro 4.**

**P.f.:** 49-52°C.

### Síntese do 1,3-difenilpropano (DF3)

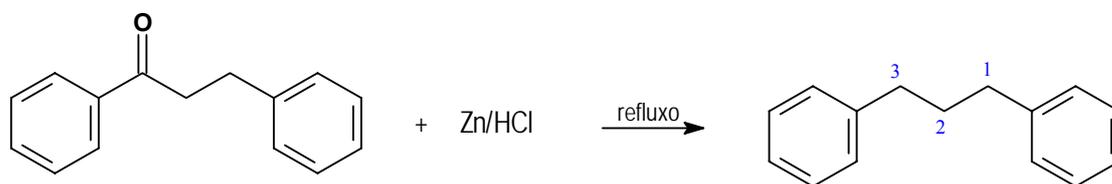
Foi preparado pela redução de Clemmensen da 1,3-difenilpropanona-1 (DF3CO). Esta apenas foi recristalizada e caracterizada por RMN <sup>1</sup>H e IV.



#### DF3CO:

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3056, 3026, 2924, 2857, 1680, 1594, 1494, 1448, 747, 695. **Espectro 7.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,96 [d, 2H, H(2' e 6'), J=7,4], 7,55 [t, 1H, H(4'), J=6,8], 7,44 [t, 2H, H(3' e 5'), J=7,4], 7,25 [m, 5H, H(2'' a 6'')], 3,31 [t, 2H, H(2), J=7,4], 3,06 [t, 2H, H(3), J=7,4]. **Espectro 6.**



Tendo como reagentes 2,0 g de 1,3-difenilpropanona-1, 5 g de amálgama Zn/HgCl<sub>2</sub>, 3 mL de água, 13 mL de HCl concentrado e 1 mL de ácido/hora de reação, a reação procedeu como descrito na *Tentativa I* de obtenção do DF1, diferenciada apenas pelo fato de que a fase orgânica isolada, depois de analisada em CCF com hexano como solvente de eluição e livre do solvente, foi submetida à cromatografia em coluna, eluída

com hexano, e foram isolados 1,51 g de um óleo que foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  e IV como alvo sintético.

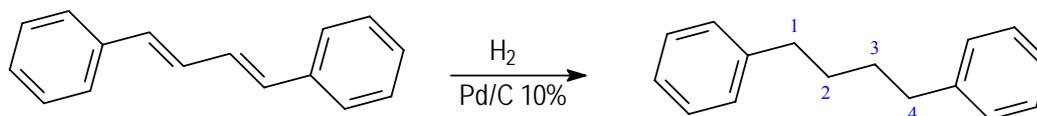
O rendimento calculado para esta reação foi de 83%.

**IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3062, 3027, 2929, 2856, 1602, 1496, 1453, 745, 698. **Espectro 9.**

**RMN $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 7,20 [m, 10H, H(arom.)], 2,65 [t, 4H, H(1 e 3), J=7,8], 1,95 [qui, 2H, H(2), J=7,8]. **Espectro 8.**

### Síntese do 1,4-difenilbutano (DF4)

O DF4 foi obtido, sem complicações, pela hidrogenação catalítica do *trans,trans*-1,4-difenilbutadieno (TTDF-BUT).



O procedimento seguido nesta síntese foi o da síntese de DF2, usando 5,0 g de TTDF-BUT, 300 mg de Pd/C 10%, 60 mL de acetato de etila e 60 psi de hidrogênio por seis horas de reação.

Após o tempo destinado à ação do hidrogênio sobre a olefina, a mistura reacional foi analisada por CCF, eluída com hexano, onde foi observada a formação do produto desejado, a mancha menos retida na placa cromatográfica. Filtrou-se a mistura, evaporou-se o solvente e o produto bruto foi submetido à cromatografia em coluna, tendo hexano como eluente. Obteve-se ao fim do processo 3,8 g de um sólido esbranquiçado que foi recristalizado em diclorometano e caracterizado por RMN $^1\text{H}$ , IV e teve seu ponto de fusão medido. O rendimento calculado foi de 62%.

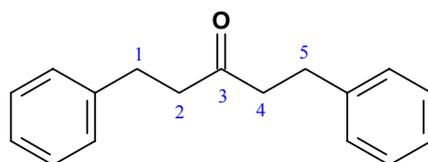
**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3054, 3024, 2929, 2852, 1596, 1490, 1456, 749, 698. **Espectro 11.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,21 [m, 10H, H(arom.)], 2,61 [sl, 4H, H(1 e 4)], 1,65 [sl, 4H, H(2 e 3)]. **Espectro 10.**

**P.f.:** 51-53°C.

### Síntese do 1,5-difenilpentano (DF5)

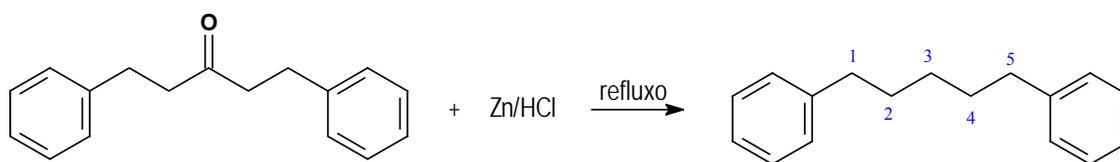
Preparado pela redução de Clemmensen da 1,5-difenilpentanona-3 (DF5CO).



**DF5CO:**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3062, 3028, 2927, 2853, 1712, 1603, 1496, 1450, 747, 701. **Espectro 13.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,22 [m, 10H, H arom.)), 2,88 [t, 4H, H(1 e 4), J=8,2], 2,70 [t, 4H, H(2 e 3), J=8,2]. **Espectro 12.**



O procedimento adotado para esta reação foi como o descrito para a primeira *Tentativa I* de obtenção do DF1, com 4,67 g de DF5CO e 10 g de amálgama Zn/HgCl<sub>2</sub>. A fase orgânica obtida no isolamento do produto reacional foi analisada por CCF, eluída em hexano, onde foi verificada a formação do produto, o menos retido na placa. Após ter o solvente evaporado, o produto bruto foi submetido à cromatografia em coluna com

hexano como eluente, Neste processo foram isoladas 3,55 g de um material oleoso que foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H e IV como DF5. O rendimento calculado foi de 81%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3062, 3027, 2930, 2855, 1603, 1495, 1454, 743, 698. **Espectro15.**

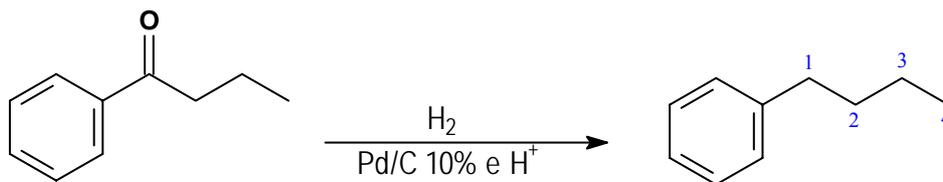
**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,20 [m, 10H, H(arom.)], 2,60 [t, 4H, H(1 e 5), J=7,8], 1,65 [qui, 4H, H(2 e 4), J=7,8], 1,38 [qui, 2H, H(3), J=6,7]. **Espectro 14.**

## Obtenção da série de *n*-alquilbenzenos

Da série de *n*-alquilbenzenos estudados, não foi necessário preparar tolueno (F1) e etilbenzeno (F2) que estavam disponíveis no laboratório. O tolueno foi utilizado sem tratamento prévio e ao etilbenzeno coube apenas a destilação, sendo a fração principal a 136°C. Os demais componentes desta série foram obtidos pela redução das respectivas aril-cetonas.

## Síntese do *n*-butilbenzeno (F4)

Preparado pela hidrogenação catalítica da butirofenona, metodologia descrita na literatura que prevê elevado rendimento para redução de cetonas benzílicas aos compostos alifáticos correspondentes, praticamente isento de subprodutos e de fácil isolamento.



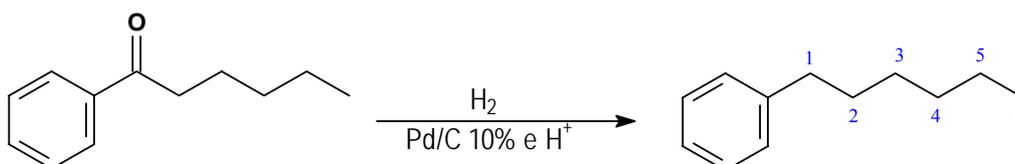
No recipiente de hidrogenação foram inseridos 3,0 mL de butirofenona, 150 mL de etanol, 4,5 mL de HCl concentrado, 15 mL de água e 600 mg de Pd/C 10%, submetidos a 60 psi de hidrogênio por seis horas. Após este tempo, o meio reacional foi analisado por CCF, eluída em hexano, em comparação com a cetona de original onde foram observadas a formação do produto e a ausência do substrato. O meio reacional, depois de filtrado, teve grande parte do solvente evaporada. Embora não se tenha eliminado o solvente completamente neste processo, obteve-se ao fim deste um sistema bifásico, fases aquosa e orgânica, ao qual foi adicionado hexano. À fase orgânica obtida, cuja análise por CCF mostrava grande pureza, não foi dado subsequente tratamento de purificação que não a evaporação do solvente, sendo obtidas 2,65 g de uma substância oleosa que foi caracterizada como F4 por RMN<sup>1</sup>H e IV, onde foi observado o desaparecimento da banda de absorção característico da carbonila. O rendimento calculado foi de 95%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3063, 3027, 2957, 2929, 2861, 1603, 1496, 1457, 1377, 740, 698. **Espectro 17.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,20 [m, 5H, H(arom.)], 2,61 [t, 2H, H(1), J=7,3], 1,60 [qui, 2H, H(2), J=7,3], 1,37 [sex, 2H, H(3), J=7,3], 0,92 [t, 3H, H(4), J=7,3]. **Espectro 16.**

### Síntese do *n*-hexilbenzeno (F6)

Preparado pela hidrogenação catalítica da hexanofenona, conforme descrito para a obtenção de F4.



O procedimento empregado nesta reação foi como o descrito para a obtenção de F4, usando-se 3,5 mL de hexanofenona, 150 mL de etanol, 4,5 mL de HCl concentrado,

20 mL de água e 600 mg de Pd/C 10%, e submetendo-se a mistura reacional à ação de 60 psi de hidrogênio por seis horas. Após o tempo estabelecido para a redução o meio reacional foi analisado por CCF, eluída em hexano, em comparação com a cetona de original, sendo observada a formação do produto, porém a redução não se deu por completo, uma vez que o substrato também foi detectado juntamente com outra substância, a qual se presumiu ser o produto de redução parcial, provavelmente o álcool correspondente.

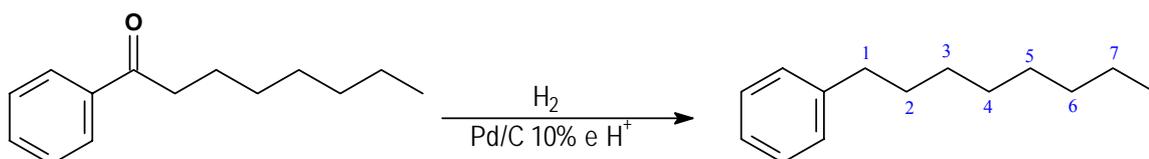
O meio reacional, depois de filtrado, teve grande parte do solvente evaporado. Embora não se tenha eliminado o solvente completamente neste processo, obteve-se ao fim deste um sistema bifásico, fases aquosa e orgânica, ao qual foi adicionado diclorometano. A fase orgânica obtida foi concentrada e submetida a cromatografia em coluna, eluída em hexano, sendo obtido ao fim do processo 1,89 g de um material oleoso que foi caracterizado como F6 por RMN<sup>1</sup>H e IV, onde foi observado o desaparecimento da banda de absorção da carbonila. O rendimento calculado foi de 61%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3063, 3027, 2927, 2856, 1604, 1541, 1496, 1458, 1377, 744, 698. **Espectro 19.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,20 [m, 5H, H(arom.)], 2,59 [t, 2H, H(1), J=7,7], 1,58 [sl, 2H, H(2)], 1,29 [sl, 6H, H(3 a 5)], 0,88 [sl, 3H, H(6)]. **Espectro 18.**

### Síntese do *n*-octilbenzeno (F8)

Preparado pela hidrogenação catalítica da octanofenona, conforme descrito para a Síntese de F4 .



Como descrito para a síntese de F4, usando 3,0 g de octanofenona, 150 mL de etanol, 3,7 mL de HCl concentrado, 15 mL de água e 700 mg de Pd/C 10%; submeteu-se a mistura reacional à ação de 60 psi de hidrogênio por seis horas. Após o tempo destinado à ação redutora do hidrogênio sobre a carbonila, a mistura reacional foi analisada por CCF, eluída em hexano, em comparação com o substrato; esta análise revelou que a conversão ocorrera por completo, não sendo observados traços do reagente inicial nem subprodutos. O meio reacional teve parte do solvente evaporada até a formação do sistema bifásico, ao qual foi adicionado diclorometano. À fase orgânica obtida não foi dado nenhum tratamento subsequente de purificação que não a evaporação do solvente, sendo obtidos ao fim do processo 2,56 g de uma substância oleosa que foi caracterizada como F8 por RMN  $^1\text{H}$  e IV.

O rendimento calculado foi de 92%.

**IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3063, 3027, 2926, 2855, 1604, 1495, 1458, 1376, 743, 698. **Espectro 21.**

**RMN $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 7,18 [m, 5H, H(arom)], 2,6 [t, 2H, H(1),  $J=7,1$ ], 1,60 [sl, 2H, H(2)], 1,28 [sl, 10H, H(3 a 7)], 0,87 [sl, 3H, H(8)]. **Espectro 20.**

### **Obtenção do tris-(2-feniletil)-metano (TFano)**

A metodologia escolhida para obtenção do TFano, considerando os reagentes disponíveis, foi de obtê-lo pela hidrogenação catalítica do alceno 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2 (TFeno) formado na reação de Wittig entre DF5CO e o sal de fosfônio do brometo de 2-feniletila. Este, por sua vez, vem da substituição da hidroxila por bromo na reação do álcool feniletílico com ácido bromídrico, como esquematizado na **Figura 5**.

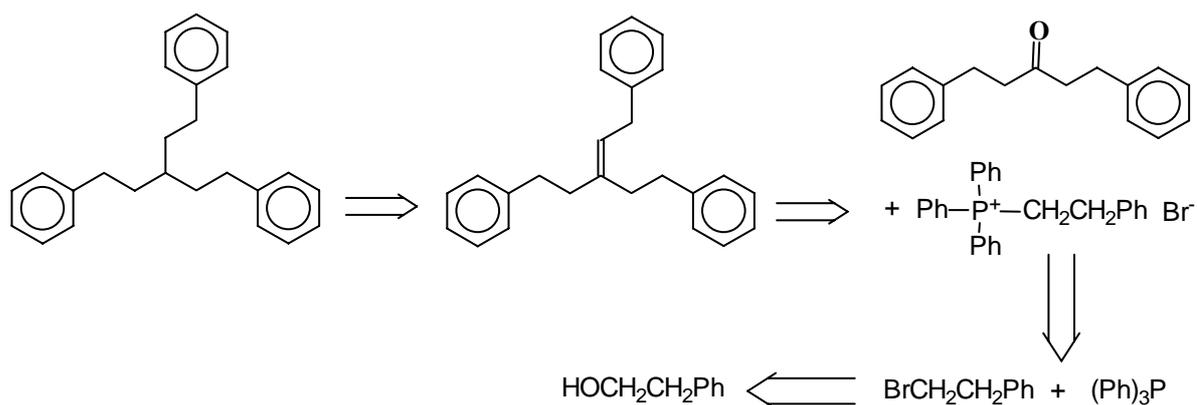
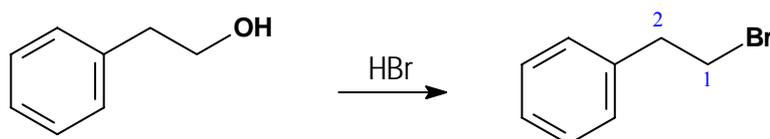


Figura 5: Retrossíntese para obtenção do TFano.

### Síntese do brometo de 2-feniletila (F2Br)



Em um balão de 50 mL, com um agitador magnético em seu interior, foram inseridos 11,8 mL de HBr 48% e em seguida, sob agitação e gota a gota, 2,8 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Terminada a adição do ácido sulfúrico, adicionou-se 10,0 mL de álcool 2-feniletílico, seguido pela adição de mais 2,2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, novamente gota a gota. Em seguida adaptou-se um condensador de refluxo na boca do balão e manteve-se a mistura sob agitação e refluxo por duas horas. Após este tempo, a mistura foi vertida em água e teve a fase orgânica extraída com diclorometano; esta foi lavada com bicarbonato e por fim concentrada. Após análise por CCF, eluída em hexano, onde foi verificada a formação do produto, foi submetida à cromatografia em coluna, eluída com hexano, obtendo-se ao fim do processo 13,17 g de um líquido incolor que foi caracterizado como F2Br por RMN<sup>1</sup>H e IV, onde se observou o desaparecimento da banda característica de álcool e aparecimento de bandas da ligação carbono-halogênio.

O rendimento calculado foi de 85%.

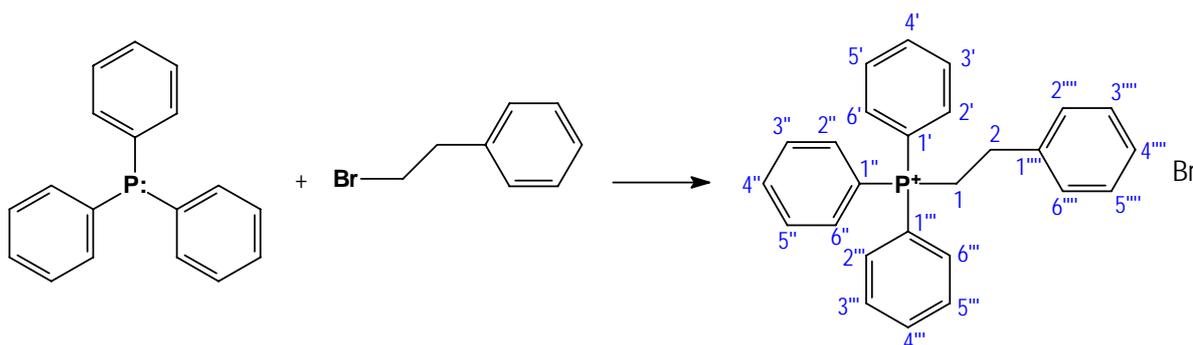
**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3063, 3028, 2962, 2858, 1603, 1496, 1452, 1313, 1263, 1215, 749, 698, 648.

**Espetro 23.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,23 [m, 5H, H(arom.)], 3,55 [t, 2H, H(1), J=7,7], 3,14 [t, 2H, H(2), J=7,7]. **Espetro 22.**

### Síntese do brometo de trifenil-2-feniletil-fosfônio (Ph<sub>3</sub>P-F2Br)

Para a síntese do TFeno foram necessárias três tentativas da reação de Wittig. Para tanto fez-se necessária, por duas vezes, a produção deste sal de fosfônio, que foi preparado a partir de trifetilfosfina e 3,38 g de F2Br (18,25 mmoles) na primeira reação e 3,5 g (18,91 mmoles) na segunda.



Em um balão de 100 mL, com uma barra magnética em seu interior, foi inserida trifetilfosfina (4,84 g na 1<sup>a</sup> e 4,96 g na 2<sup>a</sup> reação), que foi dissolvida em tolueno (60 mL na 1<sup>a</sup> e 70 mL na 2<sup>a</sup>). Em seguida foi adicionado o derivado halogenado (3,38 g na 1<sup>a</sup> e 3,5 g na 2<sup>a</sup>). À boca do balão foi acoplado um condensador; o sistema, sob agitação magnética, foi submetido a aquecimento e mantido sob refluxo por 48 horas. Ao final destes dois dias de refluxo pôde-se observar o sal depositado no fundo do balão. O material formado foi lavado varias vezes com tolueno quente, seco a vácuo e guardado em dessecador. Foram obtidas 6,8 g do sal na sua primeira obtenção e 6,35 g na segunda, os rendimentos calculados, considerando a conversão do brometo de feniletila ao sal, foram de 83,3% e 75,3% respectivamente. O sal foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H e IV.

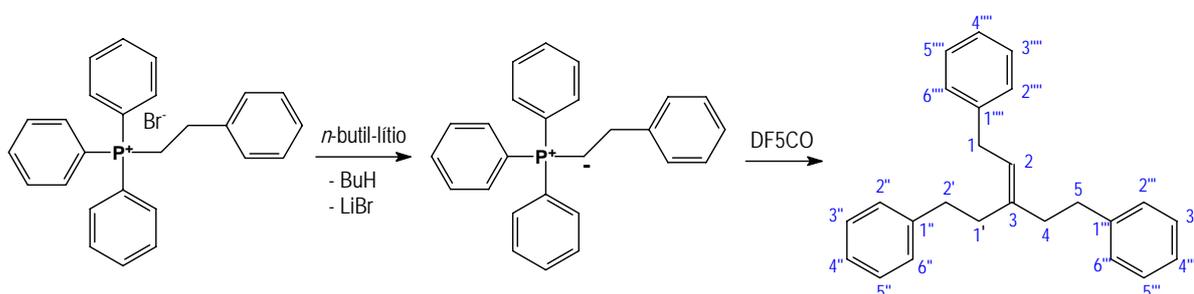
**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3053, 2920, 2863, 2795, 2690, 1588, 1490, 1439, 1323, 1111, 745, 695.

**Espectro 25.**

**RMN<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>):** 7,76 [m, 15H, H(2' a 6', 2'' a 6'' e 2''' a 6''')], 7,19 [sl, 5H, H(2''' a 6''')], 3,83 [m, 2H, H(1)], 2,76 [m, 2H, H(2)]. **Espectro 24.**

### Síntese do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2 (TFeno)

Foram feitas duas tentativas iniciais de reação de Wittig para preparar o 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2 (TFeno). Ambas falharam devido à presença de umidade e/ou uso de *n*-butil-lítio degradado. Na segunda foi possível recuperar boa parte do sal de fosfônio e uma pequena quantidade do produto desejado. Após receber um vidro de *n*-butil-lítio novo, em bom estado, e tomando as precauções devidas, foi feita com sucesso a reação.



A vidraria utilizada nesta reação (balão de 100 mL, junta de três bocas esmerilhadas e condensador reto) foi seca em mufla a 200°C por duas horas e usada imediatamente após sua retirada do aquecimento. No balão de 100 mL foram inseridos 3,5 g de Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>F<sub>2</sub><sup>-</sup> Br<sup>-</sup> e uma barra magnética de agitação; imediatamente após isso, à boca do balão foi acoplada a junta de três bocas, com o condensador já acoplado à sua boca central, e as demais bocas, da junta e do condensador, devidamente vedadas com septos de borracha.. No sistema, devidamente selado e sobre manta de aquecimento e placa de agitação magnética, fez-se passar um fluxo de nitrogênio para retirar os vestígios de umidade, sendo as condições anidras e a atmosfera inerte do sistema reacional mantidas por meio de bexigas cheias de nitrogênio, adaptadas a agulhas de

seringa e espetadas nos septos. Em seguida, com auxílio de uma seringa, adicionou-se 50 mL THF, recém destilado de sódio, sendo necessário ligeiro aquecimento para total dissolução do sal de fosfônio. A solução ficou levemente amarelada. Esperou-se o resfriamento do sistema reacional até a temperatura ambiente e com uma seringa, devidamente seca, 4 mL de *n*-butil lítio 2,5 mol.L<sup>-1</sup>, em hexano, foi adicionado lentamente; pôde-se observar a mudança na cor da solução, que, de levemente amarelada, passou por um tom avermelhado e por fim atingiu a cor castanha escura. Após a total adição da base, a mistura ficou sob agitação magnética por duas horas e em seguida a cetona foi adicionada lentamente, da mesma forma que o THF e a base. Durante a adição da cetona observou-se a formação de um precipitado esbranquiçado, provavelmente o LiBr. Terminada a adição da cetona o sistema foi mantido em refluxo durante a noite. No dia seguinte, depois de resfriado, o sistema, que tinha coloração escura, foi analisado por CCF, quando foi observado, ao contrário das experiências anteriores, a formação do produto em quantidade bem mais apreciável.

O produto bruto obtido foi submetido a cromatografia em coluna eluída com hexano, sendo isoladas 1,28 g de um óleo que foi caracterizado como TFeno por RMN<sup>1</sup>H, IV e CG-EM. O rendimento calculado foi de 50,3 %.

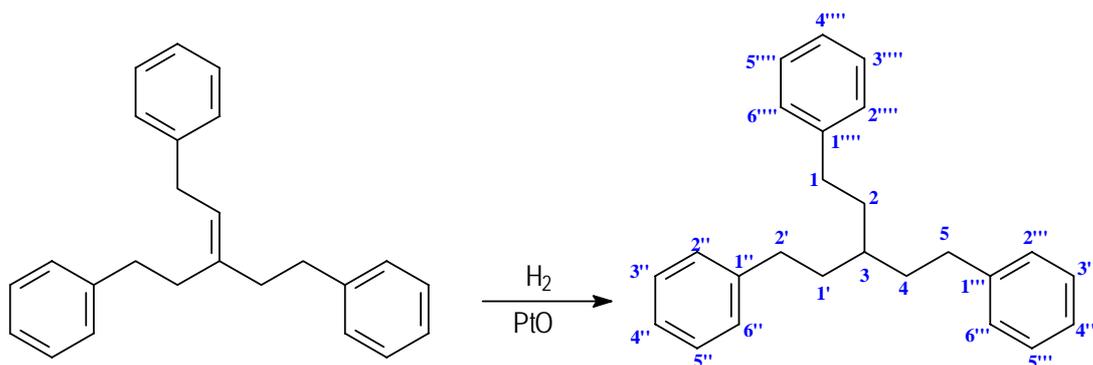
**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3061, 3027, 2930, 2858, 1658, 1602, 1495, 1452, 740, 698. **Espectro 27.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,20 [m, 13H, H(2'' a 6'', 2''' a 6''' e 3'''' a 5''')], 7,03 [d, 2H, H(2'''' e 6''')], J=6,9], 5,36 [t, 1H, H(2), J=7,2], 3,27 [d, 2H, H(1), J=7,2], 2,74 [m, 4H, H(5 e 2')], 2,40 [m, 4H, H(4 e 1')]. **Espectro 26.**

**EM [m/z(%):** 326(4%, M<sup>+</sup>), 235(2%), 221(1%), 157(4%), 143(4%), 129(17%), 117(22%), 104(6%), 91(100%), 77(9%), 65(17%). **Espectro 28.**

## Síntese do tris-(2-feniletil)-metano (TFano)

O TFano foi preparado sem maiores complicações pela hidrogenação catalítica do alceno TFeno obtido na reação de Wittig.



Em um balão de 25 mL, com uma barra magnética de agitação em seu interior, dissolveu-se 1,02 g de TFeno em 10 mL acetato de etila e adicionou-se 20 mg de PtO<sub>2</sub>; em seguida o balão foi selado com um septo de borracha. Fez-se passar um fluxo de hidrogênio no sistema reacional para garantir que a atmosfera interna fosse composta apenas do gás redutor. Seis bexigas cheias de gás, adaptadas a agulhas de seringa, foram espetadas no septo, deixando o hidrogênio agir sobre a olefina, sob agitação magnética. O hidrogênio contido nos balões foi consumido e estes murcharam. A análise por CFF mostrou total conversão do TFeno ao alceno correspondente, TFano. O meio reacional foi filtrado, teve o solvente evaporado e o produto foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H, IV e CG-EM. O rendimento observado foi de 100%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 3061, 3026, 2928, 2857, 1602, 1495, 1452, 744, 699. **Espectro 30.**

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 7,20 [m 15H, H(2'' a 6'', 2''' a 6''' e 2'''' a 6'')], 2,71 [t, 6H, H(1, 5 e 2'), J=8,1], 2,46 [m, 1H, H(3)], 1,69 [qua, 6H, H(2, 4 e 1'), J=8,1]. **Espectro 29.**

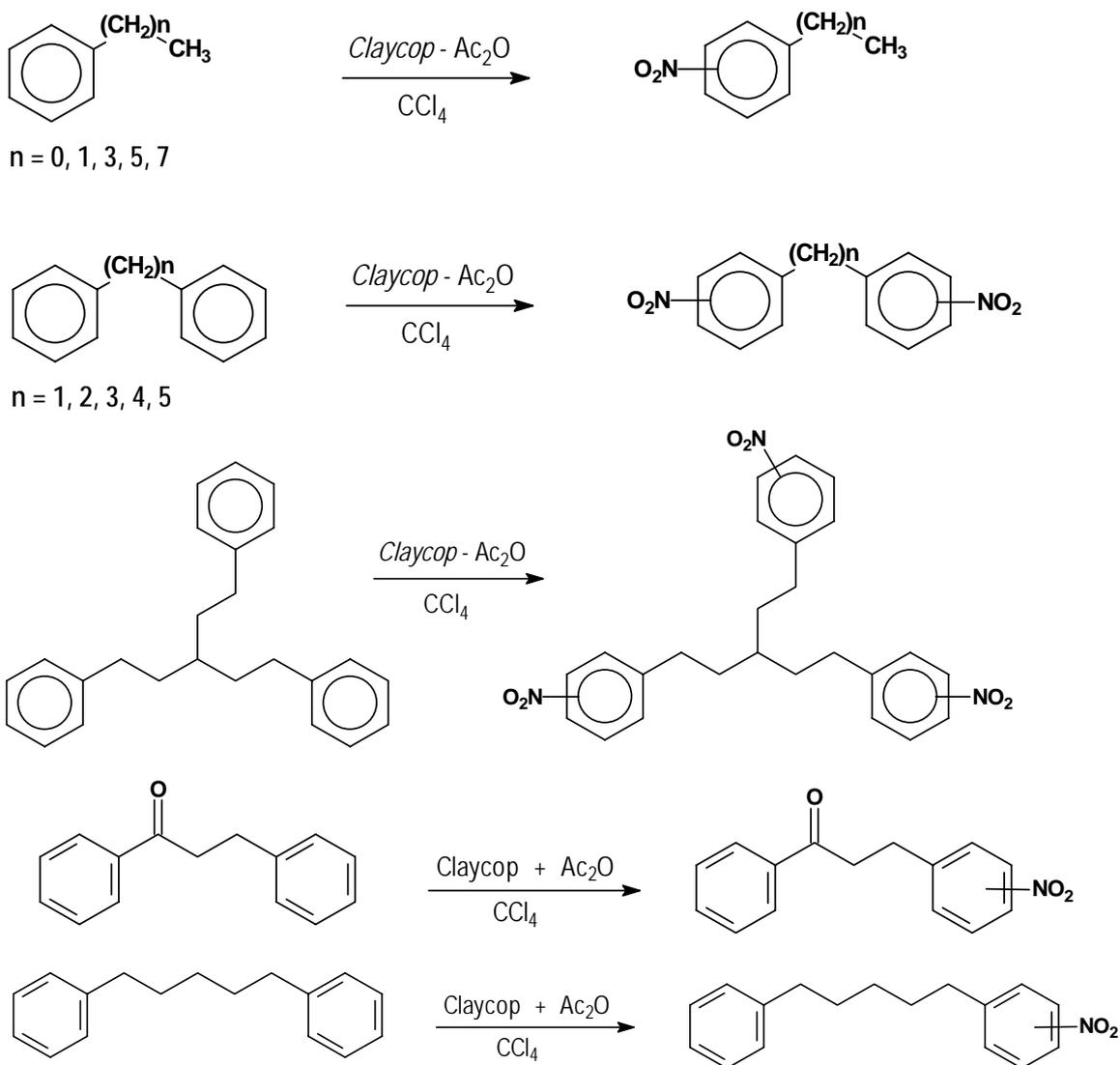
**EM [m/z(%):** 328(10%, M<sup>+</sup>), 237(1%), 159(8%), 145(8%), 131(8%), 117(12%), 105(18%), 92(94%), 91(100%), 77(14%), 65(20%). **Espectro 31.**

## Nitrações

### Nitração com *Claycop*

As nitrações dos substratos aromáticos basearam-se na metodologia empregada por Laszlo em seu trabalho com o tolueno<sup>40</sup> e obedeceram a seguinte relação entre os reagentes: *Claycop* - 0,50 g /mmol de núcleo aromático; CCl<sub>4</sub> - 5,3 mL/mmol de substrato aromático; Ac<sub>2</sub>O - 1 mL/mmol de substrato aromático.

Os solventes empregados neste processo foram previamente destilados.



## Preparação do *Claycop*

Em um balão apropriado dissolveu-se 66,5 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 900 mL de acetona e à solução adicionou-se 100 g de montmorilonita K-10, mantendo este sistema sob agitação vigorosa por cinco minutos. Em seguida evaporou-se o solvente no evaporador rotatório a uma temperatura inferior a 50 °C. Formou-se um material de cor azulada, que ficou aderido no balão, sendo removido, pulverizado e guardado em um recipiente fechado dentro de um dessecador, uma vez que a exposição prolongada a umidade é prejudicial à atividade do reagente suportado. Foram obtidas 160 g de *Claycop*.

## Obtenção dos nitro compostos

Foram nitradas as seguintes quantidades dos substratos:

- ❖ tolueno (F1) – 0,5 mL → 4,7 mmoles
- ❖ etilbenzeno (F2) – 0,5 mL → 4,09 mmoles
- ❖ n-butilbenzeno (F4) – 200mg → 1,49 mmoles
- ❖ n-hexilbenzeno (F6) – 200mg → 1,24 mmoles
- ❖ 1-feniloctano (F8) – 0,5 mL → 2,26mmoles
- ❖ difenilmetano (DF1) – 200 mg → 1,19 mmoles
- ❖ 1,2-difeniletano (DF2) – 200 mg → 1,1 mmoles
- ❖ 1,3-difenilpropano (DF3) – 200 mg → 1,02 mmoles
- ❖ 1,4-difenilbutano (DF4) – 200 mg → 0,95 mmoles
- ❖ 1,5-difenilpentano (DF5) – 200 mg → 0,89 mmoles
- ❖ DF5 – 200 mg → 0,89 mmoles(mononitração)
- ❖ TFano – 350 mg → 1,07 mmoles
- ❖ 1,3-difenilpentanona-3 (DF3CO) – 200 mg → 0,95 mmoles
- ❖ DF2 – 1 g → 4,75 mmoles
- ❖ DF4 – 1 g → 5,5 mmoles

Obedecendo à relação entre reagentes, os substratos aromáticos foram nitrados seguindo o seguinte procedimento:

Em um balão de volume adequado a quantidade de reagentes foram colocados o *Claycop*, o  $\text{CCl}_4$  e o  $\text{Ac}_2\text{O}$ , em quantidades apropriadas, deixando-os sob agitação magnética, a temperatura ambiente e protegidos da umidade com proteção de  $\text{CaCl}_2$ , por um período de indução de 15-20 min, onde se observa a mudança da coloração de azul claro para um tom de azul de maior intensidade e beleza. Após este período adicionou-se o substrato a ser nitrado mantendo a agitação por um período de 20 h. Terminadas as vinte horas, a mistura reacional foi filtrada em pequena quantidade de sílica cromatográfica, tendo diclorometano como solvente de arraste, para eliminar os sais de cobre presentes, e o solvente foi evaporado do filtrado.

Para a mononitração do DF5 as quantidades do agente nitrante e de  $\text{Ac}_2\text{O}$  empregadas foram inferiores às necessárias para nitrar apenas um dos núcleos aromáticos. Os produtos foram analisados por C.G. e CG/EM.

A análise dos produtos obtidos mostrou que a conversão aos derivados nitrados foi superior a 98% em todos os substratos, exceto na mononitração de DF5 onde foi observado o substrato não nitrado com cerca de 49% da composição da mistura reacional. Foram produzidos nitro-alkilbenzenos ( $\text{F}_x\text{N}$ ,  $x=1, 2, 4, 6$  e  $8$ ), 1, $\omega$ -di-(nitrofenil)-alcanos ( $\text{DF}_x\text{N}_2$ ,  $x=1,2,3,4$  e  $5$ ), com um grupo nitro por núcleo aromático, o derivado mononitrado DF5N1, bem como o DF3CON e o trinitrado TFanoN3. A porcentagem da distribuição dos isômeros, bem como os fragmentos de massa encontram-se dispostos na tabela que segue.

**Tabela 5: Distribuição isomérica da nitração dos *n*-alkilbenzenos, dos 1, $\omega$ -difenilalcanos e do DF3CO; e fragmentos de massa**

Produtos	Isômeros	%	Fragmentos de Massa [m/z(%)]
F1N	orto	35	Para esta reação não foi feita análise por espectrometria de massas
	meta	2	
	para	63	
F2N	orto (Espectro 32)	17	151(não observado, $\text{M}^+$ ), 134(26%), 106(26%), 104(28%), 103(30%), 89(23%), 77(100), 63(49%)
	Meta	3	Não foi registrado
	para (Espectro 33)	80	151(29%, $\text{M}^+$ ), 136(7%), 105(58%), 89(34%), 77(100%), 63(48%)

F4N	orto (Espectro 34)	38	179(não observado, M <sup>+</sup> ), 162(36%), 134(12%), 132(10%), 130(16%), 120(42%), 108(8%), 104(20%), 91(86%), 89(75%), 77(100%), 65(84%)
	meta (Espectro 35)	3	179(13%, M <sup>+</sup> ), 162(<1%), 137(52%), 120(66%), 91(46%), 90(96%), 89(100%), 78(82%), 77(37%), 63(76%)
	para (Espectro 36)	59	179(18%, M <sup>+</sup> ), 162(1%), 137(46%), 107(58%), 91(100%), 89(67%), 78(70%), 77(42%), 65(24%), 63(46%)
F6N	orto (Espectro 37)	34	207(<1%, M <sup>+</sup> ), 190(47%), 162(<1%), 161(<1%), 160(<1%), 146(12%), 137(1%), 136(4%), 134(21%), 130(32%), 120(70%), 92(72%), 91(94%), 77(100%), 65(80%)
	meta (Espectro 38)	3	207(12%, M <sup>+</sup> ), 190(2%), 150(4%), 137(76%), 120(34%), 103(33%), 91(77%), 90(92%), 89(100%), 77(51%), 65(29%), 63(40%)
	para (Espectro 39)	64	207(16%, M <sup>+</sup> ), 190(3%), 161(2%), 150(1%), 137(76%), 107(64%), 91(100%), 90(48%), 89(60%), 78(64%), 77(36%), 65(18%), 63(30%)
F8N	orto (Espectro 40)	24	235(4%, M <sup>+</sup> ), 218(74%), 190(<1%), 188(<1%), 162(<1%), 160(4%), 158(7%), 146(18%), 137(3%), 136(6%), 134(28%), 130(42%), 120(85%), 106(26%), 92(72%), 91(100%), 78(67%), 65(64%)
	meta (Espectro 41)	3	235(4%, M <sup>+</sup> ), 218(11%), 188(4%), 162(1%), 149(8%), 137(56%), 120(34%), 103(22%), 91(86%), 90(100%), 89(64%), 77(45%), 65(26%)
	para (Espectro 42)	73	235(9%, M <sup>+</sup> ), 218(6%), 189(0,5%), 162(0,5%), 149(3%), 137(100%), 120(7%), 107(42%), 91(84%), 78(45%), 77(20%), 65(12%)

DF1N2	orto, orto' (Espectro 43)	7	258(não observado, M <sup>+</sup> ), 210(14%), 195(24%), 181(16%), 166(94%), 152(60%), 115(48%), 92(26%), 77(68%), 51(100).
	meta, orto' (Espectro 44)	2	258(4%, M <sup>+</sup> ), 257(6%), 241(8%), 211(8%), 195(26%), 181(10%), 165(94%), 153(53%), 139(78%), 89(70%), 77(48%), 76(40%), 63(90%), 51(92%), 50(100%).
	orto, para' (Espectro 45)	34	258(1%, M <sup>+</sup> ), 257(4%), 241(6%), 211(14%), 195(36%), 181(12%), 165(90%), 152(58%), 139(84%), 89(65%), 77(44%), 76(42%), 63(100%), 51(66%), 50(78%).
	meta, para' (Espectro 46)	5	258(10%, M <sup>+</sup> ), 241(6%), 21(8%), 211(6%), 195(10%), 181(8%), 165(100%)., 153(36%), 139(40%), 89(38%), 77(26%), 76(20%), 63(60%), 50(66%).
	para, para' (Espectro 47)	53	258(12%, M <sup>+</sup> ), 241(6%), 212(20%), 195(4%), 181(6%), 15(100%), 153(36%), 139(28%), 89(42%), 77(28%), 76(22%), 63(58%), 51(36%), 50(50%).
DF2N2	orto, orto' (Espectro 48)	9	272(não observado, M <sup>+</sup> ), 195(65), 179(9%), 152(16%), 151(10%), 136(9%), 105(16%), 92(30%), 89(54%), 78(100%)63(43%), 51(34%).
	meta, orto' (Espectro 49)	2	272(não observado, M <sup>+</sup> ), 255(17%), 152(33%), 136(46%), 132(18%), 106(24%), 90(64%), 89(49%), 78(100%), 63(66%), 51(41%).
	orto, para' (Espectro 50)	41	272(não observado, M <sup>+</sup> ), 255(6%), 152(10%), 151(6%), 136(12%), 120(5%), 105(8%), 89(84%), 78(100%), 77(36%), 63(63%), 51(38%).
	meta, para' (Espectro 51)	5	272(19%, M <sup>+</sup> ), 226(12%), 136(90%), 90(100%), 89(47%), 78(49%), 77(32%), 63(46%), 51(27%).
	para, para' (Espectro 52)	43	272(6%, M <sup>+</sup> ), 226(4%), 136(36%), 106(31%), 89(97%), 78(100%), 63(41%), 51(50%).

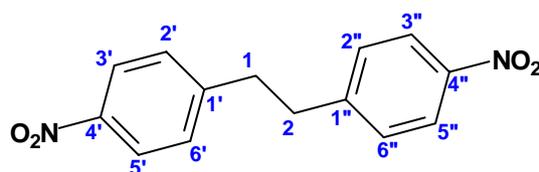
DF3N2	orto, orto' (Espectro 53)	6	287(45%, M+1), 269(3%), 165(13%), 148(11%), 134(62%), 120(82%), 104(40%), 92(90%), 91(60%), 77(100%), 65(77%), 51(48%).
	meta, orto'	1	Não foi registrado.
	orto, para' (Espectro 53)	38	287(100%, M+1), 270(40%), 269(25%), 223(13%), 165(5%), 150(15%), 120(70%), 107(13%), 92(31%), 91(38%), 78(33%), 77(25%), 65(33%), 51(13%).
	meta, para'	4	Não foi registrado.
	para, para' (Espectro 54)	51	287(38%, M+1), 270(45%), 165(3%), 163(4%), 150(15%), 137(100%), 107(23%), 91(46%), 78(23%), 65(7%), 51(4%).
DF4N2	orto, orto' (Espectro 55)	6	300(não observado, M <sup>+</sup> ), 146(33%), 120(35%), 103(37%), 91(100%), 77(79%), 65(63%), 51(73%).
	meta, orto'	1	Não foi registrado.
	orto, para' (Espectro 56)	36	300(não observado, M <sup>+</sup> ), 179(3%), 165(4%), 146(12%), 103(29%), 91(94%), 89(100%), 78(90%), 77(69%), 65(52%), 51(42%).
	meta, para' (Espectro 57)	3	300(não observado, M <sup>+</sup> ), 164(23%), 137(20%), 136(31%), 107(33%), 103(33%), 91(93%), 89(97%), 78(100%), 65(48%), 63(44%), 51(80%).
	para, para' (Espectro 58)	51	300(3% M <sup>+</sup> ), 284(3%), 267(4%), 206(3%), 164(6%), 137(19%), 107(29%), 103(25%), 91(93%), 89(73%), 78(100%), 77(37%), 65(19%), 63(40%), 51(17%).
DF5N2	orto, orto' (Espectro 59)	9	315(25%, M+1), 297(8%), 281(15%), 269(35%), 160(135%), 146(63%), 120(88%), 107(33%), 92(95%), 91(100%), 78(73%), 77(90%), 65(85%), 51(40%).
	meta, orto'	1	Não foi registrado.

	orto, para' (Espectro 59)	38	315(43%, M+1), 298(35%), 297(68%), 193(5%), 176(10%), 169(20%), 146(45%), 120(73%), 107(33%), 106(40%), 92(65%), 91(100%), 78(98%), 77(73%), 65(60%), 51(28%).
	meta, para'	3	Não foi registrado.
	para, para' (Espectro 60)	49	315(25%, M+1), 298(38%), 178(33%), 176(35%), 160(18%), 137(100%), 121(58%), 107(50%), 91(48%), 78(55%), 77(23%), 65(13%), 51(10%).
DF3CON	orto (Espectro 61)	33	255(não observado, M <sup>+</sup> ), 209(10%), 105(60%), 91(6%), 89(6%), 77(100%), 65(7%), 63(8%), 51(36%).
	meta (Espectro 62)	4	255(não observado, M <sup>+</sup> ), 133(10%), 119(2%), 105(58%), 91(4%), 77(100%), 51(36%).
	para (Espectro 63)	63	255(5%, M <sup>+</sup> ), 105(68%), 91(8%), 89(6%), 77(100%), 63(8%), 51(38%).
DF5N	DF5 não nitrado	49	Para esta reação não foi feita análise por espectrometria de massas
	orto	8,4	
	meta	0,6	
	para	18,2	
	orto, orto'	1,9	
	meta, orto'	0,3	
	orto, para'	9,0	
	meta, para'	0,8	
	para, para'	11,8	

Um tratamento diferenciado para o isolamento dos produtos nitrados foi usado nas nitrações de 1 grama de DF2 e da mesma quantidade de DF4, para fins preparativos. Para estes casos a mistura reacional foi filtrada em funil de Buchner, sendo a argila retida na filtração lavada com diclorometano. Em seguida o filtrado foi particionado com uma solução aquosa de bicarbonato de potássio a 10% de concentração, para

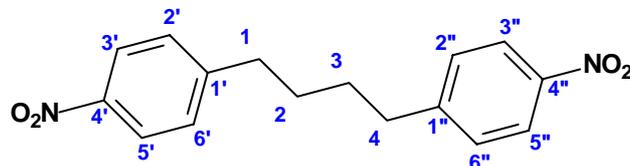
eliminar os sais de cobre, hidrolisar o anidrido acético ainda presente e neutralizar o ácido acético formado, bem como extraí-lo da fase orgânica. A fase orgânica obtida foi seca com sulfato de sódio anidro e posteriormente filtrada. O solvente foi evaporado e foram obtidos produtos brutos sólidos nas duas reações; destes foram isolados os isômeros *p, p'* dos derivados dinitrados por cristalização em etanol. Por este processo isolou-se 0,588g do isômero *p, p'* de DF4N2 e 0,529g do isômero *p, p'* de DF2N2. Estas massas representam rendimentos, de 40% e 36% respectivamente, contudo a análise por CCF das soluções mães de ambos os derivado ainda mostrou a presença destes em quantidades significativas. Os produtos isolados foram caracterizados por RMN<sup>1</sup>H.

### DF2N2-*p, p'*



**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 8,14 [d, 4H, H(3', 5', 3'' e 5''), J=8], 7,28 [d, 4H, H(2', 6', 2'' e 6''), J=8], 3,08 [sl, 4H, H(1 e 2)]. **Espectro 70.**

### DF4N2-*p, p'*

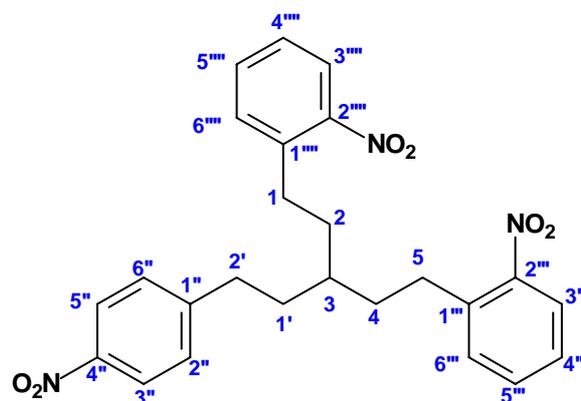


**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 8,13 [d, 4H, H(3', 5', 3'' e 5''), J=8], 7,30 [d, 4H, H(2', 6', 2'' e 6''), J=8], 2,75 [sl, 4H, H(1 e 4)], 1,71 [sl, 4H, H(2 e 3)]. **Espectro 71.**

### ***Nitração do TFano***

Obedecendo à relação entre os reagentes e o procedimento descrito para a nitração dos substratos mono e diaromáticos, foram nitradas 350 mg do TFano. Da nitração do TFano, a análise por CCF mostrou a obtenção de três produtos majoritários, a cromatografia em fase gasosa mostrou a presença de cinco produtos principais no produto bruto isolado, sendo estes responsáveis por cerca de 92% da composição, que, em ordem crescente de tempo de retenção, são responsáveis pelas seguintes porcentagens dos produtos principais: I-7,6%, II-4,%, III-34,5%, IV-7,9% e V-46%, 130 mg o produto bruto foram analisadas por CCF preparativa e desta análise foram separados os três componentes que por comparação de tempo de retenção em cromatografia gasosa foram identificados como I, III e V, destes foram isoladas 18 mg, 35mg e 30 mg respectivamente que foram analisados por RMN<sup>1</sup>H e HOMOCOSY e caracterizados como 1,5-bis-(*o*-nitrofenil)-3-[2-(*p*-nitrofeniletil)]-pentano (TFN3-*o,o',p''*); 1,5-bis-(*p*-nitrofenil)-3[2-(*o*-nitrofeniletil)]-pentano (TFN3-*o,p',p''*) e tris-(*p*-nitrofeniletil)-pentano (TFN3-*p,p',p''*), respectivamente, de acordo com os dados abaixo:

#### **TFN3-*o,o',p''***

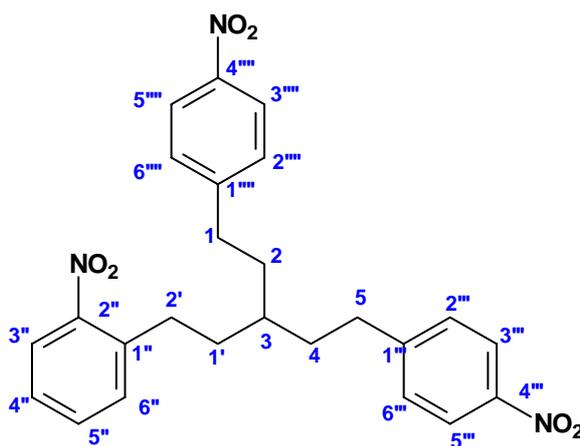


**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 8,14 [d, 2H, H(3'' e 5''), J=8,0], 7,91 [d, 2H, H(3''' e 5'''), J=8,0], 7,53 [t, 2H, H(4''' e 4'''), J=7,66], 7,35 [sl, 6H, H(2'', 6'', 5'', 6'', 5''' e 6''')], 2,91 [t, 4H, H(1 e 5), J=8,6], 2,78 [t, 2H, H(2'), J=8,6], 2,64 [m, 1H, H(3)], 1,73 [m, 6H, H(2, 4 e 1')]. **Espectro 64.**

**HOMOCOSY (Espectro 65):**

$\delta(\text{ppm})$	H	<sup>1</sup> H x <sup>1</sup> H-COSY
1,73	2; 4; 1'	1 e 3; 3 e 5; 3 e 2'
2,64	3	2, 4 e 1'
2,78	2'	1'
2,91	1; 5	2; 4
7,35	2''; 6''; 5'''; 6'''; 5''''; 6''''	3''; 5''; 4''' e 6'''; 5'''; 4'''' e 6''''; 5''''
7,53	4'''; 4''''	3''' e 5'''; 3'''' e 5''''
7,91	3''; 3''''	4''; 4''''
8,14	3''; 5''	2''; 6''

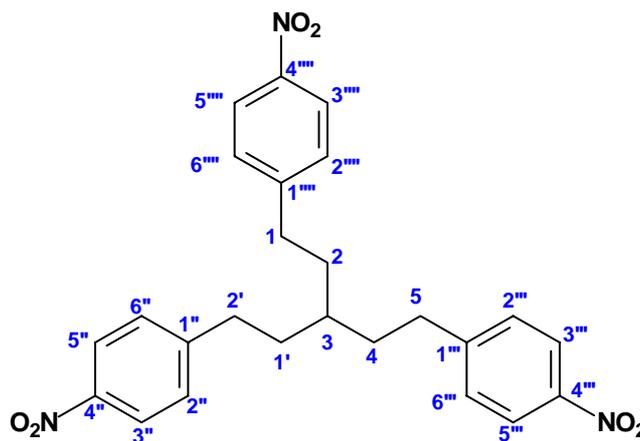
**TEN3-*o,p',p''***



**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 8,15 [d, 4H, H(3''', 5''', 3'''' e 5'''), J=7,9 ], 7,92[d, 1H, H(3''), J=7,9], 7,52 [t, 1H, H(5''), J=7,5], 7,33 [dl, 6H, H(4'', 6'', 2'', 6'', 2'''' e 6'''), J=8,5], 2,89 [t, 2H, H(2''), J=7,9], 2,76 [t, 4H, H(1 e 5), J=7,9], 2,6 [ml, 1H, H(3)], 1,74 [ml, 6H, H(2, 4 e 1')]. **Espectro 66.**

**HOMOCOSY (Espectro 67):**

$\delta(\text{ppm})$	H	$^1\text{H} \times ^1\text{H-COSY}$
1,74	2; 4; 1'	1 e 3; 3 e 5; 3 e 2'
2,60	3	2, 4 e 1'
2,76	5; 2'	4; 1'
2,89	1	2
7,33	4''; 6''; 2'''; 6'''; 2''''; 6''''	3'' e 5''; 5''; 3'''; 5'''; 3''''; 5''''
7,52	5''	4'' e 6''
7,92	3''	4''
8,15	3'''; 5'''; 3''''; 5''''	2''; 6''; 2'''; 6'''' 10

**TFN3-*p,p',p''***

**RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 8,15 [d, 6H, H(3'', 5'', 3''', 5''', 3'''' e 5'''''), J=8,2], 7,31 [d, 6H, H(2'', 6'', 2''', 6''', 2'''' e 6'''''), J=8,2], 2,74 [t, 7H, H(1, 3, 5 e 2'), J=8,2], 1,75 [qua, 6H, H(2, 4 e 1' J=8,2)]. **Espectro 68.**

**HOMOCOSY (Espectro 69):**

$\delta(\text{ppm})$	H	$^1\text{H} \times ^1\text{H-COSY}$
1,75	2; 4; 1'	1e3; 3 e5; 3 e2'
2,74	1; 3; 5; 2'	2; 2, 4 e 1'; 4; 1'
7,31	2"; 6"; 2''"; 6''"; 2''''"; 6''''"	3"; 5"; 3''"; 5''"; 3''''"; 5''''"
8,15	3"; 5"; 3''"; 5''"; 3''''"; 5''''"	2"; 6"; 2''"; 6''"; 2''''"; 6''''"

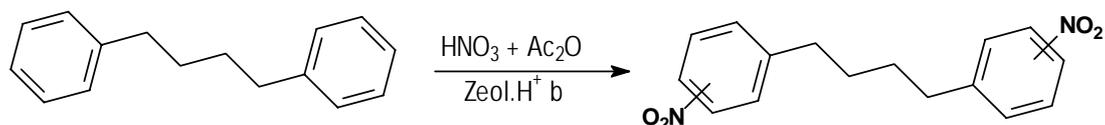
**Nitração segundo Smith**

Para a nitração empregando a zeólita  $\text{H}^+\beta$ <sup>48</sup> o substrato escolhido foi o DF4 (a escolha deste substrato não teve outro critério senão sua maior disponibilidade). Foi necessário tratar previamente a zeólita, afim de ativá-la.

**Ativação da zeólita  $\text{H}_3\text{O}^+\beta$** 

A zeólita  $\beta$ , gentilmente cedida pelo Professor Lindoval Domiciano Fernandes (DEQ/IT-UFRRJ), foi calcinada em mufla a 600°C por 12 horas. Após calcinada esta foi tratada com uma solução 1 M de cloreto de amônio, mantida sob agitação por duas horas e, em seguida, filtrada e novamente calcinada pelo mesmo período e à mesma temperatura. O material calcinado foi pulverizado com pistilo e guardado. Antes de ser empregado na nitração o material foi ativado a 400°C por duas horas.

## Nitração de DF4



Em um balão de 10 mL, com um agitador magnético em seu interior, adicionou-se 0,146 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e 50 mg de zeólita H<sup>+</sup>β previamente ativada, sob arrefecimento em banho de gelo, deixando sob agitação por cerca de 5 min; em seguida foi adicionado 4 mL de anidrido acético e por fim o substrato aromático. O banho de gelo foi removido e manteve-se a agitação por cerca de uma hora. Após o tempo estabelecido a mistura reacional foi filtrada e o solvente evaporado. O produto bruto obtido foi analisado por CG, onde pode-se observar que a conversão do substrato aromático em produtos nitrados foi superior a 95%, porém os derivados mononitrados também foram observados. A distribuição isomérica e a proporção destes (CG) está listada na tabela a seguir.

**Tabela 5: Distribuição isomérica dos produtos da nitração do DF4 com zeólita H<sup>+</sup>β**

Isômeros	%
orto	9,9
meta	1,2
para	12,1
orto, orto'	6,3
meta, orto'	1,2
orto, para'	25,5
meta, para'	2,4
para, para	41,3

## **Discussões**

## ***Identificação dos compostos***

A identificação dos compostos pode ser dividida em duas partes: a identificação dos substratos aromáticos, feita, principalmente, por espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio; e a identificação dos derivados nitrados, que se valeu principalmente da cromatografia em fase gasosa e da espectrometria de massas. Estes resultados seguem comentados abaixo.

### **Identificação dos substratos aromáticos**

Os substratos aromáticos e alguns dos intermediários empregados na obtenção destes foram identificados, sem maiores problemas, por IV, RMN<sup>1</sup>H e, em alguns casos, por espectrometria de massas.

Os dados obtidos para a série de difenilalcanos estão de acordo com as estruturas, apresentando no IV as bandas de absorção características destas substâncias: estiramentos da ligação C-H de carbonos sp<sup>2</sup> aromáticos (de 3070 a 3020 cm<sup>-1</sup>), bem como de carbonos alifáticos (de 2970 a 2850 cm<sup>-1</sup>); estiramento da ligações C=C da anel aromático (~1600 cm<sup>-1</sup>); deformação do anel ( até quatro bandas entre 1600 e 1430 cm<sup>-1</sup>); deformação angular de metileno (de 1470 a 1450 cm<sup>-1</sup>); e as duas bandas de vibrações fora do plano para anéis aromáticos monossustituídos (de 750 a 690cm<sup>-1</sup>). As mudanças estruturais, que levam a estes compostos, são evidenciadas no caso do DF3 e do DF5 ao se comparar os espectros de IV destes compostos com os dos seus predecessores, DF3CO e DF5CO, respectivamente, onde pode-se observar o desaparecimento das bandas intensas características das carbonilas destes compostos, a 1680 cm<sup>-1</sup> da carbonila benzílica do DF3CO e a 1712 cm<sup>-1</sup> da carbonila alifática do DF5CO. Os deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios destes compostos, a partir de seus espectros de RMN<sup>1</sup>H, também estão de acordo com os valores que podem ser encontrados nas tabelas espectroscópicas presentes nos livros didáticos, sendo novamente observada a mudança estrutural ao se comparar o DF3 e o DF5 com as

substâncias de origem, podendo-se observar a mudança na feição do espectro com a redução das carbonilas.

Para os alquilbenzenos, os sinais característicos também foram observados, compreendendo os sinais descritos para os difenilalcanos mais as bandas de absorção da deformação angular de metilas, ocorrendo entre 1400 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de ressonância de hidrogênio também foram coerentes com as estruturas, permitindo atribuir aos hidrogênios deslocamentos químicos dentro dos valores tabelados e observar as relações esperadas na integração dos hidrogênios.

No caso do F2Br, pode-se observar no IV (**Espectro 23**) a banda de absorção referente à presença do halogênio na estrutura (estiramento C-Br em 648  $\text{cm}^{-1}$ ), bem como as demais características do restante da estrutura e estas são as mesmas observadas para os difenilalcanos. Com o espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  observou-se deslocamentos químicos e integrações coerentes com a estrutura.

Para o sal de fosfônio, no espectro de IV, além das bandas comumente observadas para derivados benzênicos monossobstituídos, bem como para grupos metilênicos, pode-se também observar a banda intensa em 1111  $\text{cm}^{-1}$ , que é decorrente de átomo quaternário de fósforo ligado diretamente a anéis aromáticos. No  $\text{RMN}^1\text{H}$ , além dos sinais referentes aos hidrogênios aromáticos, com maiores deslocamentos químicos para os dos anéis diretamente ligados ao fósforo, são observados os multipletos em 3,83 e 2,76 ppm, provenientes do acoplamento adicional dos hidrogênios com o fósforo; os sinais largos não permitiram melhor observação das suas feições no espectro, nem calcular as constantes de acoplamento. Contudo, simulações empregando o programa ACD H-NMR mostraram que estes seriam oriundos de tripletes (acoplamento vicinal entre H-H, com  $J = 7$  Hz) de dubletes (acoplamento H- $\text{P}^+$  vicinal com  $J$  de aproximadamente 12 Hz, num caso – 2,76 ppm –, e geminal com  $J$  em torno de 8,5 Hz, no outro – 3,83 ppm) como mostra a **Figura 6**.

J	Grp.1	Grp.2	Value	Error	J	Grp.1	Grp.2	Value	Error	J	Grp.1	Grp.2	Value	Error
<sup>3</sup> J	1	2	7.72	---	<sup>5</sup> J	7	10	0.62	---	<sup>3</sup> J	15	23<P>	2.2	1
<sup>4</sup> J	1	3	1.39	---	<sup>4</sup> J	7	23<P>	2.12	0.1	<sup>3</sup> J	16	17	7	---
<sup>5</sup> J	1	4	0.62	---	<sup>3</sup> J	8	9	7.59	---	<sup>4</sup> J	16	18	1	---
<sup>4</sup> J	1	5	2.21	1.2	<sup>4</sup> J	8	10	1.39	---	<sup>5</sup> J	16	19	0.5	---
<sup>3</sup> J	1	23<P>	2.2	1	<sup>5</sup> J	8	23<P>	1.08	0.2	<sup>4</sup> J	16	20	2.3	0.2
<sup>3</sup> J	2	3	7.59	---	<sup>3</sup> J	9	10	7.72	---	<sup>4</sup> J	16	22	0.31	---
<sup>4</sup> J	2	4	1.37	---	<sup>4</sup> J	9	23<P>	2.12	0.1	<sup>3</sup> J	17	18	7.05	---
<sup>5</sup> J	2	5	0.62	---	<sup>3</sup> J	10	23<P>	2.2	1	<sup>4</sup> J	17	19	1.39	---
<sup>4</sup> J	2	23<P>	2.12	0.1	<sup>3</sup> J	11	12	7.72	---	<sup>5</sup> J	17	20	0.5	---
<sup>3</sup> J	3	4	7.59	---	<sup>4</sup> J	11	13	1.39	---	<sup>5</sup> J	17	22	0.77	---
<sup>4</sup> J	3	5	1.39	---	<sup>5</sup> J	11	14	0.62	---	<sup>3</sup> J	18	19	7.05	---
<sup>5</sup> J	3	23<P>	1.08	0.2	<sup>4</sup> J	11	15	2.21	1.2	<sup>4</sup> J	18	20	1	---
<sup>3</sup> J	4	5	7.72	---	<sup>3</sup> J	11	23<P>	2.2	1	<sup>6</sup> J	18	22	-0.54	0.3
<sup>4</sup> J	4	23<P>	2.12	0.1	<sup>3</sup> J	12	13	7.59	---	<sup>3</sup> J	19	20	7	---
<sup>3</sup> J	5	23<P>	2.2	1	<sup>4</sup> J	12	14	1.37	---	<sup>5</sup> J	19	22	0.77	---
<sup>3</sup> J	6	7	7.72	---	<sup>5</sup> J	12	15	0.62	---	<sup>4</sup> J	20	22	0.31	---
<sup>4</sup> J	6	8	1.39	---	<sup>4</sup> J	12	23<P>	2.12	0.1	<sup>2</sup> J	21	21	-11.3	1.6
<sup>5</sup> J	6	9	0.62	---	<sup>3</sup> J	13	14	7.59	---	<sup>3</sup> J	21	22	7.1	2
<sup>4</sup> J	6	10	2.21	1.2	<sup>4</sup> J	13	15	1.39	---	<sup>2</sup> J	21	23<P>	8.38	9.3
<sup>3</sup> J	6	23<P>	2.2	1	<sup>5</sup> J	13	23<P>	1.08	0.2	<sup>2</sup> J	22	22	-14.12	1.1
<sup>3</sup> J	7	8	7.59	---	<sup>3</sup> J	14	15	7.72	---	<sup>3</sup> J	22	23<P>	11.9	16.3
<sup>4</sup> J	7	9	1.37	---	<sup>4</sup> J	14	23<P>	2.12	0.1					

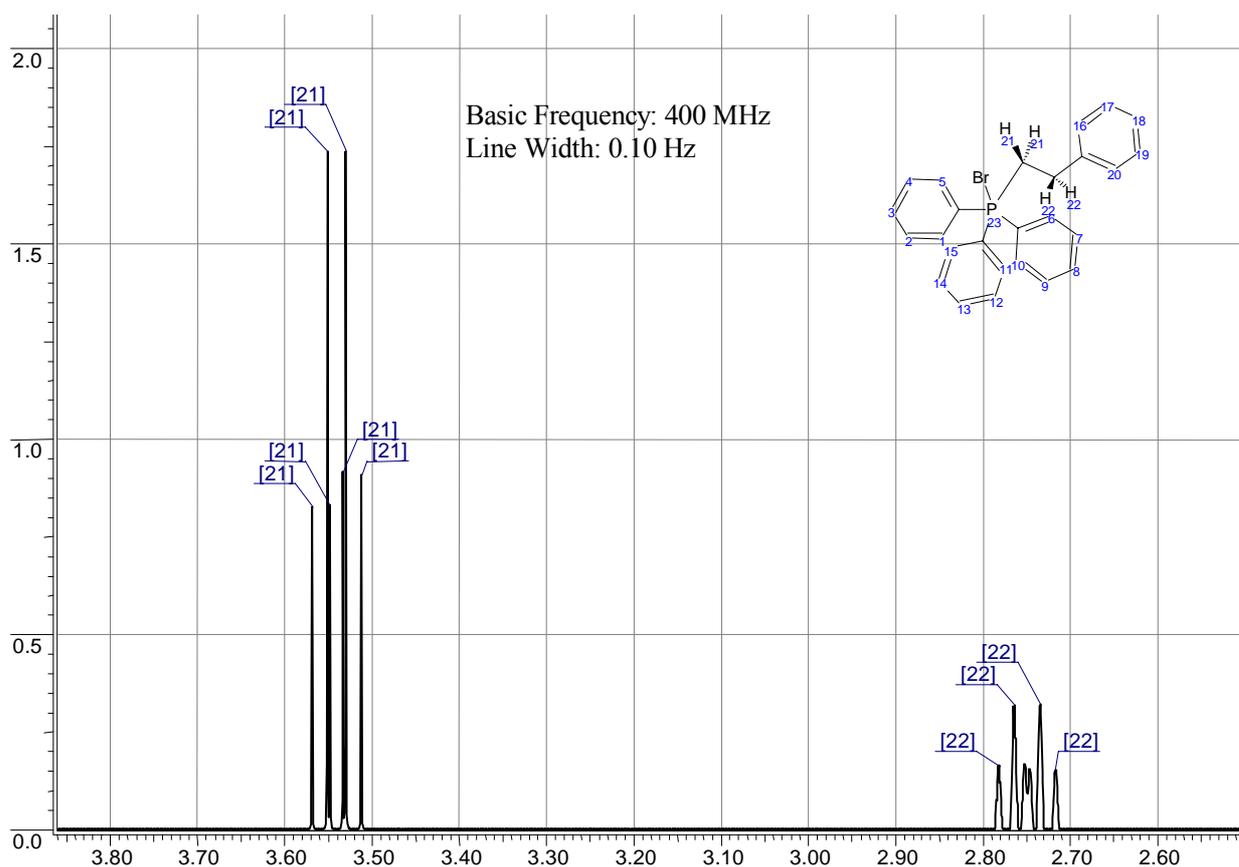


Figura 6: Ampliação da região de carbonos alifáticos do espectro simulado para o sal de fósforo  $\text{Ph}_3\text{P-F}_2\text{Br}$  e constantes de acoplamento dos hidrogênios.

A olefina formada na reação de Wittig, TFeno, foi caracterizada no IV, pela presença da banda da absorção de baixa intensidade em  $1658\text{ cm}^{-1}$ , do estiramento da ligação C=C, além das demais bandas referentes ao restante da estrutura, descritas no caso dos difenilalcanos. O espectro de RMN<sup>1</sup>H mostrou-se de acordo com a estrutura, sendo observados os deslocamentos químicos e integrações previstos, a partir de valores tabelados, para os hidrogênios da molécula. Através da espectrometria de massas, obteve-se o íon molecular com m/z 326, que está de acordo com a estrutura.

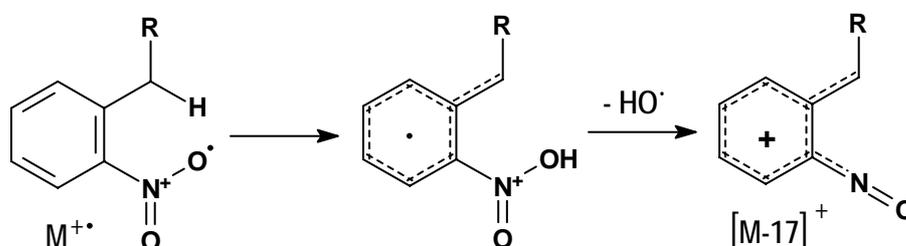
Na caracterização do TFano, obtido pela redução do TFeno, pode-se observar, no IV, o desaparecimento do sinal referente à dupla ligação olefínica; no espectro de RMN<sup>1</sup>H, foram observados os sinais e relações esperados para a estrutura – multipletto com integração para um hidrogênio, triplete e quarteto com integração para seis hidrogênios cada e o multipletto com integração para os quinze hidrogênios aromáticos – , mas alguma quantidade de TFeno ainda se fazia presente como impureza, uma vez que foram observados sinais de baixa intensidade em 5,38, 3,27 e 2,76 ppm, sendo o primeiro do hidrogênio olefínico, o segundo do carbono benzílico ligado a olefina e o último dos demais carbonos benzílicos do contaminante. Na espectrometria de massas obteve-se o íon molecular com m/z 328 necessário à estrutura.

## Identificação dos derivados nitrados

A identificação dos derivados nitrados foi feita principalmente empregando CG e CG/EM, sendo utilizadas colunas apolares, HP-1 e HP5 ou similares, na separação dos nitro compostos. A partir da cromatografia em fase gasosa dos produtos da nitração do tolueno, que foram comparados com padrões autênticos, obteve-se a seguinte ordem crescente de tempo de retenção dos nitrocompostos: *orto*, *meta* e *para*. Para a série de alquilbenzenos não houve dúvida a respeito do comportamento cromatográfico que seria observado para os produtos da nitração desta série. Maior reflexão foi necessária para a previsão da seqüência dos tempos de retenção para os difenilalcanos, que foi alcançada obedecendo ao seguinte raciocínio: sabendo-se que as colunas empregadas nas análises cromatográficas, apolares, retêm mais os compostos de pontos de ebulição mais altos presentes no analito, basicamente como uma coluna de destilação, e considerando os

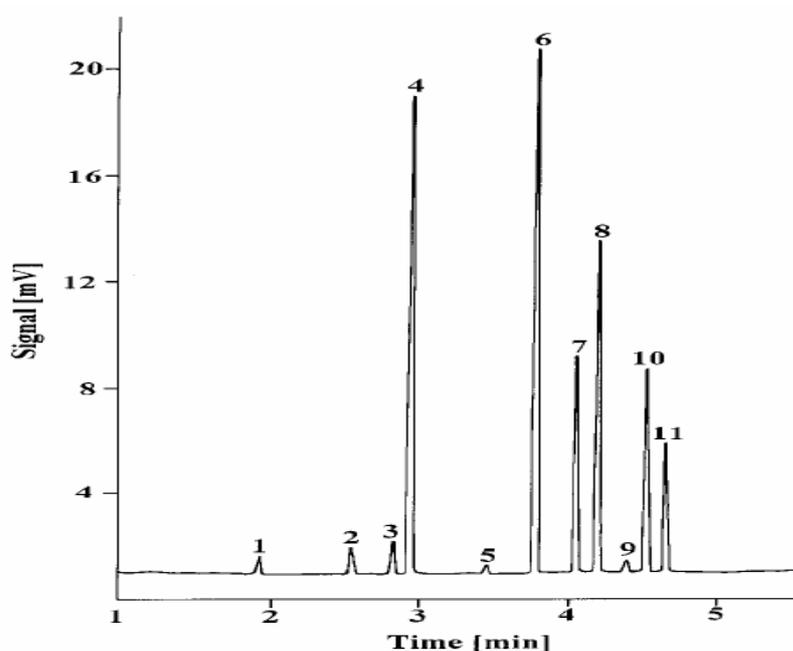
tempos de retenção observados para os nitro-toluenos, que estão de acordo com o anteriormente afirmado e considerando, ainda, as combinações isoméricas possíveis previu-se a seguinte ordem, crescente, para os tempos de retenção dos dinitrocompostos: *orto,orto'*, *orto,meta'*, *orto,para'*, *meta,meta'*, *meta, para'* e *para,para'*. (Esta previsão foi essencialmente confirmada, como se verá.)

A espectrometria de massas também foi uma ferramenta importante na identificação dos compostos mono- e dinitrados, uma vez que da fragmentação destes compostos pôde-se aproveitar o pico de M-17, referente a perda de hidroxila, característica do grupo nitro em posição *orto* a grupos alquílicos, como mostrado na **Esquema 5**.



**Esquema 5:** Perda de OH em *orto*-nitro-alkilbenzenos.

O comportamento previsto para os dinitro-difenilalcanos confirmou-se com o padrão cromatográfico exibido em trabalho recentemente publicado<sup>67</sup> em que os dados cromatográficos foram obtidos com coluna apolar similar a HP-5, como mostra a **Figura 7**.



**Figura 7: Padrão cromatográfico observado para derivados nitrados do difenilmetano, onde:**  
 1=não nitrado, 2=orto, 3=meta, 4=para, 5=orto,para', 6=orto,orto', 7=orto,meta',  
 8=orto,para', 9=meta,meta', 10=meta,para', 11=para,para'.

Dessa forma foram identificados os produtos nitrados obtidos, tanto para os alquilbenzenos quanto para os difenilalcanos. Espectroscopia de RMN<sup>1</sup>H, no que diz respeito aos produtos nitrados, foi empregada na caracterização dos isômeros *para,para'* obtidos na nitração em escala semipreparativa do DF2 e do DF4 e na caracterização dos produtos isolados da nitração do TFano, sendo também obtidos espectros de HOMOCSY dos produtos trinitrados.

## Nitrações

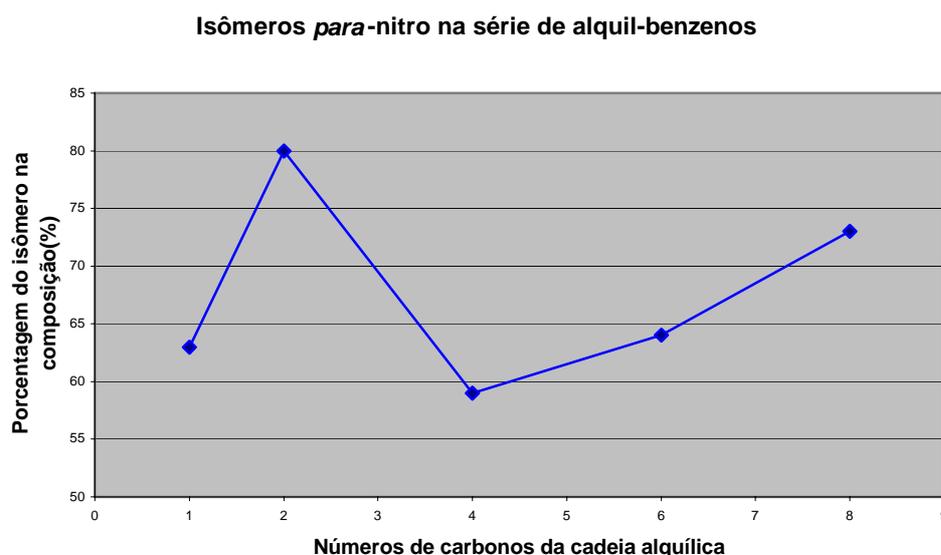
### *n*-Alquilbenzenos

A nitração da série de *n*-alquilbenzenos com *Claycop* forneceu resultados melhores que os encontrados por Laszlo e col., quando, empregando o reagente suportado, investigaram a nitração dos alquilbenzenos – tolueno, etilbenzeno, *n*-propilbenzeno, *iso*-propilbenzeno, *n*-butilbenzeno e *tert*-butilbenzeno – onde os próprios

substratos foram usados como solventes, com rendimentos variando de 75-98% e regioseletividades à posição *para* de 55%, 70%, 69%, 83%, 64% e 86% respectivamente. Também foi observado o intrigante máximo na regioseletividade a *para* dos *n*-alquilbenzenos para o etilbenzeno (F2), obtido como 80% da composição dos produtos nitrados.

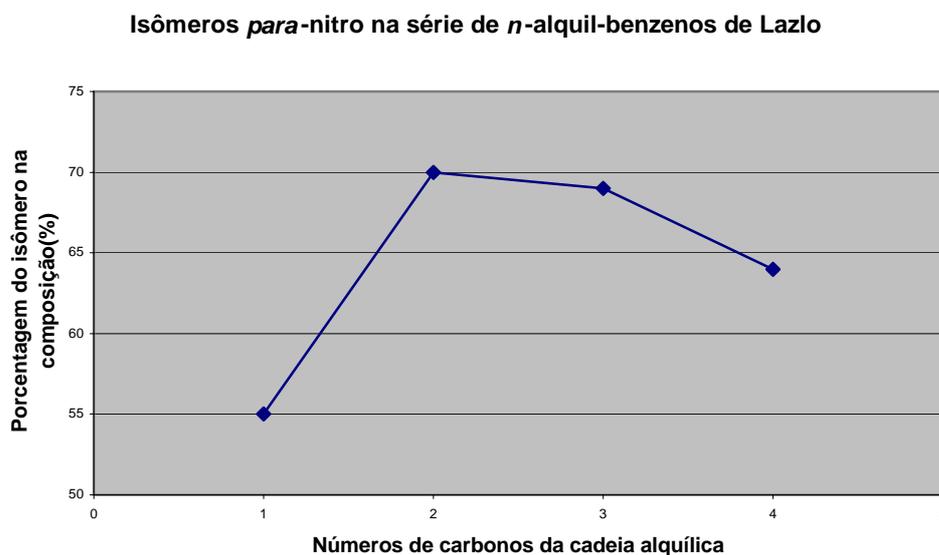
A razão para a investigação da nitração desta série, na condição de reação testada, foi verificar a influência do tamanho da cadeia, linear, na regioseletividade da reação, evitando substituintes ramificados, que pudessem agir como *para* dirigentes estéricos. Assim poder-se-ia avaliar a possibilidade de parte da regioseletividade decorrer da dificuldade maior, no caso do ataque em *orto*, em separar o substrato aromático do suporte (ao formar-se o complexo  $\sigma$ ), supondo-se que haja adsorção dos substratos na superfície do suporte e que substituintes maiores possam influenciar na interação dos substrato com a argila, uma vez que estes grupos de baixa polaridade, mesmo por forças fracas, são capazes de interagir com o suporte, como anteriormente afirmado na descrição da montmorilonita.

Contudo, o resultado encontrado no caso de F2 não permitiu estabelecer uma relação simples entre o tamanho da cadeia substituinte e a regioseletividade, mas, a partir do F4, observa-se um aumento gradativo da regioseletividade, como mostra o **Gráfico 1**.



**Gráfico 1:** Porcentagem dos isômeros *para*-nitro ao longo da série de *n*-alquilbenzenos.

A representação gráfica dos valores obtidos por Laszlo e col., para a porcentagem dos isômeros *para*, nos *n*-alquilbenzenos investigados por este grupo, **Gráfico 2**, tem a mesma feição da parte correspondente do Gráfico 1 e mostra, para o *n*-propilbenzeno, regioseleção mais pronunciada, ainda que menor que a do etilbenzeno.



**Gráfico 2: Porcentagem dos isômeros *para*-nitro na série de *n*-alquilbenzenos de Laszlo**

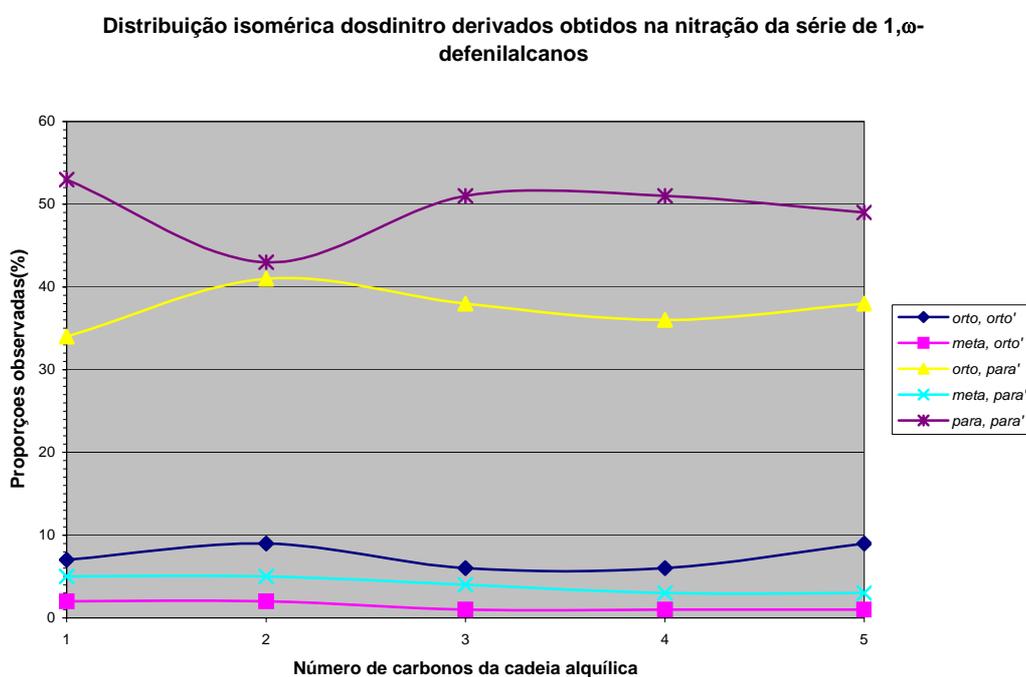
O fato de haver um máximo na regioseletividade da nitração dos *n*-alquilbenzenos para alquilas com 2 e 3 átomos de carbono e um mínimo para 4, não é, à primeira vista, coerente nem com o controle da regioseletividade por efeitos eletrônicos das alquilas, nem com o controle por efeito estérico. É possível que a inclusão de um terceiro fator, qual seja a interação entre as alquilas e o suporte (argila), possa contribuir para uma explicação para este comportamento.

## 1, $\omega$ -difenilalcanos

A nitração destes compostos forneceu resultados bastante surpreendentes, tanto na nitração da série com o *Claycop* como na dinitração do DF4 com a zeólita  $H^+\beta$ .

## Nitrações com *Claycop*

O emprego do *Claycop* na nitração dos difenilalcanos levou à formação dos dinitrocompostos com rendimentos praticamente quantitativos e regioseleção pelo isômero *para,para'* em torno de 50% ou mais – além do esperado quando se considera a regioseletividade encontrada na maioria dos alquilbenzenos estudados, entre 59-64%, o que conduziria à formação dos dinitrados nas posições *para* com rendimentos entre 36 e 40%, como mostra o **Gráfico 3**.



**Gráfico 3: Distribuição isomérica dos dinitro-derivados obtidos na nitração da série de 1, $\omega$ -defenilalcanos**

Os resultados obtidos sugerem rendimentos pouco maiores que 70 % na nitração de cada anel; em contrapartida, também se poderia pensar que a nitração destas espécies ocorresse em duas etapas de seletividades distintas, onde a seletividade da primeira nitração seria menor e, conseqüentemente, a segunda seria mais seletiva, possivelmente devido a maior adsorção do produto mononitrado, um dos fatores possíveis para explicar os resultados da série de alquilbenzenos. Se for considerada, para primeira nitração, a regioseletividade mencionada acima (59-64%), calcula-se, para dinitrações

com rendimentos médio de 50% do isômero *para, para'*, regiosseleção entre 78 e 85% à posição *para* na nitração do segundo anel aromático.

A fim de esclarecer a questão estabelecida acima, foram realizados dois experimentos: tentou-se a mononitração do DF5 e a nitração do DF3CO.

Na mononitração do DF5, em que se buscou observar a distribuição dos derivados monossustituídos, fez-se o uso de quantidades do reagente suportado e de anidrido acético inferiores às necessárias para mononitração total da quantidade do substrato empregada, de forma que na cromatografia em fase gasosa do produto bruto isolado o reagente compreendia 49% da composição da mistura; mesmo assim, os produtos dinitrados eram 23,8%. Para os derivados mononitrados foi observada a seguinte distribuição isomérica: *orto*–31%, *meta*–2% e *para*–67%.; a distribuição dos dinitrados foi: *orto,orto'*–8%, *orto,meta'*–1%, *orto,para'*–38%, *meta,para'*–3% e *para,para'*–50%. A regiosseletividade à posição *para*, observada na distribuição dos mononitrados, aproxima-se do valor necessário para se considerar que as nitrações em ambos os anéis ocorressem com os mesmos rendimentos, o que não afasta a possibilidade da segunda nitração ser mais seletiva, sendo esta última observação reforçada pelo fato de, ainda estando presente o reagente de partida, poder ser observada a presença dos dinitrocompostos em suas distribuições características, deixando bastante evidente a maior reatividade do composto mononitrado, ratificando o proposto de que este seria adsorvido pelo suporte de forma mais eficaz e, por causa desta interação mais efetiva, sofreria a segunda nitração com maior regiosseletividade. Isto pode ser observado pelos resultados obtidos na mononitração do DF5, onde se calcula um rendimento de 75% para a segunda nitração, valor que, embora menor que o anteriormente previsto (quando se tomou por base as regiosseletividades obtidas nas nitrações de alguns alquilbenzenos), não pode deixar de ser visto como um aumento de regiosseleção.

Também buscando melhor compreensão do processo, fez-se a nitração da DF3CO (entrada DF3CON, Tabela 4). A idéia que moveu este experimento foi de que a carbonila presente na estrutura serviria como uma “âncora” polar que garantiria maior adsorção do substrato ao suporte e uma vez estando conjugada a um dos anéis aromáticos, desativando-o, impediria que o mesmo fosse nitrado, visto que se trata de uma metodologia que emprega condições brandas de reação e não é eficiente para a nitração de sistemas desativados; dessa forma haveria apenas a mononitração do outro anel, sendo esperado que, nesta reação, a regiosseletividade fosse comparável ao

rendimento calculado para a segunda nitração dos difenilalcanos, considerando os resultados obtidos na mononitração do DF5.

Mas, como pôde ser visto na distribuição dos produtos, esta expectativa não foi constatada; a polaridade da carbonila não teria sido suficiente para desempenhar a função previamente descrita ou, por outro lado, o fato do DF3CO ser adicionada ao meio reacional garantiria a este substrato uma etapa adicional, de passagem da solução para a superfície do suporte, que não precisaria ser vencida pelos mononitrados, formados sobre a superfície. Observe-se, porém, que houve exclusivamente mononitração do anel não desativado.

### **Dinitração do DF4 com zeólita $\beta$**

A zeólita  $\beta$ , que foi apontada ao longo do texto como um catalisador eficiente na nitração de substratos aromáticos monossustituídos, pela mistura *anidrido acético-ácido nítrico*, com elevada regioseletividade à posição *para*, foi empregada na nitração do DF4. Os resultados observados nesta reação foram comparáveis aos observados nas nitrações de difenil-alcanos com *Claycop*, mas, diferentemente das reações em que foi empregado o reagente suportado, esta boa performance já era esperada, uma vez que, considerado os valores apresentados para a nitração do tolueno, onde a regioseletividade ao derivado 4-nitro foi observada com valores de 72 a 79%, se poderia prever que a regioseleção pelo derivado 4,4'-disustituído ocorresse dentro da faixa que vai de 52 a 62%. O previsto confirmou-se com a obtenção do dinitroderivado desejado com seletividade de 54%.

A observação deste resultado, que reafirma a boa atividade catalítica da zeólita  $\beta$ , é bastante interessante, uma vez que foi alcançado com um tempo de reação bastante inferior ao empregado com *claycop* e também utiliza quantidade catalítica de sólido inorgânico.

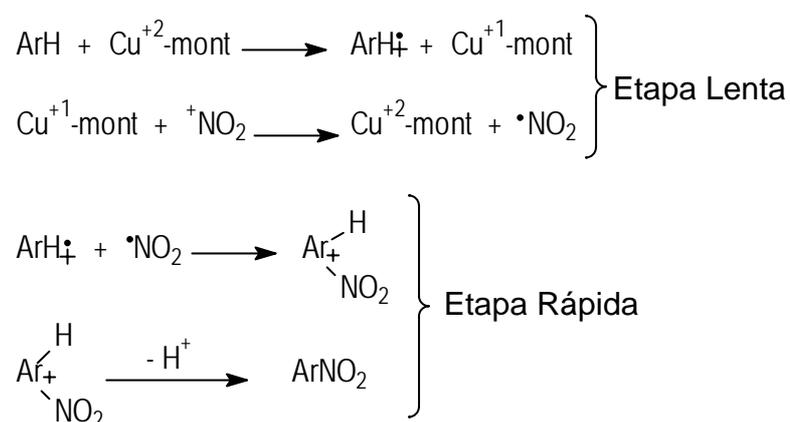
## TFano

A nitração do TFano (ver item correspondente, pág. 53) foi estimulada pela necessidade de se obter melhor entendimento a respeito das seletividades das nitrações subseqüentes em sistemas com mais de um anel aromático, nas nitrações com *claycop*. Considerando os resultados observados nas nitrações com o reagente suportado, na série de difenilalcanos, onde foi apontado um ligeiro aumento na seletividade da segunda reação, associado a uma maior adsorção provocada pelo grupo nitro inicialmente inserido na estrutura. Imaginou-se que para este sistema com três anéis aromáticos a seletividade da terceira nitração deveria apresentar-se de forma bastante pronunciada, superando os 75% calculados para a segunda nitração, considerando os dados obtidos na tentativa de mononitração do DF5, sendo esperados, para a terceira nitração, rendimentos superiores a 80%, o que, tomando por base rendimentos médios de 50% para a dinitração nas posições *para* nos difenilalcanos, levaria ao produto trinitrado em *para* com rendimento superior a 40%. O rendimento observado, em se considerando apenas os produtos principais, alcança, para o trinitroderivado nas posições *para*, 46%, valor que supera o mínimo esperado para se admitir a seletividade mais acentuada para a terceira nitração. Dessa forma observou-se um aumento na seletividade desta última etapa, alcançando 92%, o que permite apontar a etapa final como altamente seletiva. A obtenção do produto trinitrado em *para* com rendimento de 46% por si só é um resultado bastante expressivo.

## Mecanismos

### Reações com *Claycop*

A modificação na seletividade, observada nas reações com *claycop*, atribui-se ao fato de nestas reações se ter favorecido um mecanismo via transferência de elétron<sup>68</sup>, processo que diferente do anteriormente apresentado, tem seu início pela ação oxidante íons como  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  presentes na região interlamelar de argilas com íons trocados e em condições anidras<sup>69 e 70</sup>. No caso do *claycop* a argila ionicamente trocada é eventualmente obtida durante o preparo do reagente suportado e as condições anidras necessárias são garantidas durante a reação com o anidrido acético. Foi calculado<sup>58</sup> para o cátion radical formado a partir do tolueno a seguinte distribuição de densidade eletrônica para o elétron desemparelhado: 1/3 (*ipso*), 1/12 (*orto*), 1/12 (*meta*) e 1/3 (*para*), indicando que a posição *para* é mais favorável ao ataque de espécies radicalares como  $\text{NO}_2^\bullet$ , sendo esta distribuição extensiva a outros alquilaromáticos. Assim, pode-se propor um mecanismo como o representado no **Esquema 6**.

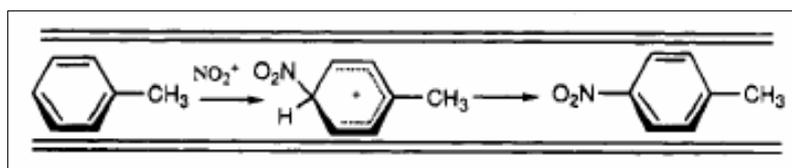


**Esquema 6: Proposta mecanística para nitração com o reagente suportado**

## Reação com zeólita $\beta$

Para a nitração com zeólita beta a proposição de um possível caminho reacional é menos imediata, necessitando de um acompanhamento cinético mais profundo, uma vez que o diâmetro dos microporos, 6 a 9 Å, e o tamanho das cavidades, 12 Å não permitem que sejam feitas análises que considerem a restrição estrutural como fator crucial para a seletividade desta reação, como observado no caso da zeólita ZSM-5 (**Figura 8**)<sup>47</sup>, que possui 5 Å de diâmetro dos microporos e 10 Å de comprimento de cavidade. Além disso a presença de diferentes sítios reacionais, de diferentes reatividades, e a ausência de informações na literatura que envolva os sistemas estudados tornam mais complicada qualquer previsão mecanística meramente dedutiva.

Diferentemente da montmorilonita, é proposto que a seletividade da nitração, empregando a zeólita  $\beta$  como catalisador, baseia-se na restrição estrutural provocada pelos canais presentes na estrutura porosa do material, que garante maior exposição de uma determinada região da molécula ao sítio reacional no interior do sólido; neste caso específico, há exposição preferencial da posição *para* ao íon nitrônio produzido por um sítio ácido adjacente, a partir do nitrato de acetila, segundo um mecanismo predominantemente iônico.



**Figura 8:** Restrição estrutural observada na zeólita ZSM5.

## **Considerações sobre os reagentes**

O uso da zeólita e da montmorilonita na nitração de difenilalcanos parece levar aos produtos dinitrados com regioseletividade comparável. Contudo, as diferenças observadas entre o uso da argila e da zeólita, quanto à velocidade de reação e a quantidade do catalisador empregada, apontariam o sólido poroso como material mais promissor, mas, vale ressaltar que este é um material bem específico, não disponível em catálogos de reagentes. (Diga-se de passagem que, após extensa procura, a zeólita  $\beta$  foi obtida apenas nos últimos momentos deste trabalho, permitindo apenas que fosse realizada a dinitração de uma amostra, DF4.) Por outro lado, a montmorilonita é barata, quando comparada com as zeólitas disponíveis nos catálogos, e disponível na maioria dos fabricantes de reagentes.

Alternativamente, pode-se usar a bentonita sódica nacional (material argiloso composto por cerca de 70% de montmorilonita), que em trabalhos preliminares, quando não se dispunha da montmorilonita pura, já demonstrou ser eficiente enquanto suporte<sup>71</sup> – sem tratamento prévio ou lavada com ácido, o que reduz ainda mais os custos, uma vez que este material normalmente é empregado em atividades menos nobres e é extremamente barato. Também é interessante observar que, de acordo com os mecanismos propostos, a zeólita pode se tornar ineficiente diante de moléculas mais complexas, maiores, que, por conta da restrição estrutural provocada pelo diâmetro de seus poros, incapacitando tais estruturas de alcançar os sítios reativos no interior da estrutura porosa do catalisador. Esta restrição apontada para a zeólita dificilmente seria observada na montmorilonita, pois sua estrutura lamelar e expansível permitiria acomodação da molécula no sítio reacional, a região interlamelar.

## **Conclusões**

A nitração dos *n*-alquilbenzenos em solução de CCl<sub>4</sub> mostrou resultados comparáveis aos obtidos no sistema em que o próprio substrato é o solvente, sendo observadas melhorias pontuais nos rendimentos (além do uso de menores quantidades de substrato). Ao longo da série pôde-se observar uma relação complexa para o comportamento da regioseletividade pela posição *para* com o tamanho da *n*-alquila.

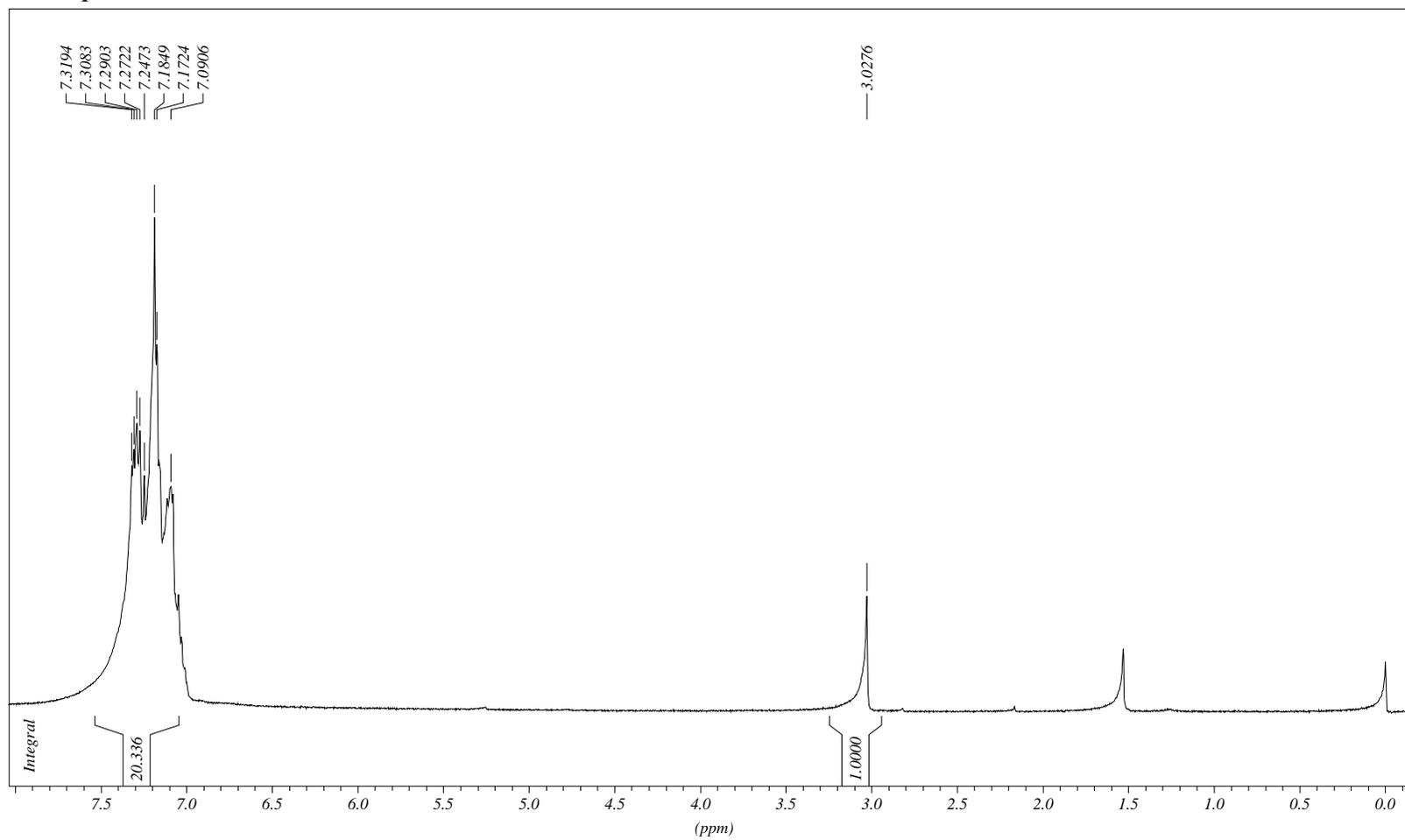
O emprego do *claycop* na dinitração regioseletiva da série de difenilalcanos mostrou-se surpreendente, superando as expectativas iniciais, com rendimentos em torno de 50% dos isômeros *para,para'*, melhorando muito os rendimentos na obtenção destes compostos pela nitração direta dos substratos aromáticos, constituindo um procedimento de boa aplicabilidade e de baixo custo, podendo o suporte originalmente empregado, montmorilonita K10, ser substituído por bentonita sódica nacional.

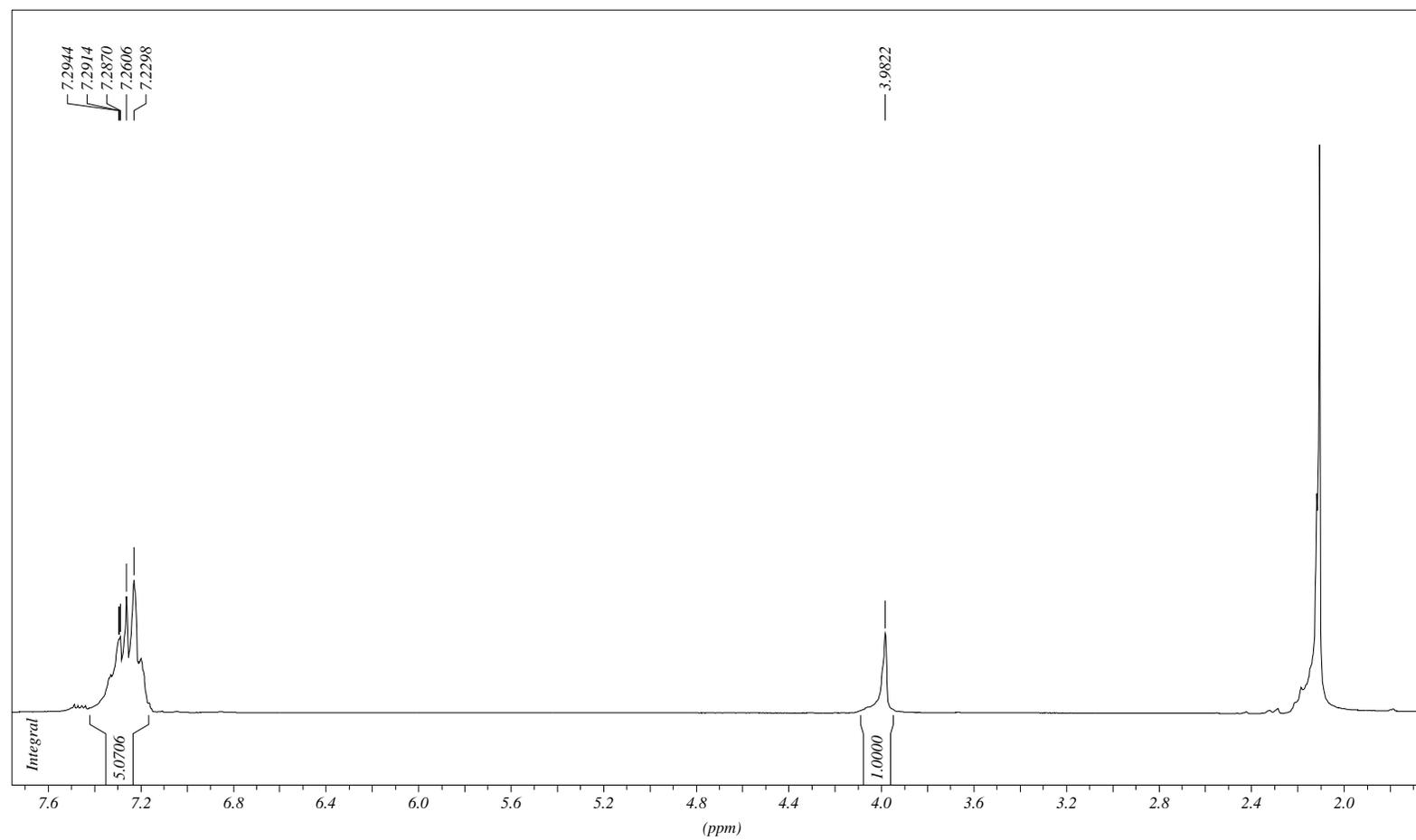
Os experimentos de mononitração, tanto do DF5 como do DF3CO, permitiram verificar que a seletividade da segunda reação sofre melhorias em relação à primeira, contudo não tão pronunciadamente como suposto. Verificou-se também que derivado mononitrado inicialmente formado reage preferencialmente em relação ao substrato não nitrado.

A zeólita  $\beta$ , cuja atividade catalítica já havia sido destacada como bastante promissora, mostrou-se eficiente, sendo obtido, no exemplo estudado, rendimento comparável ao observado com *claycop*, somando-se o fato da reação ser feita em um tempo sensivelmente menor e ser utilizada quantidade mínima do material.

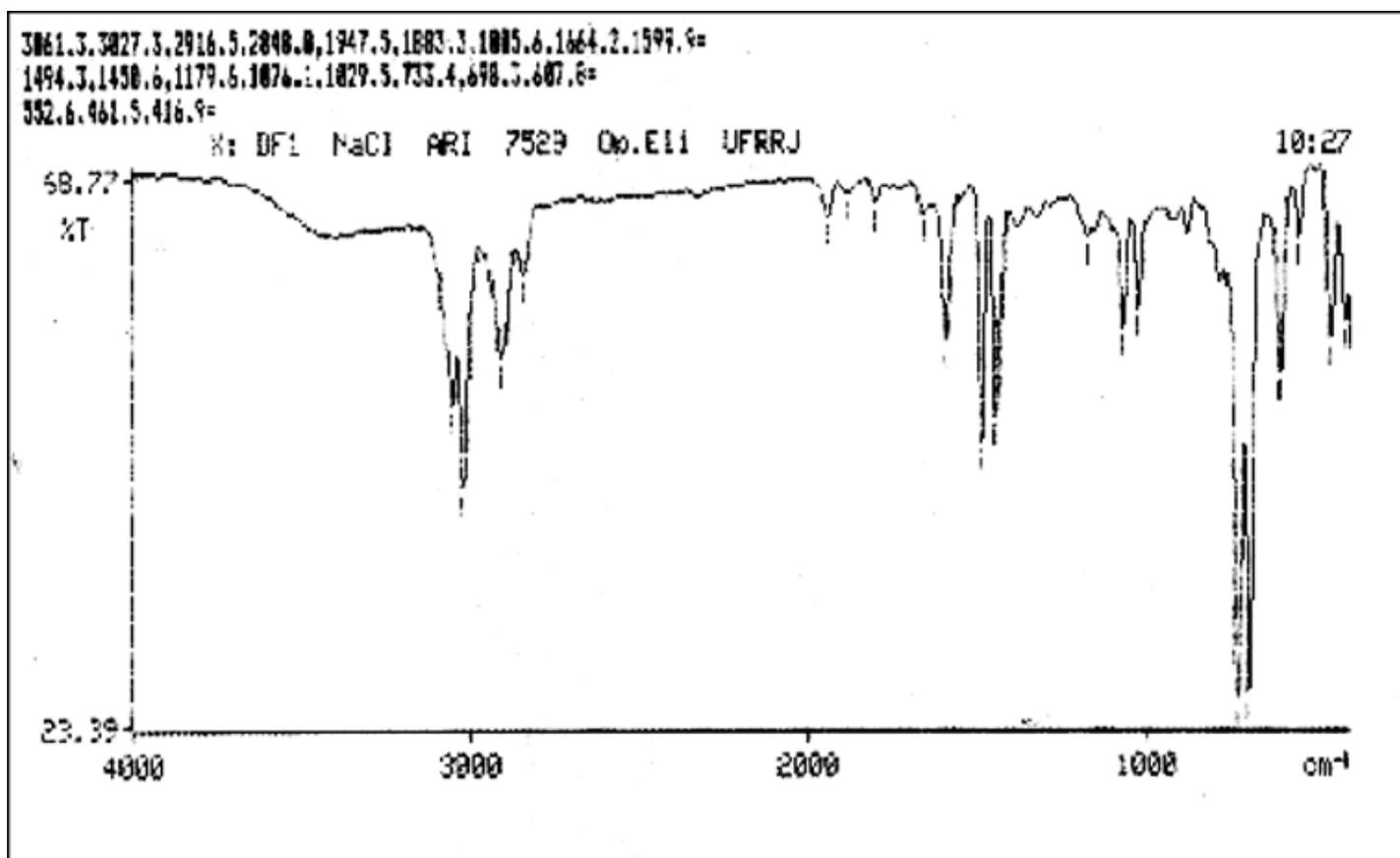
A nitração do TFano com *claycop* mostra que as nitrações subseqüentes em sistemas com dois e três anéis têm sua seletividade aumentada, ainda que moderadamente.

## **Espectros**

*Benzopinacol***Espectro 1: RMN de  $^1\text{H}$  do benzopinacol.**

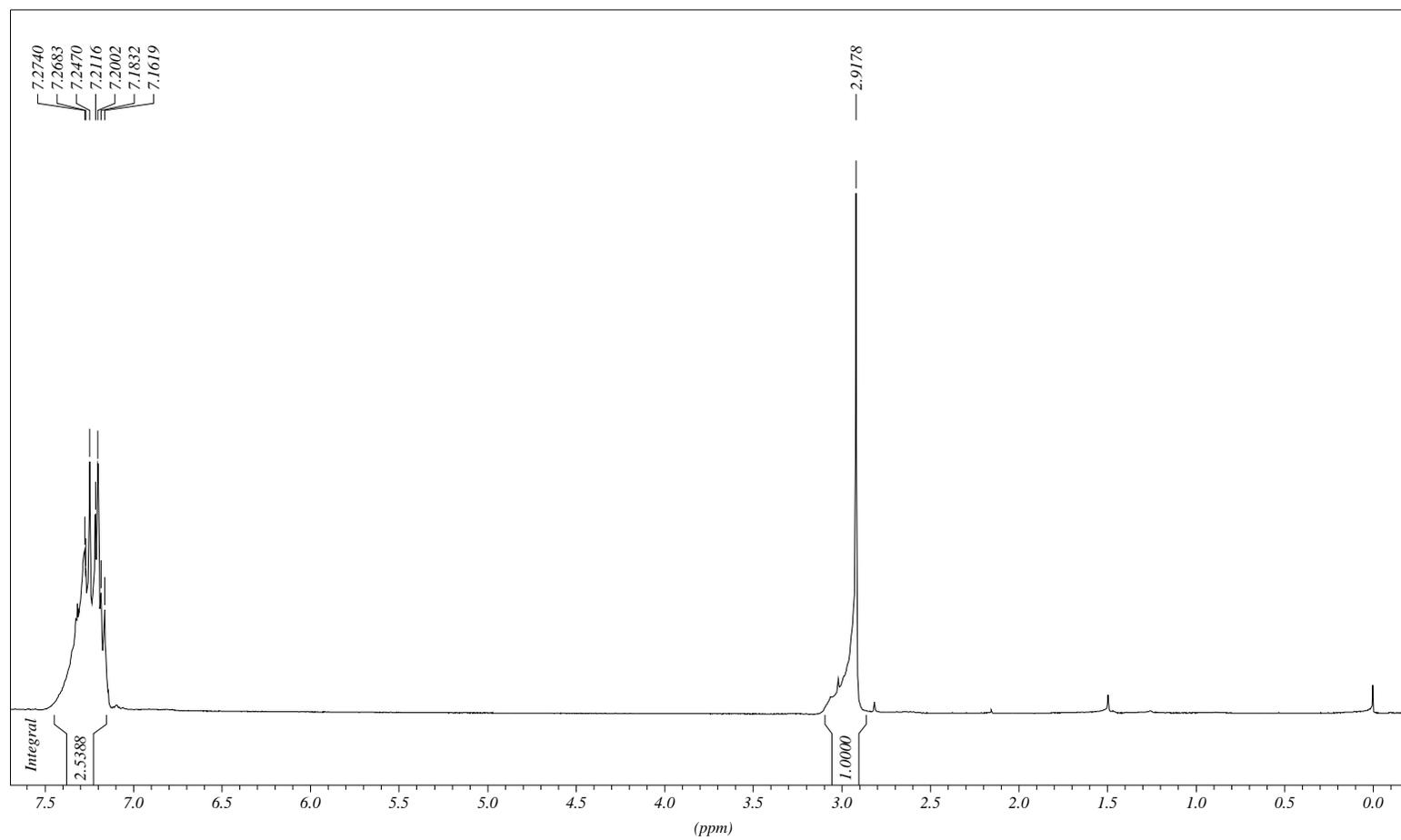
*DF1*

**Espectro 2: RMN de  $^1\text{H}$  do difenilmetano.**

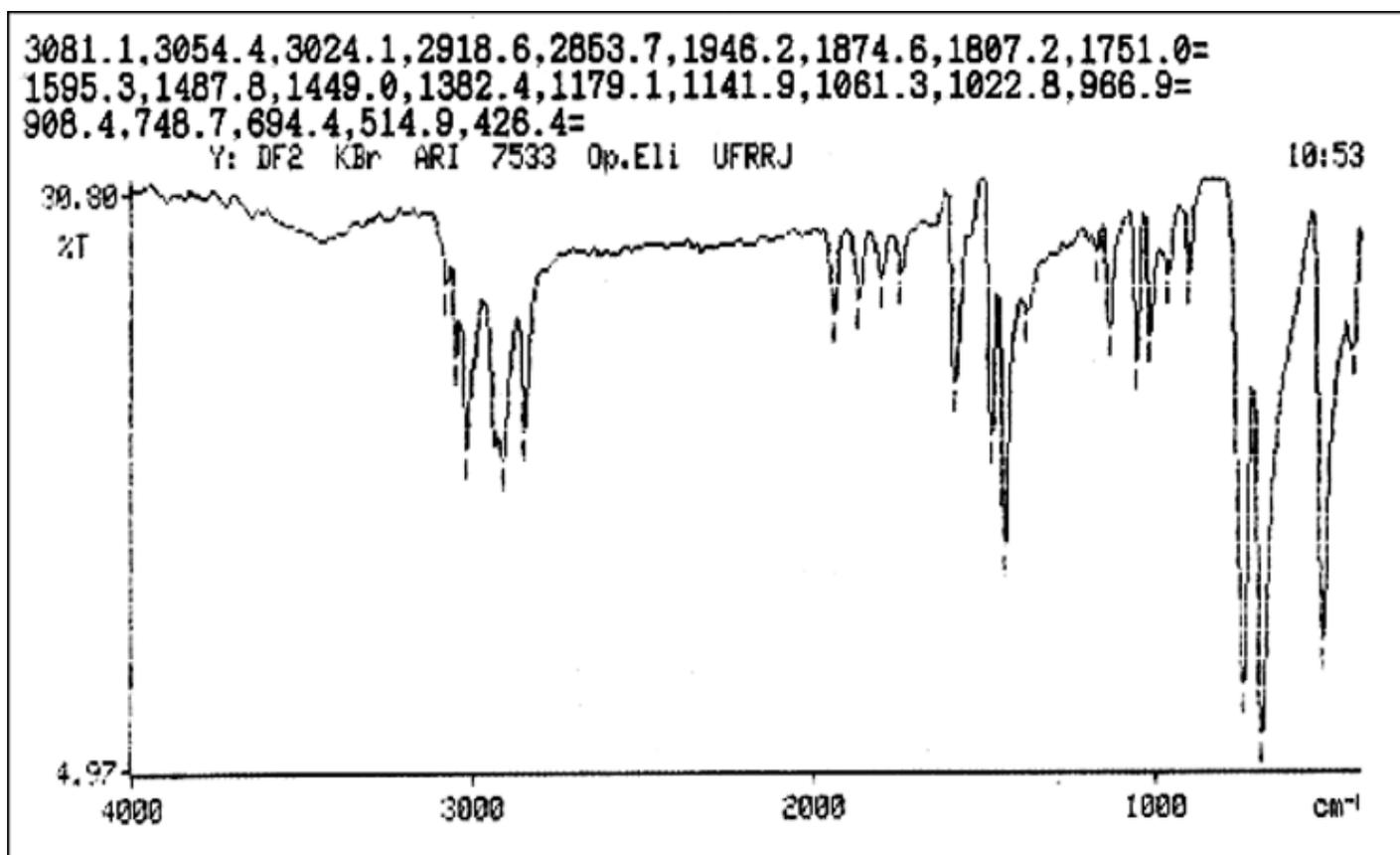


Espectro 3: Infravermelho do difenilmetano

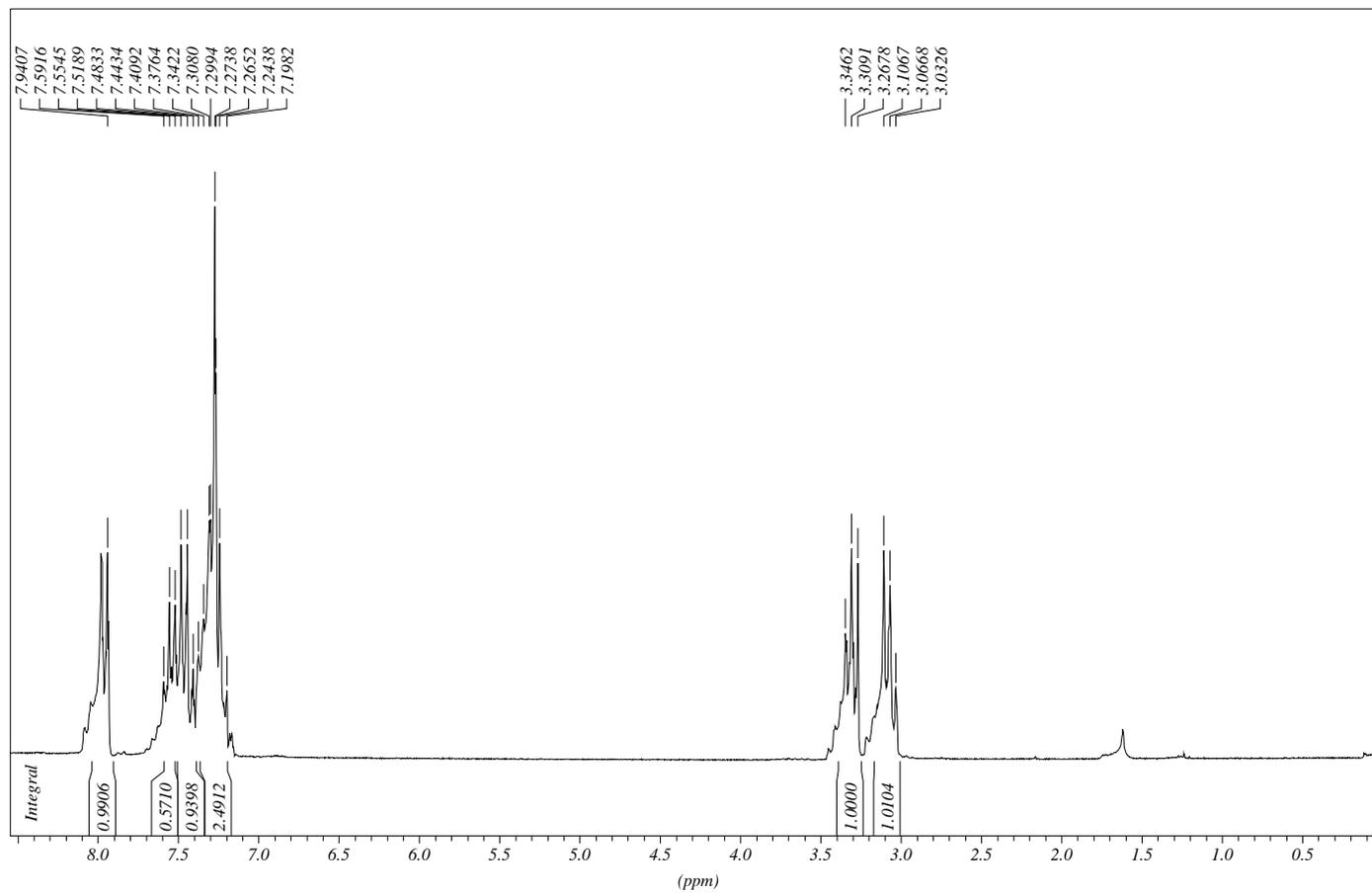
DF2



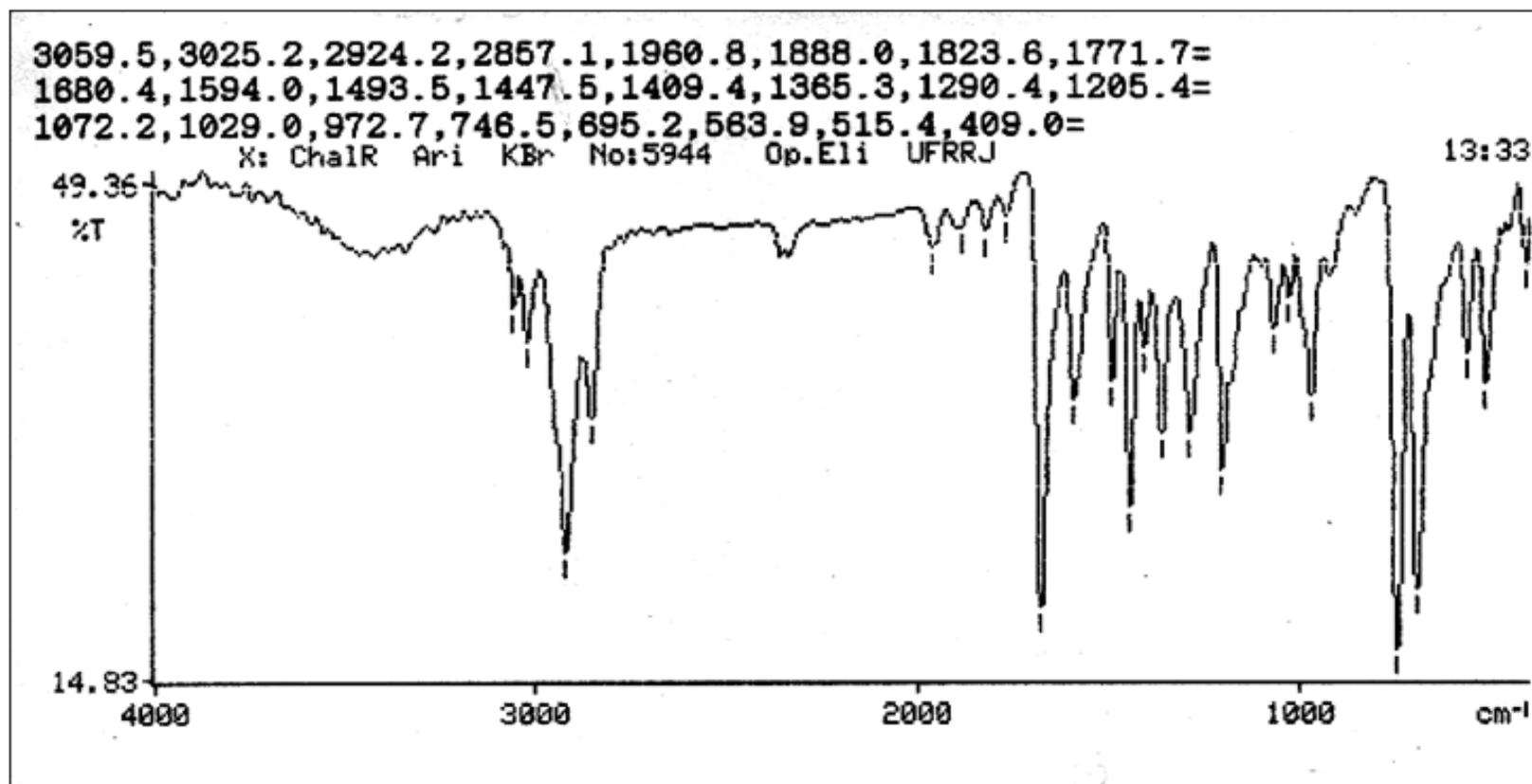
**Espectro 4: RMN  $^1\text{H}$  do 1,2-difeniletano.**



Espectro 5: Infra vermelho do 1,2-difeniletano.

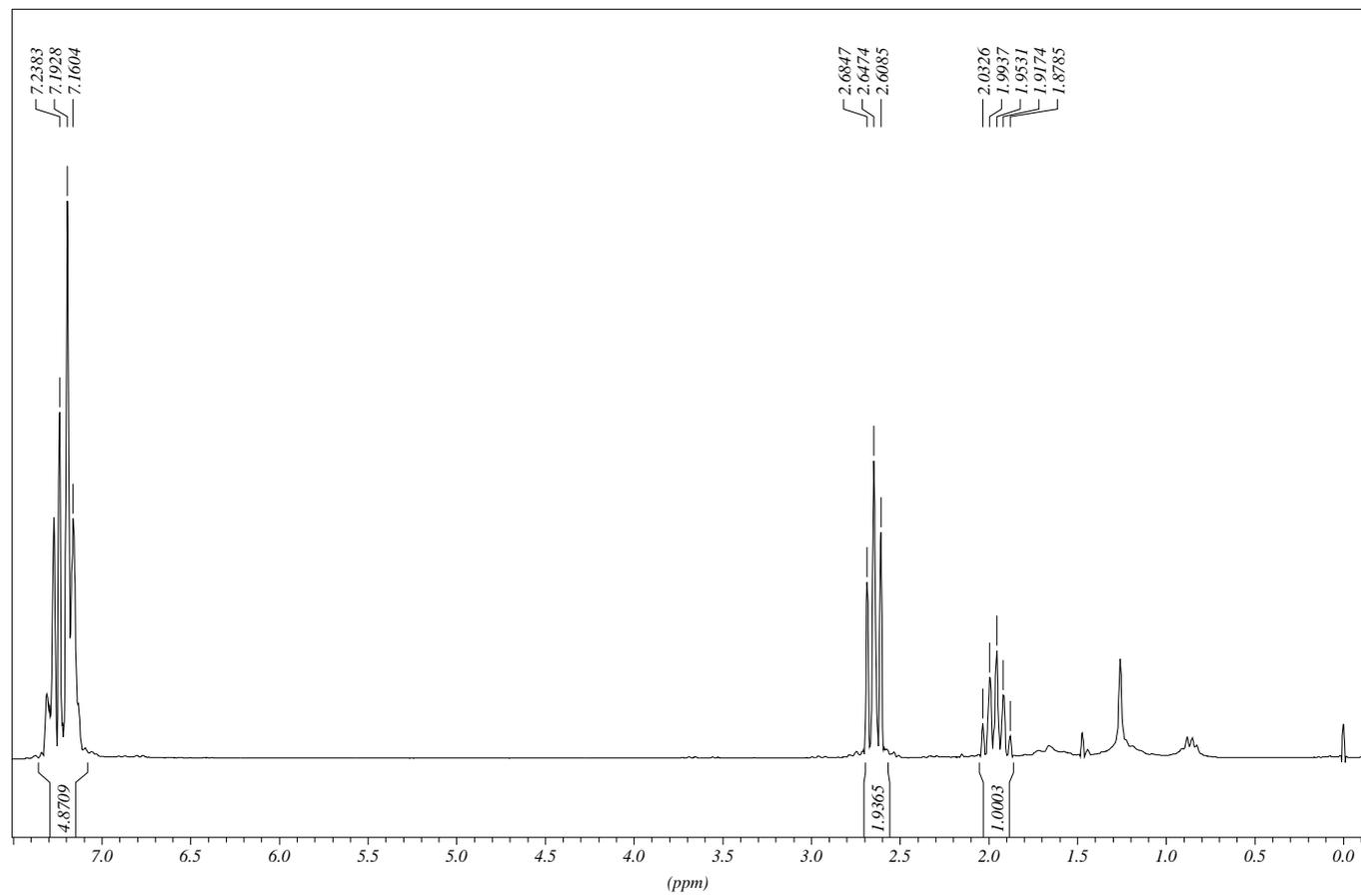
*DF3CO*

**Espectro 6: RMN  $^1\text{H}$  1,3-difenilpropanona-1.**

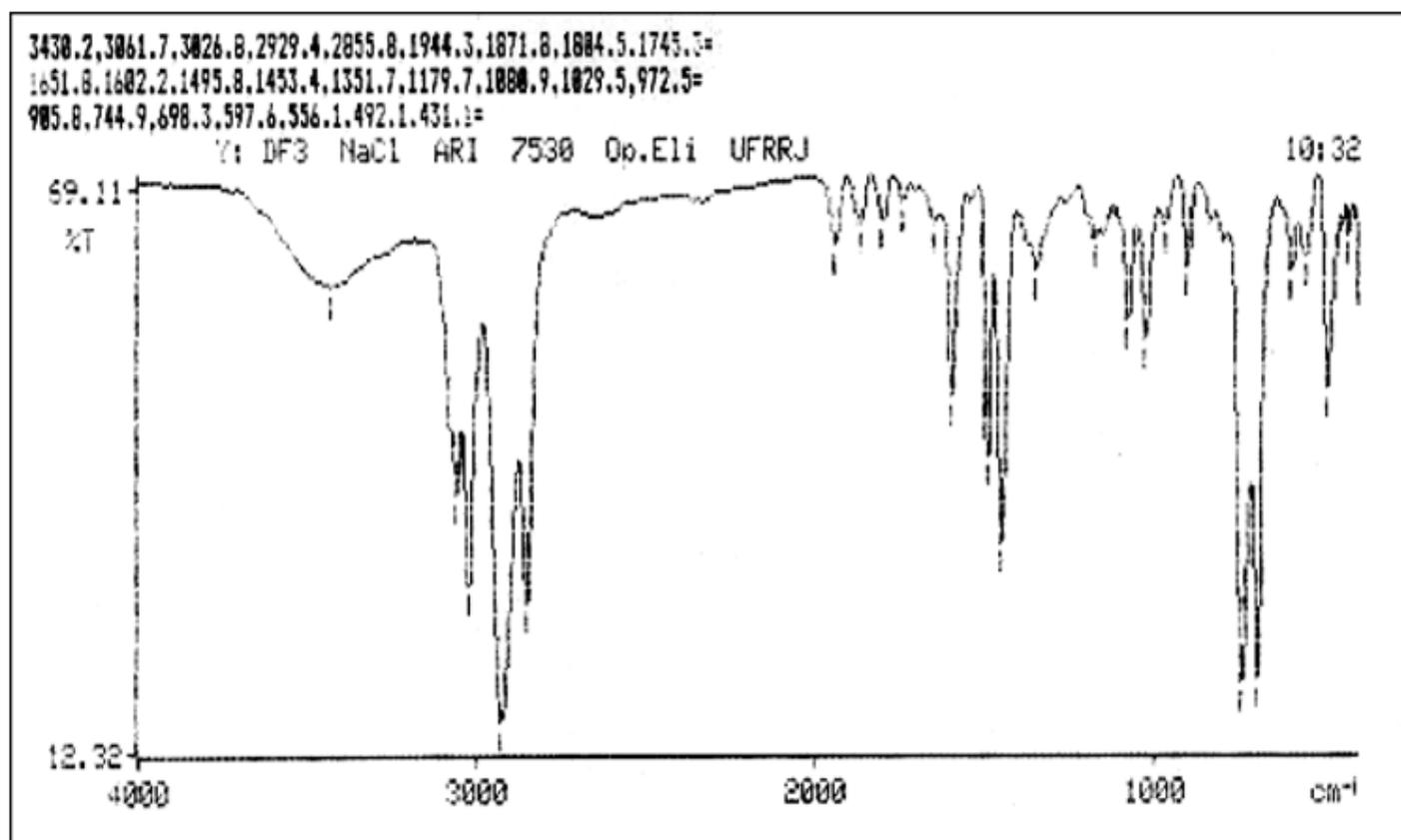


Espectro 7: Infravermelho da 1,3-difenilpropanona-1.

DF3

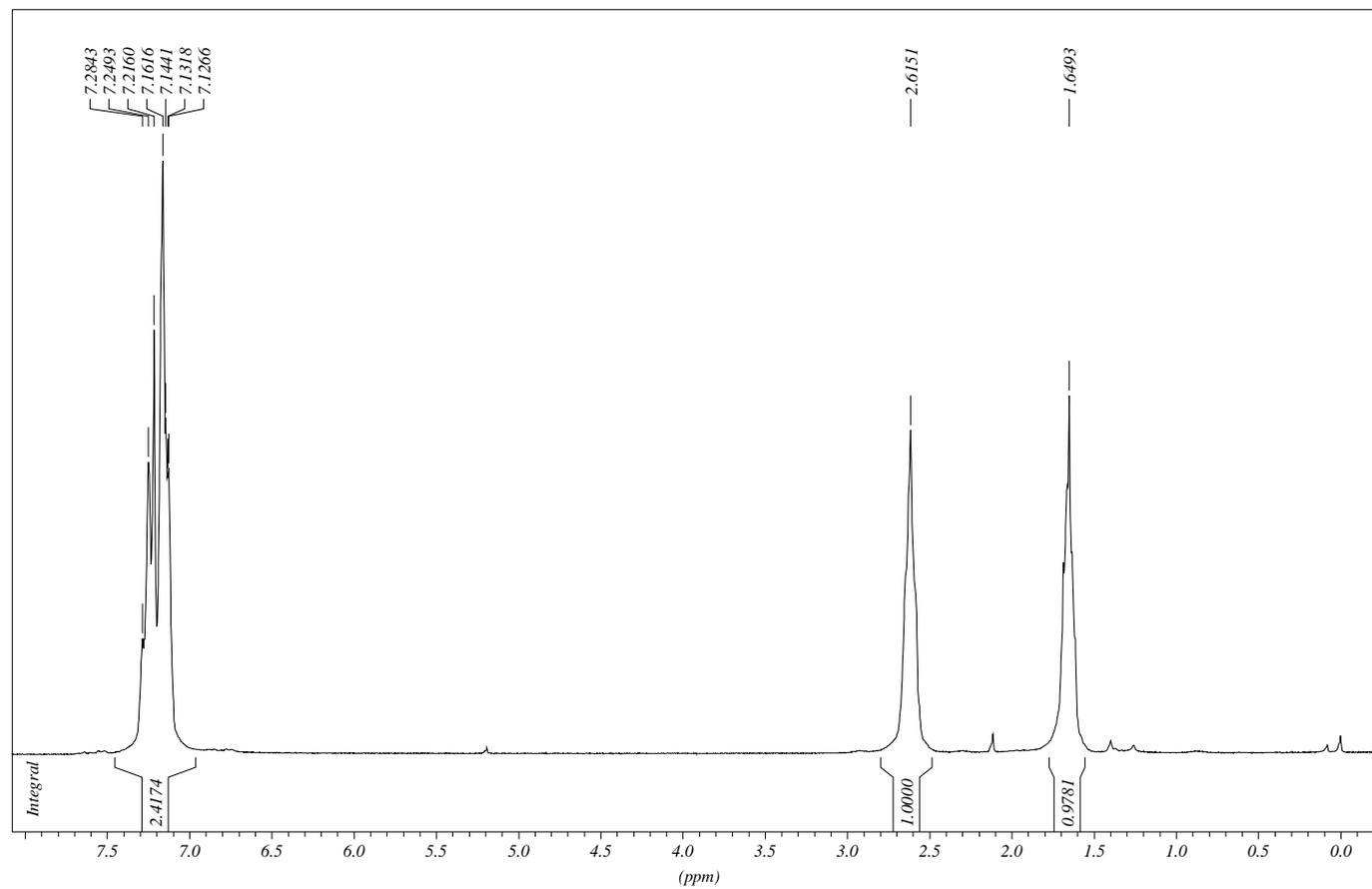


**Espectro 8: RMN  $^1\text{H}$  1,3-difenilpropano.**

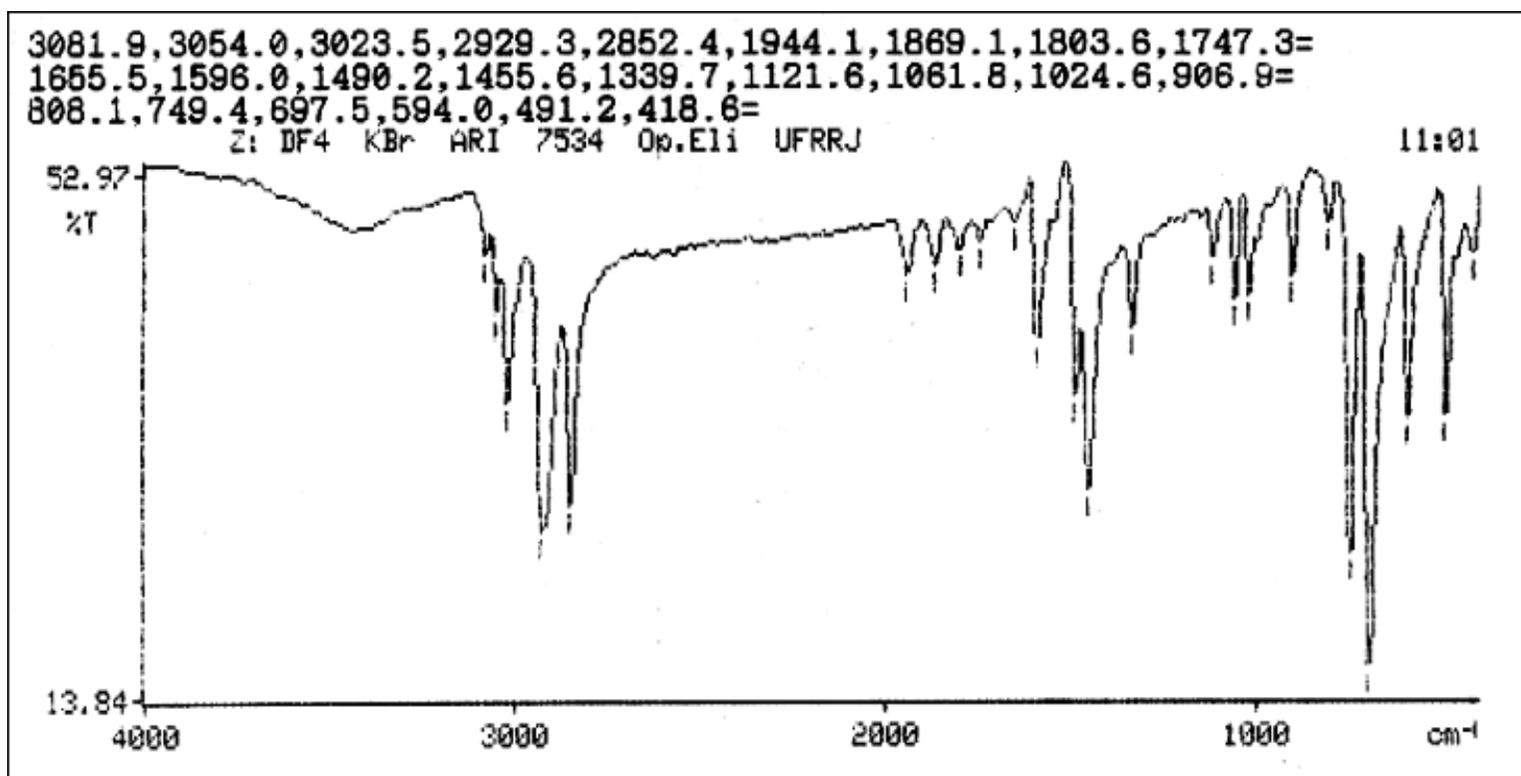


**Espectro 9: Infravermelho do 1,3-difenilpropano.**

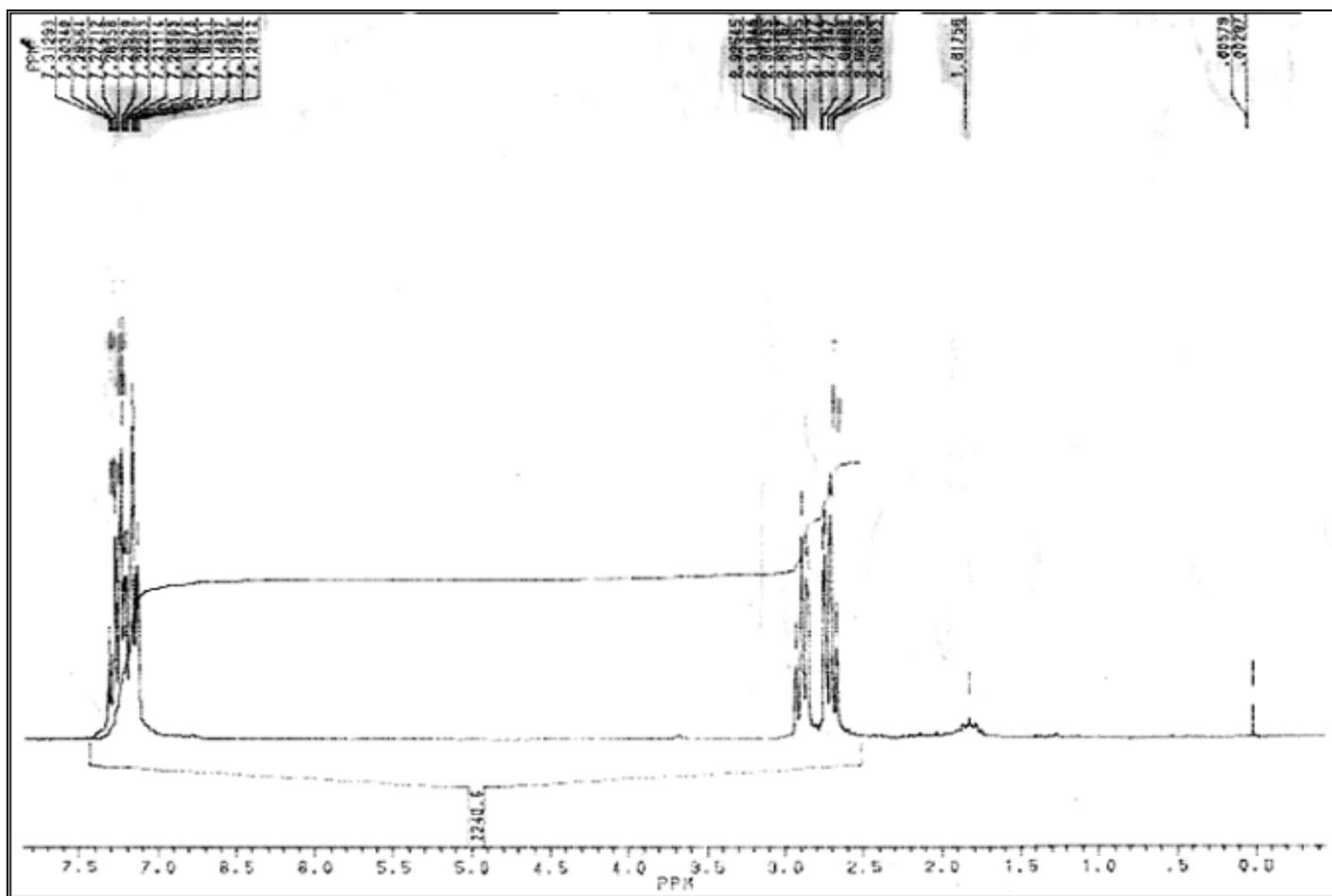
DF4



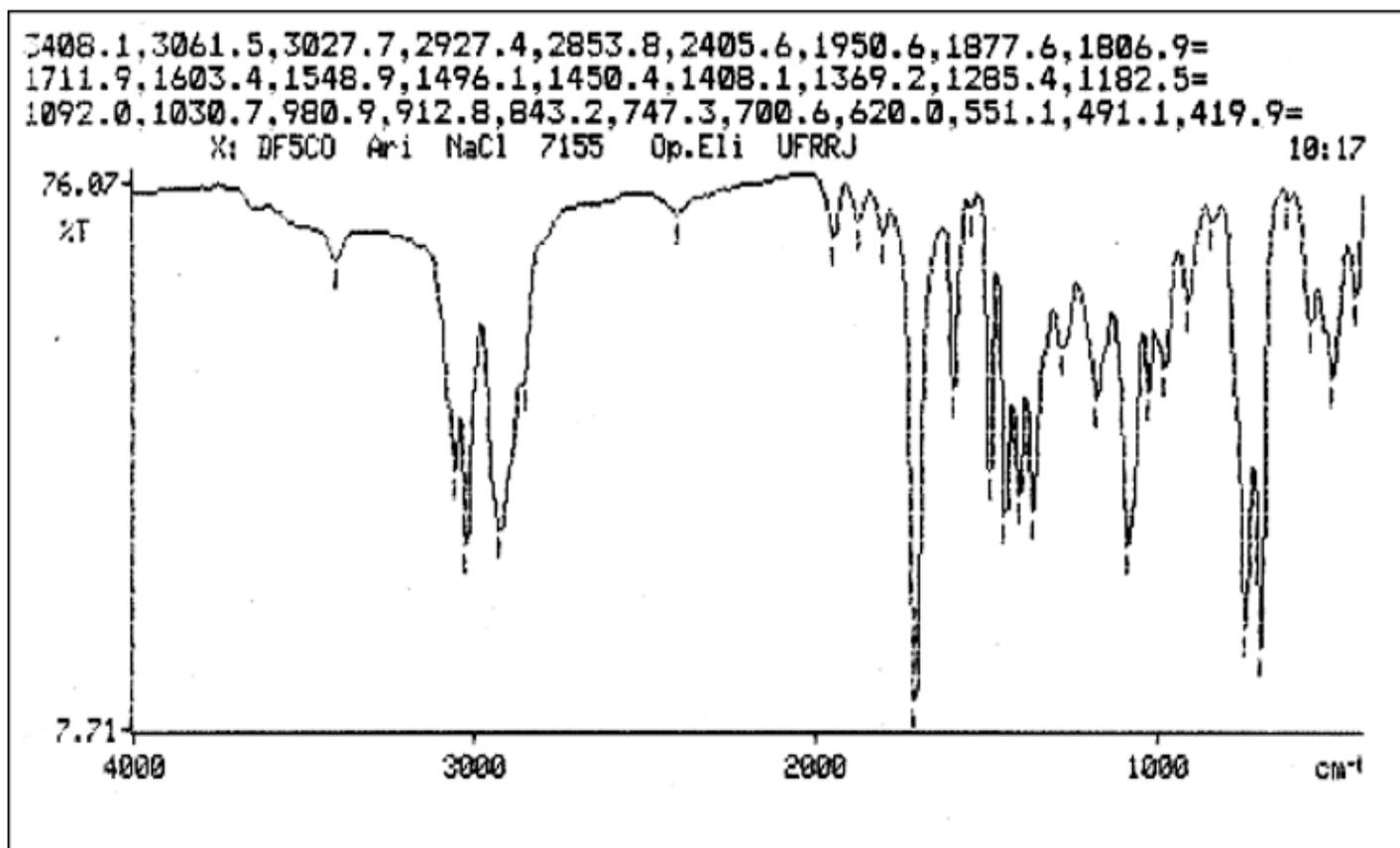
**Espectro 10: RMN  $^1\text{H}$  do 1,4-difenilbutano.**



Espectro 11: Infravermelho do 1,4-difenilbutano.

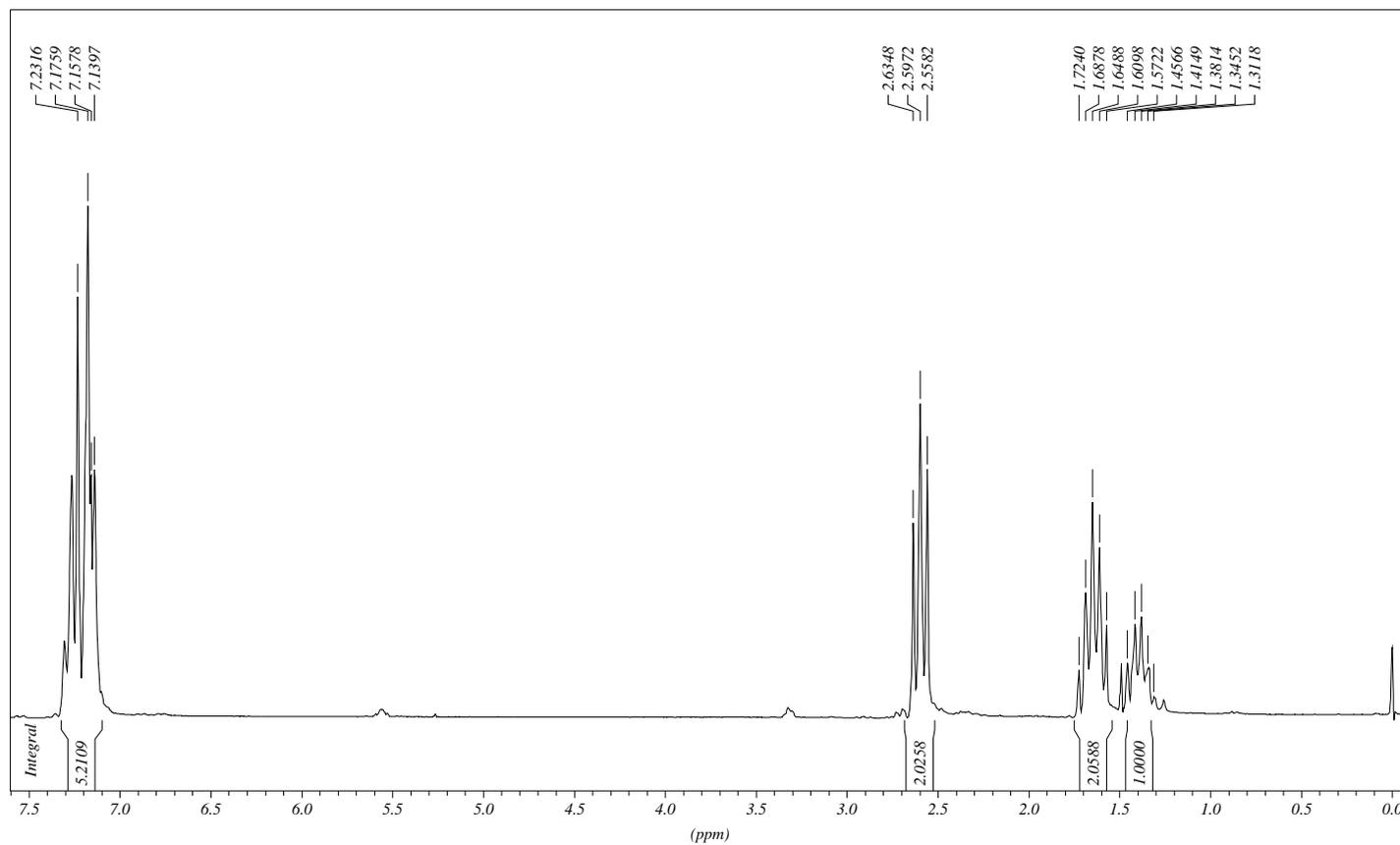


Espectro 12: RMN  $^1\text{H}$  da 1, 5-difenilpentanona-3.

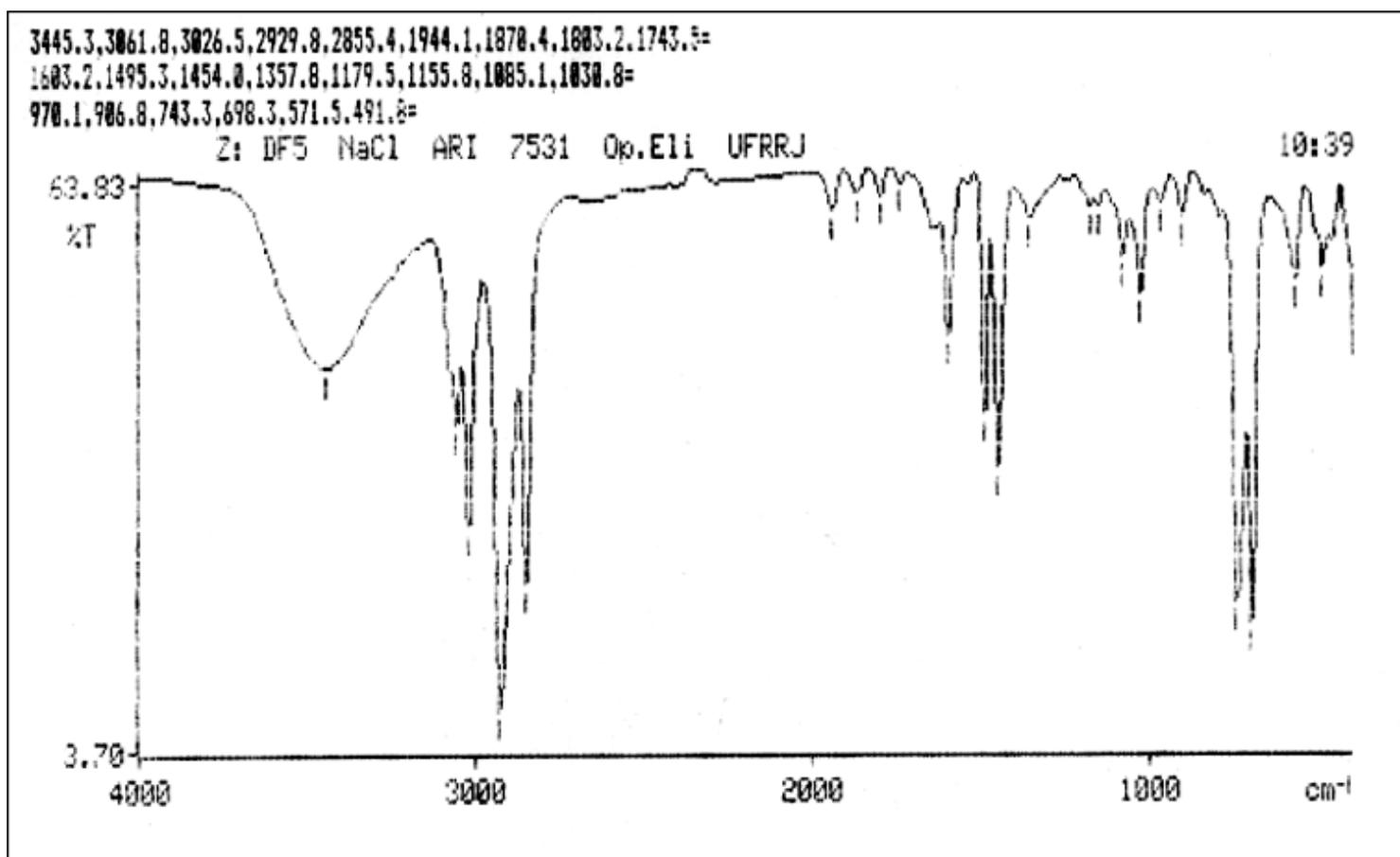


Espectro 13: Infravermelho da 1,5-difenilpentanona-3.

DF5

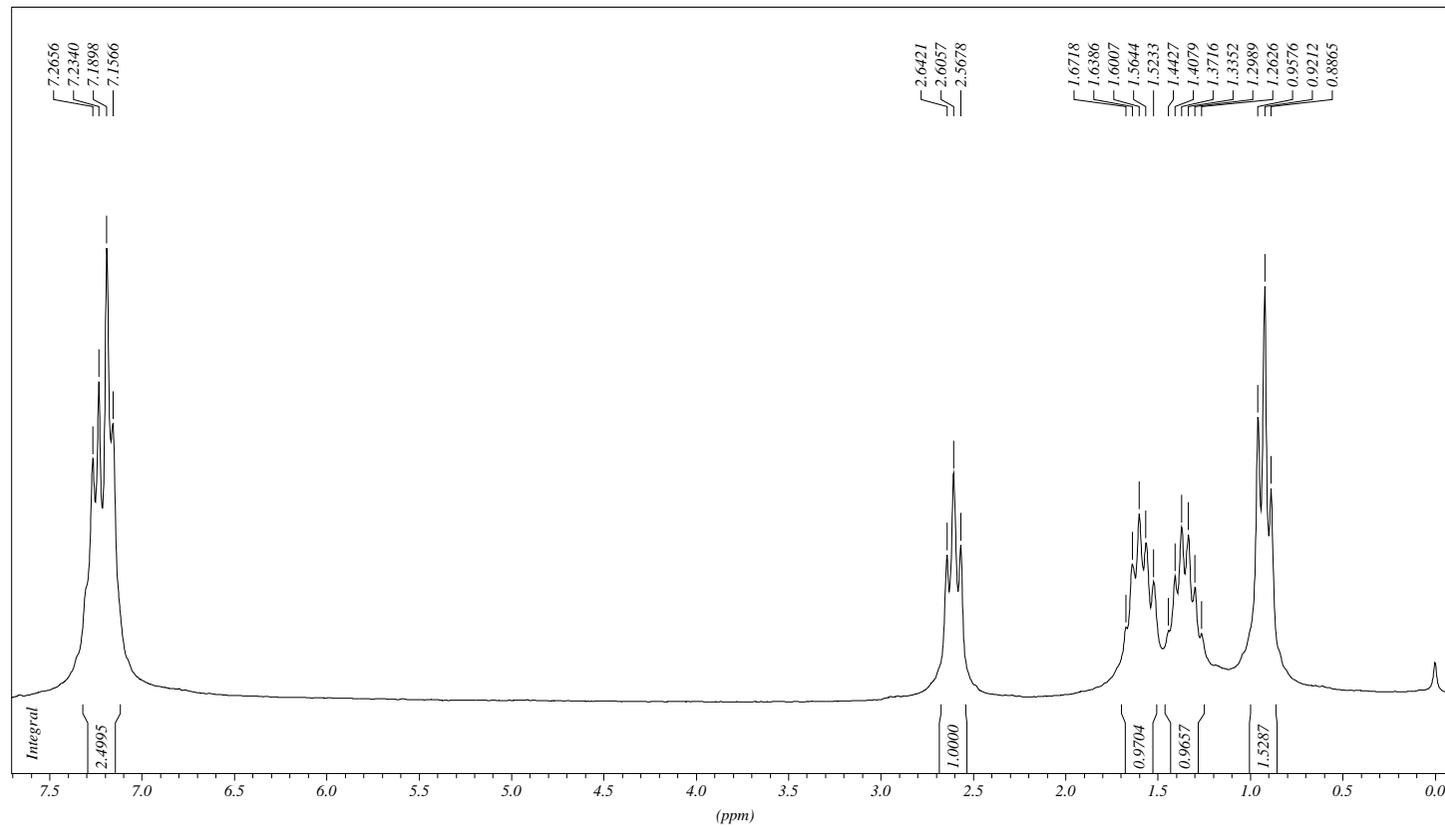


Espectro 14: RMN  $^1\text{H}$  do 1,5-difenilpentano.

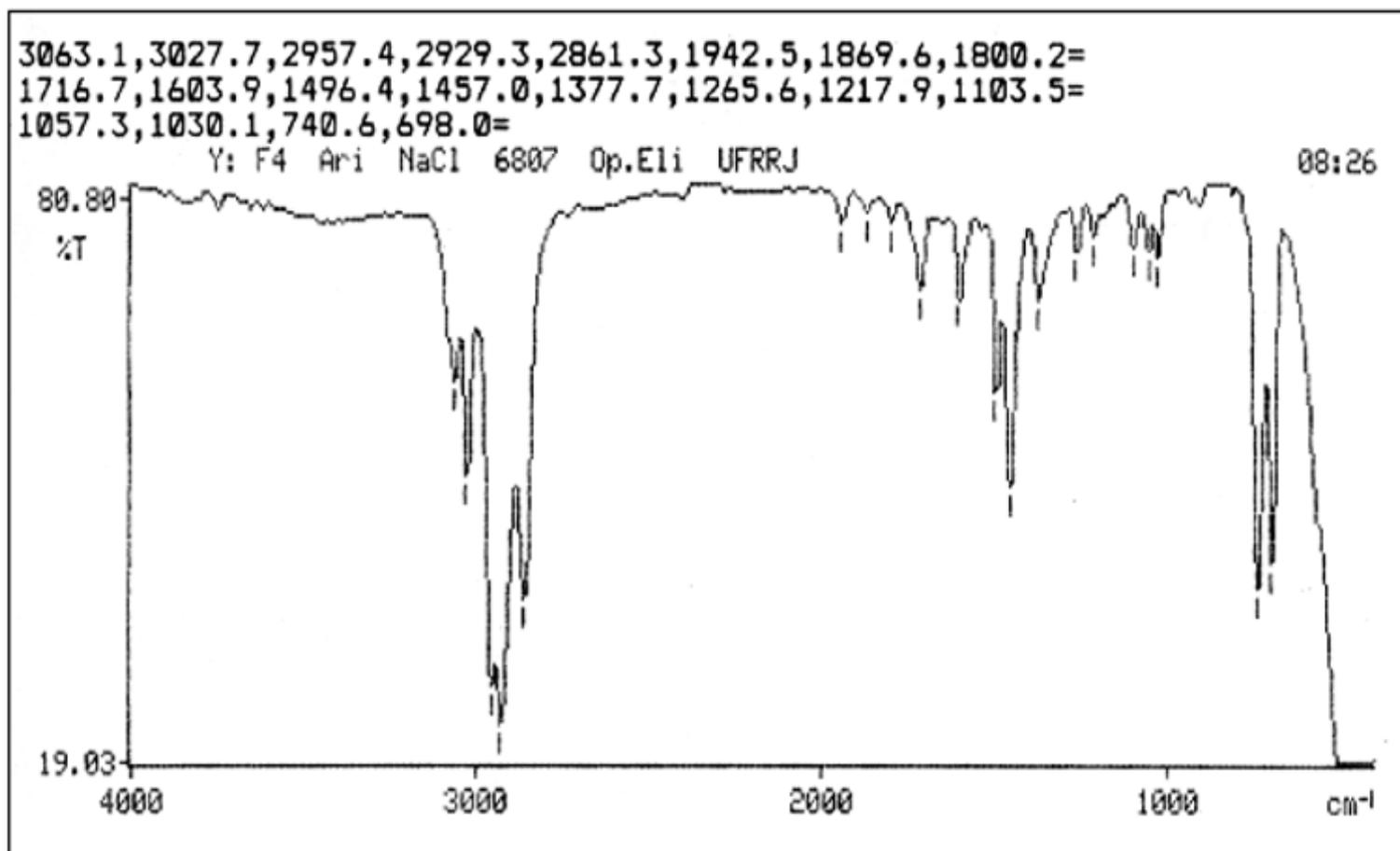


Espectro 15: Infravermelho do 1,5-difenilpentano.

F4

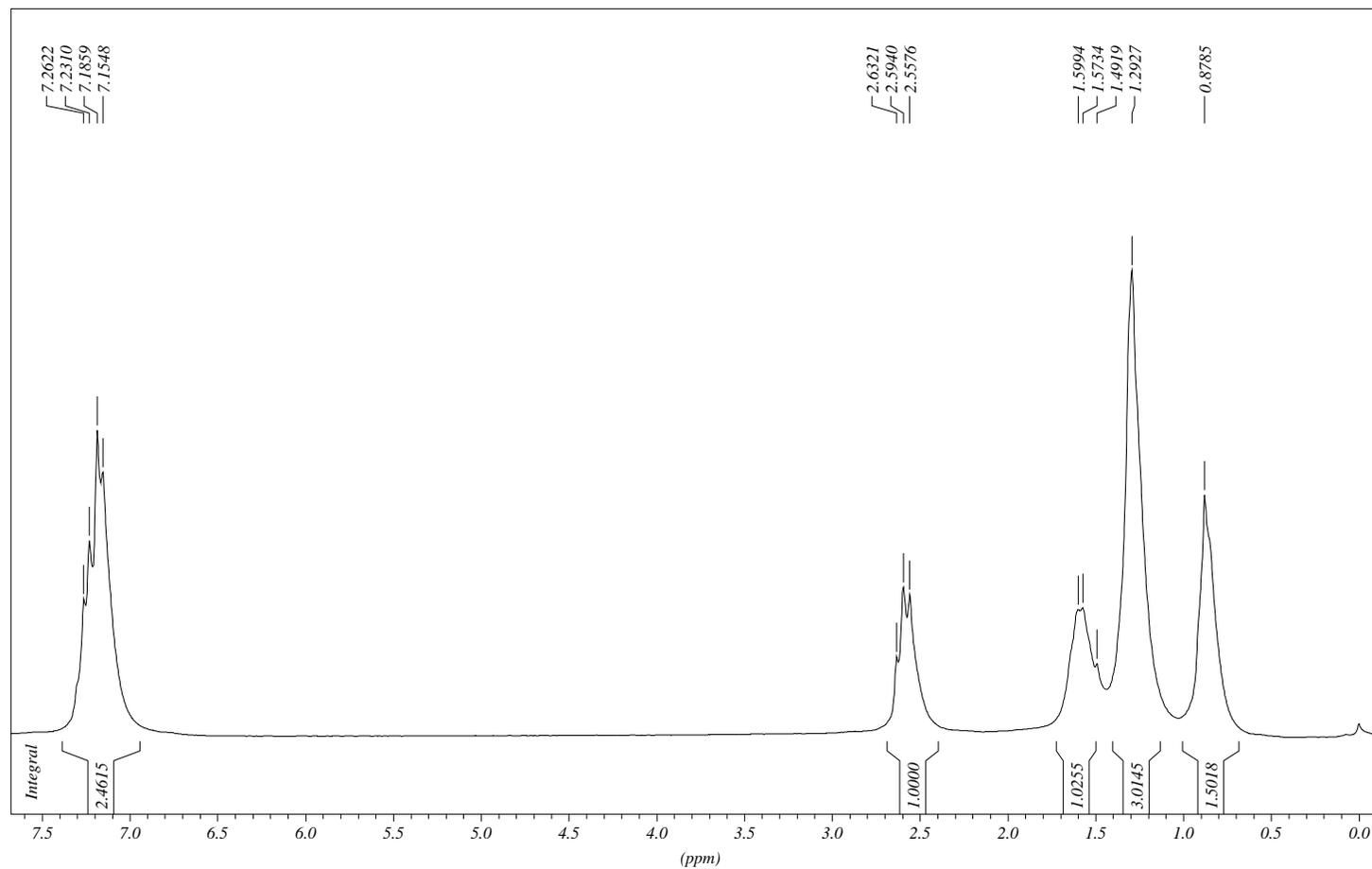


Espectro 16: RMN  $^1\text{H}$  do *n*-butilbenzeno.

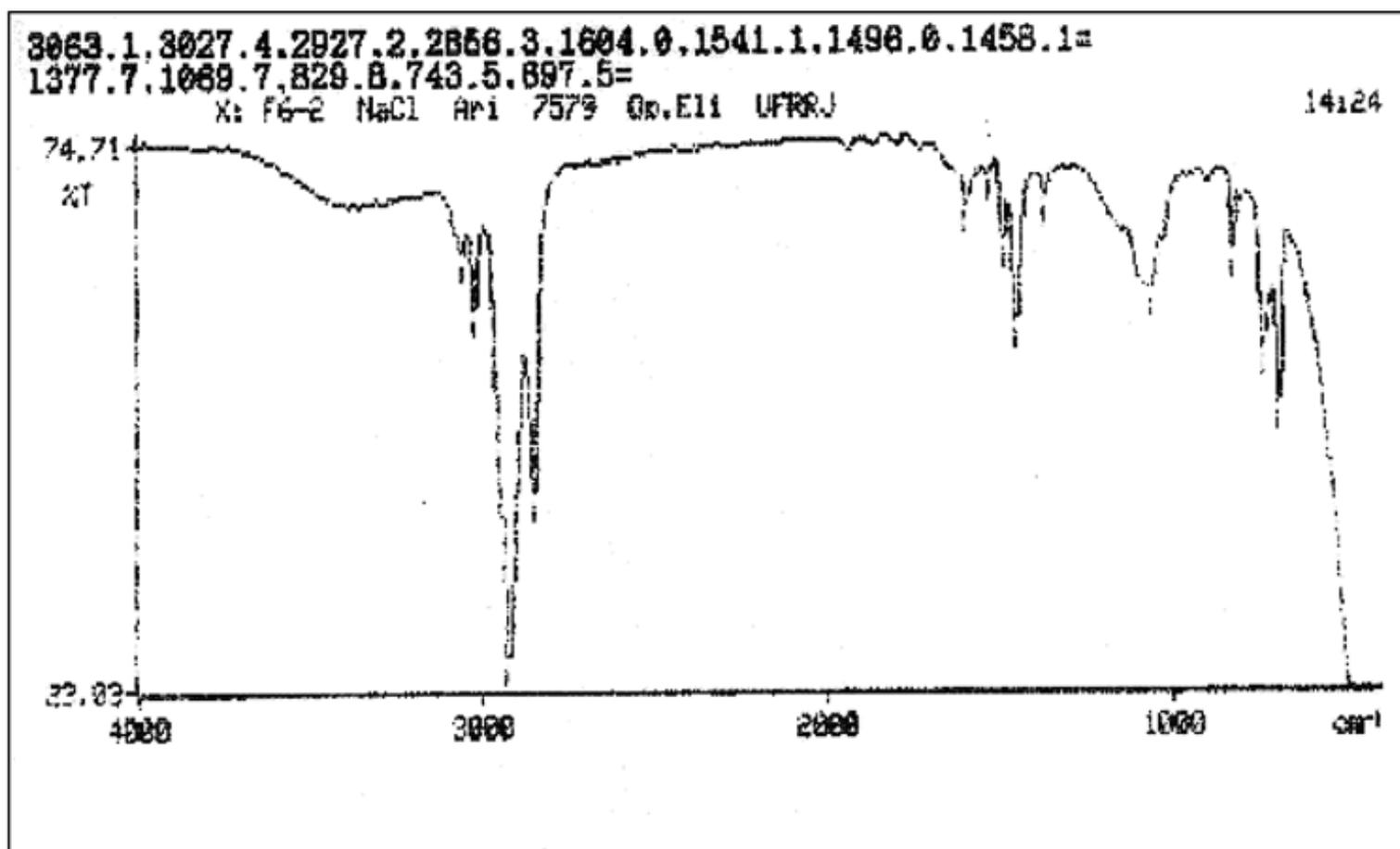


**Espectro 17: Infrvermelho do *n*-butilbenzeno.**

F 6

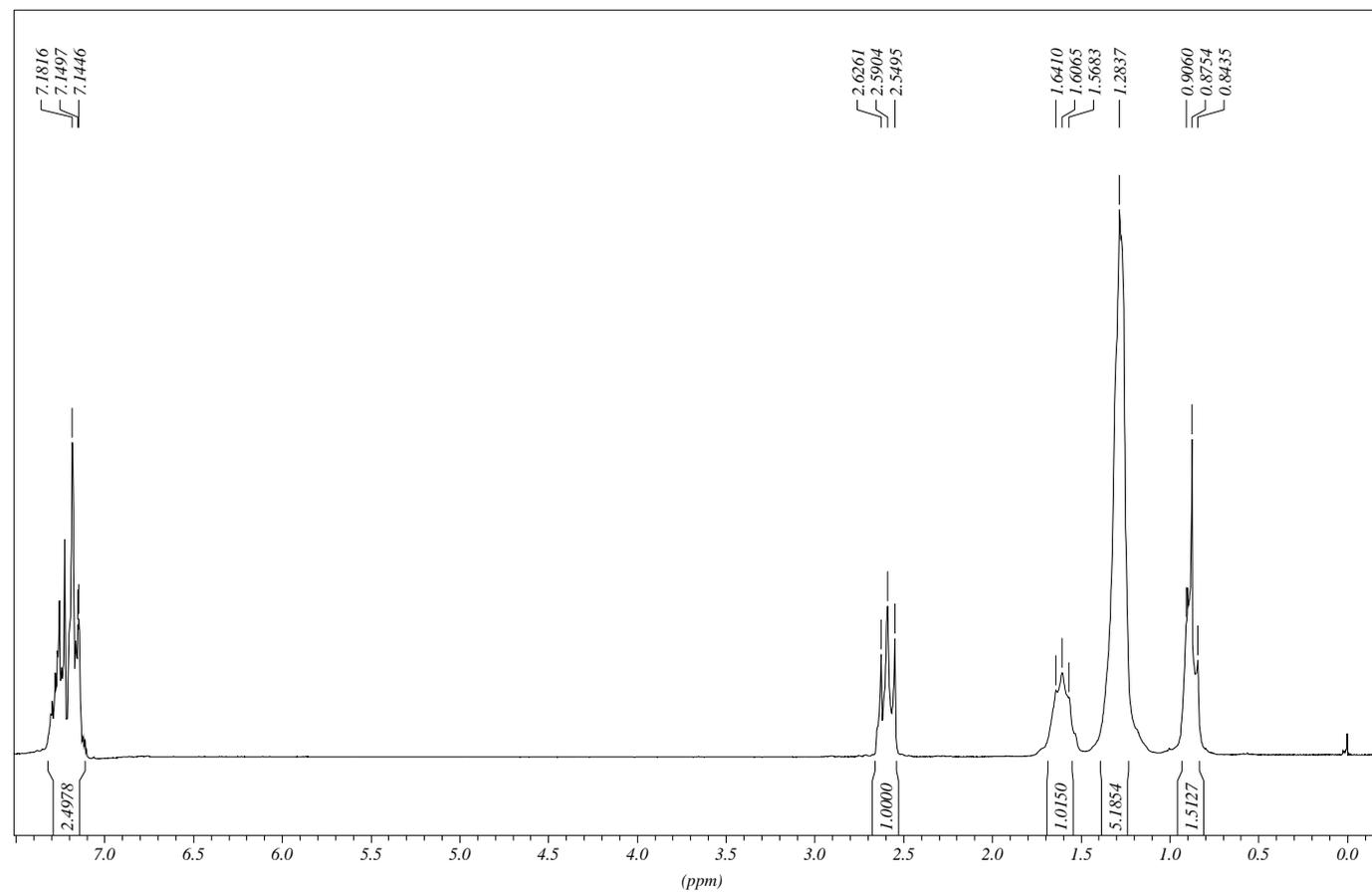


**Espectro 18: RMN  $^1\text{H}$  do *n*-hexilbenzeno.**

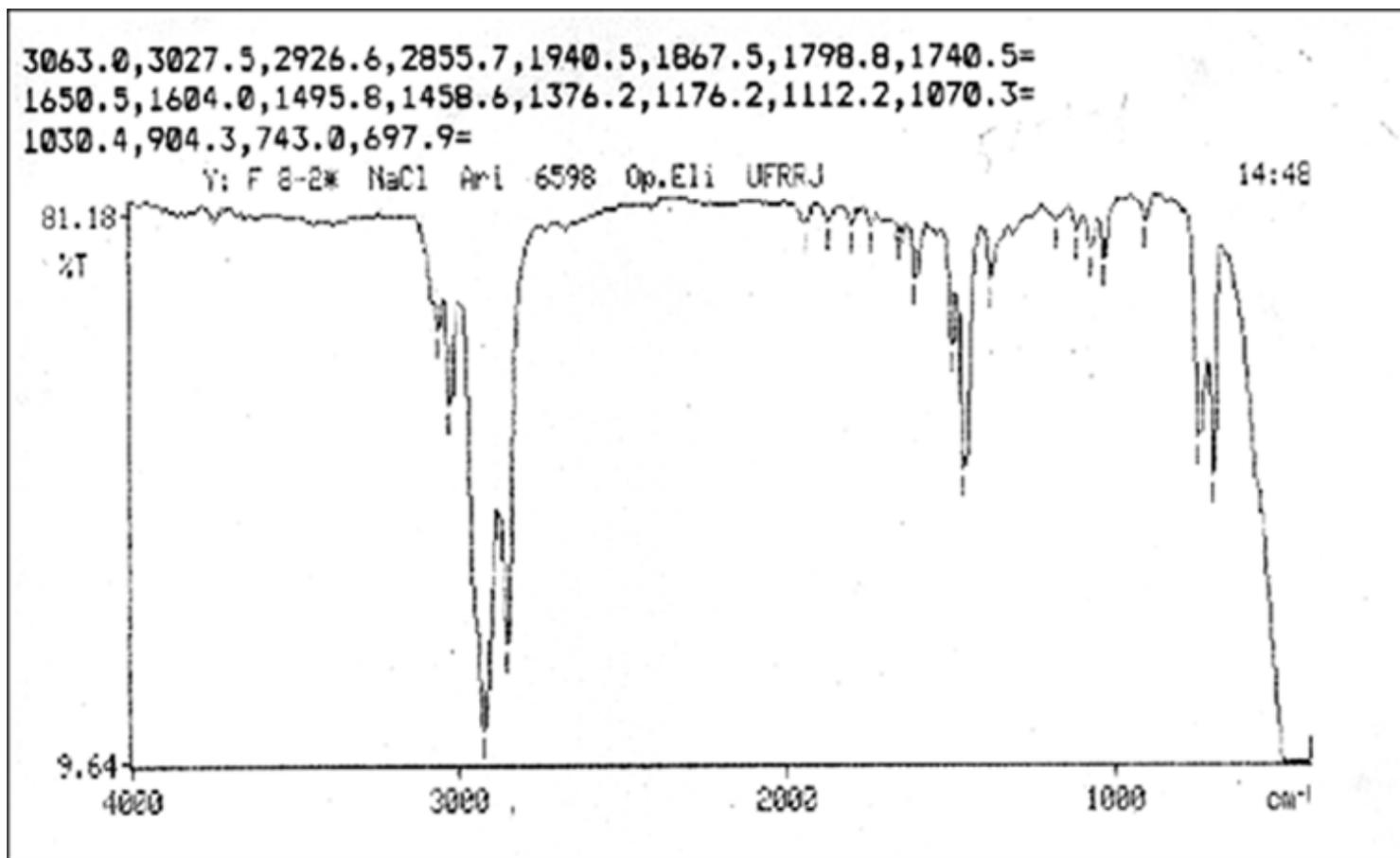


Espectro 19: Infravermelho do *n*-hexilbenzeno.

F8

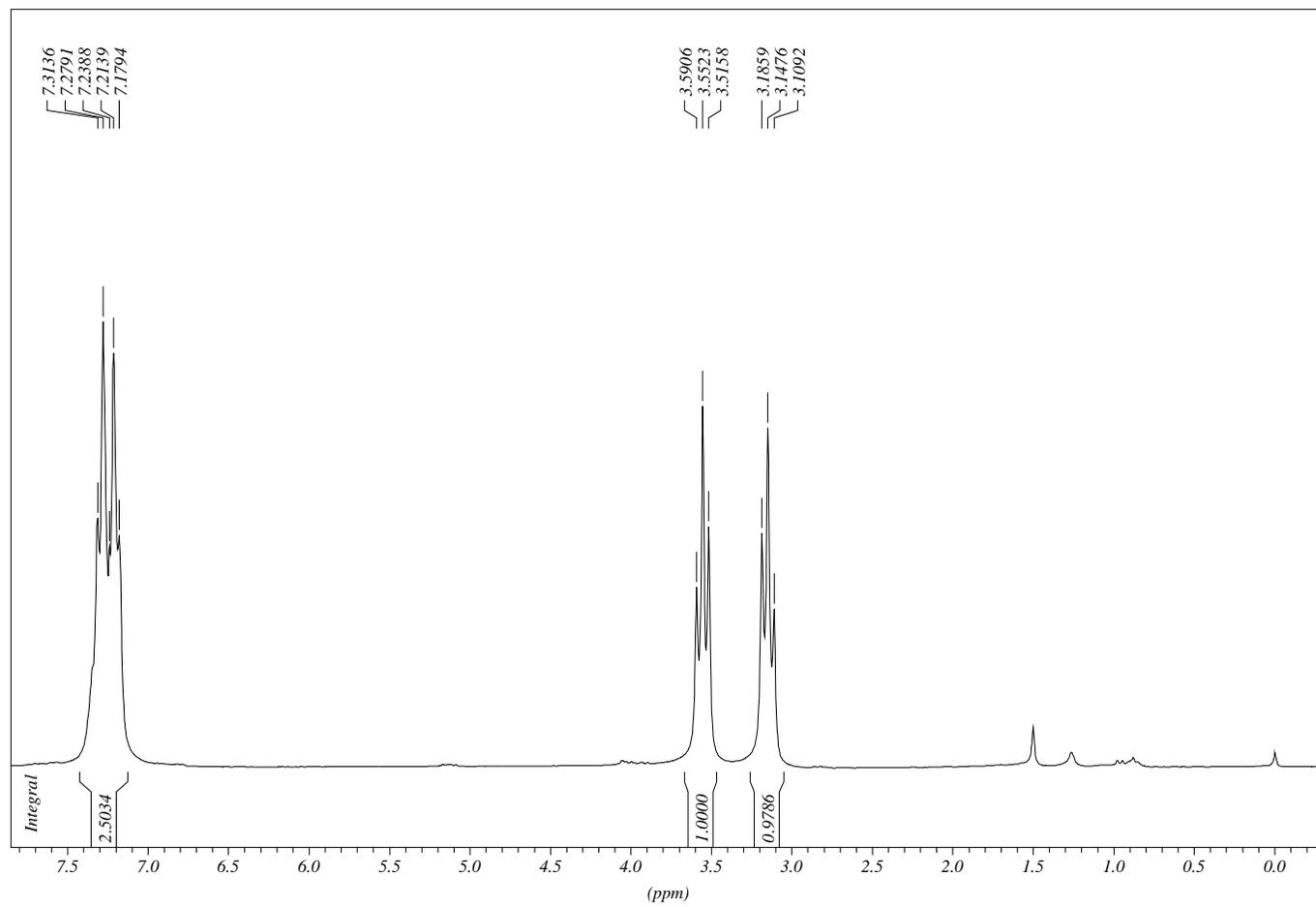


**Espectro 20: RMN  $^1\text{H}$  do *n*-octilbenzeno.**

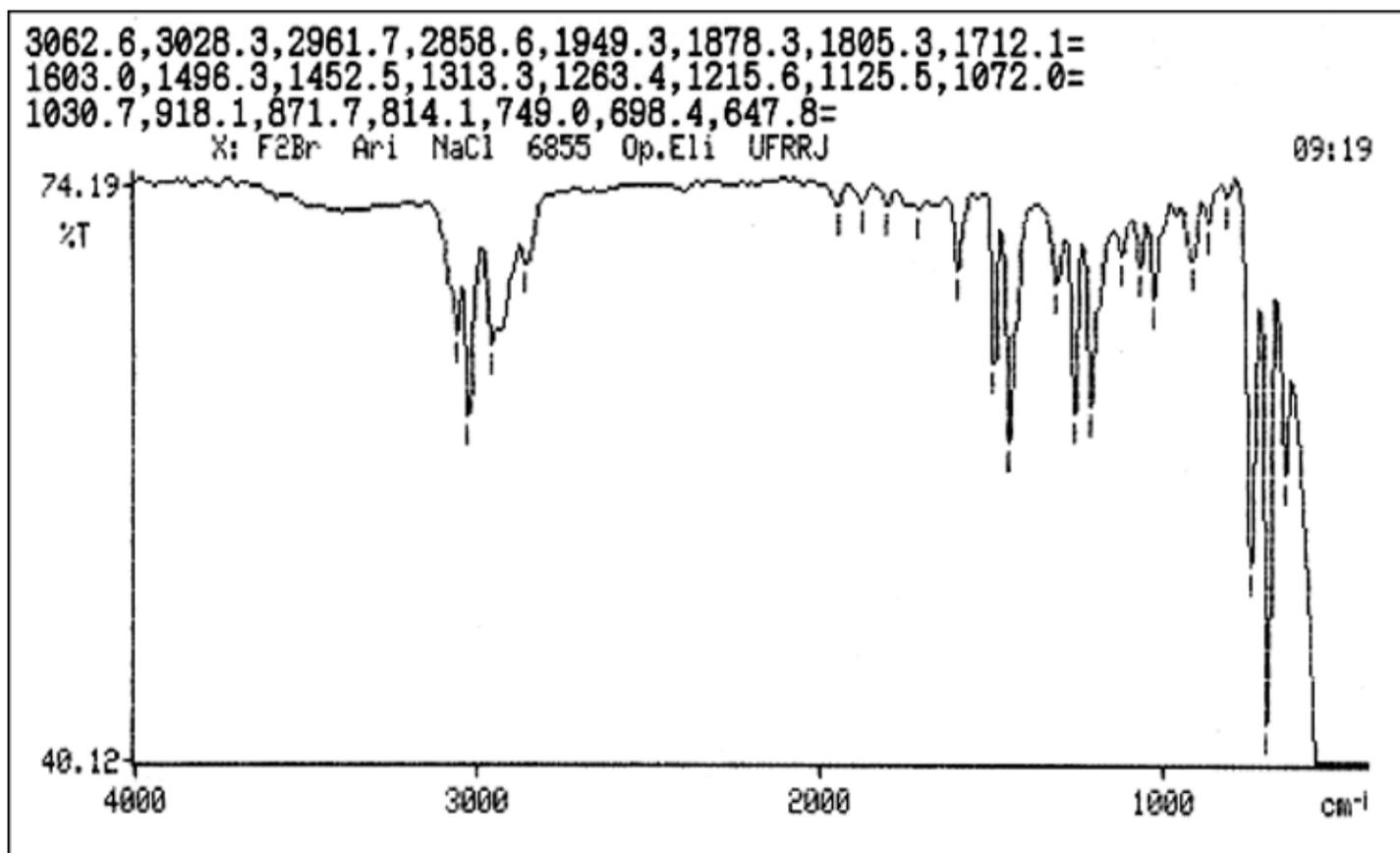


Espectro 21: Infravermelho do *n*-octilbenzeno.

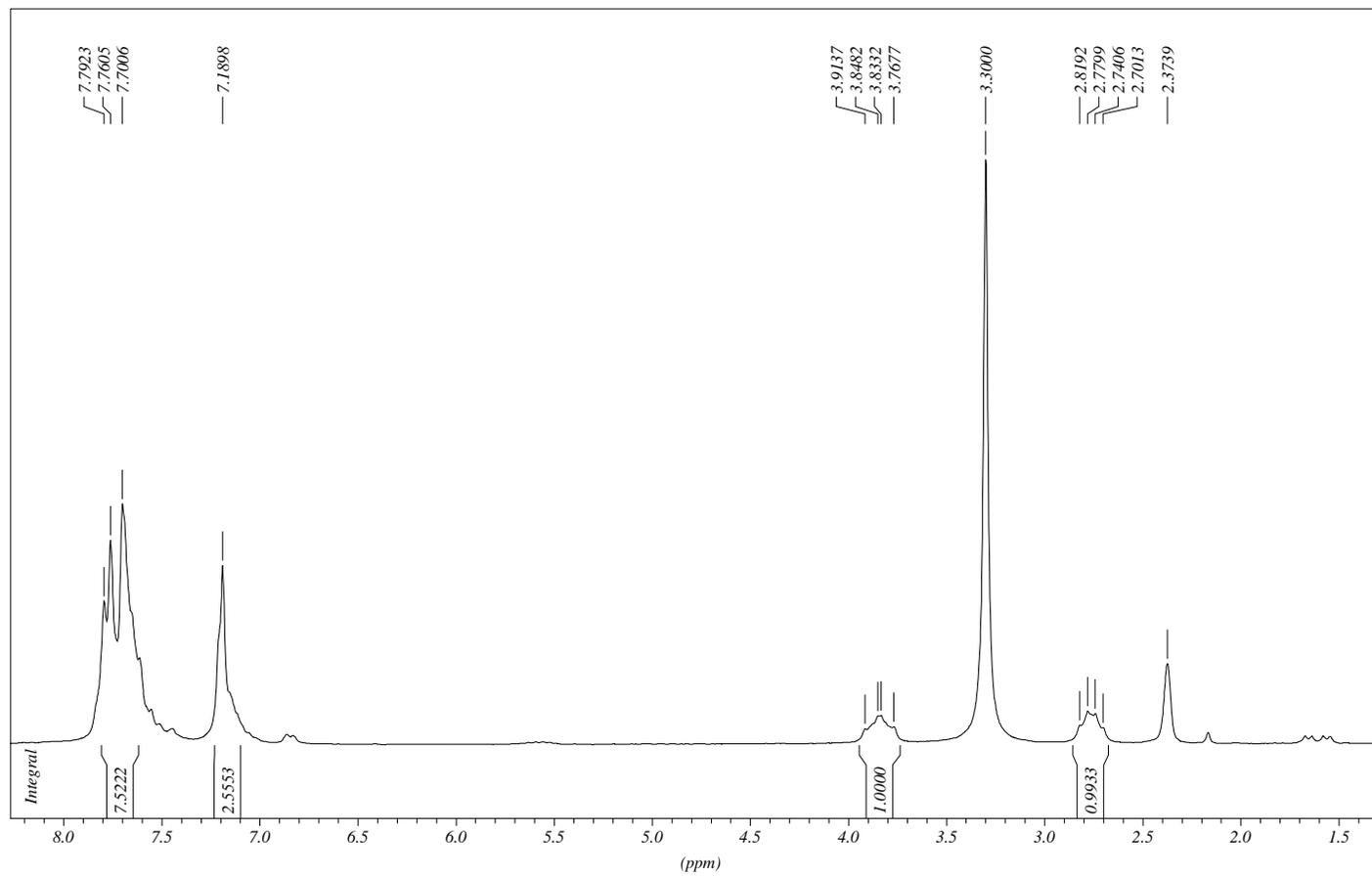
F2BR

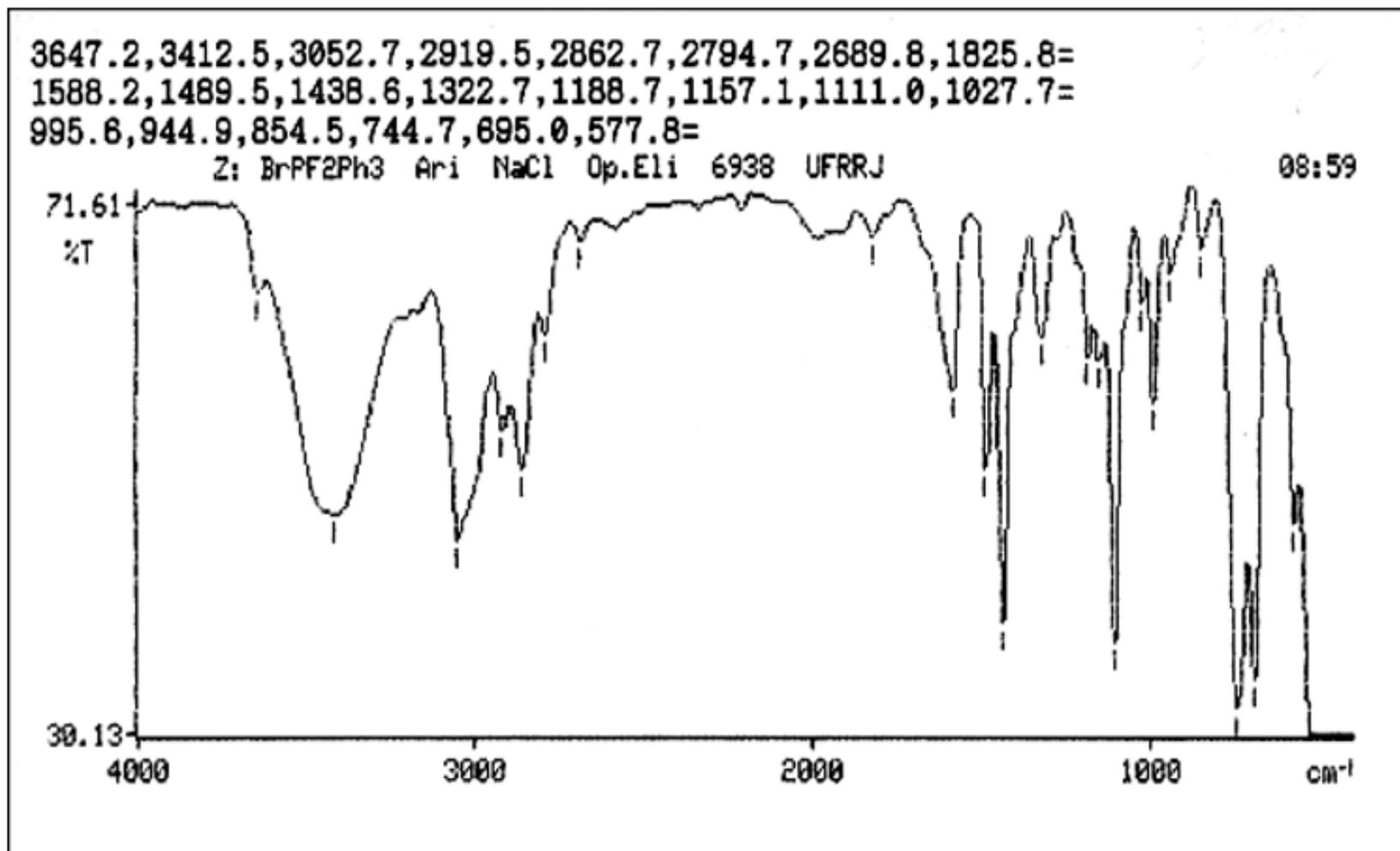


**Espectro 22: RMN  $^1\text{H}$  do brometo de 2-feniletila**



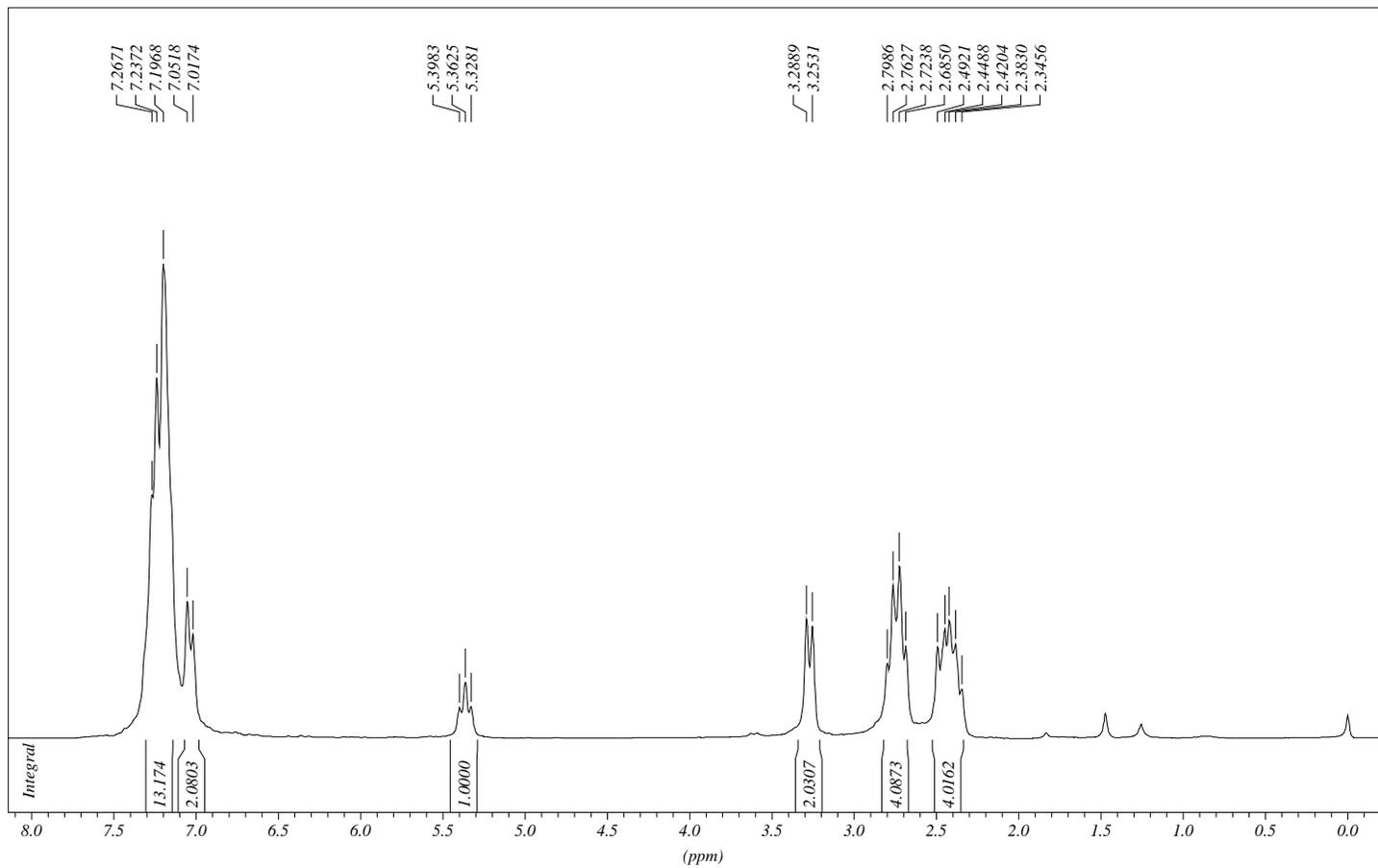
Espectro 23: Infravermelho do brometo de 2-feniletila

*Ph3P-F2Br***Espectro 24: RMN  $^1\text{H}$  do brometo de trifenil-2-feniletil-fosfônio.**

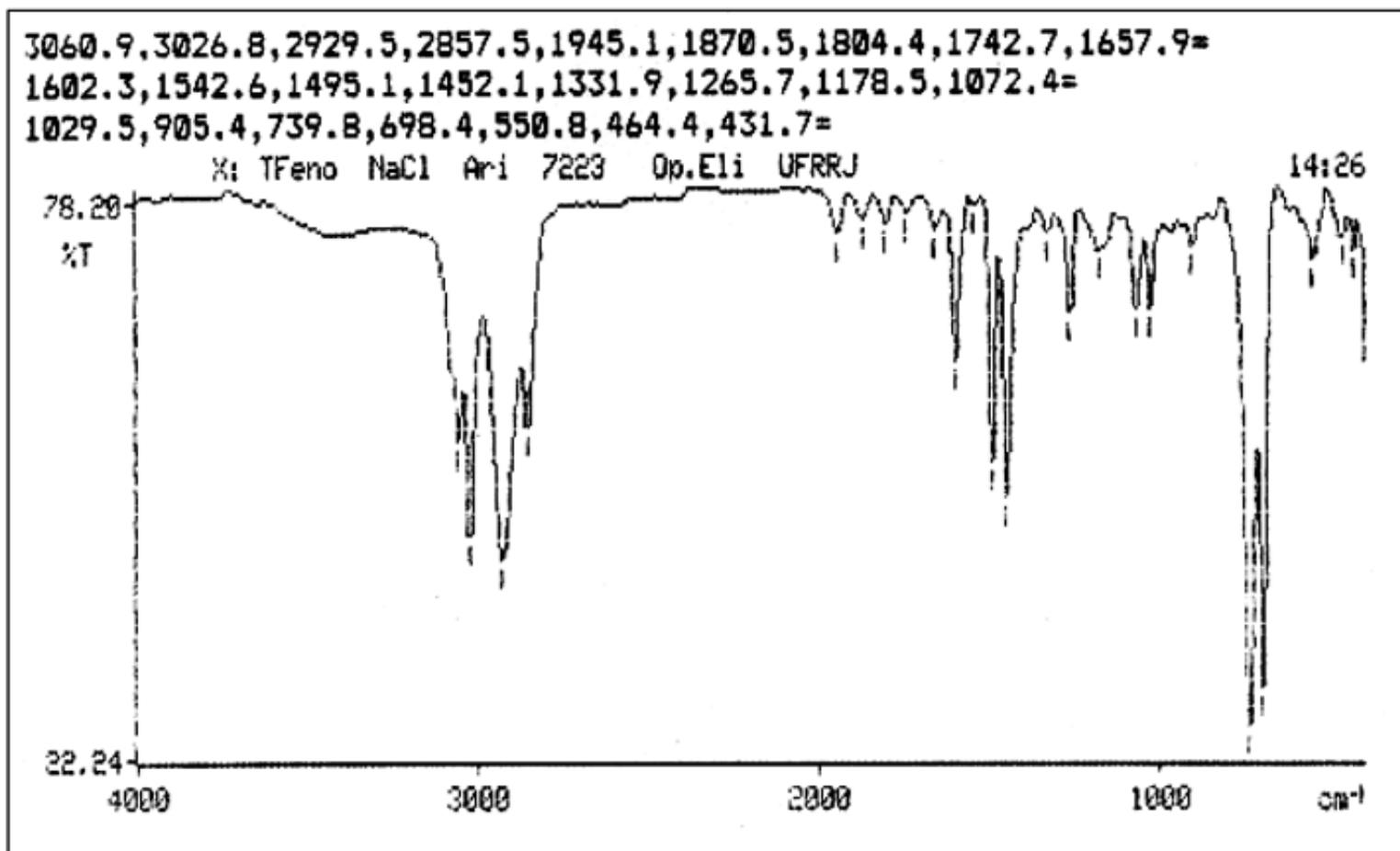


Espectro 25: Infravermelho do brometo de trifetil-2-fenil-etil-fosfônio.

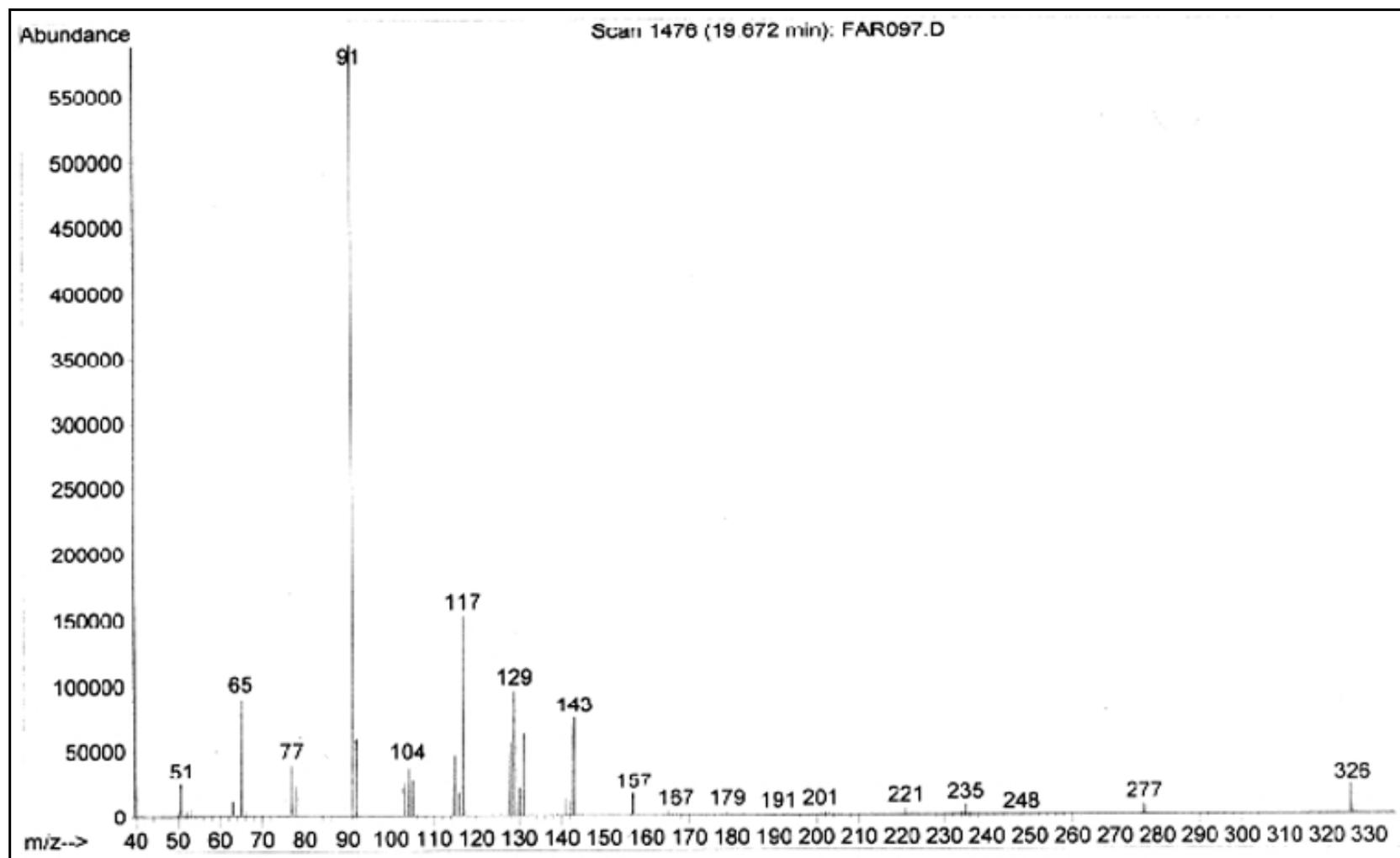
TFeno



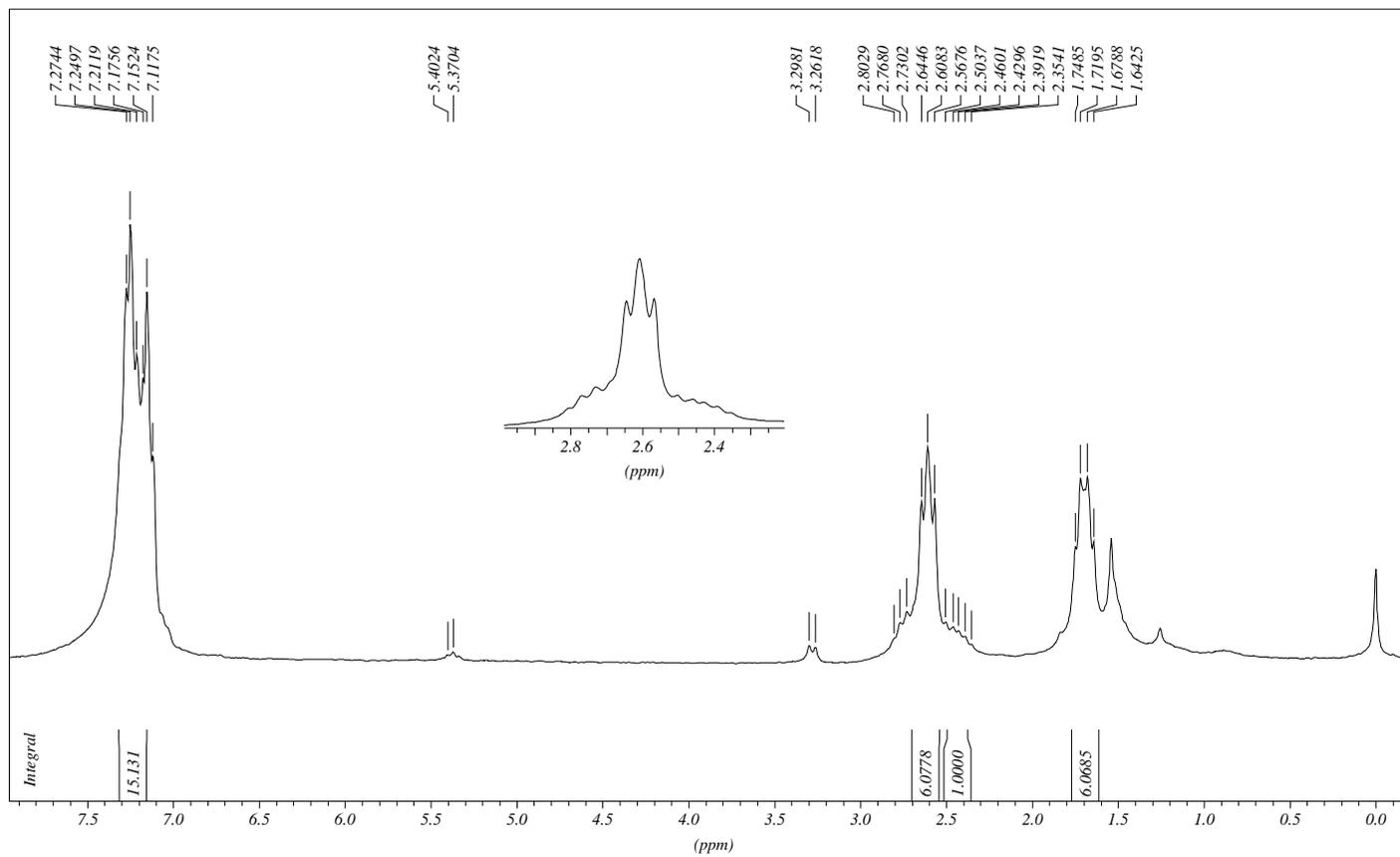
Espectro 26: RMN  $^1\text{H}$  do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2.

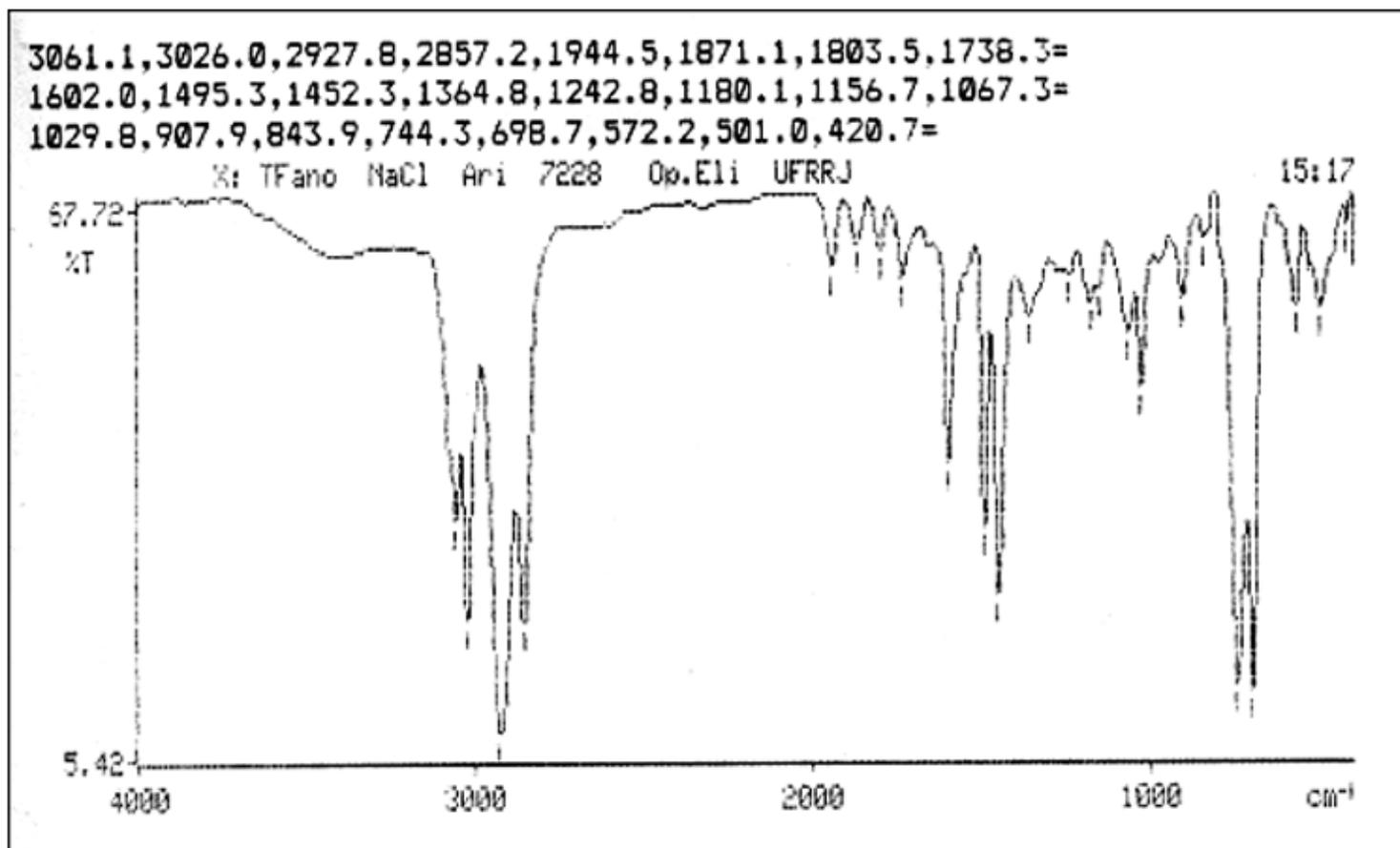


Espectro 27: Infravermelho do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2.

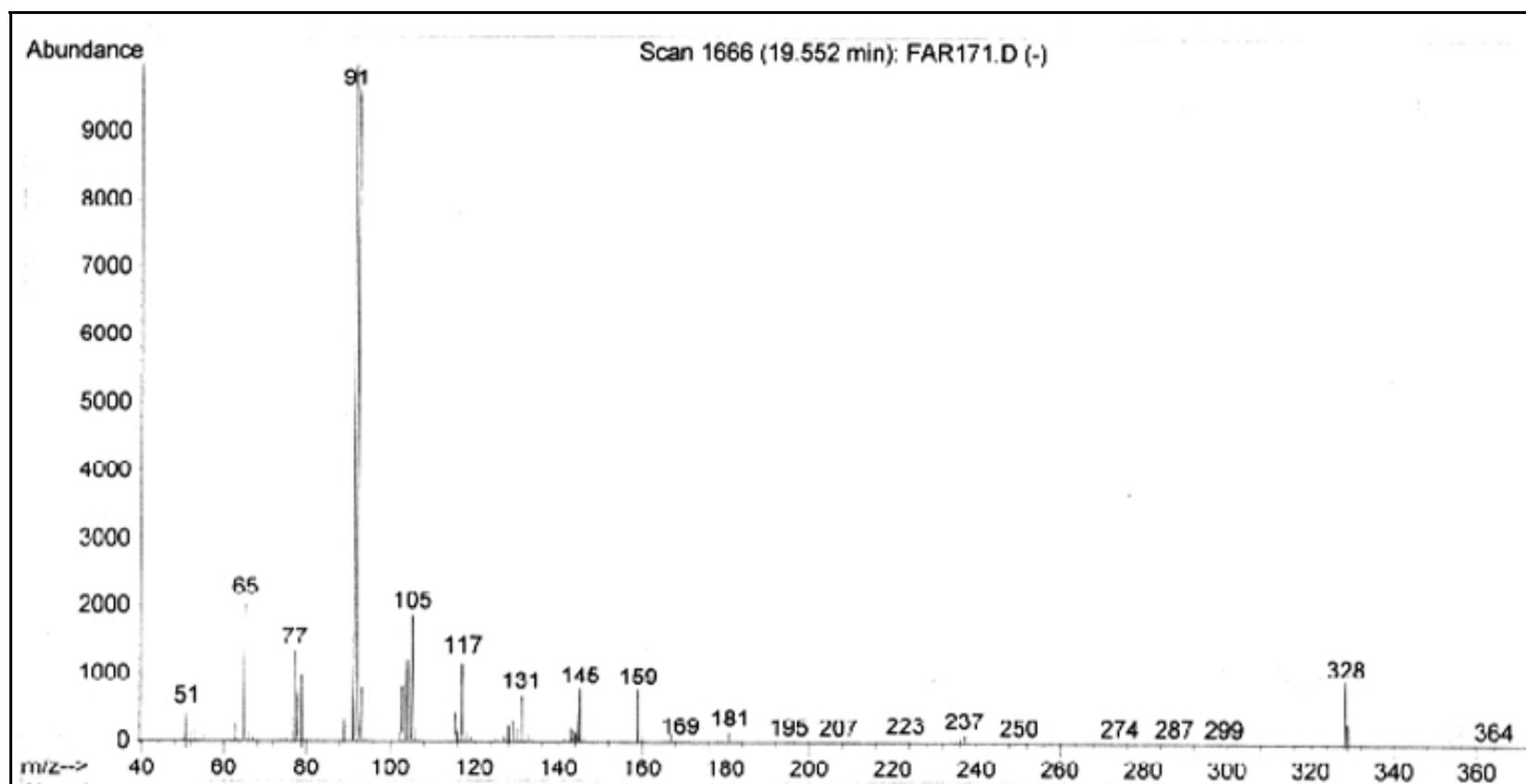


Espectro 28: Espectro de massas do 1,5-difenil-3-(2-feniletil)-penteno-2.

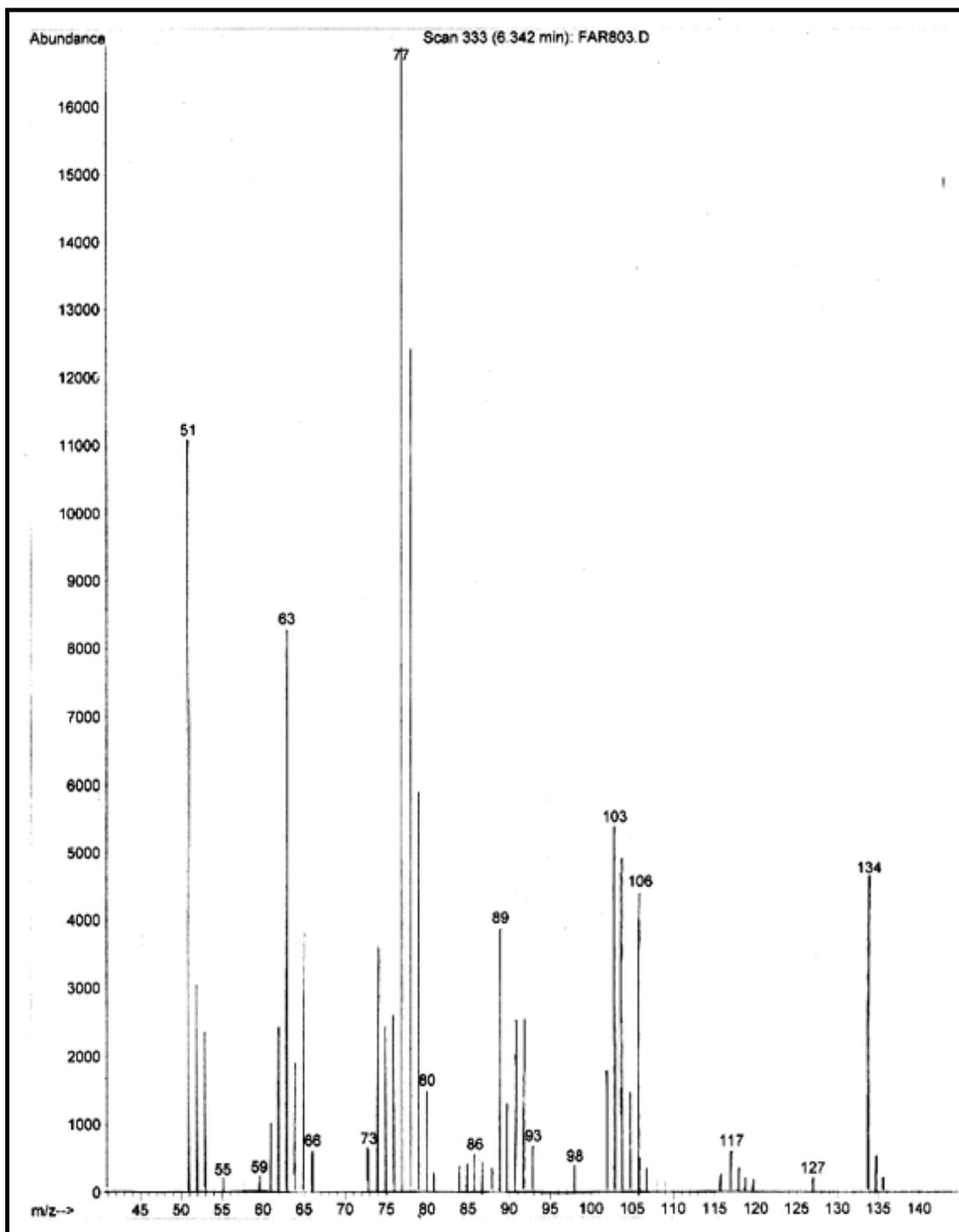
*TFano***Espectro 29: RMN  $^1\text{H}$  do tris-(2-feniletil)-metano.**



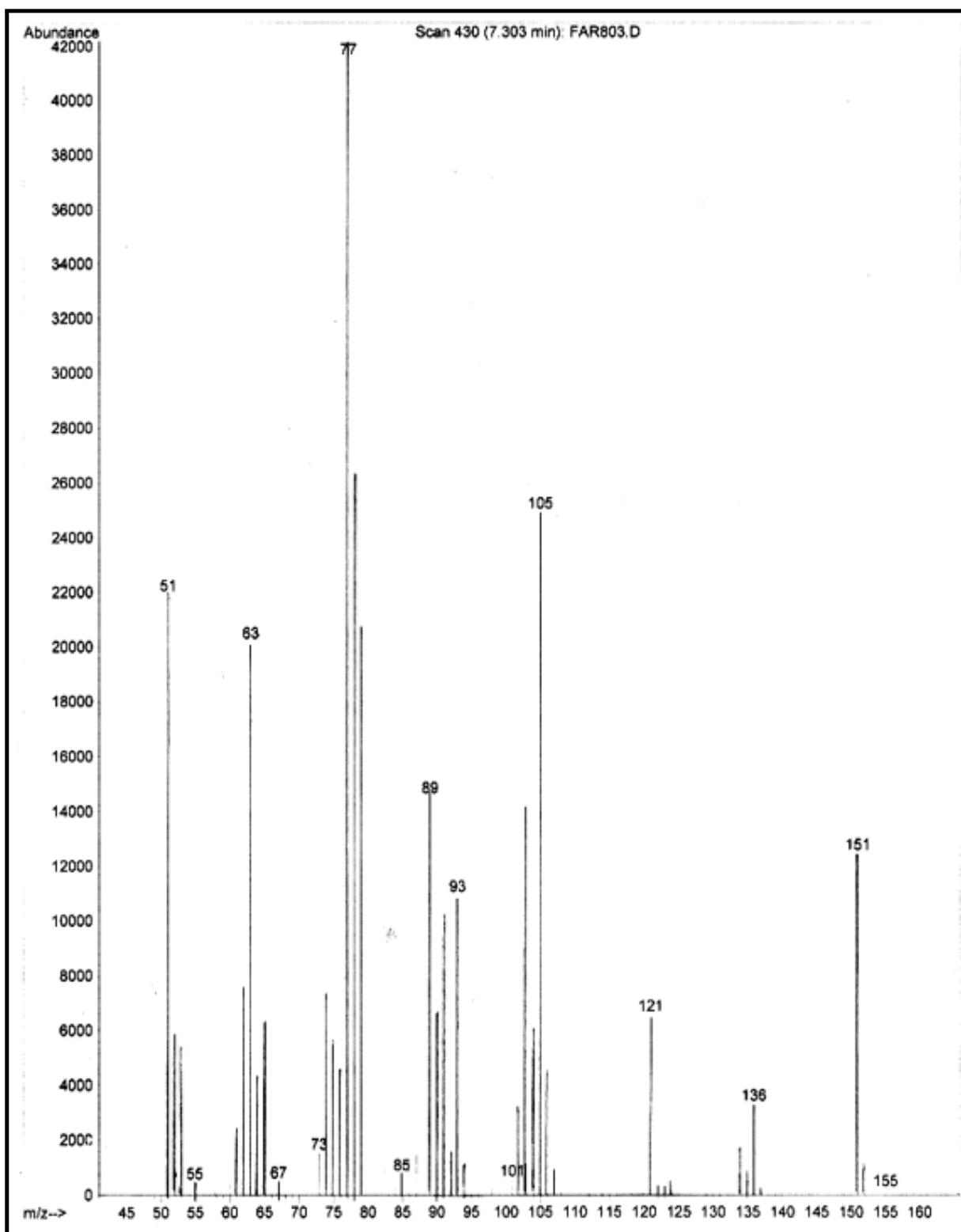
Espectro 30: Infravermelho do tris-(2-feniletíl)-metano.



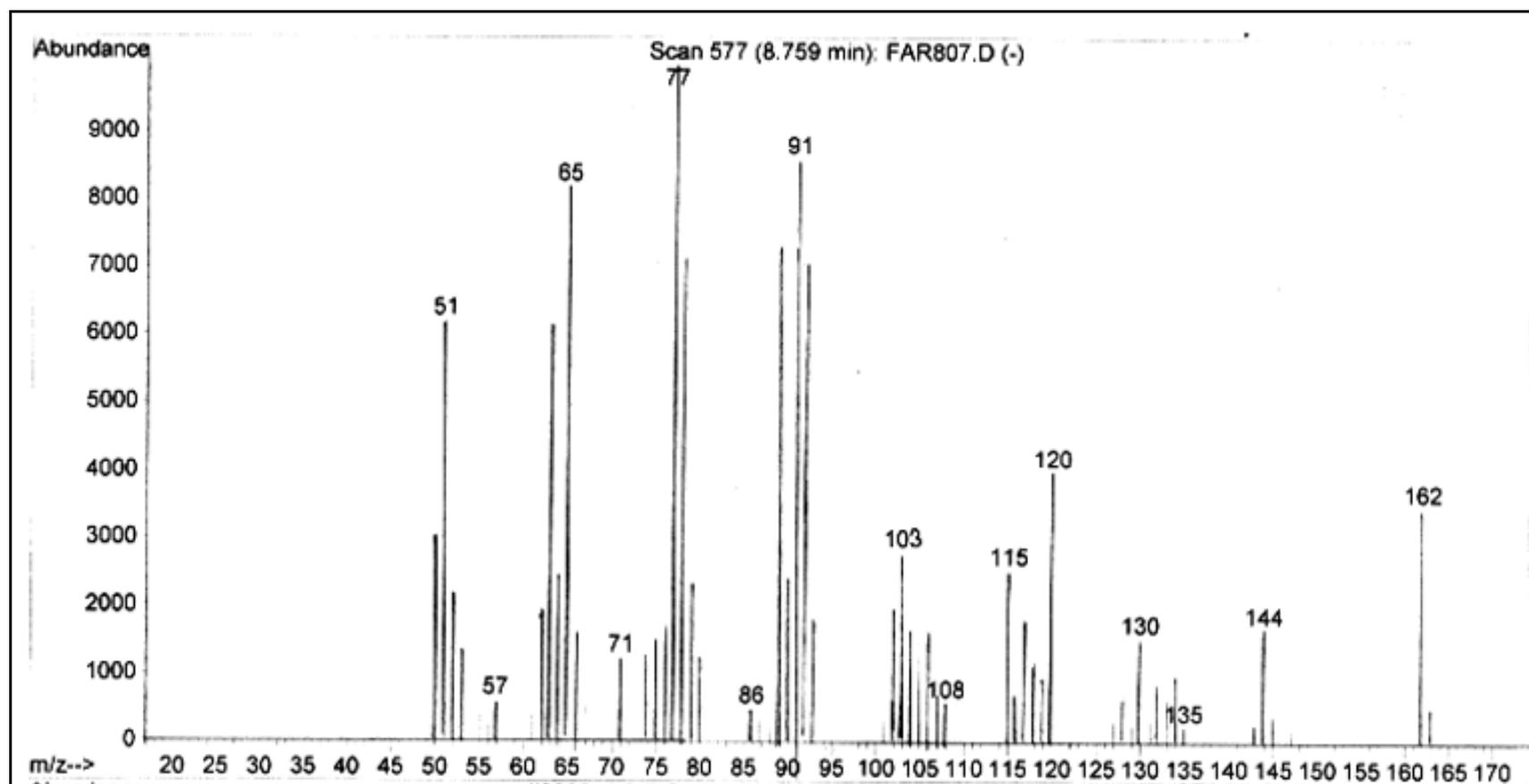
**Espectro 31: Espectro de massas do tris-(2-feniletíl)-metano.**



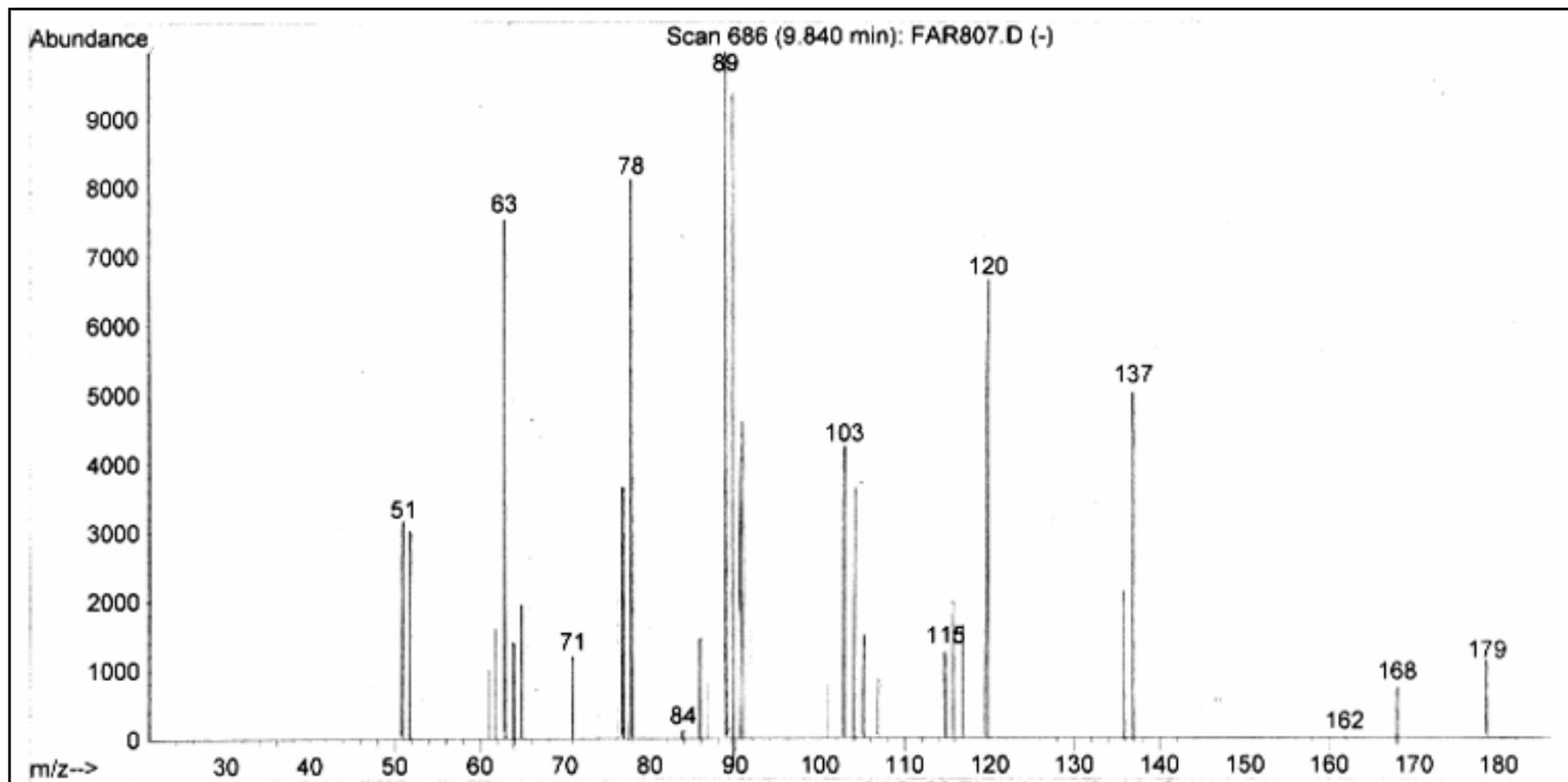
**Espectro 32: Espectro de massas do *o*-nitro-etilbenzeno (F2N-*orto*).**



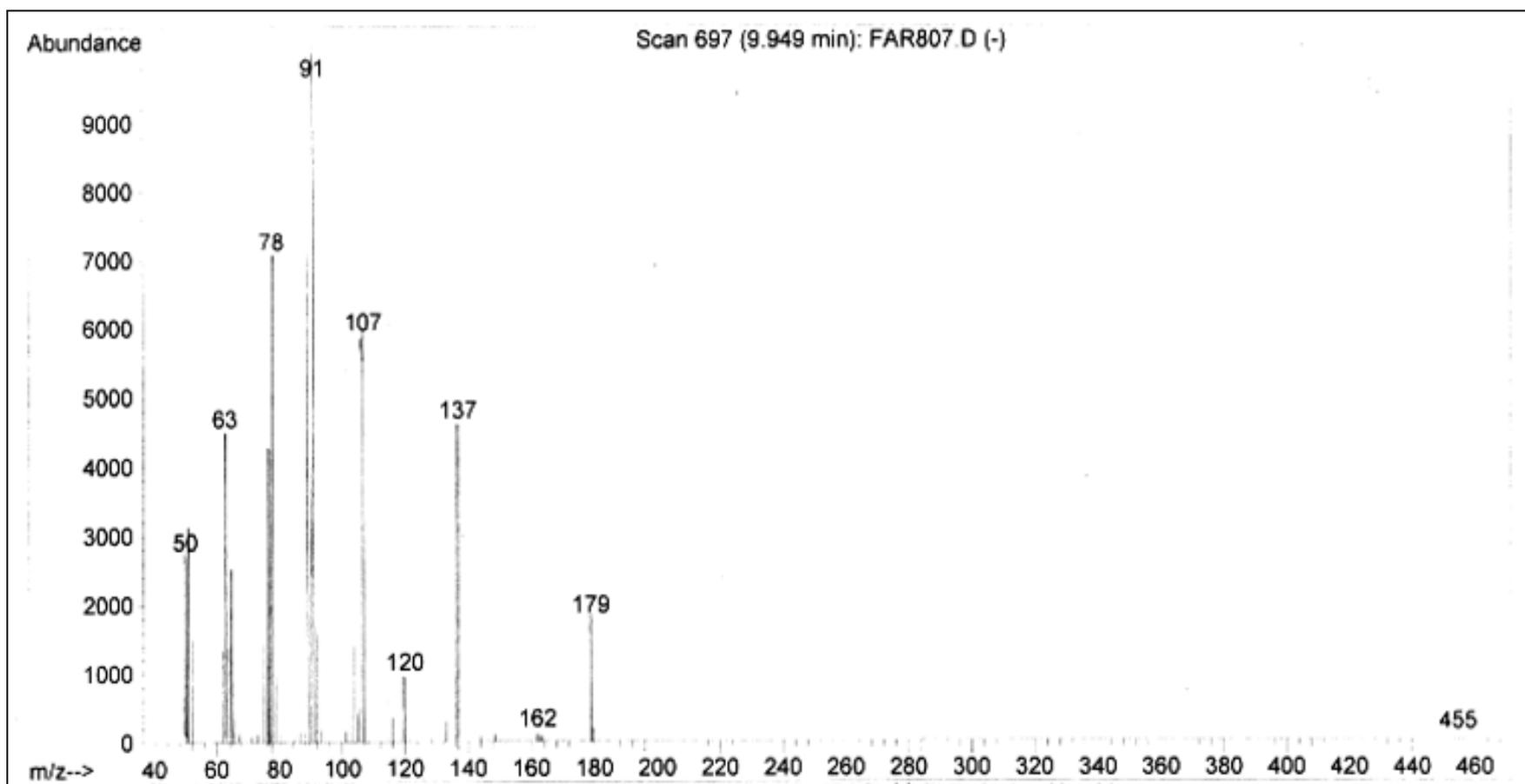
Espectro 33: Espectro de massas do *p*-nitro-etilbenzeno (F2N-*para*).



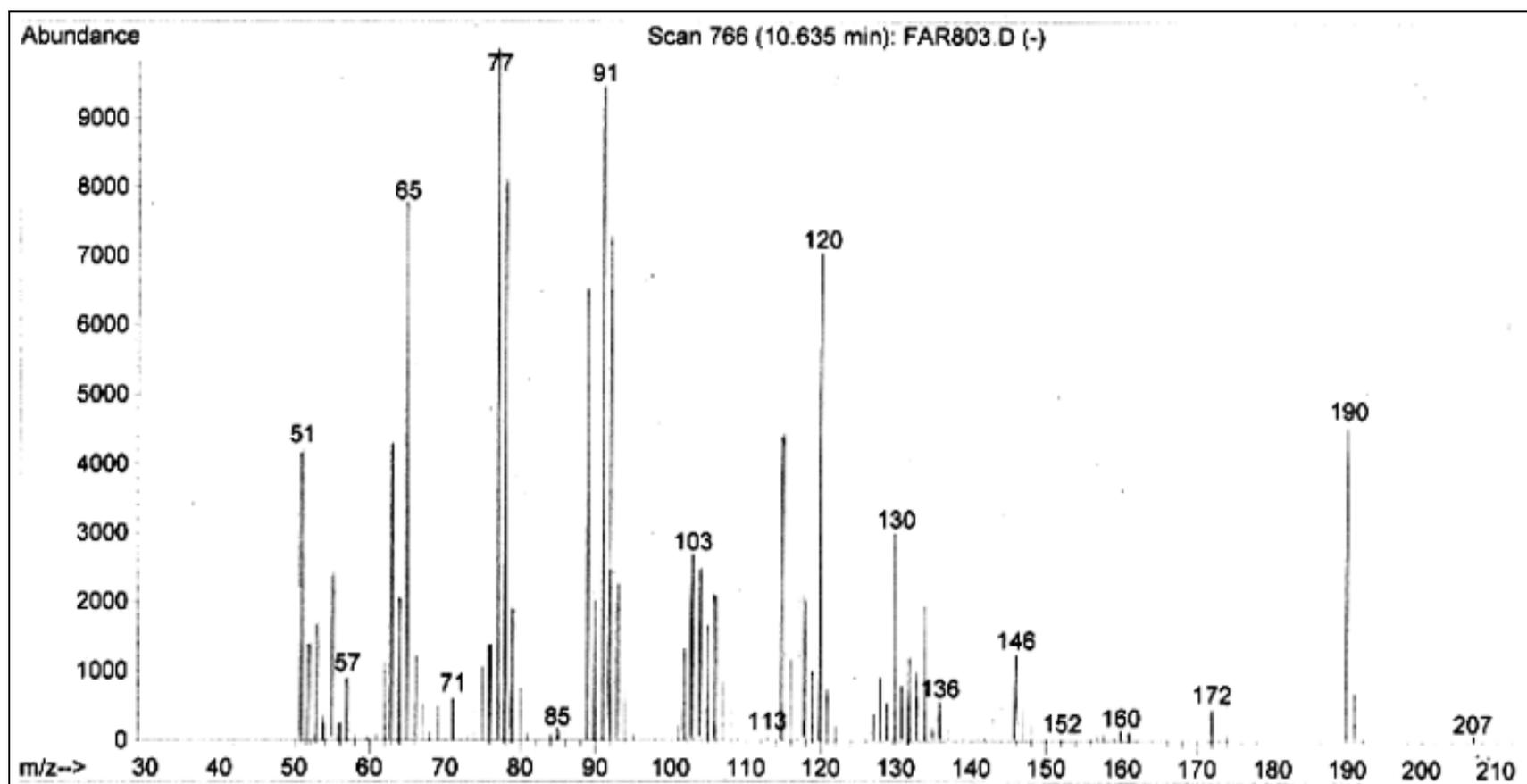
Espectro 34: Espectro de massas do *o*-nitro-*n*-butilbenzeno (F4N-*orto*).



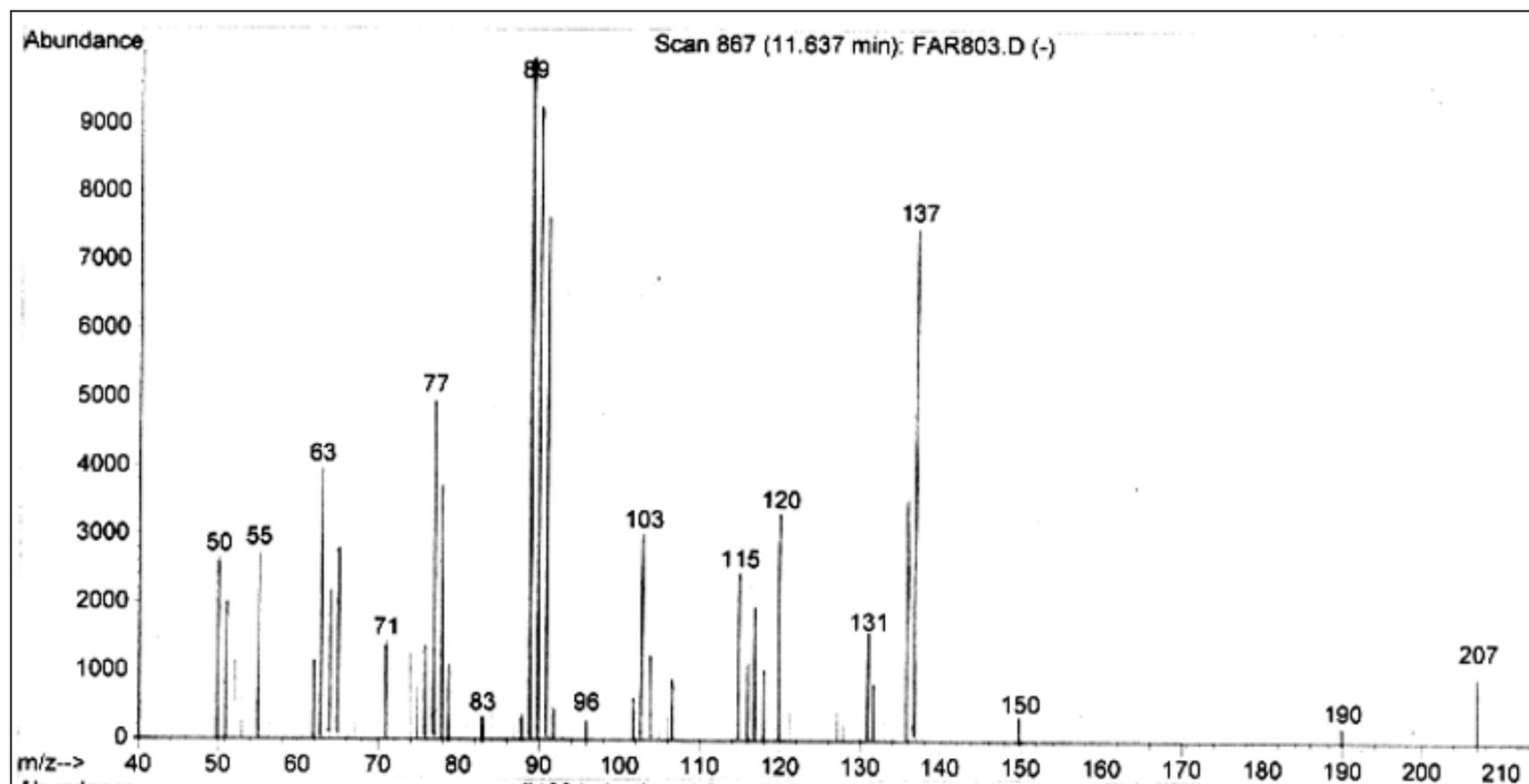
Espectro 35: Espectro de massas do *m*-nitro-*n*-butilbenzeno (F4N-*meta*).



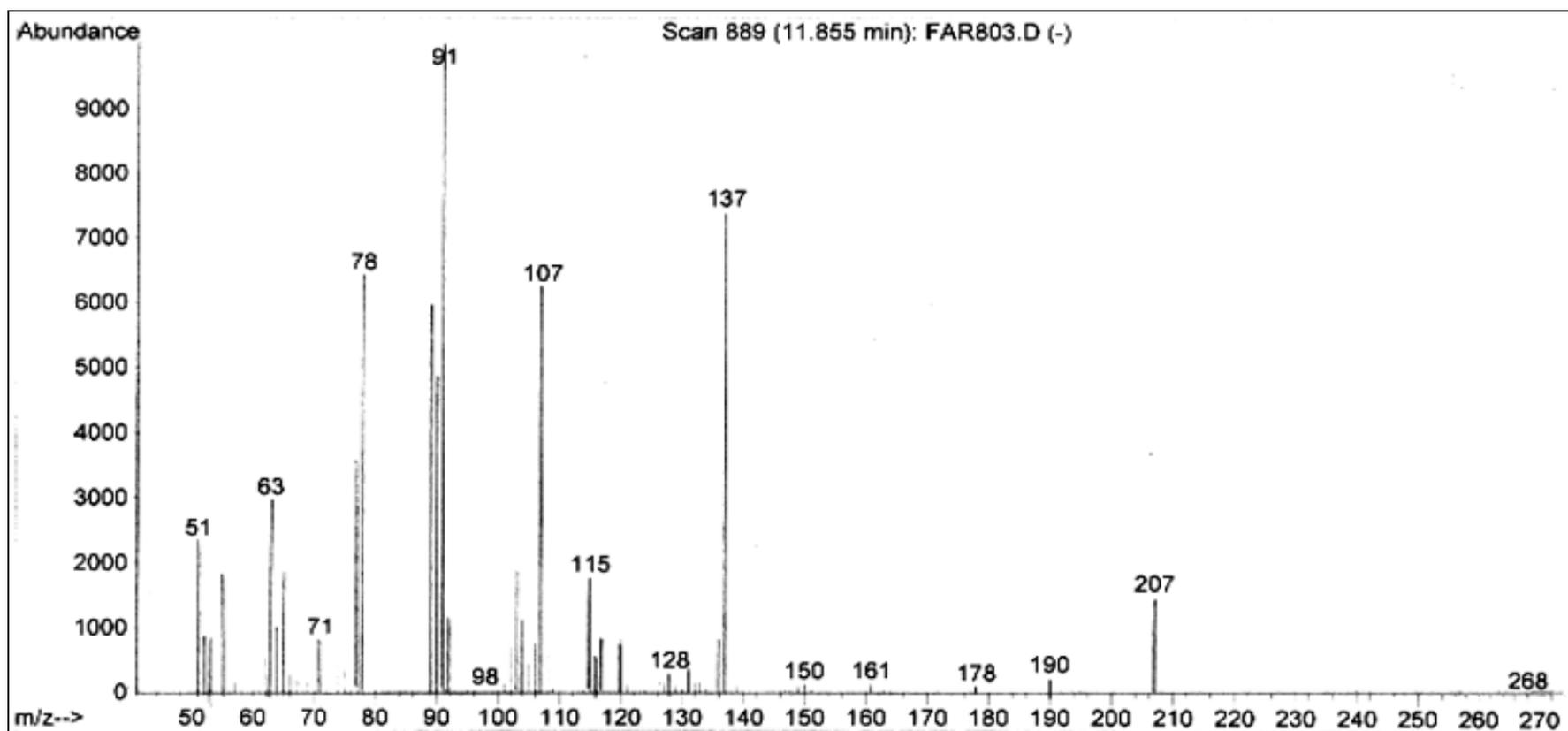
Espectro 36: Espectro de massas do *p*-nitro-*n*-butilbenzeno (F4N-*para*).



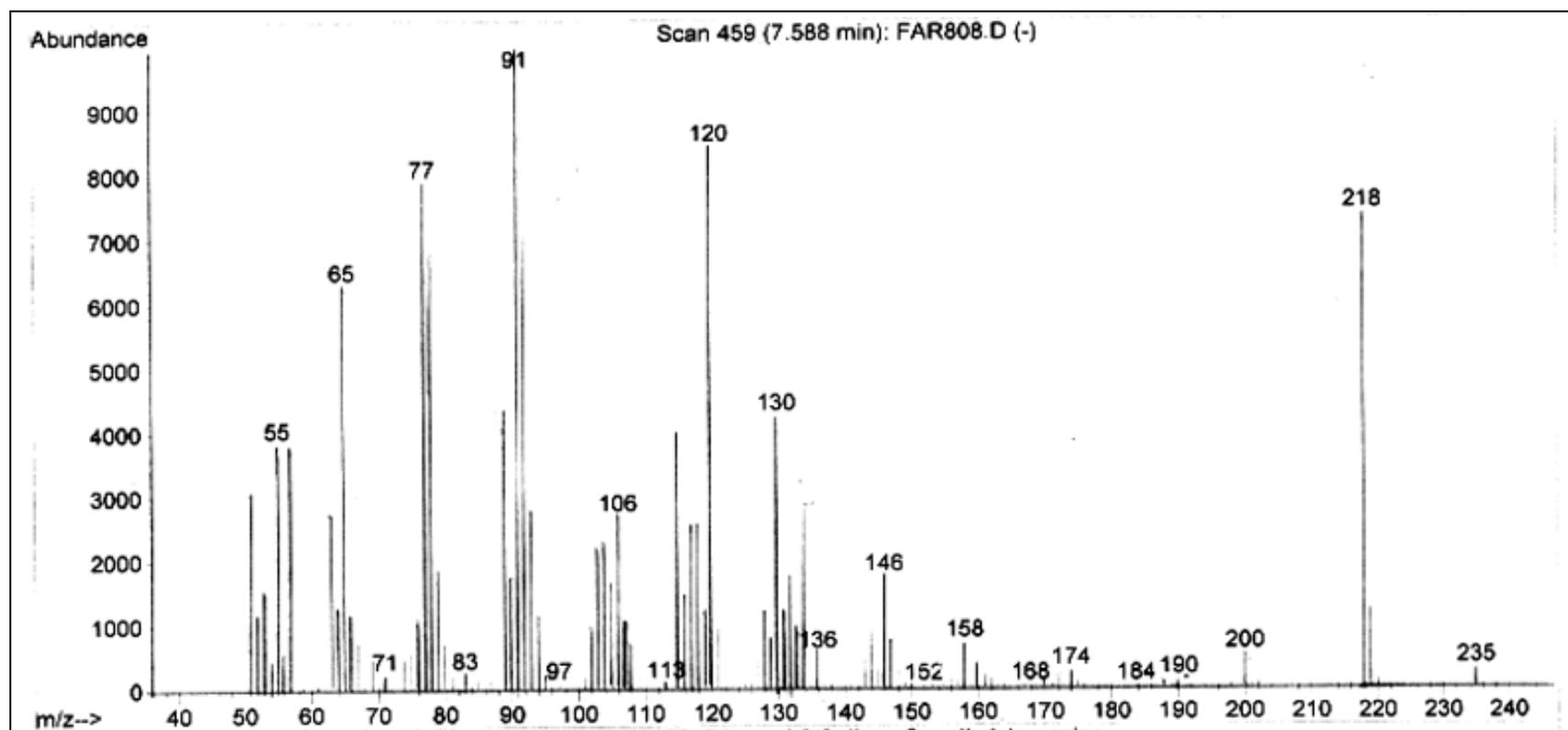
Espectro 37: Espectro de massas do *o*-nitro-*n*-hexilbenzeno (F6N-*orto*).



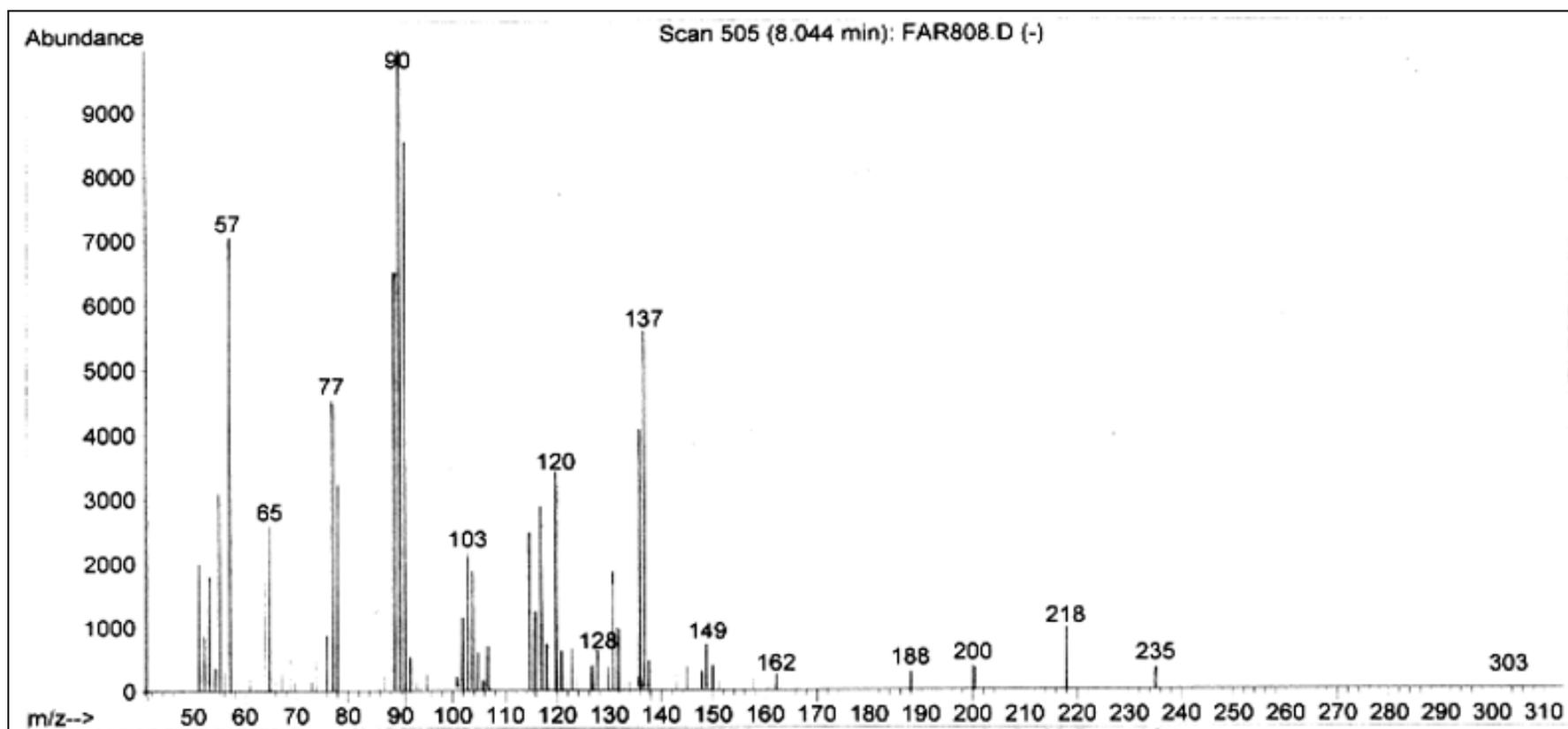
Espectro 38: Espectro de massas do *m*-nitro-*n*-hexilbenzeno (F6N-*meta*).



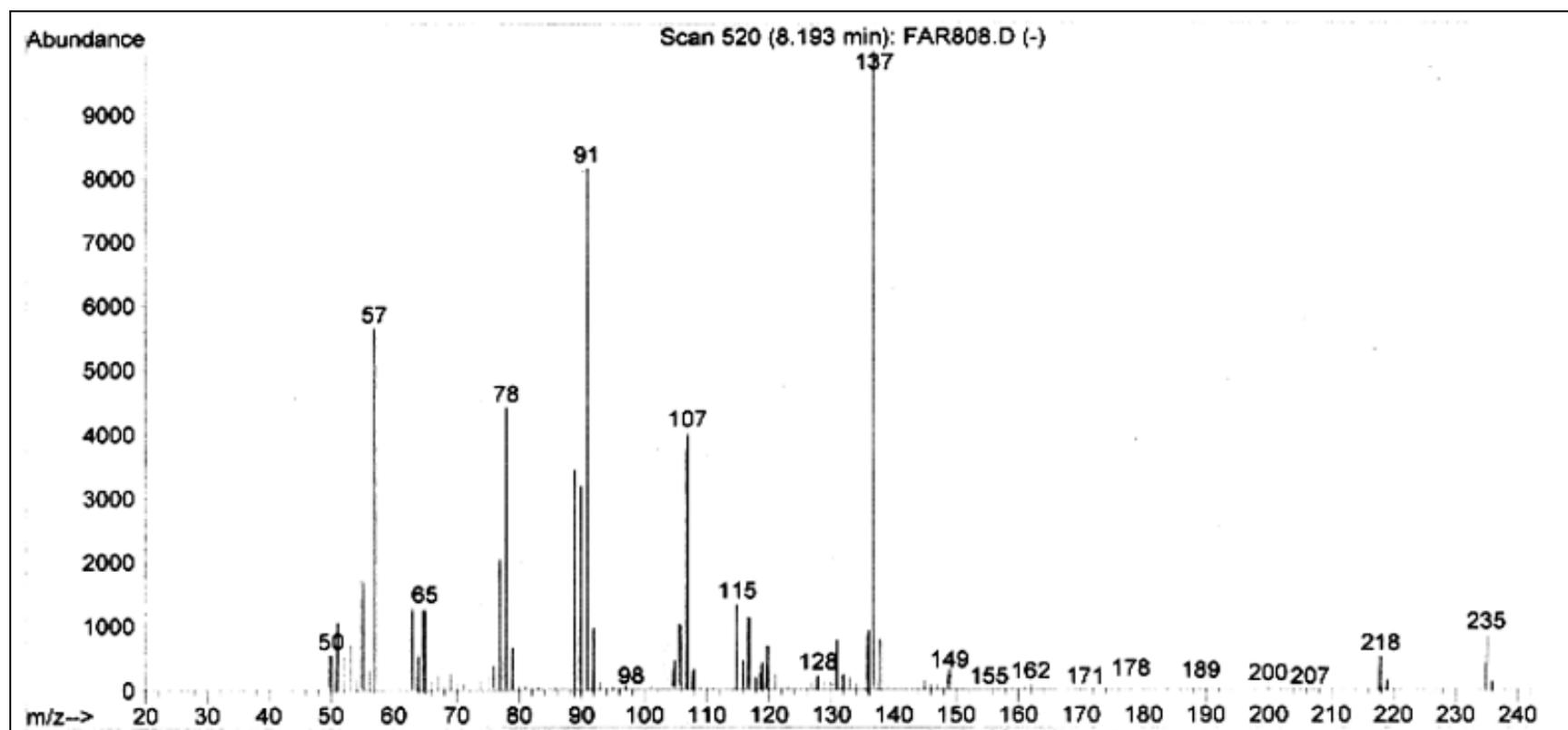
Espectro 39: Espectro de massas do *p*-nitro-*n*-hexibenzeno (F6N-*para*).



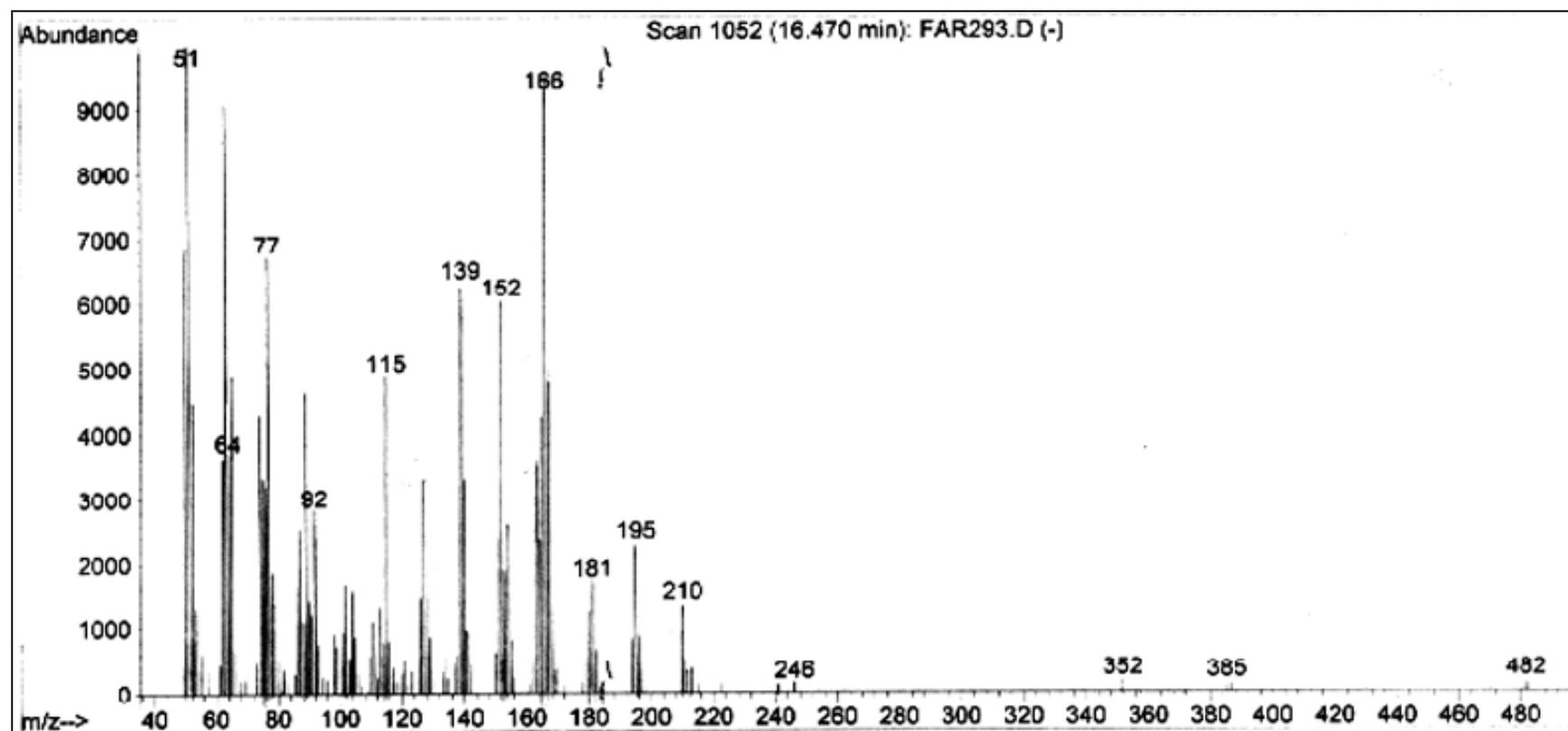
Espectro 40: Espectro de massas do *o*-nitro-*n*-octilbenzeno (F8N-*orto*).



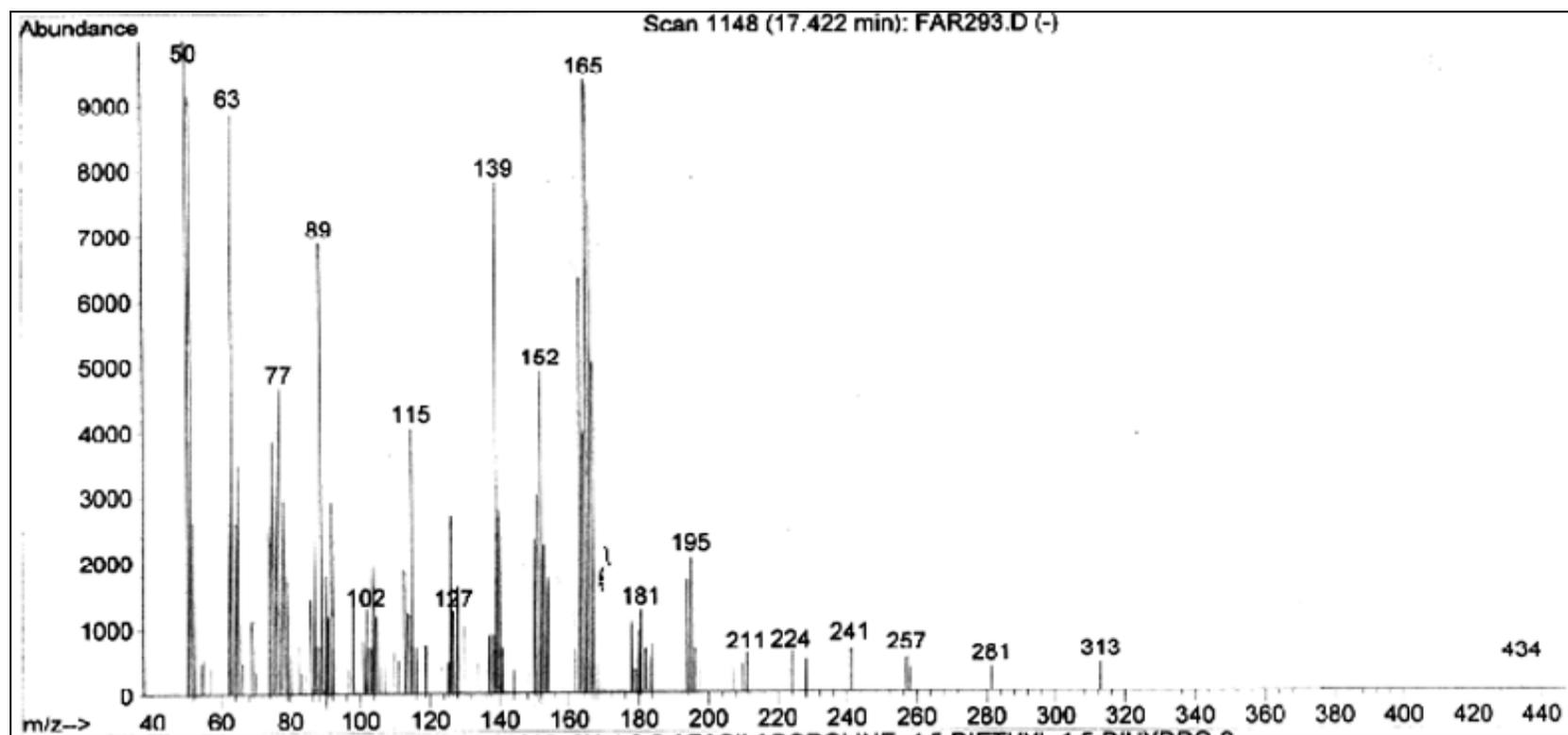
Espectro 41: Espectro de massas do *m*-nitro-*n*-octilbenzeno (F8N-*meta*).



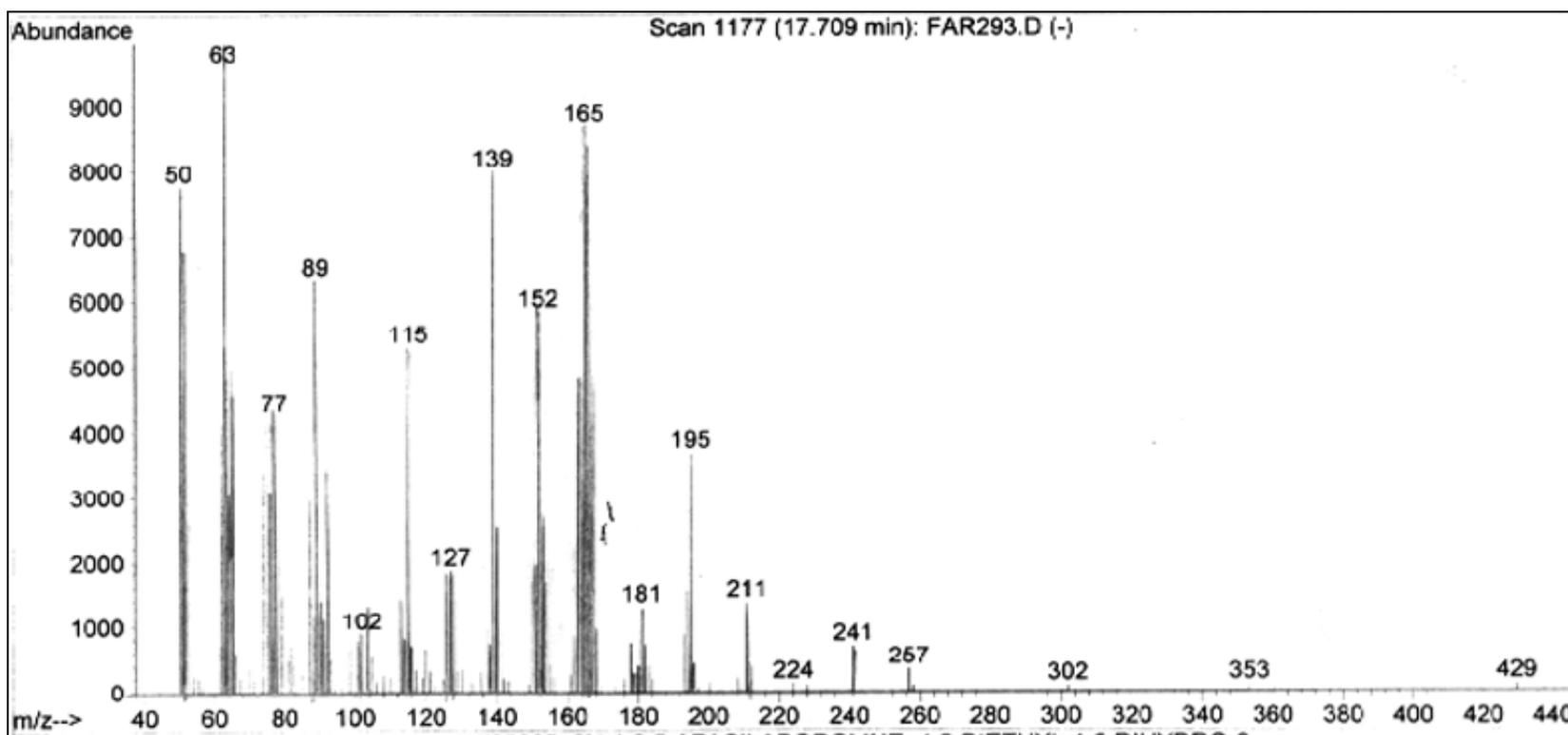
Espectro 42: Espectro de masas do *p*-nitro-*n*-octilbenzeno (F8N-*para*).



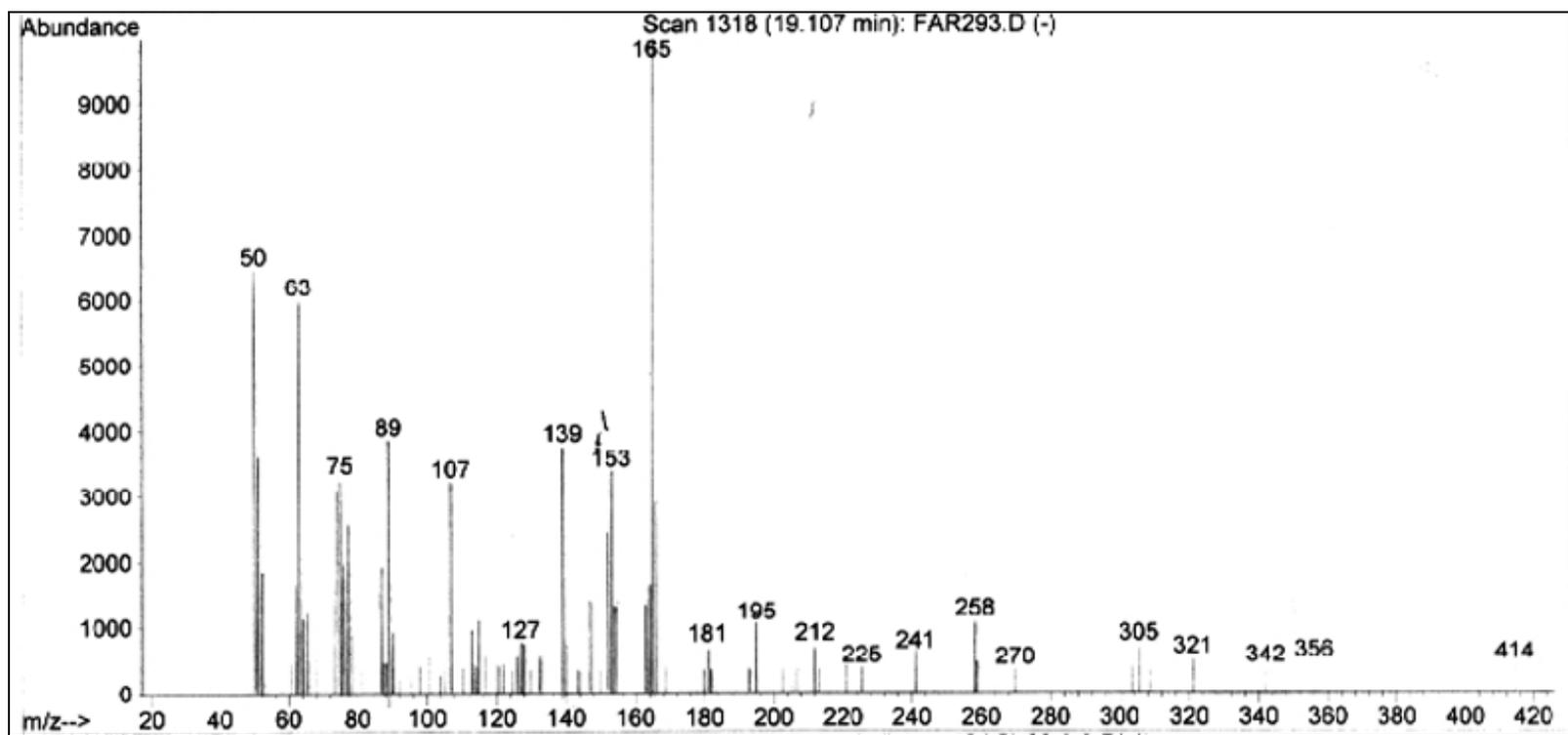
Espectro 43: Espectro de massas do bis-(*o*-nitrofenil)-metano (DF1N2-*orto,orto'*).



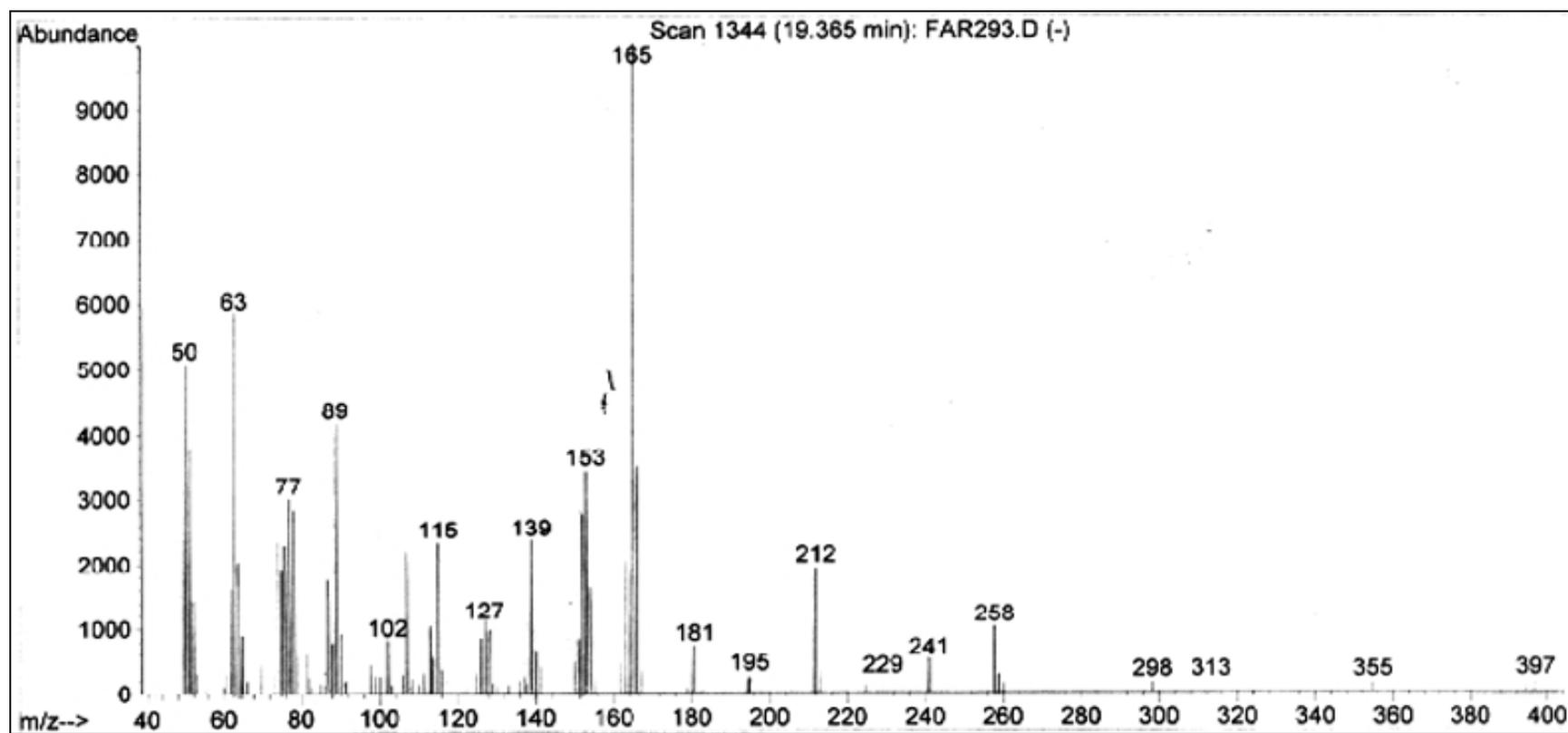
Espectro 44: Espectro de massas do *m*-nitrofenil-*o*-nitrofenil-metano (DF1N2-*meta,orto*’).



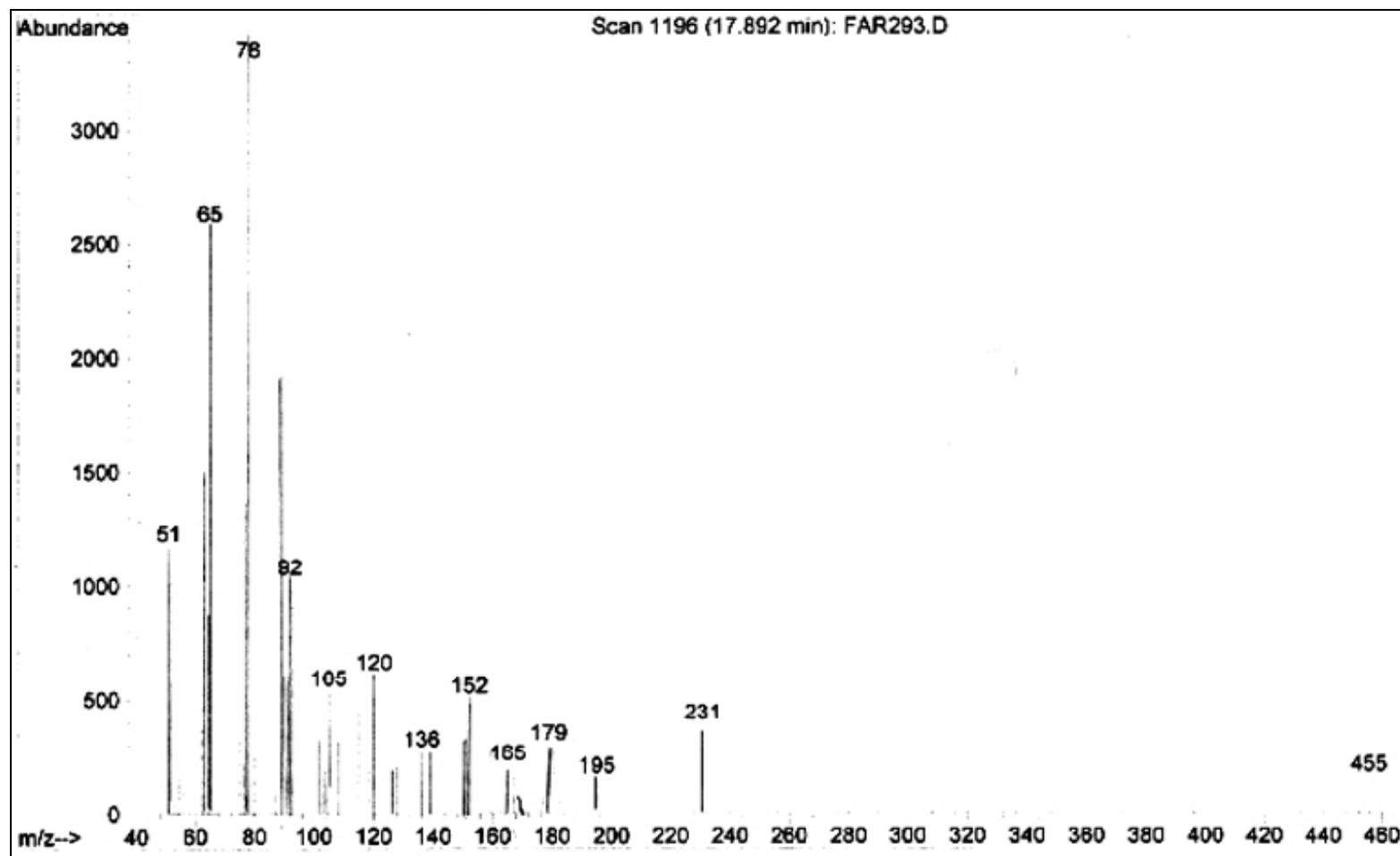
Espectro 45: Espectro de massas do *o*-nitrofenil-*p*-nitrofenil-metano (DF1N2-*orto,para*').



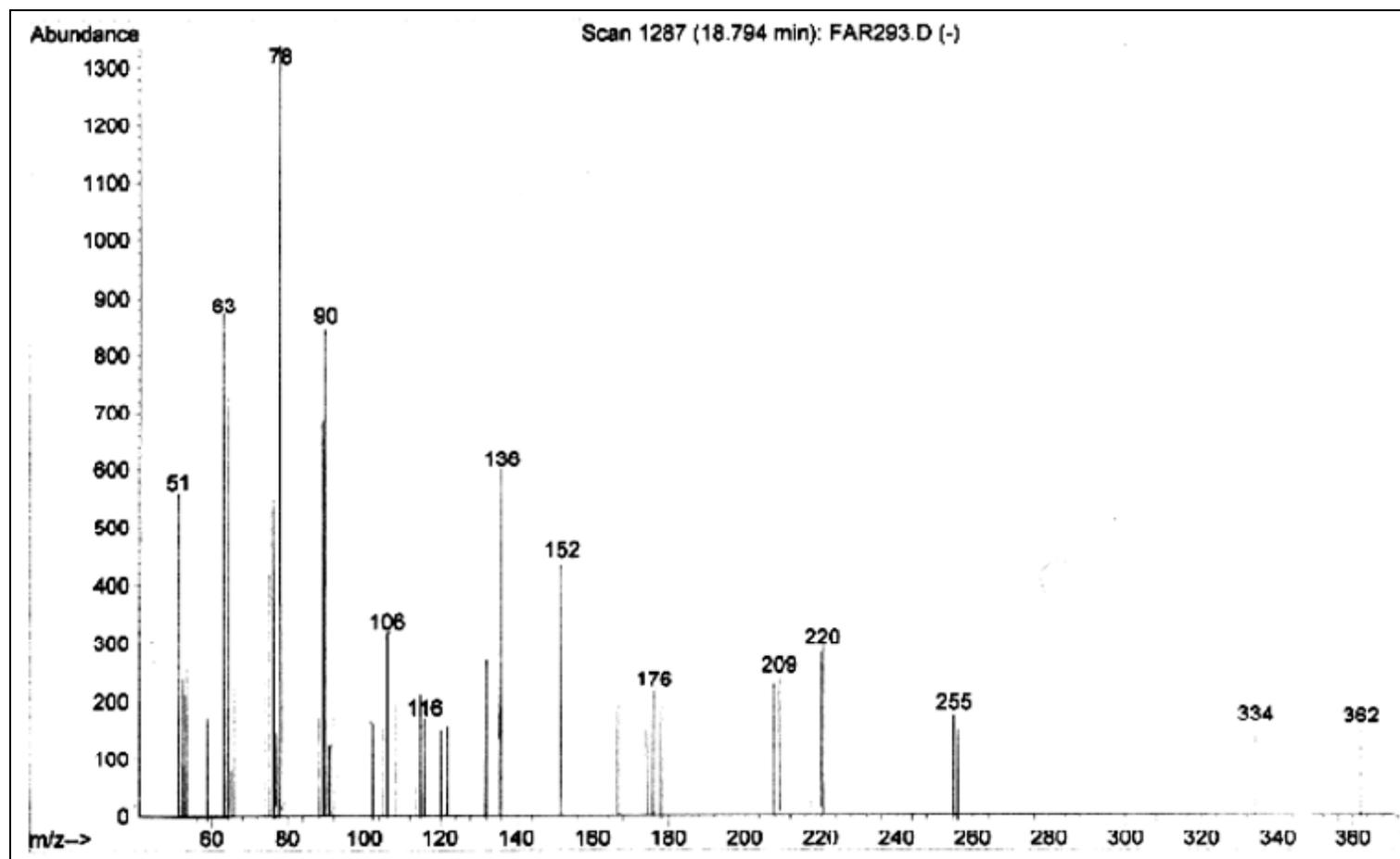
Espectro 46: Espectro de massas do *m*-nitrofenil-*p*-nitroetil-metano (DF1N2-*meta,para*').



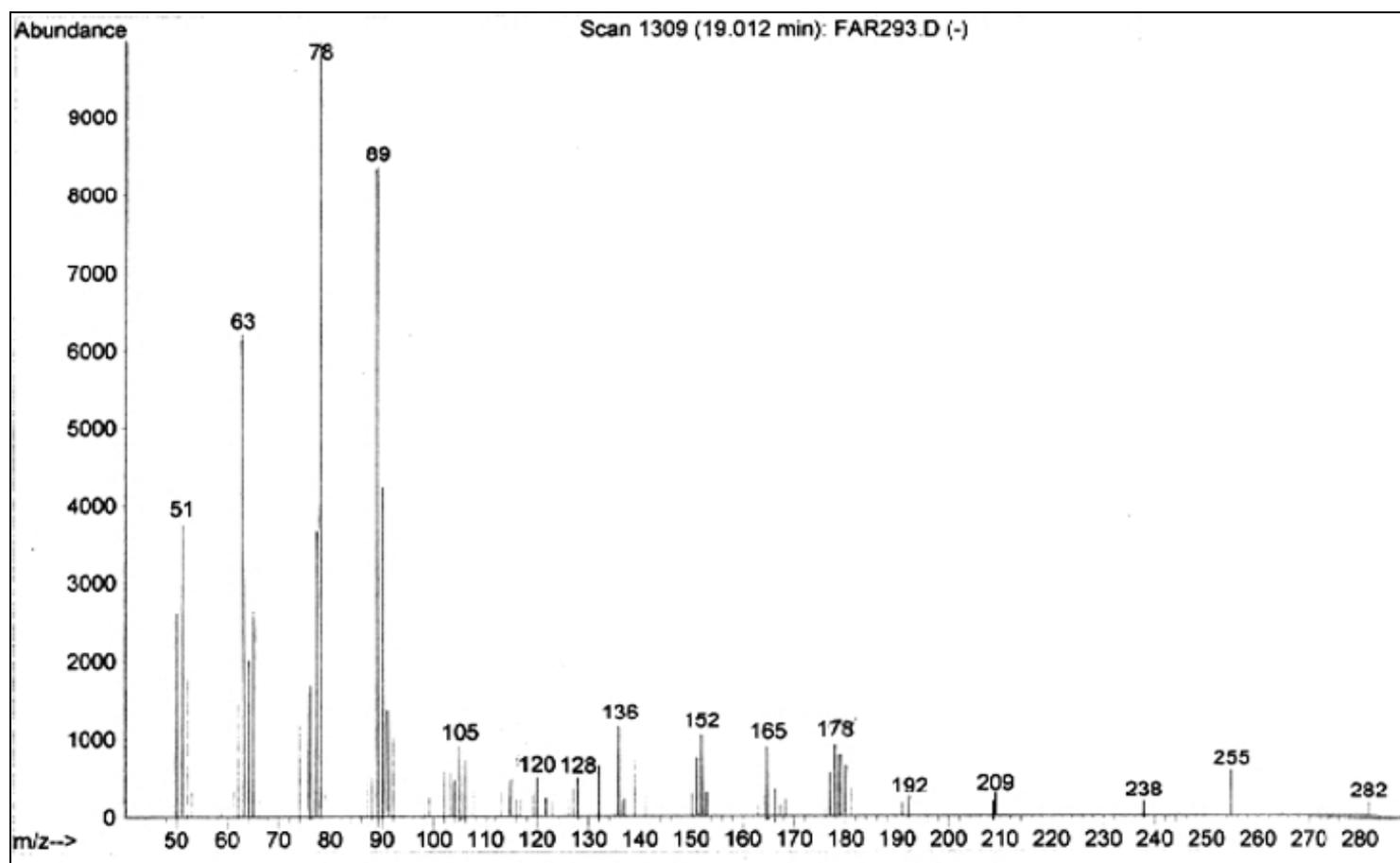
Espectro 47: Espectro de massas do bis-(*p*-nitrofenil)-metano (DF1N2-*para,para'*).



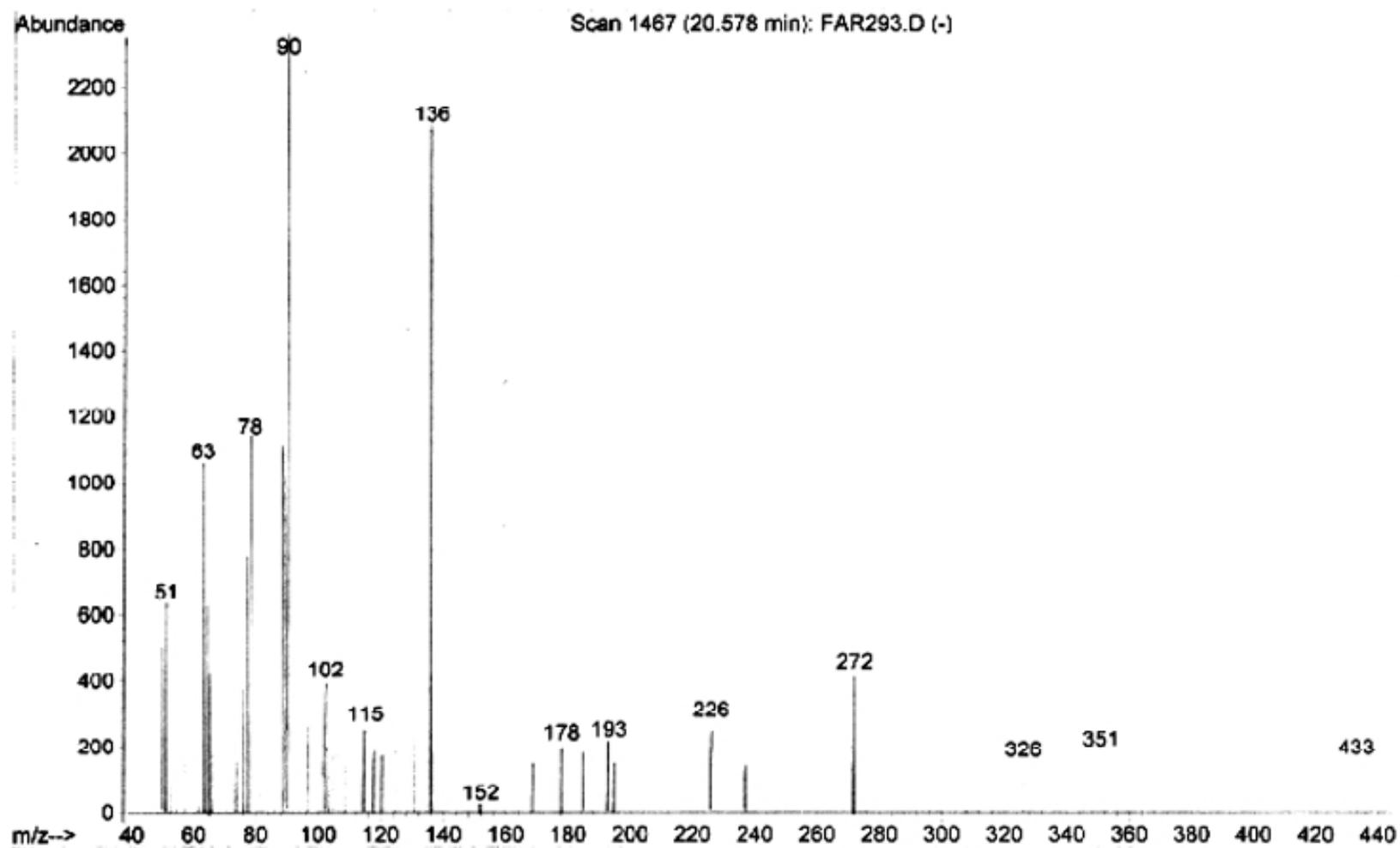
Espectro 48: Espectro de massas do 1,2-bis-(*o*-nitrofenil)-etano (DF2N2-*orto,orto'*).



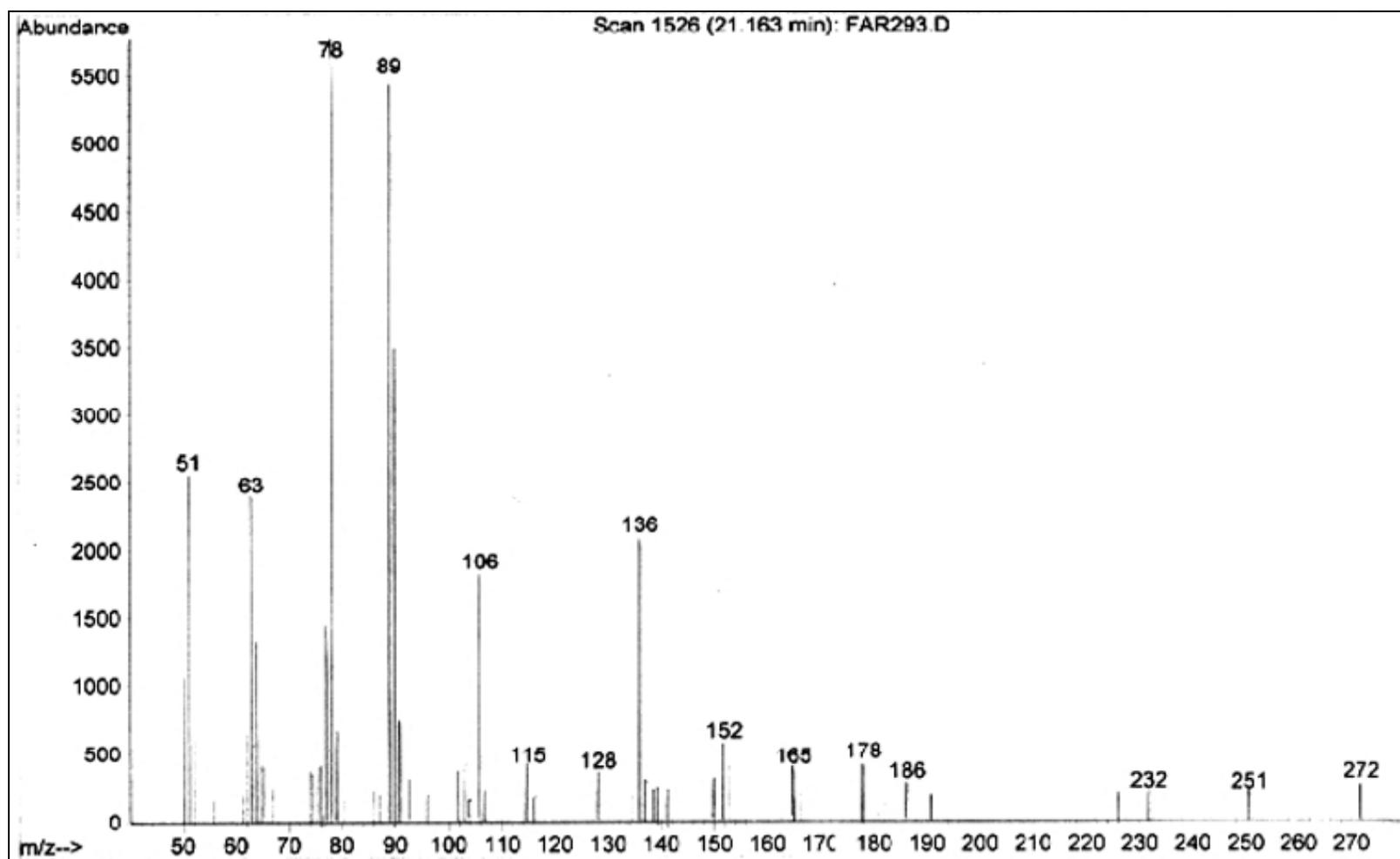
Espectro 49: Espectro de massas do 1-(*m*-nitrofenil)-2-(*o*-nitrofenil)-etano (DF2N2-*meta,orto*’).



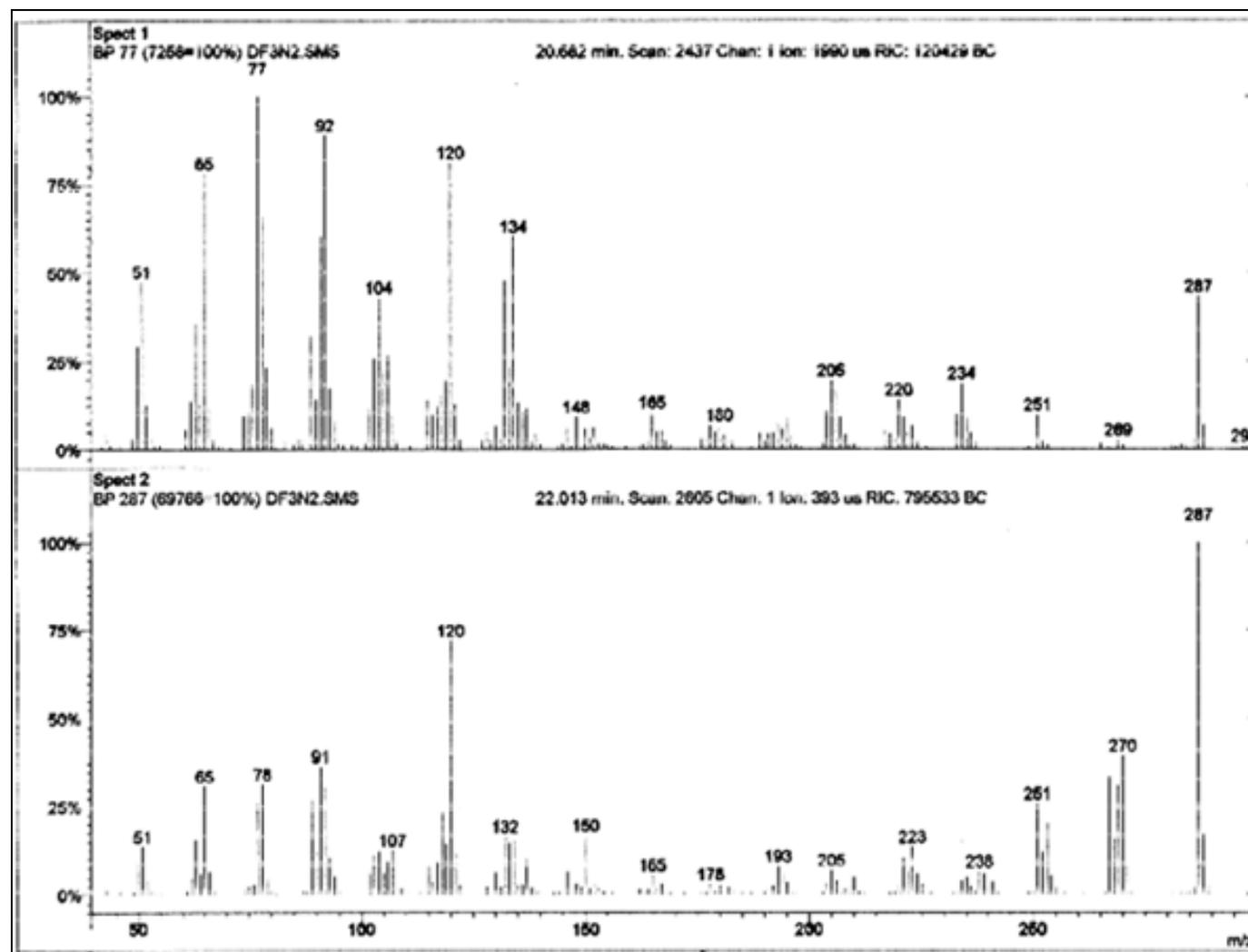
Espectro 50: Espectro de massas do 1-(*o*-nitrofenil)-2-(*p*-nitrofenil)-etano (DF2N2-*orto,para'*).



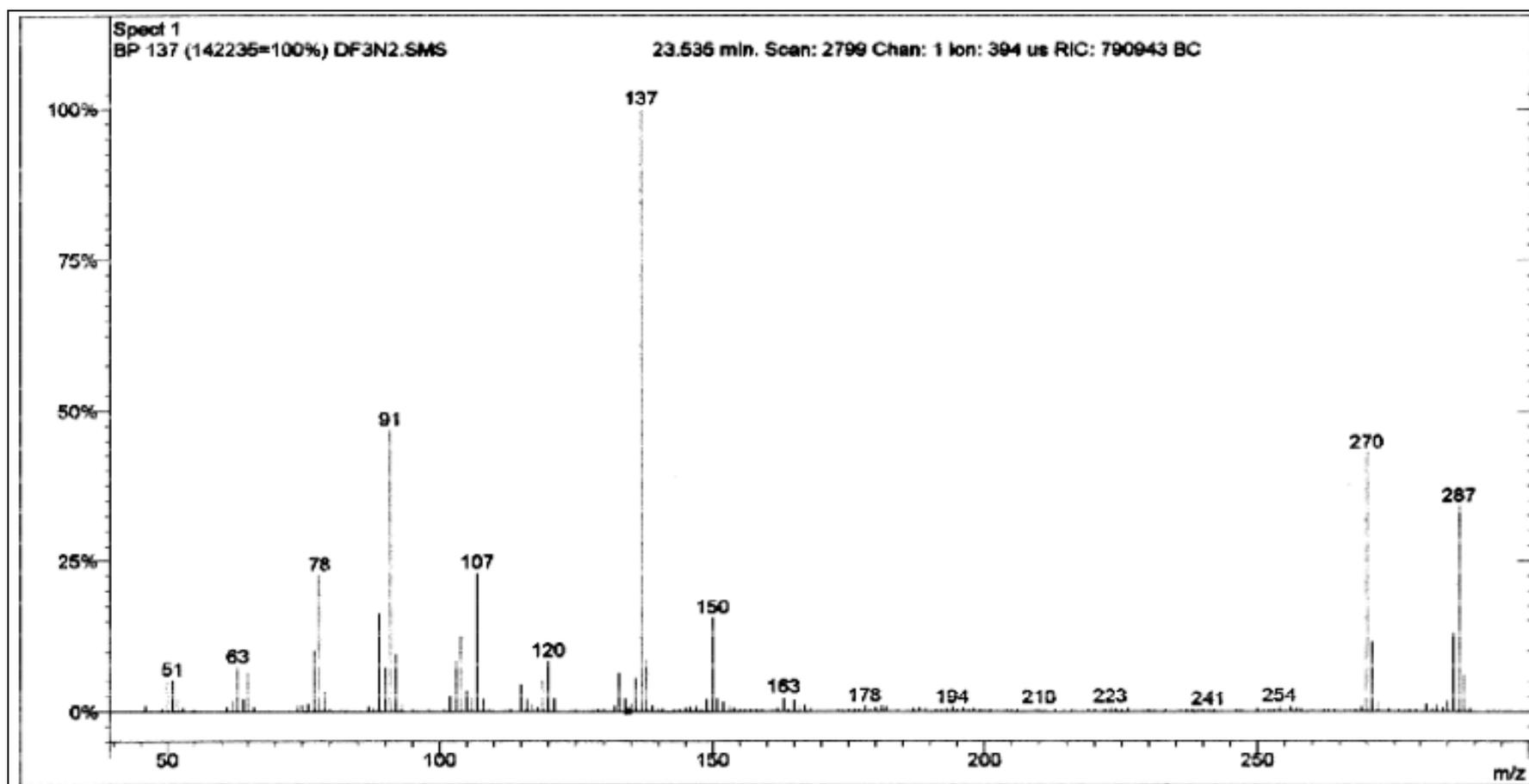
Espectro 51: Espectro de massas do 1-(*m*-nitrofenil)-2-(*p*-nitrofenil)-etano (DF2N2-*meta,para*').



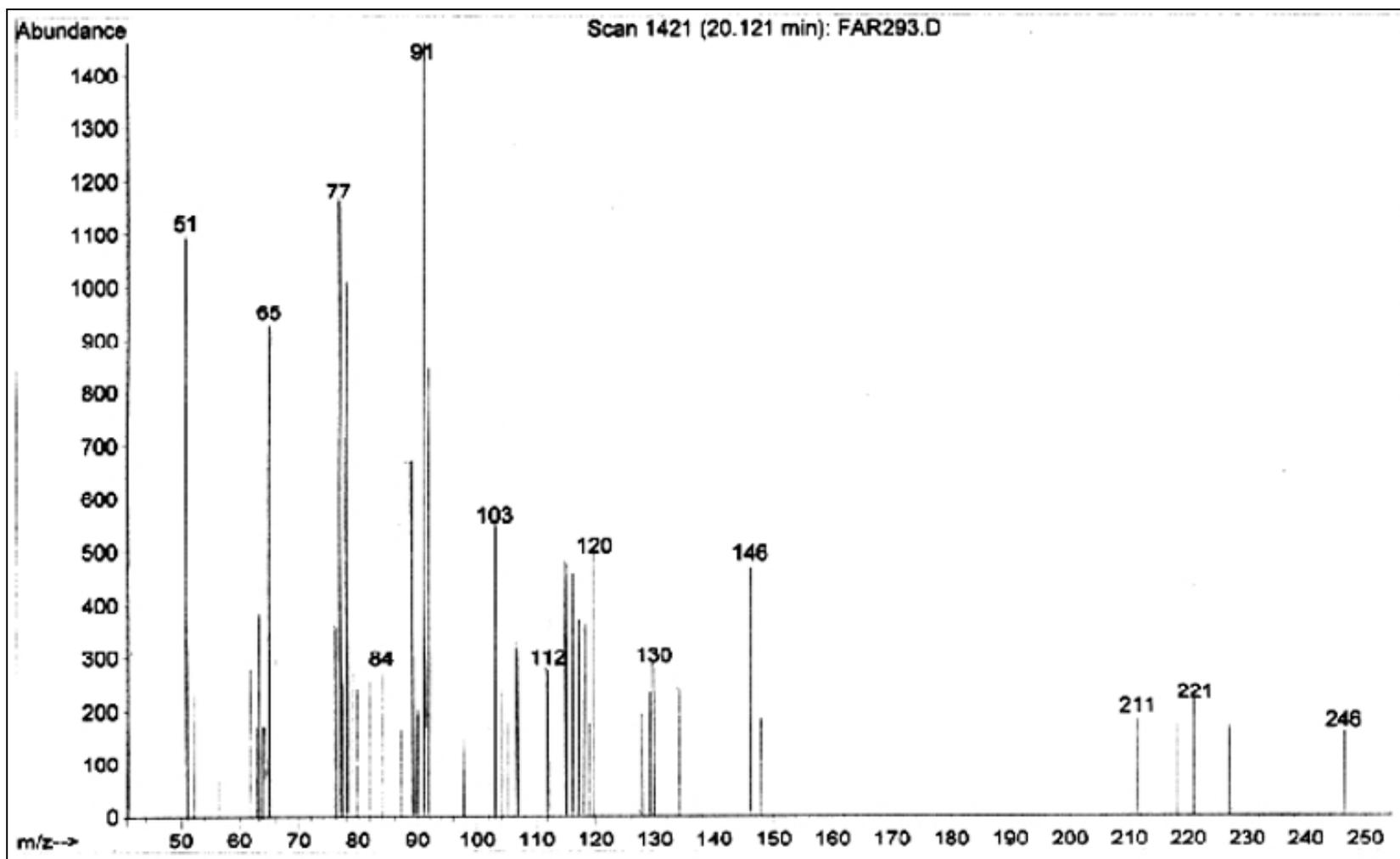
Espectro 52: Espectro de massas do 1, 2-bis-(*p*-nitrofenil)-etano (DF2N2-*para,para*').



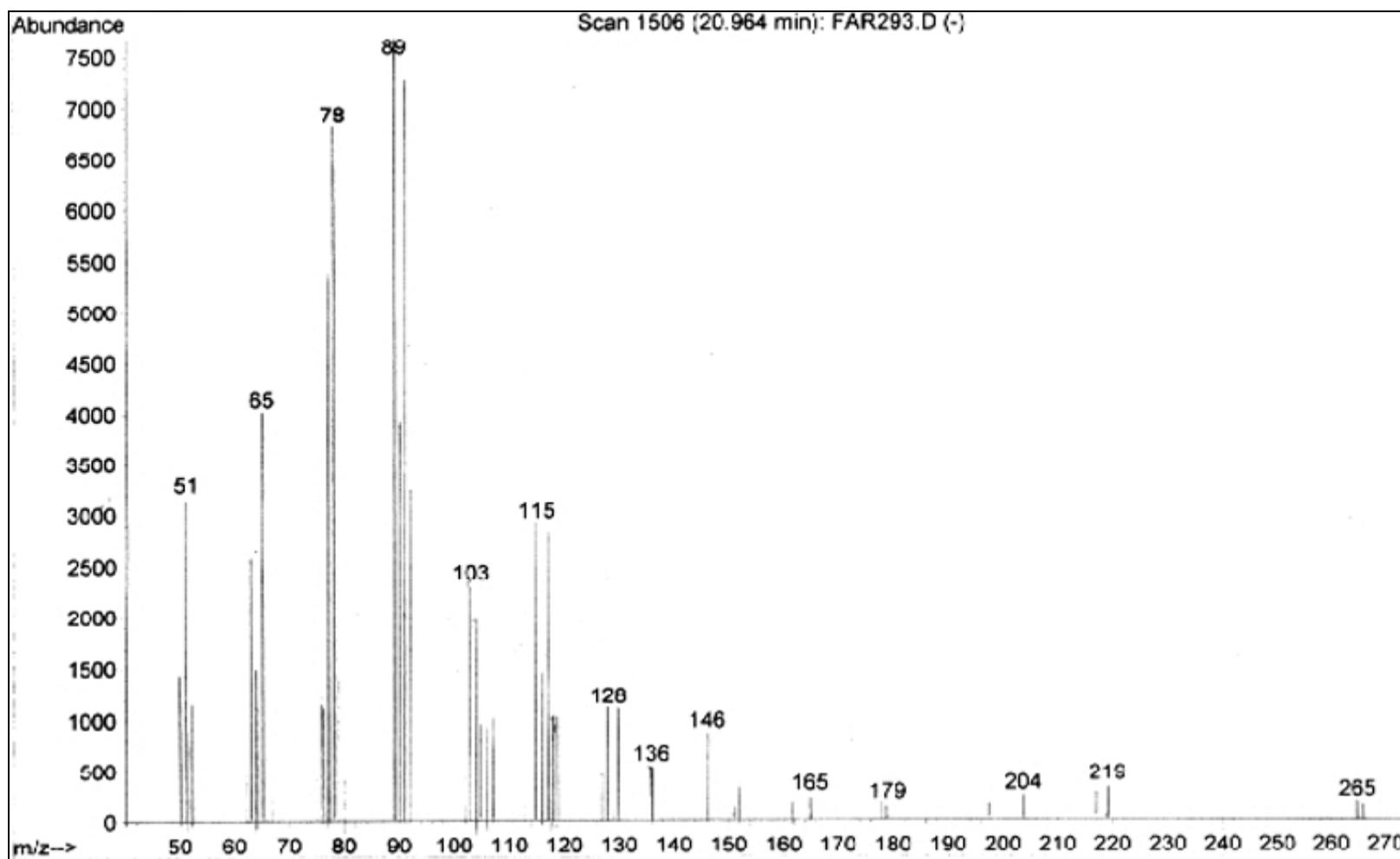
Espectro 53: Espectros de massas do 1,3-bis-(*o*-nitrofenil)-propano (DF3N2-*orto,orto'*) – acima – e do 1-(*o*-nitrofenil)-3-(*p*-nitrofenil)-propano (DF3N2-*orto,para'*) – abaixo.



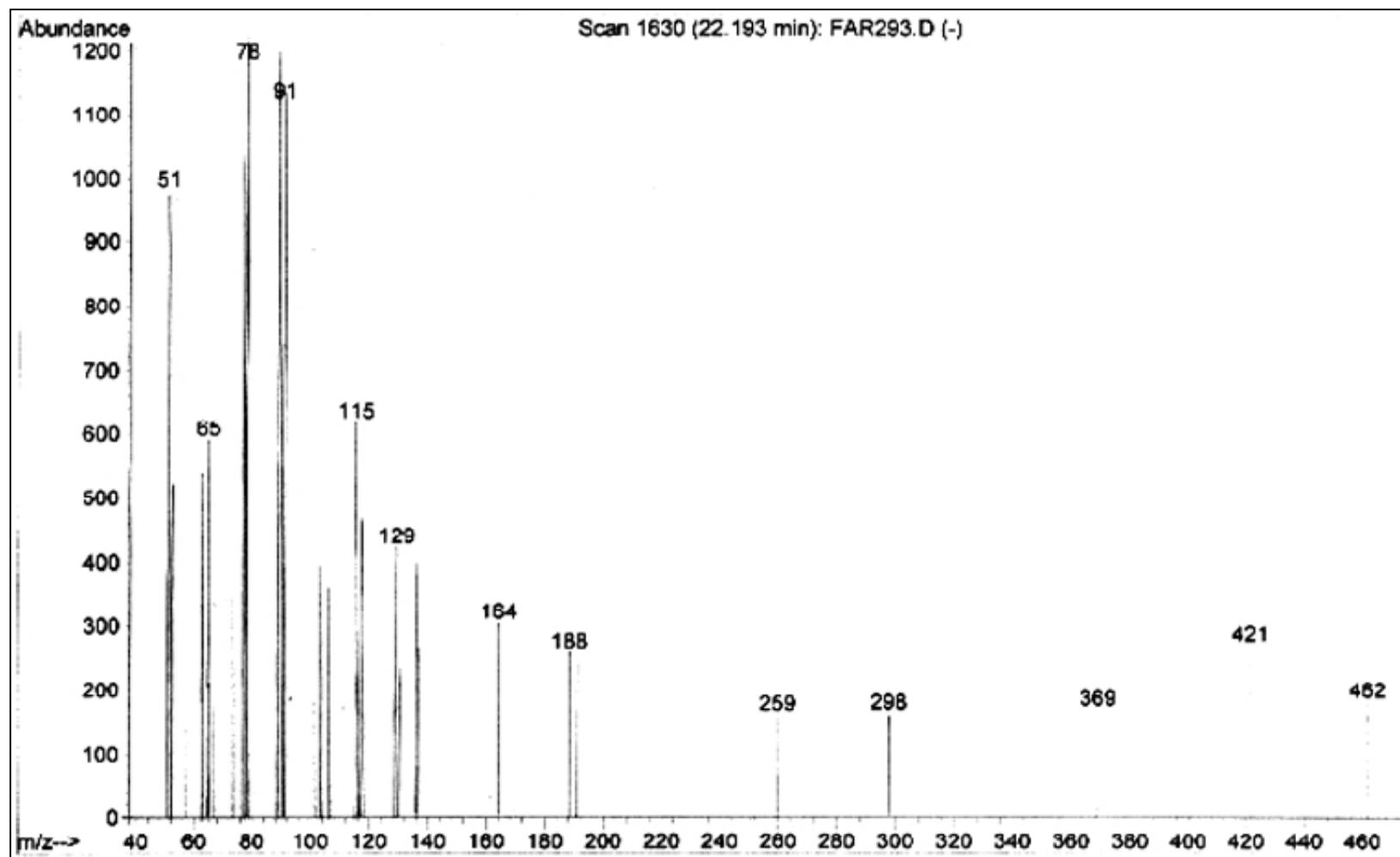
Espectro 54: Espectros de massas do 1,3-bis-(*p*-nitrofenil)-propano (DF3N2-*para,para'*).



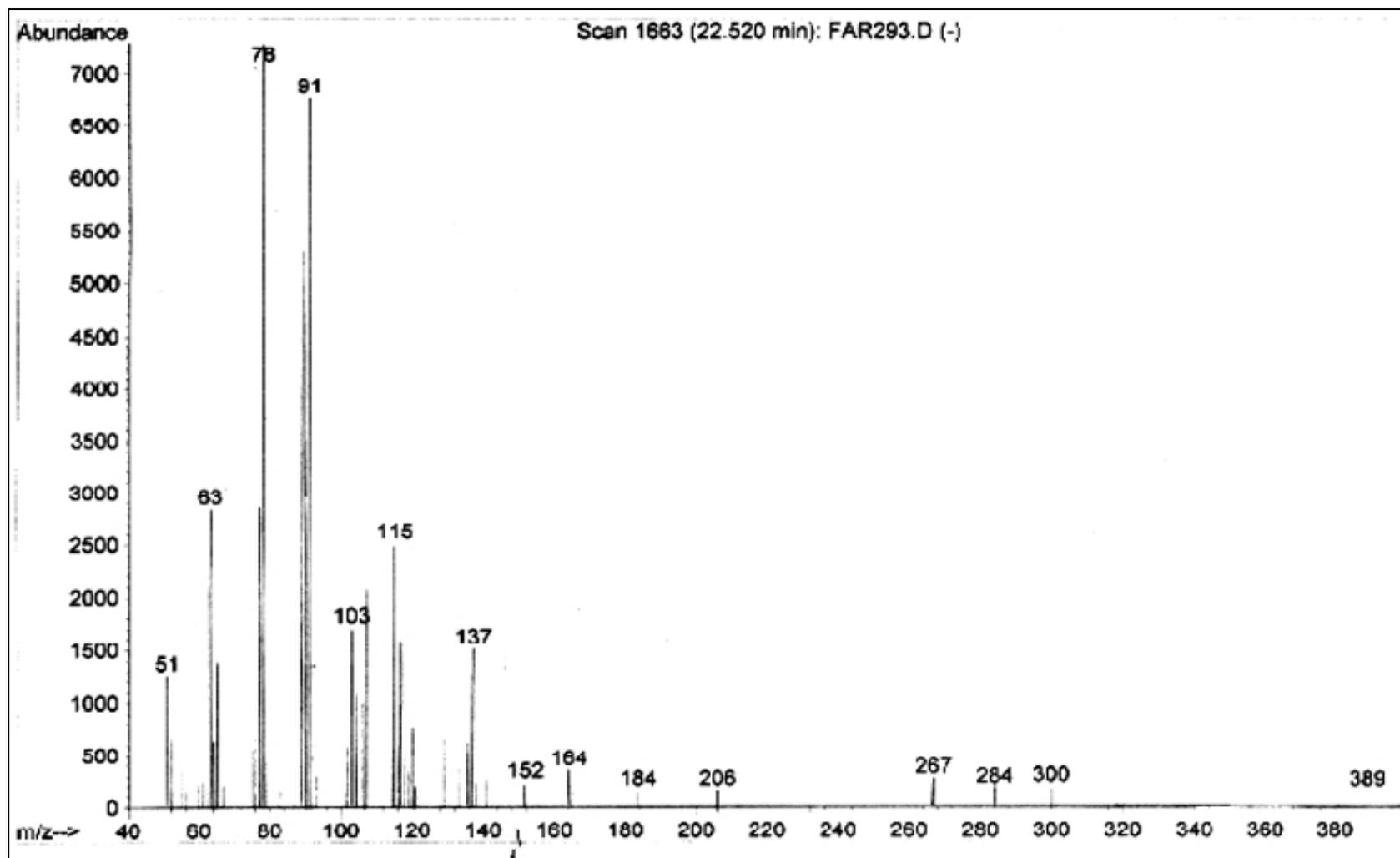
Espectro 55: Espectros de massas do 1,4-bis-(*o*-nitrofenil)-butano (DF4N2-*orto,orto*’).



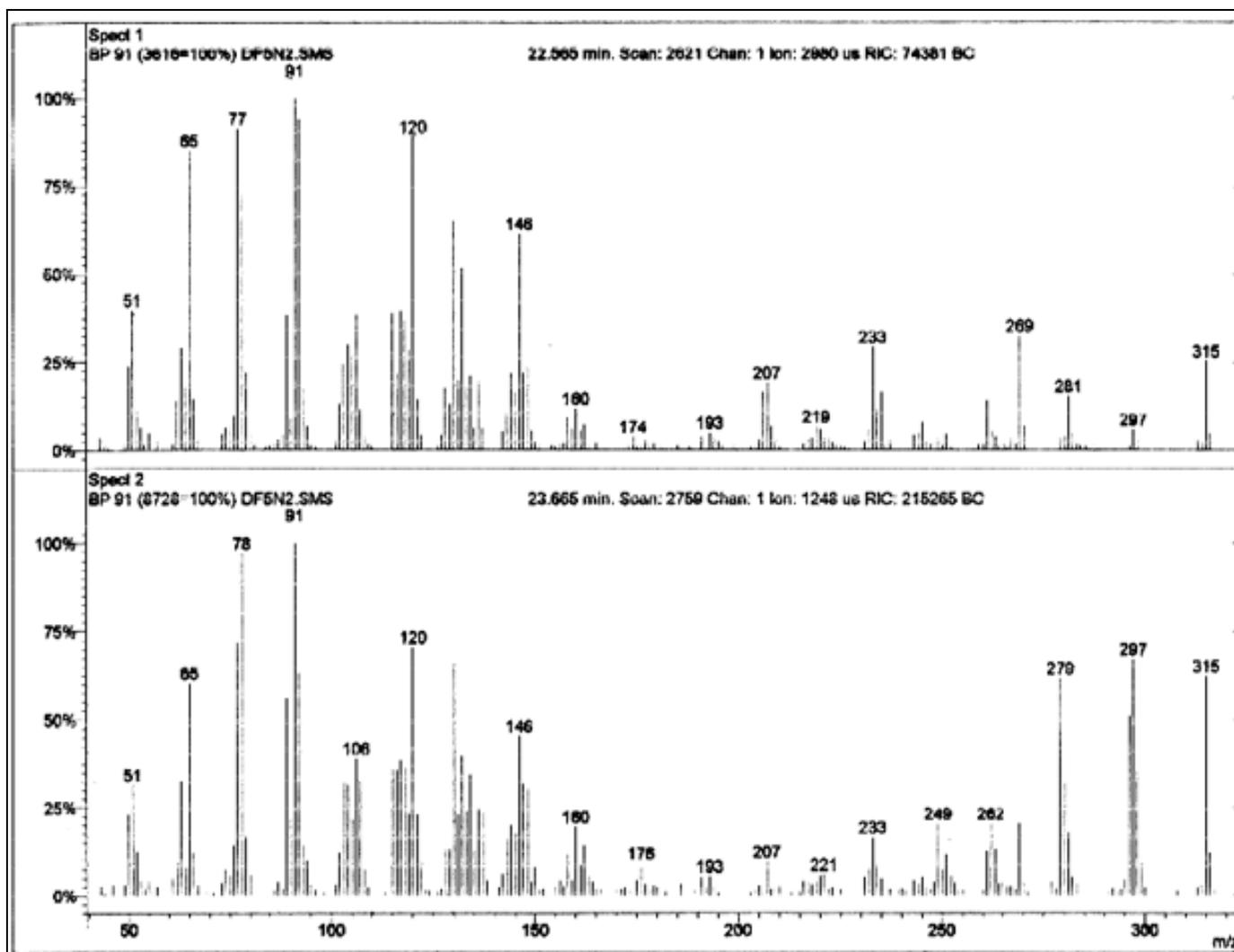
Espectro 56: Espectros de massas do 1-(*o*-nitrofenil)-4-(*p*-nitrofenil)-butano (DF4N2-*orto,para*').



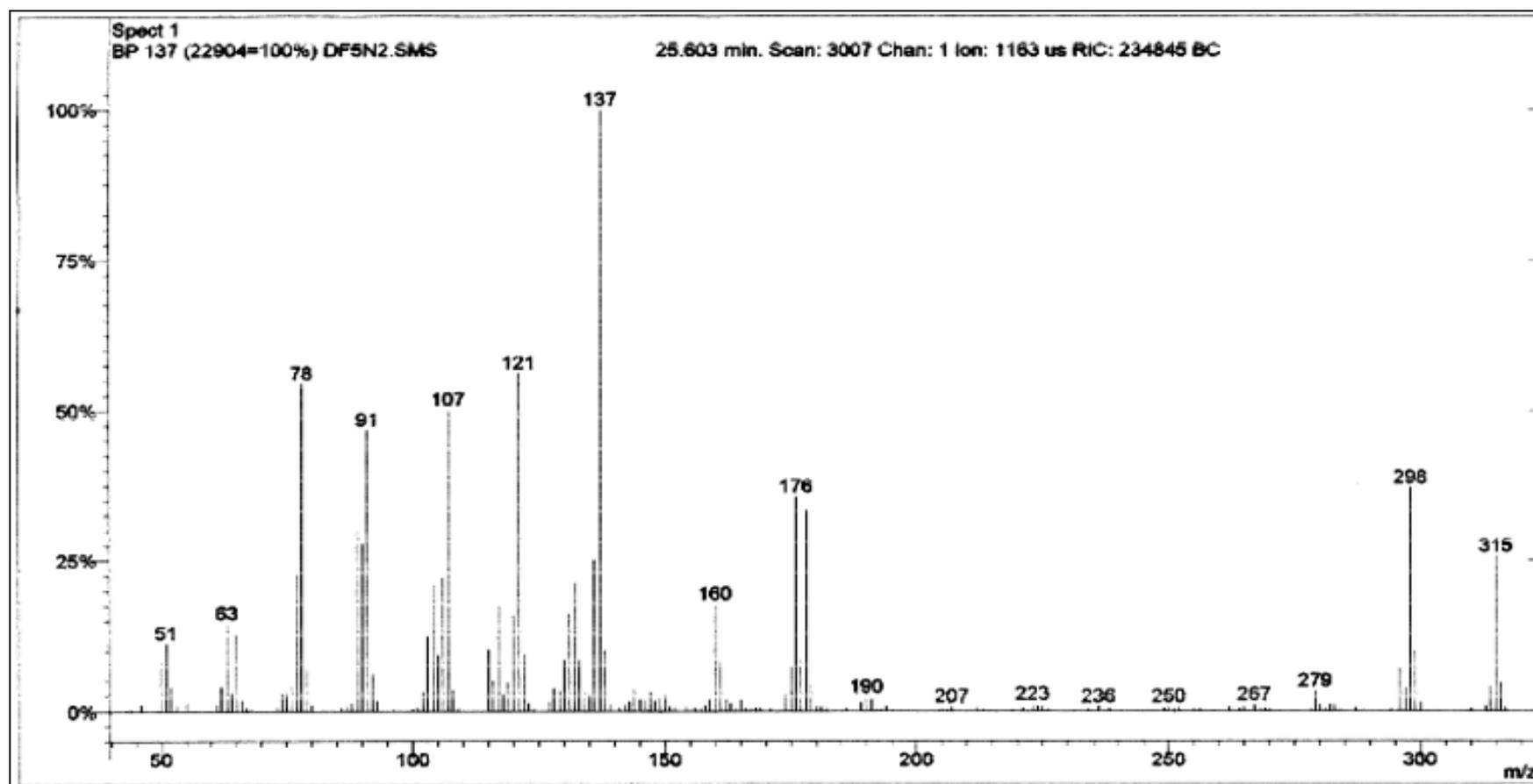
Espectro 57: Espectros de massas do 1-(*m*-nitrofenil)-4-(*p*-nitrofenil)-butano (DF4N2-*meta,para*’).



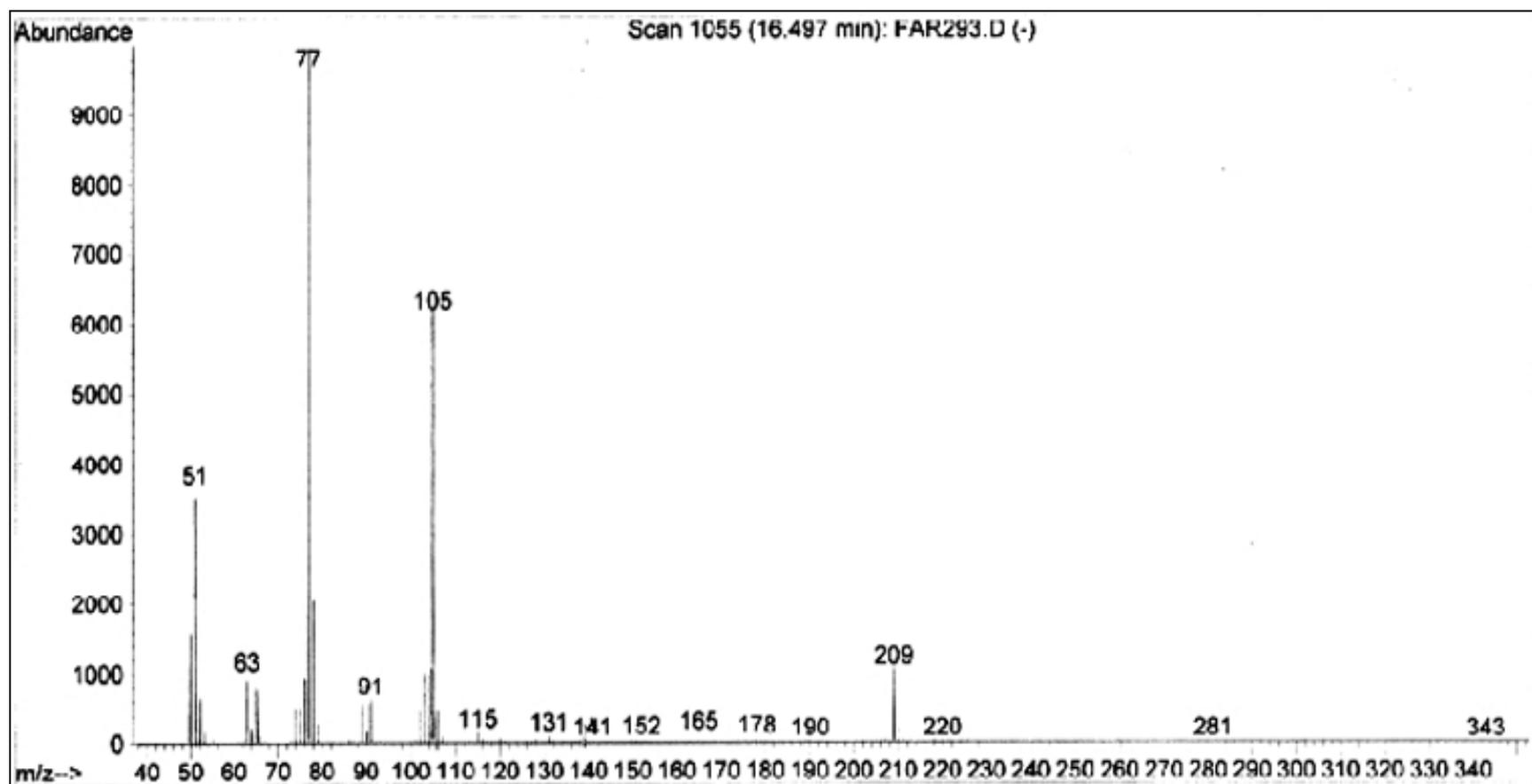
Espectro 58: Espectros de massas do 1,4-bis (*p*-nitrofenil)-butano (DF4N2-*para,para*').



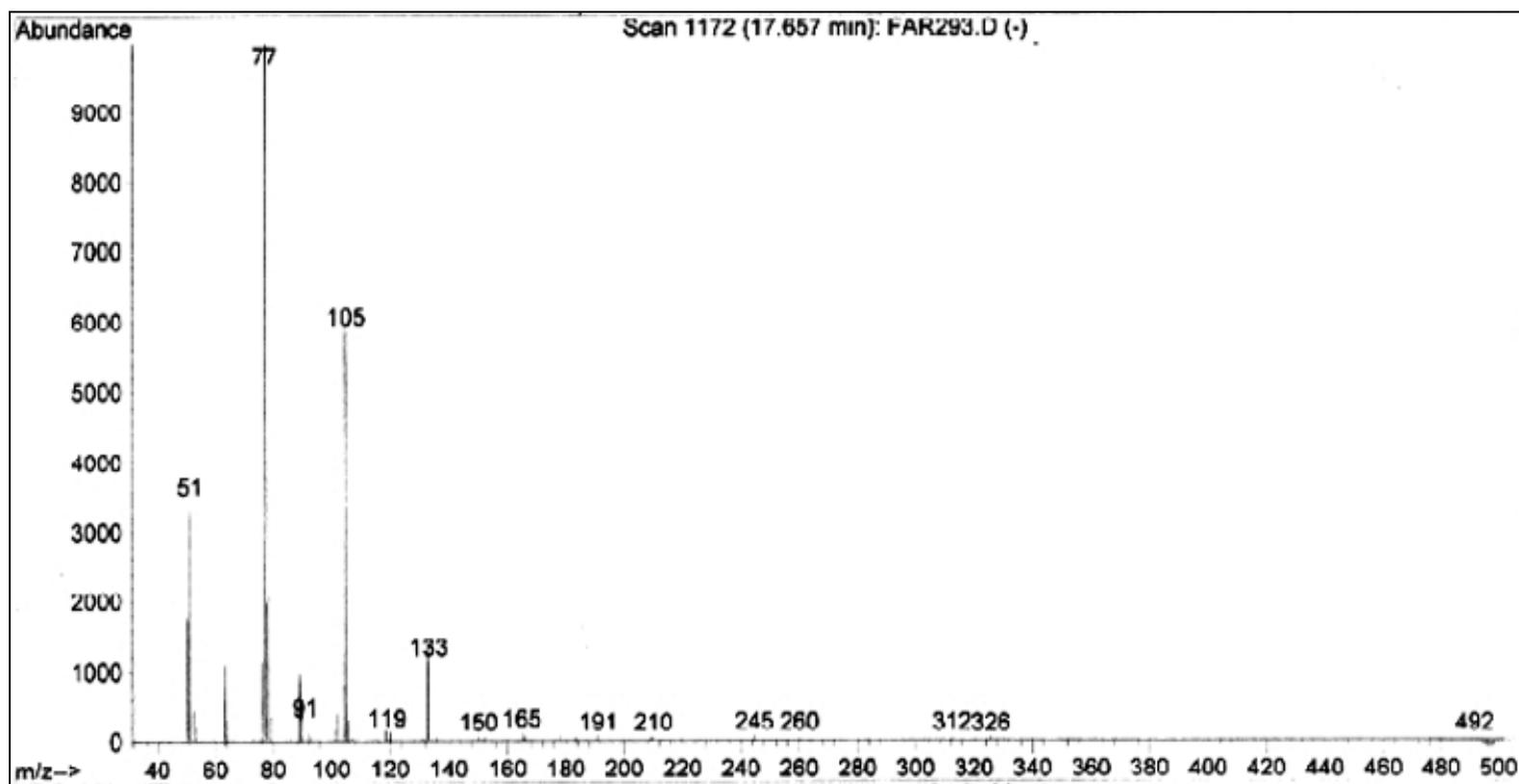
Espectro 59: Espectros de massas do 1,5-bis-(*o*-nitrofenil)-pentano (DF5N2-*orto,orto'*) – acima – e do 1-(*o*-nitrofenil)-5-(*p*-nitrofenil)-pentano (DF5N2-*orto,para'*) – abaixo.



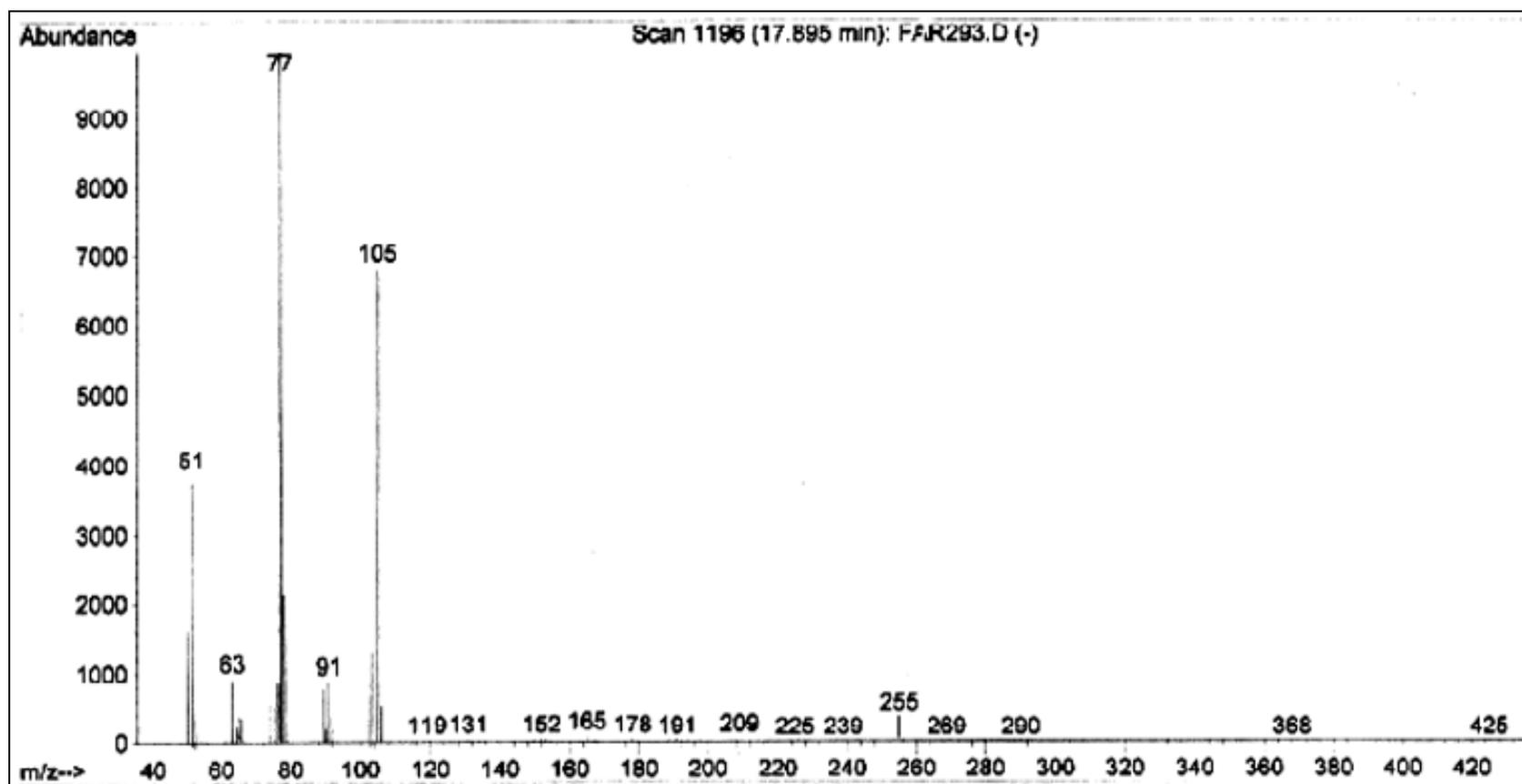
Espectro 60: Espectros de massas do 1,5-bis-(*p*-nitrofenil)-pentano (DF5N2-*para,para*’).



Espectro 61: Espectro de massas do 1-fenil-3-*o*-nitrofenil-propanona-1 (DF3CON-*orto*).

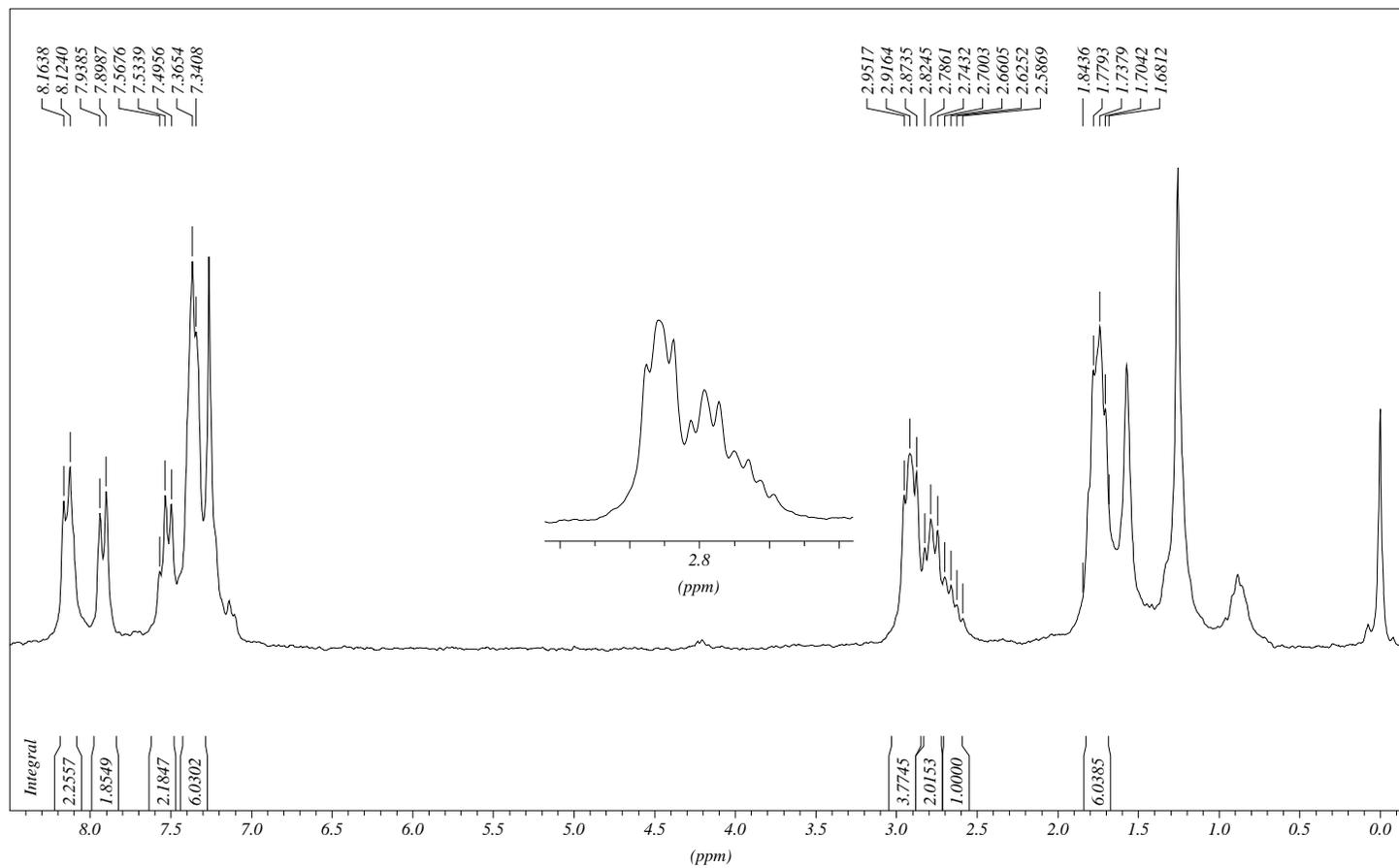


Espectro 62: Espectro de massas do 1-fenil-3-(*m*-nitrofenil)-propanona-1 (DF3CON-*meta*).

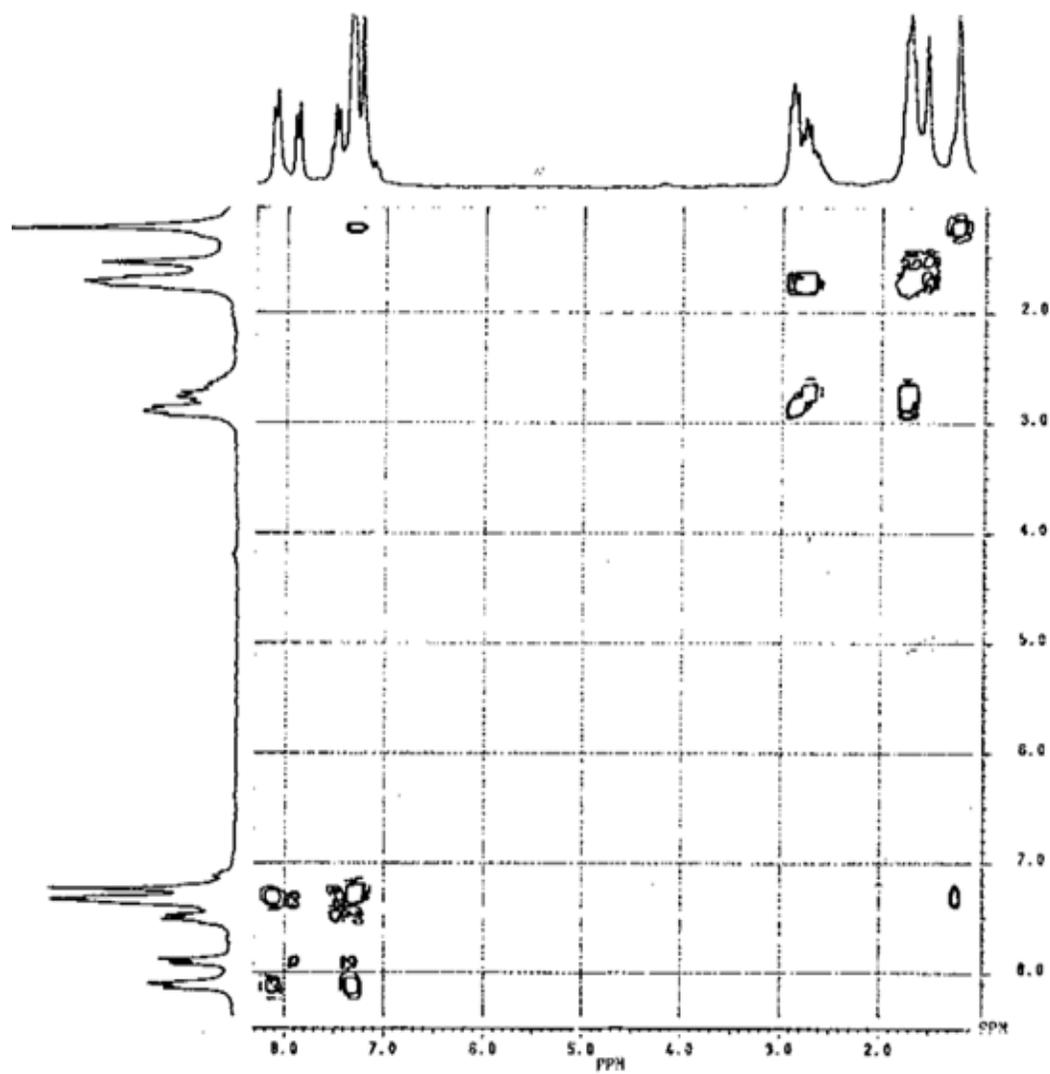


Espectro 63: Espectro de massas do 1-fenil-3-(*p*-nitrofenil)-propanona-1 (DF3CON-*para*).

TFN3-*o,o',p''*

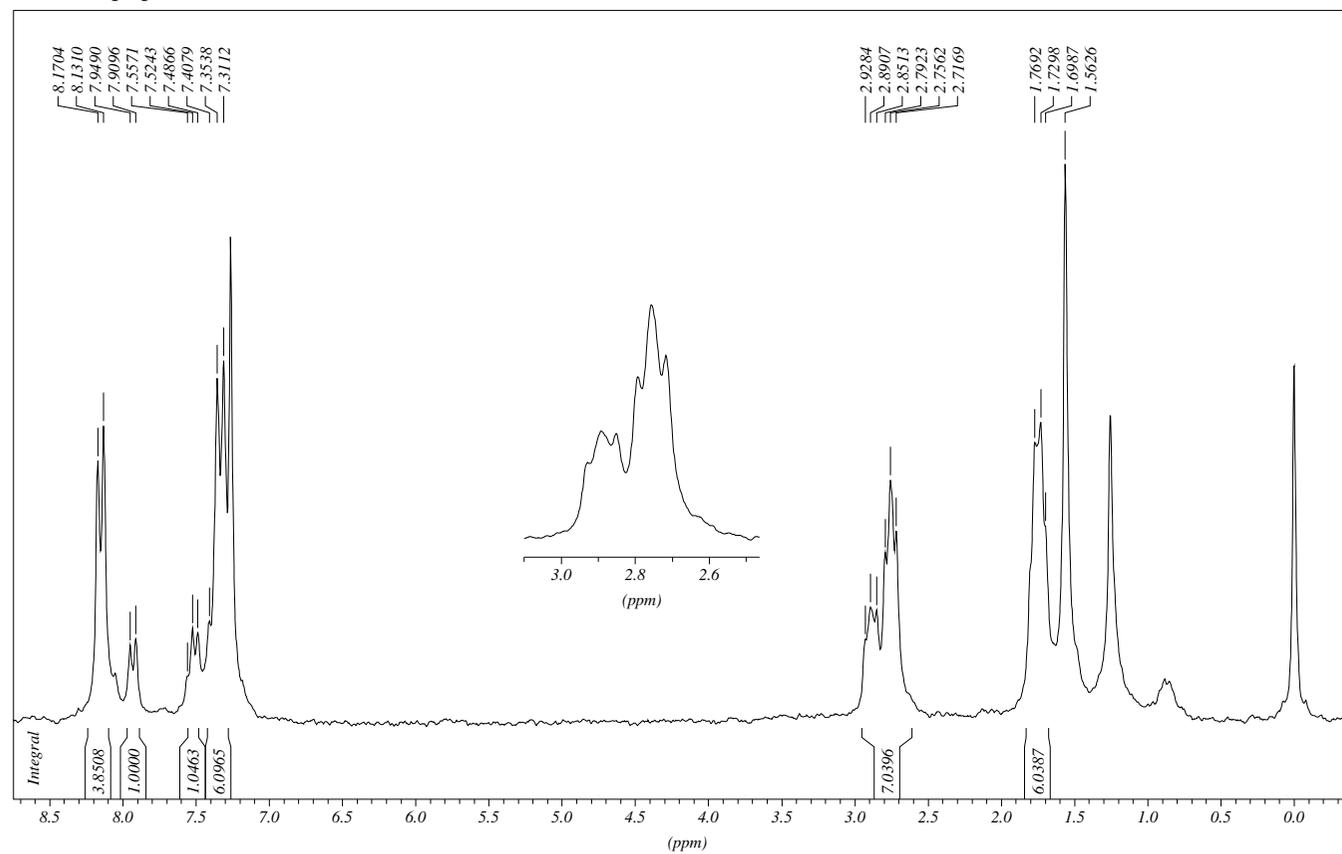


Espectro 64: RMN  $^1\text{H}$  do 1, 5-bis-(*o*-nitrofenil)-3-[2-(*p*-nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3-*o, o', p''*).

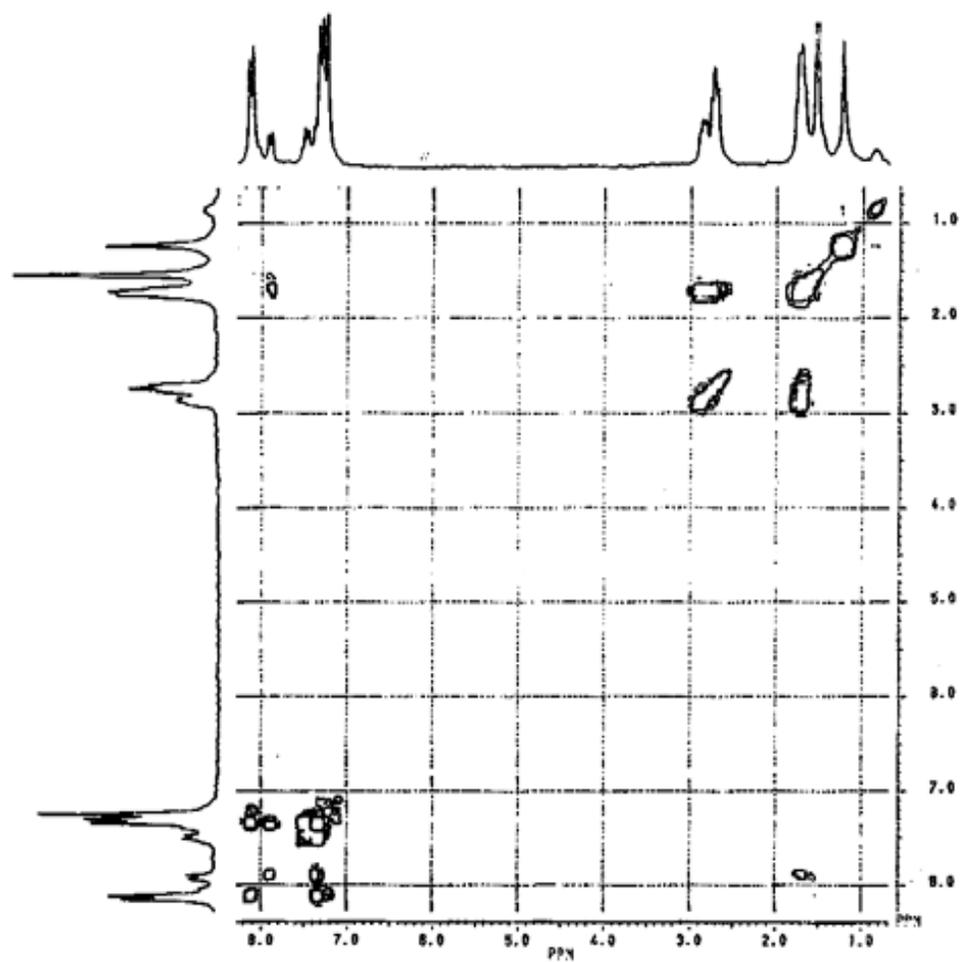


Espectro 65: HOMO-COSY do 1,5-bis-(*o*-nitrofenil)-3-[2-(*p*-nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3-*o*, *o'*, *p''*).

TFN3-*o,p',p''*

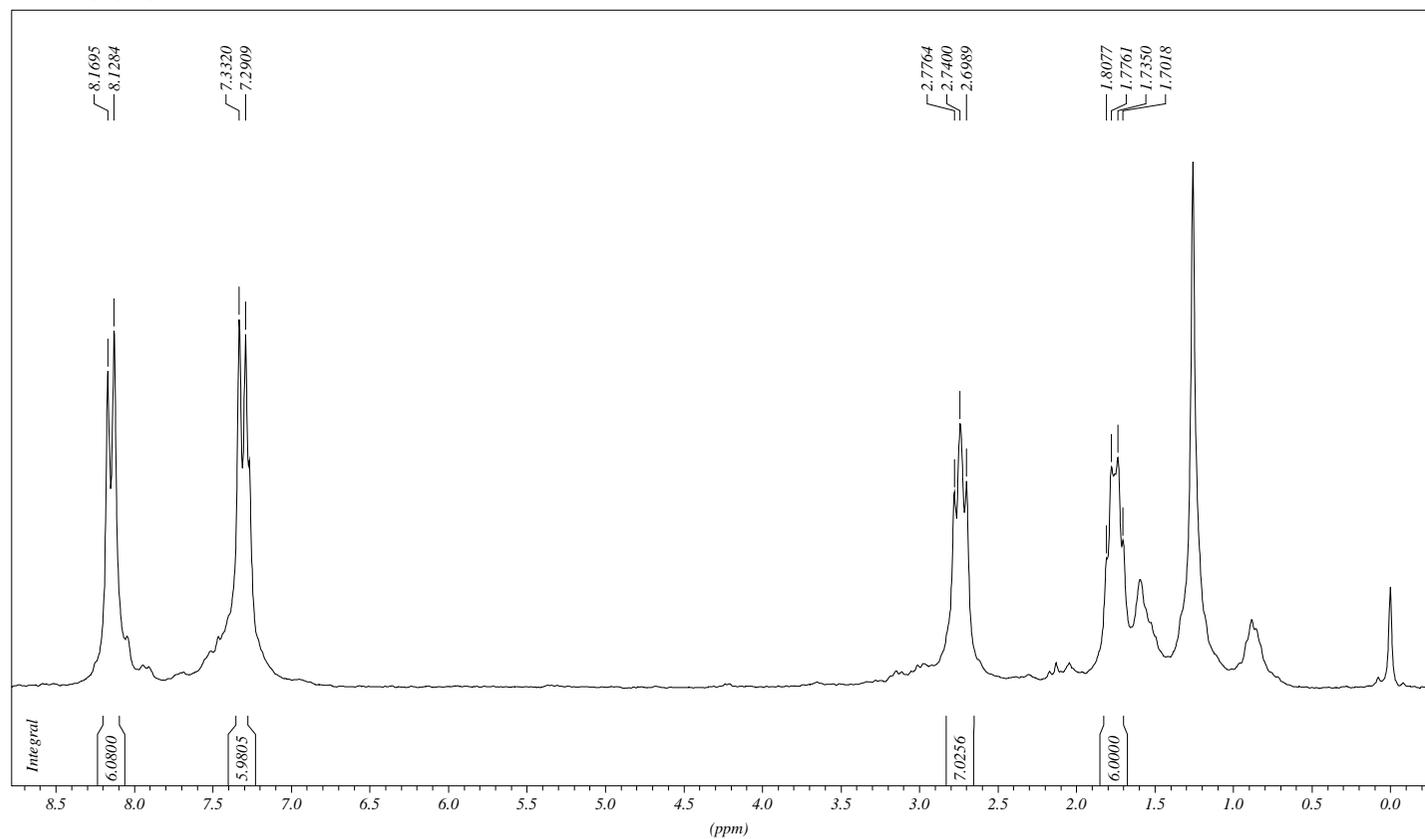


Espectro 66: RMN  $^1\text{H}$  do 1, 5-bis-(*p*-nitrofenil)-3-[2-(*o*-nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3-*o, p', p''*).

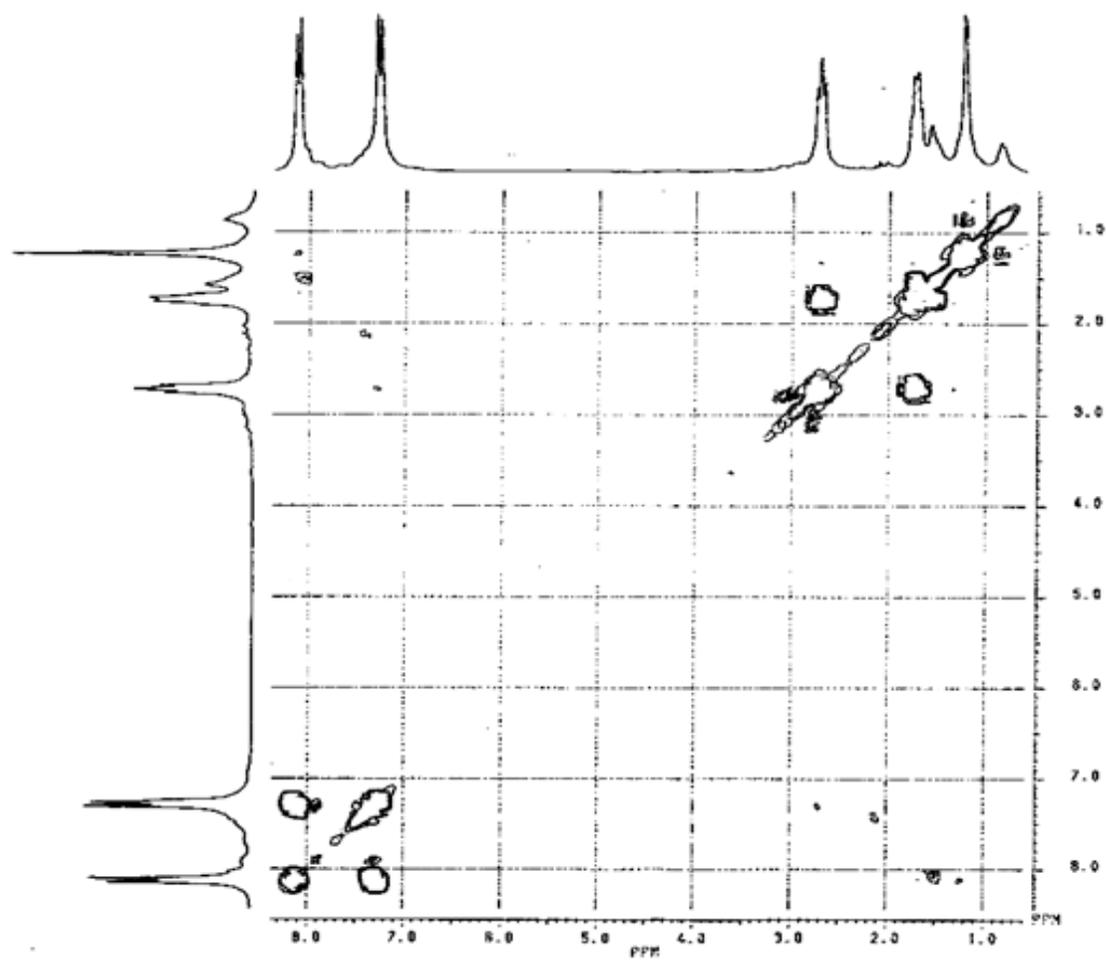


Espectro 67: HOMOCOSY do 1,5-bis-(*p*-nitrofenil)-3-[2-(*o*-nitrofenil)-etil]-pentano (TFN3-*o*, *p*', *p*'').

TFN3-*p,p',p''*

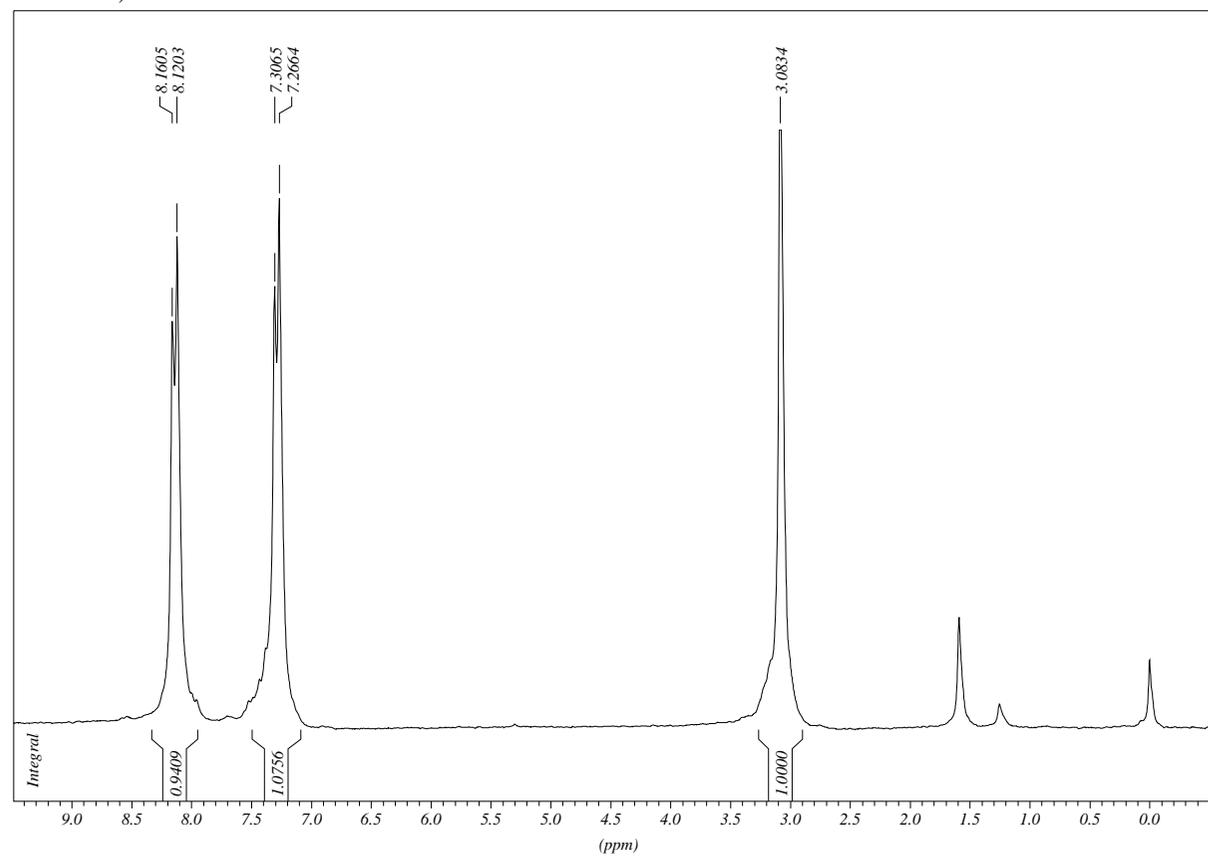


**Espectro 68:** RMN  $^1\text{H}$  do tris-[2-(*p*-nitrofenil)-etil]-metano (TFN3-*p, p', p''*).



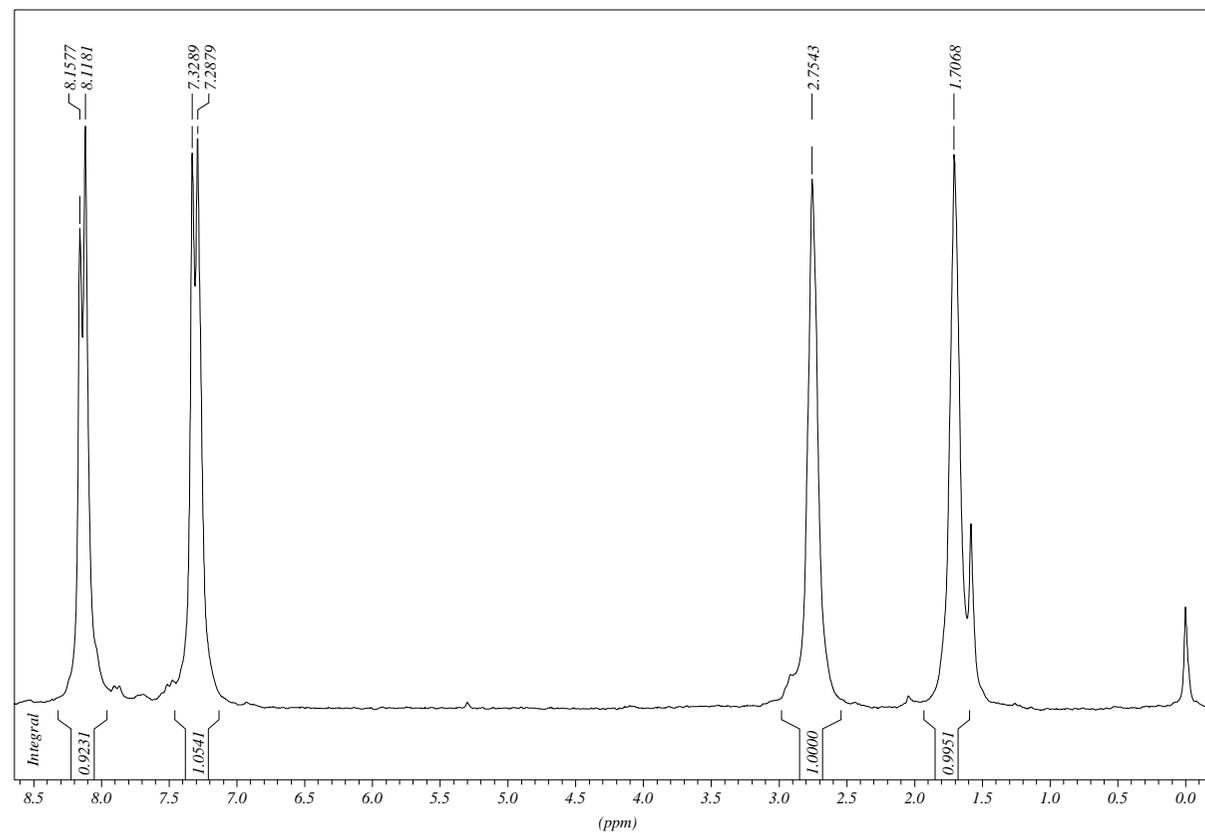
Espectro 69: HOMOCOSY do tris-[2-(*p*-nitrofenil)-etil]-metano (TFN3-*p*, *p'*, *p''*).

DF2N2-P,P'



Espectro 70: RMN  $^1\text{H}$  do 1,2-bis-(*p*-nitrofenil)-etano (DF2N2-*para,para'*).

DF4N2-*P,P'*



**Espectro 71: RMN <sup>1</sup>H do 1,4-bis(*p*-nitrofenil)-butano (DF4N2-*para,para'*).**

## **Referências Bibliográficas**

- 
- 1 - Olah, G. A.; Malhotra, R.; Narang, S. C.; “*Nitration Methods and Mechanisms*”; VCH Publishers; New York, 1989.
  - 2 - Cardoso, S. P.; Carneiro, J. W. M.; *Química Nova*. **2001**, 24, 381.
  - 3 - Euler, E., *Liebig Ann. Chem.*, **1903**, 330, 280.
  - 4 - Ingold, C. K., Hughes, E. D. e Reed, R. I.; *Nature*, **1946**, 158, 448.
  - 5 - Ref. 1, pg. 118.
  - 6 - Wheland, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3570.
  - 7 - Ingold, C. K., Hughes, E. D. e Reed, R. I.; *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2400.
  - 8 - Goddard, D. R., Hughes, E. D., Ingold, C. J.; *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2559.
  - 9 - a) Olah, G. A., Kuhn, S., Mlinko, A.; *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4257; b) Olah, G. A., Kuhn, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4564; c) Olah, G. A., Kuhn, S., Flood, S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4571, 4581.
  - 10 - Ridd, J. H.; *Accts. Chem. Res.*, **1971**, 4, 248; *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1968**, 16, i.
  - 11 - Olah, G. A., Lin, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 549.
  - 12 - Coombes, R. D., Moodie, R. B., Schofield, K., *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 800.
  - 13 - Hoggett, J. G., Moodie, R. B., Schofield, K., *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 1.
  - 14 - Kenner, J.; *Nature*, **1945**, 156, 369.
  - 15 - Weiss, J.; *Trans. Faraday Soc.*, **1946**, 42, 116.
  - 16 - Perrin, C. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5516.
  - 17 - Ebersson, L., Jönsson, L., Radner, F.; *Acta. Chem. Scand. B*, **1978**, 32, 749.
  - 18 - Ebersson, L., Radner, F.; *Acta. Chem. Scand. B*, **1980**, 34, 739.
  - 19 - Ebersson, L., Radner, F.; *Acc. Chem. Res.*, **1987**, 20, 50.
  - 20 - Fuzukumi, S., Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7240.
  - 21 - Masnovi, J. M., Kochi, J. K., Hilinski, E. F., Rentzepis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1126.
  - 22 - Kim, E. K., Lee, K. Y., Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1756.
  - 23 - Kochi, J. K.; *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 39.
  - 24 - Masci, B.; *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 4081.
  - 25 - Olah, G. A., Narang, S. C., Malhotra, R. Olah, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1805.
  - 26 - Fetizon, M., Golfier, M.; *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **1968**, 267, 900
  - 27 - Clark, J. H.; “*Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents*”, 1<sup>st</sup> ed., VCH Publishers, Inc., New York, 1994.

- 
- 28 - a) Klein, C.; Hurlbult, Jr., C.S.; *Manual of mineralogy (after James D. Danas)*, 12<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1985, pág. 418 – 429. b) Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1968, pág. 78.
- 29 - Taylor, E.C., Chiang, C.S., McKillop, A., White, J.F., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6750
- 30 - Laszlo, P., Lucchetti, J.; *Tetrahedron Letters*, **1984**, *25*, 1567.
- 31 - Laszlo, P., Lucchetti, J.; *Tetrahedron Letters*, **1984**, *25*, 2147.
- 32 - Laszlo, P., Lucchetti, J.; *Tetrahedron Letters*, **1984**, *25*, 4387.
- 33 - Cornélis, A., Laszlo, P.; *Synthesis*, **1980**, 849.
- 34 - Cornélis, A., Herzé, P. Y., Laszlo, P.; *Tetrahedron Letters*, **1982**, *23*, 5035.
- 35 - Cornélis, A., Depaye, N., Gerstmans, A., Laszlo, P.; *Tetrahedron Letters*, **1982**, *24*, 3103.
- 36 - Cornelis, A., Laszlo, P.; *Synthesis*, **1982**, 162
- 37 - Laszlo, P., Polla, E., *Tetrahedron Letters*, **1984**, *25*, 3309.
- 38 - Laszlo, P., Polla, E., *Synthesis*, **1985**, 439.
- 39 - Addison, C. C., Logan, N., Wallwork, S. C., Garner, C.; *Quarterly Reviews/Chem. Soc.*, **1971**, *25*, 289.
- 40 - Cornelis, A., Delaude, L., Laszlo, P.; *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 5657-5660
- 41 - Cornelis, A.; Laszlo, P.; *Synthesis*, **1985**, 909 - 918
- 42 - Laszlo, P., *Acc. Chem. Res.*, **1986**, *19*, 121-127
- 43 - Laszlo, P., Polla, E., *Tetrahedron Letters*, **1984**, *25*, 3701.
- 44 - Cornelis, A., Laszlo, P., Pennetreau, P.; *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4771.
- 45 - Laszlo, P., Pennetreau, P.; *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 2407.
- 46 - Smith, K., Fry, K.; *Tetrahedron Letters*, **1989**, *30*, 5333.
- 47 - Kwok, T. J., Jayasuriya, K., Brodman, B. W.; *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 4939.
- 48 - Smith, K., Musson, A., DeBoos, G. A.; *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8448.
- 49 - Choudary, B. M., Sateesh, M., Kantam, M. L., Rao, K. K., Prasad, V. R., Raghavam, K. V., Sarma, J. A. R. P.; *Chem. Comm.*, **2000**, *1*, 25.
- 50 - Mishra, T., Parida, K. M.; *J. Molec. Catalysis A*, **1997**, *121*, 91.
- 51 - Woodfin, B., Soutar, I., Preston, P. N., Jigajinni, V. B., Stewart, N. J., Hay, J. N.; *Macromolecules*, **1993**, *26*, 6330.
- 52 - Henderson, P. A., Niemmeyer, O., Imrie, C. T.; *Liquid Crystals*, **2001**, *28*, 463.

- 
- 53 - Bahulayan, D., Sukumar, R., Raghavanpillai, K., Lalithambika, M.; *Green Chemistry*, **1999**, 191.
- 54 - Caraculacu, A., Petrus, A., Laba, M.; Patente: GB1305467.
- 55 - Inaba, S., Matsumoto, H., Rieke, R. D.; *Tetrahedron Letters*, **1982**, 23,4215.
- 56 - Inaba, S., Matsumoto, H., Rieke, R. D.; *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 2093.
- 57 - Greene, F. D., Edwards, B. E.; *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 487.
- 58 - Laszlo, P., Vandormael, J.; *Chemistry Letters*, **1988**, 1843.
- 59 - Vogel, A. I.; “*Vogel’s – Textbook of Pratical Organic Chemistry*”, revisado por: Furniss, B. S.; Hannaford, A. J. e Smith, P. W. G.; 5ª ed., Longman: London, 1989.
- 60 - Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. e Perrin, D. R.; “*Purification of Laboratory Chemicals*”, 2ª ed., Pergamon Press: Oxford, 1980.
- 61 - Becker, H.G.O. et al, “Organikum – Pratical Handbook of Organic Chemistry”(English translation by B.J.Hazzard, 1st English edition, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusets, E.U.A., 1973, pág.:463 e 464.
- 62 - Handbook of Chemistry and Phisics, 53rd edition, CRC Press, 1973.
- 63 - Hudlický, M., Reduction in Organic Chemistry, 1st edition, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1984, pág. 109-113.
- 64 -The Aldrich Library of NMR spectra, 2nd edition.
- 65 -Becker, H.G.O. et al, “Organikum – Química Orgânica Experimental” (Traduzido por: Rauter, A.P. e Herold, B.J.), 2º ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1997, pág.440-445.
- 66 - Rao, A.V.R, Chanda, B e Borate, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 3555.
- 67 - Giumanini, A G., Verardo, G., Soják, L., Kubinec, R., Perjéssy, A.; “Identification of Mono and Dinitro Isomers of Diphenylmethane by GC-FT-IR and GC-MS Techniques”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1449.
- 68 - Delaude, L., Laszlo, P., Smith, K.; *Acc. Chem.Res.*, **1993**, 26, 607.
- 69 - Rupert, J. P.; *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 784.
- 70 - Pinnaiaiva, T. J., Hall, P. L., Cady, S. S., Mortland, M. M.; *J. Phys. Chem*, **1974**, 78, 994.
- 71 - Ferreira, A.B.B., Carvalho, S. D’A., Silva, A.M.,”Direcionamento preferencial às posições *para* e sinergismo na nitração de 1,ω-difenilalcanos”, *Resumos da 23ª R.A. da SBQ*. Poços de Caldas, MG, 2000