

Síntese de Salicilaldoximas

Eurídes F. Teixeira Júnior
Curso Licenciatura em Química IQ UFRJ

Angêlo da Cunha Pinto
Orientador/ DSc IQ UFRJ

Roberto Rodrigues Coelho
Orientador/ DSc CETEM

Resumo

A salicilaldoxima é uma molécula importante na indústria de extratantes minerais devido ao seu poder complexante com metais.

Este trabalho visa a síntese de derivados de salicilaldoximas, a partir do fenol e de seus derivados, visando testa-los em contraposição aos compostos modelados teoricamente, visando as suas aplicações como extratantes minerais.

1. Introdução

Na formação de complexos de coordenação existem diversos fatores que influenciam a eficiência da reação, dentre os quais podemos destacar a densidade de carga negativa no sítio da molécula que ataca o metal, conforme a teoria de Lewis para reações ácido-base (Chagas, 2000).

As hidroximas aromáticas são um exemplo de compostos que podem agir como extratantes de metais a partir da formação de um complexo com estes (Somasundaran, 1987). Na salicilaldoxima, este efeito é aumentado devido a uma concentração de carga na região entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio, conforme ilustra a Figura 1.

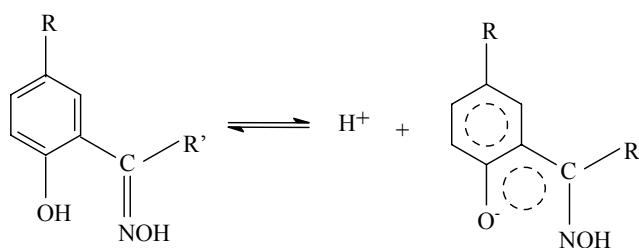


Figura 1. Salicilaldoxima

Dependendo dos substituintes (representados na Figura 1 por R e R'), esta propensão à formação de complexos pode ser maximizada. No trabalho realizado por Elaine Fiad (Fiad, 2000), foram comparadas as densidades de carga da salcicaldoxima utilizando-se diferentes substituintes em diferentes posições com o software HyperChem 5.1, e chegou-se a quatro compostos com os valores mais significativos: 3-heptil-7-metoxi-salcicaldoxima, 5-nonil-7-metoxi-salcicaldoxima, 5-dodecil-7-metoxi-salcicaldoxima e 3-heptoxi-4-metil-amino-7-metoxi-salcicaldoxima. Assim, a partir desses compostos estamos buscando as suas sínteses a fim de que, testando as suas capacidades de extração em laboratório, se possa confrontá-los com os resultados teóricos obtidos, além de avaliar a sua aplicação na indústria mineral.

A partir de pesquisa no aplicativo *Science finder* e em outras fontes; fundamentamos e estruturamos esse projeto de acordo com a rota proposta a seguir.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver a síntese de derivados de salcicaldoximas a partir do fenol e de seus derivados, com um estudo criterioso das condições reacionais de cada etapa.

3. Metodologia

Num primeiro momento, a idéia era desenvolver as reações baseadas no seguinte cronograma, constantemente da Figura 1. Segundo o qual a primeira etapa seria de nitração do aldeído salicílico.

A primeira etapa, no entanto, foi mudada, pois a nitração do salcicaldeído poderia causar a oxidação do grupo CHO.

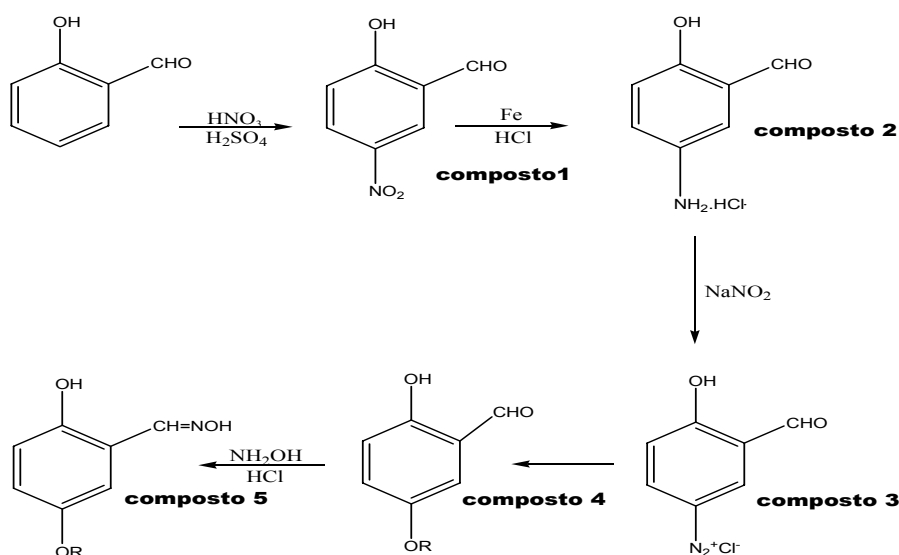


Figura 1. Organograma da síntese de salcicaldoximas

Assim, foi efetuada a nitração do fenol em meio ácido, produzindo os isômeros *orto*-nitrofenol e *para*-nitrofenol, sendo necessário um método eficaz para separá-los. O método de separação utilizado foi por arraste a vapor pela sua excelente seletividade.

3.1. Separação por arraste a vapor

A separação dos isômeros *orto* e *para* nitrofenol foi feita com sucesso por destilação com arraste de vapor, a qual é utilizada para isolar substâncias que se decompõem nas proximidades de seus pontos de ebulição e que são insolúveis em água ou nos seus vapores de arraste.

Esta técnica é também aplicada para resinas e óleos naturais que podem ser separados em frações voláteis e não voláteis e na recuperação de sólidos não arrastáveis pelos vapores de sua dissolução, na presença de um solvente com alto ponto de ebulição,

A destilação em corrente de vapor, conforme a figura 2, oferece, ainda, a grande vantagem de seletividade porque algumas substâncias são arrastadas com o vapor e outras não, além daquelas que são arrastadas tão lentamente que permitem a realização de boas separações empregando esta técnica, dispensando o uso de solventes, como na cromatografia em coluna de adsorção.

Utilizando o vapor d' água para fazer o arraste, à pressão atmosférica, o resultado será a separação do componente de ponto de ebulição mais alto, a uma temperatura inferior a 100° C.

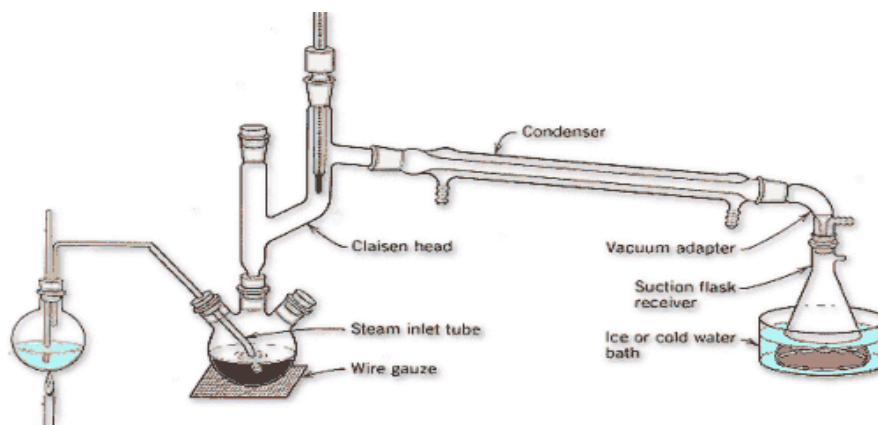


Figura 2. Esquema de destilação com arraste a vapor

3.2 FORMILAÇÃO

Reação de Reimer & Tiemann

Com um dos produtos obtidos (o *para*-nitrofenol) a próxima etapa é a sua reação de formilação.

Com o reagente sintetizado (o *para*-nitrofenol) a questão que se coloca é adequar todas as condições para que a reação de formilação ocorra com sucesso.

A formilação pode ser vista como um caso particular de acilação com ácido fórmico, No entanto, nunca é feita a partir deste ácido, por ser muito difícil de gerar o radical HCO^+ , necessário para o andamento da reação objeto deste trabalho.

É reduzido o número de reações que conduzem à entrada direta de um grupo CHO em um composto aromático. Dentre dessas reações, a de **Reimer & Tiemann** é a que apresenta maior interesse sob o ponto de vista do seu mecanismo. Nessa reação, o reagente é produzido pela mistura de clorofórmio e hidróxido de sódio, e ataca o núcleo aromático de fenóis.

O meio fortemente básico acaba resultando na formação do hidróxi-aldeído correspondente.

Na reação de Reimer & Tiemann, predomina a formação do composto substituído na posição *orto*, o que é muito apreciável pois no reagente nitrofenol, o grupo nitro ocupa a posição "para", daí é certo a ocupação do grupo CHO na posição "orto".

O rendimento dessa reação é de aproximadamente 50%.

A seguir é apresentado na Figura 3 o Mecanismo da reação de formilação pela síntese de Reimer & Tiemann a partir do Fenol, usado como modelo.

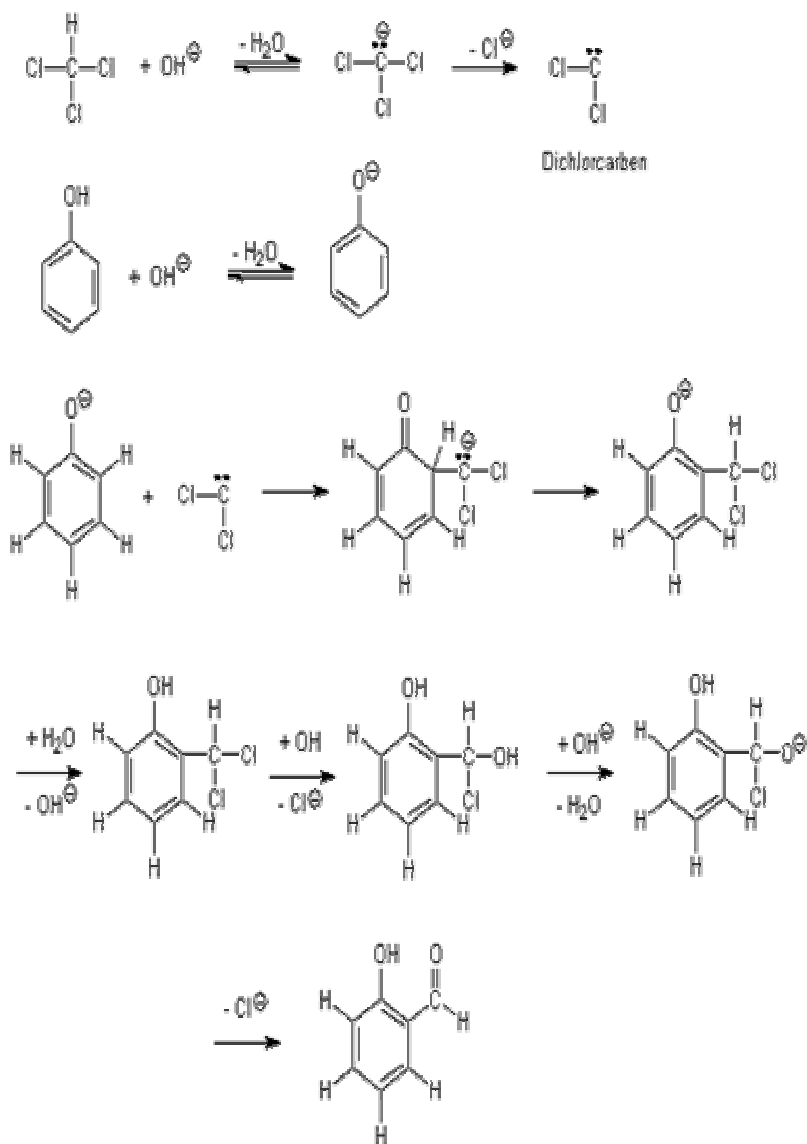


Figura 3. Mecanismo da reação de formilação pela síntese de Reimer & Tiemann a partir do Fenol, usado como modelo.

4. Resultados e discussão

Após cada experimento realizado comprovou-se a eficácia da rota sintética bem como as condições reacionais com análises físicos e químicas dos produtos obtidos, além da verificação do ponto de fusão dos produtos obtidos e testes de solubilidades, espectroscopia na região do infravermelho (segue em anexo) e cromatografia em camada delgada.

5. Conclusão

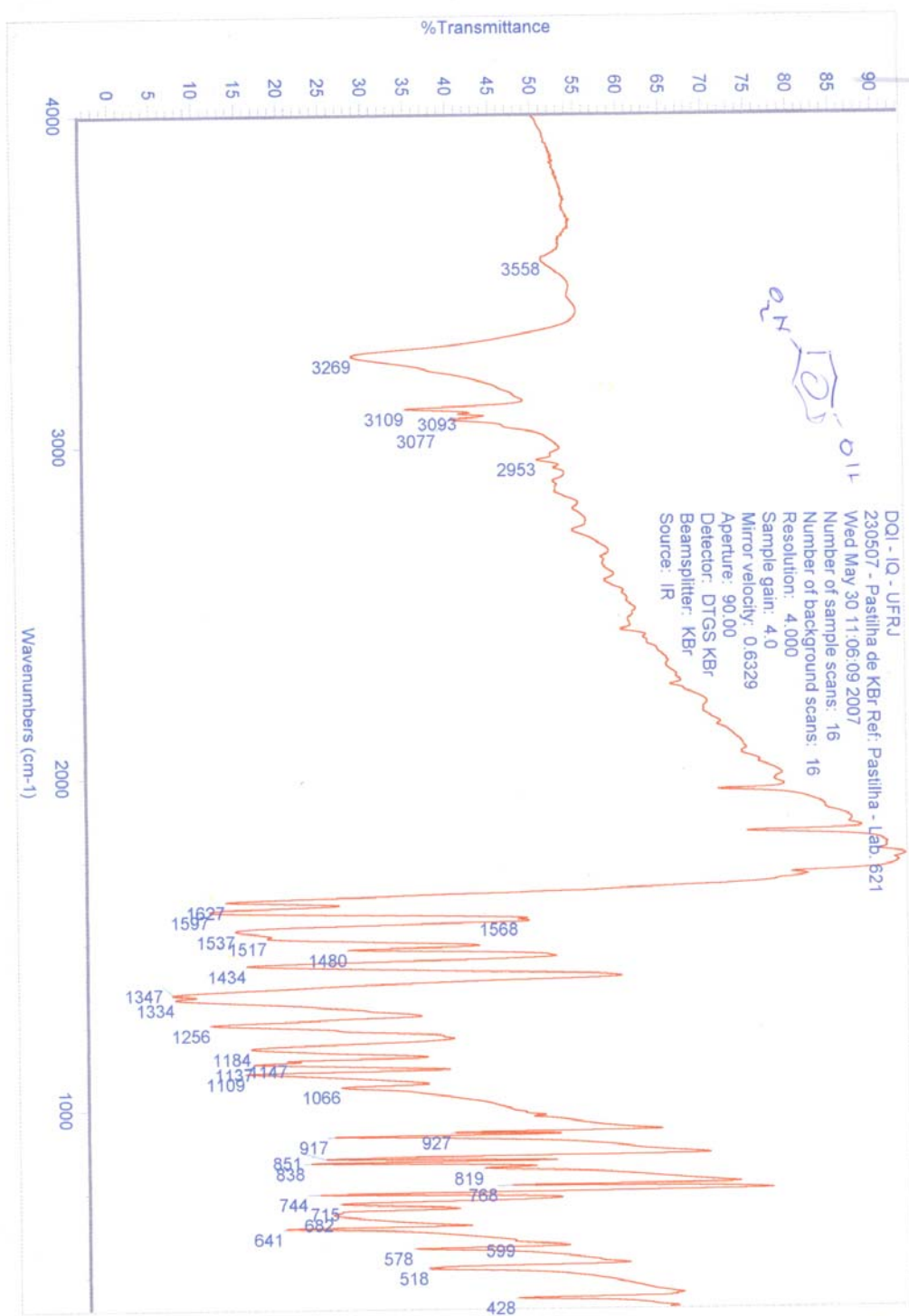
A partir de análises de mecanismos de reações e de sucessivas praticas laboratoriais o presente projeto tem cumprido seu propósito de obter o produto requerido, Nessa etapa estaremos concluindo a síntese da molécula do 5-nitro salicilaldeído, Figura 1, composto 1.

6. Agradecimentos

Desde já agradeço aos professores Angelo da Cunha Pinto e Roberto Coelho pela confiança em mim depositada e também a todo apoio prestado, comprometo-me a dar continuidade a este trabalho com afinco e seriedade.

7. Referências bibliográficas

- CHAGAS, A.P. O Ensino de Aspectos Históricos e Filosóficos da Química e as Teorias Ácido-Base do Século XX, Química Nova, nº 23, pp.126-133, 2000.
- FIAD, E. Otimização Teórica da Capacidade de Complexação com Metais da Salicilaldoxima, Jornada de Iniciação Científica CETEM, 2000.
- MANO, ELOISA; SEABRA, AFFONSO; Práticas de Química Orgânica, 3a Edição, 1987.
- MORRISON AND BOYD ; Química Orgânica, Edição 8a , 1997
- SOLOMONS, T. W. G; Química Orgânica., 6a Edição. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1996, Vol. 1 a 3
- SOMASUNDARAN, P. and MOUDGIL, B., Reagents in Mineral Technology, Marcel Dekker Inc, c.9, pp. 257-327, 1987.
- VOGEL , A ; Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa- PRÁTICAS - Volumes I, II, III Ao livro técnico, 1971.



anexo – resultado da espectroscopia na região do Infravermelho da amostra obtida de *para*-nitrofenol