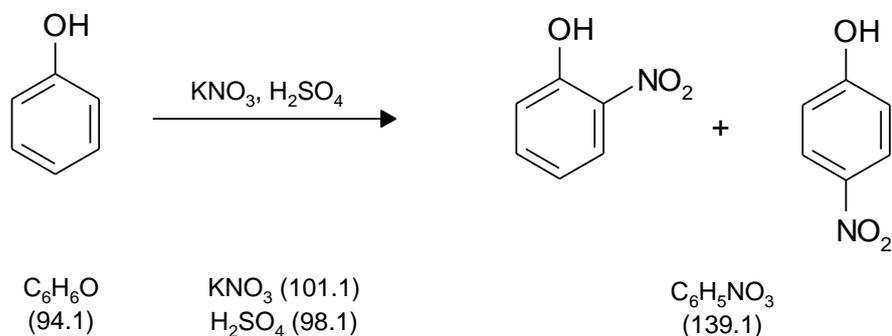


## 5001 Nitração do Fenol em 2-nitrofenol e 4-nitrofenol



### Classificação

#### Tipos de reação e classes de substâncias

Substituição eletrofílica aromática, nitração aromática  
fenóis e nitro aromáticos.

#### Técnicas de trabalho

Reação em microondas, agitação com barra magnética, adição gota-a-gota com funil de separação, aquecimento sob refluxo, destilação com vapor d'água, extração, extração líquido-líquido, filtração, recristalização, drenagem de gases, resfriamento com banho de gelo.

### Instruções (escala em batelada de 270 mmol)

#### Materiais

Sistema de microondas ETHOS 1600, tubo de vidro (40 cm, NS 29), três balões de dois bocais de 500 ml, termômetro interno, garrafas de lavagem, adaptador com junta esmerilhada e mangueira, agitador magnético, barra de agitação magnética (agitador cruz), funil de adição funil com equalização de pressão, condensador de refluxo, aparelho de destilação grande, balão de 250 ml de fundo redondo, kitasato, funil de Büchner, dessecador, banho de gelo.

#### Substâncias de Partida

Fenol (pf 41 ° C)	25,4 g (270 mmol)
Nitrato de potássio	50,0 g (495 mmol)
Acido sulfúrico conc.	50,6 g (27,5 mL, 495 mmol)
Ácido clorídrico (0,5 M)	100 ml

Solução aquosa de hidróxido de sódio (2 M)	250 mL
Carvão ativo	2 g
Gelo	

### Reação

O aparelho de destilação consiste em três balões de dois bocais de 30 ml, com barra de agitação magnética (agitador de preferência em cruz), termômetro interno e o funil com equalização da pressão. Para a abertura do balão usa-se um adaptador com junta esmerilhada e engate a mangueira em anexo, que está ligado à um tubo de drenagem para os gases nitrosos que podem ser liberados. O tubo é conectado a uma garrafa vazia de segurança e esta a outro frasco de lavagem, contendo 250 mL 2 M de hidróxido de sódio.

Inicialmente, em um Erlenmeyer de 500 mL, 25,4 g (270 mmol) de fenol são dissolvidos em 100 mL de água.

No balão de três bocais, 50,0 g (495 mmol) de nitrato de potássio são dissolvidos em 100 mL de água. Sob refrigeração em um banho de gelo, 50,6 g (27,5 mL, 495 mmol) de ácido sulfúrico conc. são adicionados. Então, a uma temperatura interna de 10-15°C, a mistura fenol-água é adicionada em pequenas alíquotas, da seguinte forma: Toda vez depois de agitar fortemente o Erlenmeyer, uma pequena porção da mistura é colocada dentro do funil rapidamente adicionada à mistura contida no balão de três bocas, gota a gota, sob intensa agitação. A temperatura não deve ser ultrapassada, já que a 20 °C inicia-se a liberação de gases nitrosos.

Imediatamente após a conclusão da adição, o balão de reação é retirado do resfriamento, o termômetro é substituído por um sensor de temperatura e o aparelho é instalado, com um condensador de refluxo, no sistema de microondas (ver "Instruções Técnicas: Padrão de aparelhagem de refluxo em sistemas de microondas"). A drenagem do gás deve estar instalada no condensador de refluxo. A mistura de reação é irradiada sob agitação por 90 segundos com 900 W, a uma temperatura não superior a 60°C e, em seguida, a mistura reacional aquecida é agitada por mais 60 segundos sem irradiação de microondas. Em seguida, o balão é imediatamente resfriado à temperatura ambiente em um banho de gelo (cerca de 15 minutos).

### Etapa final

A fim de eliminar o excesso de ácido sulfonítrico, a mistura reacional é diluída com 200 mL de água gelada e a fase aquosa é cuidadosamente decantado do óleo. O óleo é lavado três vezes com 50 mL de água em alíquotas, de modo que a água também seja cuidadosamente decantada.

Os isômeros são separados por meio de destilação: para o óleo remanescente no balão, 300 mL de água são adicionados, o balão é equipado com uma cabeça de destilação grande e o

recipiente de recepção é resfriado em um banho de gelo. O aparelho é mais uma vez instalado no sistema de microondas (veja acima). A mistura de destilação é aquecida sob agitação durante 5 minutos com 800 W até ebulição (temperatura alvo 105°C) e destilada a 500 W em 30 minutos.

O 2-nitrofenol, que se acumulou como um amarelo sólido no destilador é separado por um funil de Büchner e seco em dessecador.

Rendimento: 9,80 g (70,5 mmol, 26%); pf 45° C.

O resíduo da destilação é resfriado na geladeira durante uma noite a 4°C, o precipitado é filtrado em funil de Büchner. Para recristalização, 100 mL de ácido clorídrico 0,5 M são adicionados ao sólido em um balão de fundo redondo de 250 ml, 2 g de carvão ativo são adicionados, em seguida, o balão é instalado em um condensador de refluxo no sistema de microondas e a mistura é aquecida até refluxo: Portanto, o conteúdo do balão é aquecido em 3 minutos com 800 W de temperatura ambiente a 104°C e a temperatura é mantida por 2 minutos com 500 W. A mistura quente é filtrada, de modo que a solução laranja seja decantada e separada da fração oleosa através de um papel filtro pregueado para um Erlenmeyer.

Para a conclusão da cristalização o filtrado é mantido por algum tempo na geladeira. Cristais na forma de agulhas incolores de 4-nitrofenol são filtrados e secos no dessecador.

Rendimento: 1,88 g (13,5 mmol, 5%); pf 114°C

### **Comentários**

O tratamento por microondas ocorre imediatamente após a adição do fenol, sem intervalo. Antes do procedimento da irradiação a mistura ainda contém 25% do material de partida (ver Análise). Através de resfriamento imediato com gelo após o tratamento de microondas e uma rápida remoção do excesso de ácido sulfonítrico, uma segunda nitração do fenol pode ser praticamente evitada.

Produtos secundários como *p*-dinitrofenol e 2,4-benzoquinona podem ser detectados (ver Análise).

### **Gerenciamento de resíduos**

#### **Disposição de resíduos**

<b>Resíduo</b>	<b>Disposição</b>
Fase aquosa da fase da reação e mistura	Mistura de solvente e água livre de halogênio
Fase aquosa da destilação	Mistura de solvente e água livre de halogênio
Água mãe de recristalização	Mistura de solvente e água, contendo halogênio
Solução aquosa do frasco de lavagem	Resíduos aquosos alcalinos

Filtrado do carvão ativo

Resíduos sólidos, livres de mercúrio

**Tempo**

Nitração 30 minutos

Destilação aproximadamente 1 hora

Recristalização 30 minutos

**Possível Intervalo**

Após a lavagem de ácido nítrico, antes da destilação (mantendo o óleo na geladeira)

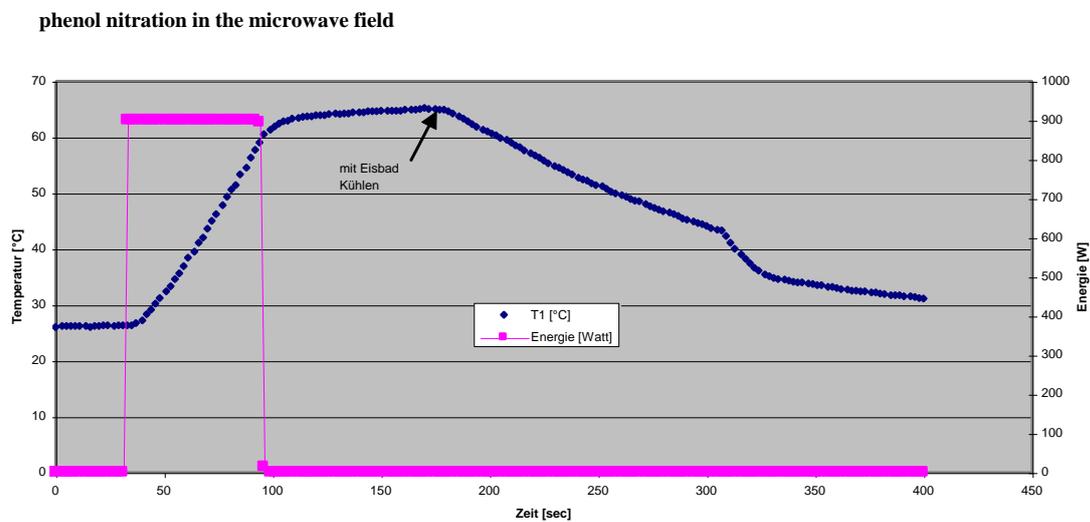
**Grau de Dificuldade**

Médio

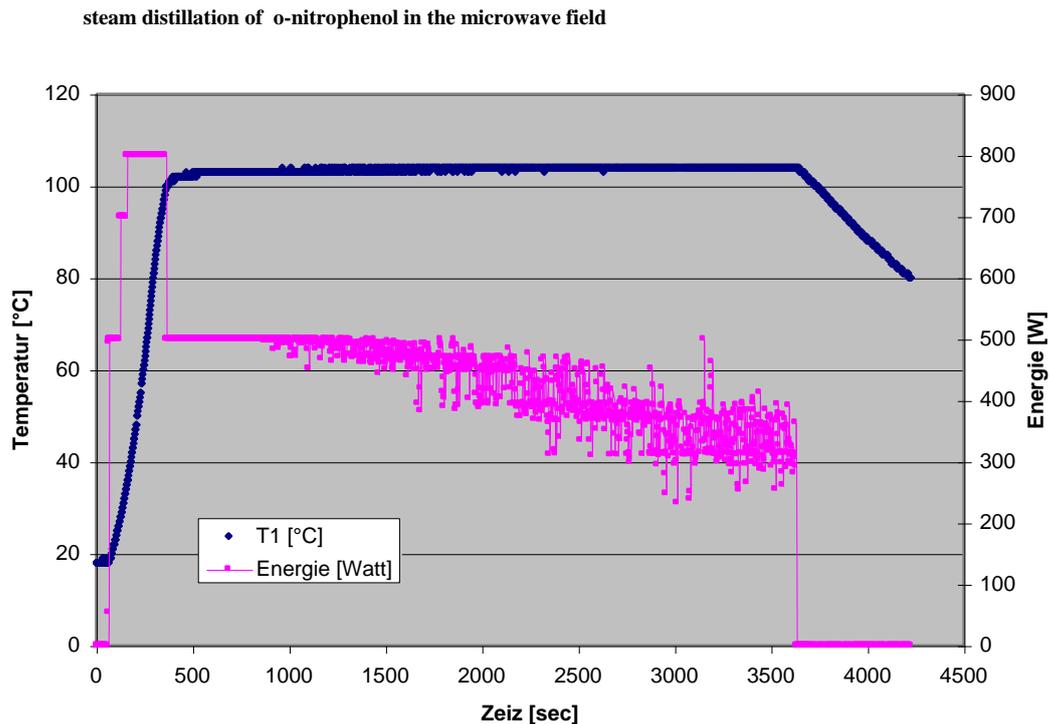
**Caracterização**

**Relação de dependência Temperatura-tempo- nas etapas de trabalho com o campo de microondas.**

Nitração de fenol em microondas



## Destilação por arraste de vapor d'água de o-nitrofenol em microondas

**Acompanhamento da Reação por CG**

Preparação da amostra: Antes e depois do tratamento de microondas, uma amostra é colhida da fase oleosa e 50 mg dessa amostra são dissolvidos em 1 ml de diclorometano. 3  $\mu$ L dessa solução são injetados.

Condições- CG:

Coluna: HP-5; comprimento 30 m, diâmetro interno 0.32 mm, membrana 0.25  $\mu$ m

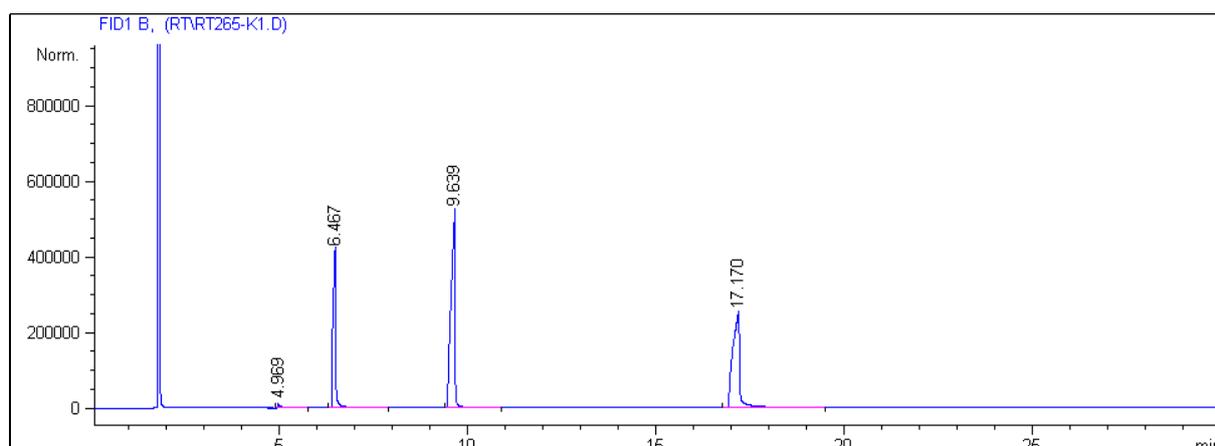
Injeção Injeção 194:1

Gás de arraste: H<sub>2</sub>, pré-coluna pressão 31 kPa

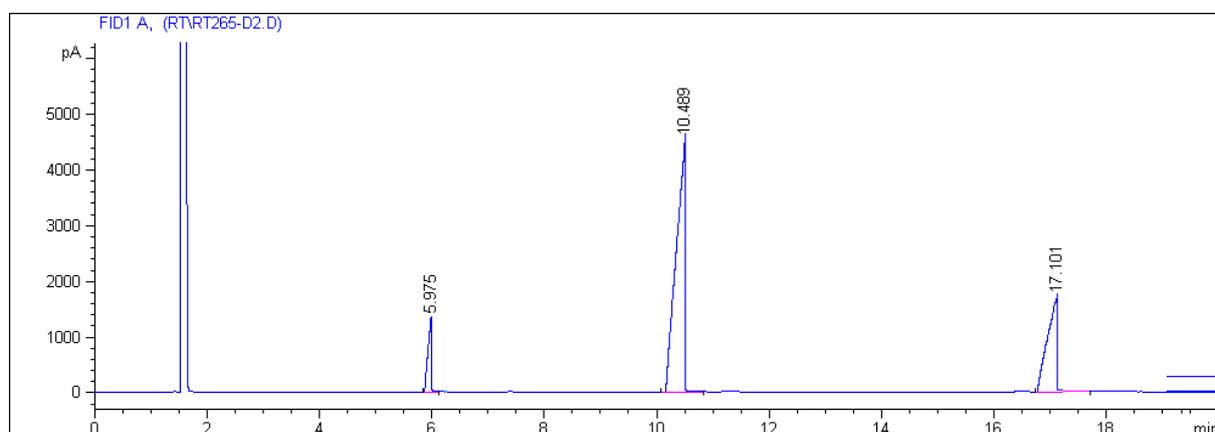
Temperatura: 3 min à 50 °C, em seguida de 8 °C/min para 320 °C

Detector: 300 °C

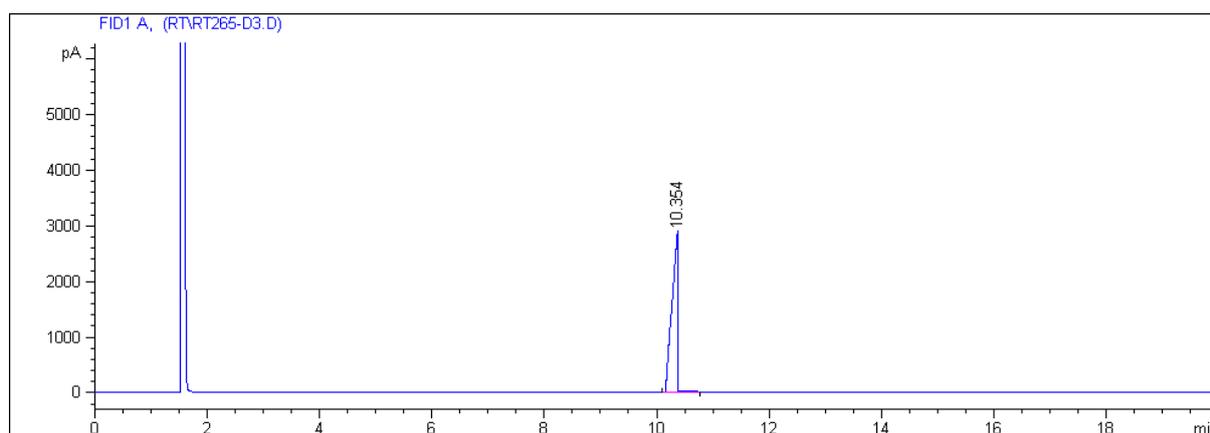
A concentração percentual foi calculada pelas áreas dos picos.

**CG da mistura reacional antes do tratamento por microondas**

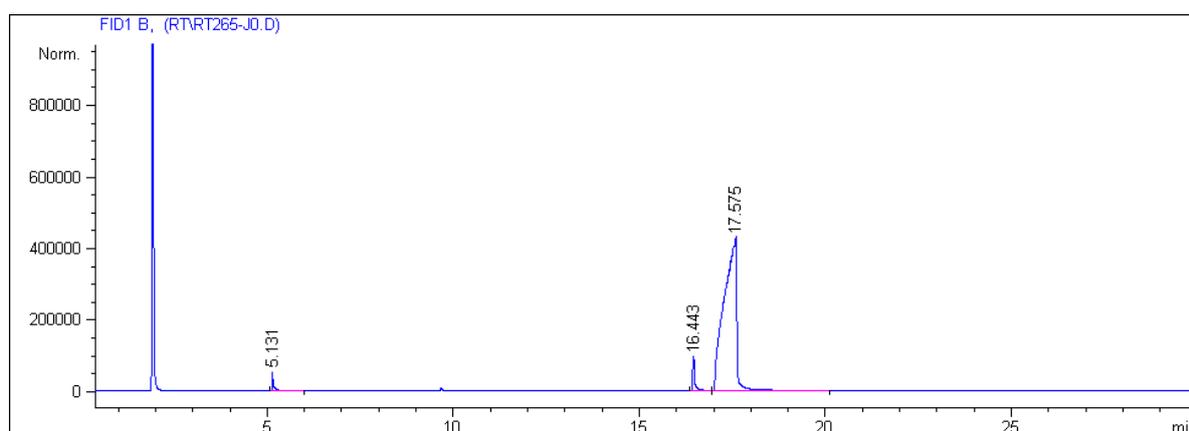
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
5,0	<i>p</i> -benzoquinona	1
6,5	Fenol	25
9,6	2-nitrofenol	34
17,2	4-nitrofenol	40

**CG da mistura reacional depois do tratamento por microondas**

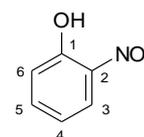
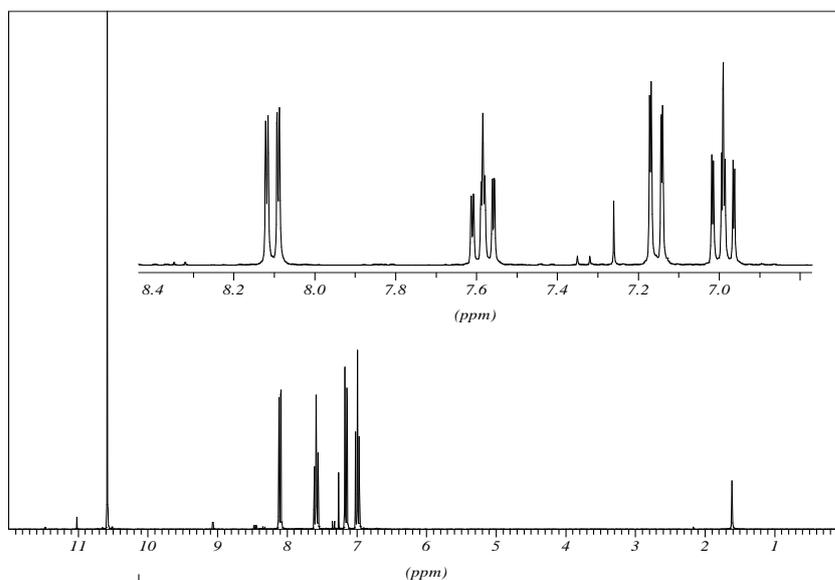
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
6,0	<i>p</i> -benzoquinona	4
10,4	2-nitrofenol	40
17,0	4-nitrofenol	56

**CG do produto 2-nitrofenol após a destilação**

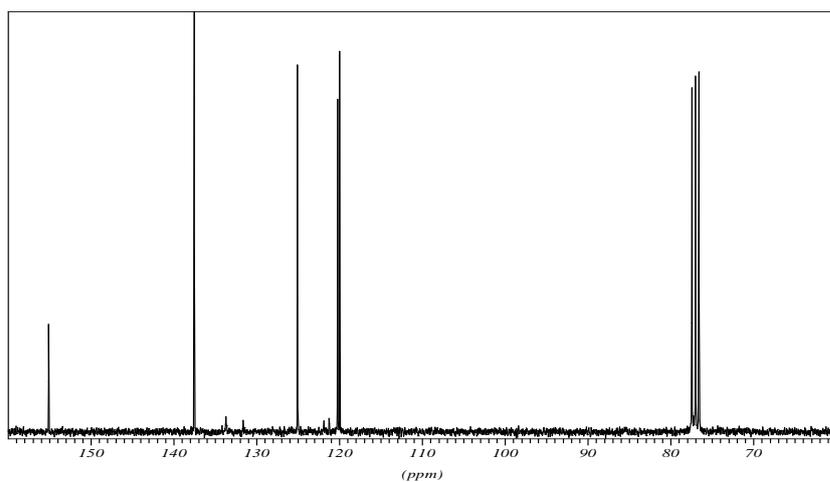
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
10,4	2-nitrofenol	> 99,5

**CG do produto 4-nitrofenol**

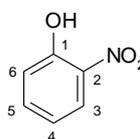
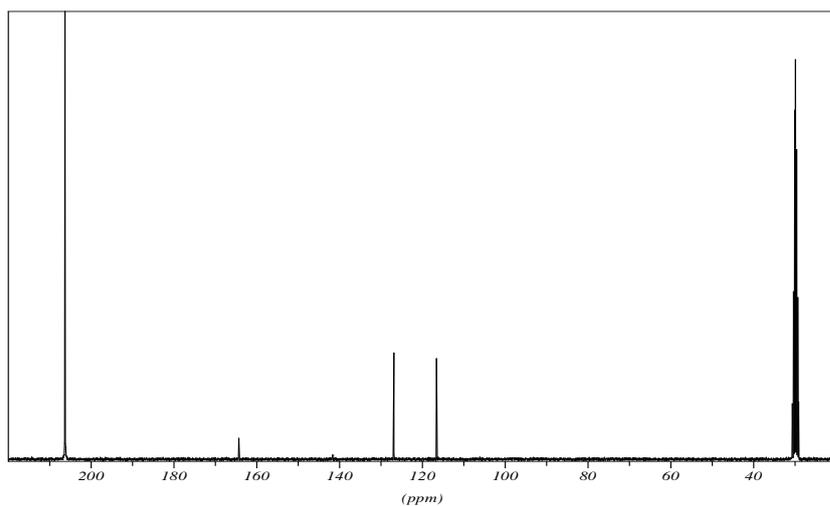
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
5,1	<i>p</i> -benzoquinona	0,3
16,4	2,4-dinitrofenol	1,1
17,6	4-nitrofenol	98,6

**Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto 2-nitrofenol (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

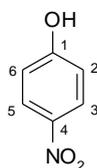
$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
10,58	s	1	O-H
8,10	dd, $^3J_{3,4} = 8,4$ Hz $^4J_{3,5} = 1,7$ Hz	1	3-H
7,58	dt, $^3J_{5,6} = 8,5$ Hz $^3J_{5,4} = 8,5$ Hz $^4J_{5,3} = 1,7$ Hz	1	5-H
7,15	ddd, $^3J_{6,5} = 8,5$ Hz $^4J_{6,4} = 1,5$ Hz $^5J_{6,3} = 0,4$ Hz	1	6-H
6,99	dt, $^3J_{4,3} = 8,4$ Hz $^3J_{4,5} = 8,5$ Hz $^4J_{4,6} = 1,5$ Hz	1	4-H
7,26			solvente

**Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto 2-nitrofenol (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Atribuição
155,1	C-1
137,5	C-5
133,7	C-2
125,1	C-3
120,2	C-4
119,9	C-6
76,5-77,5	Solvente

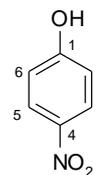
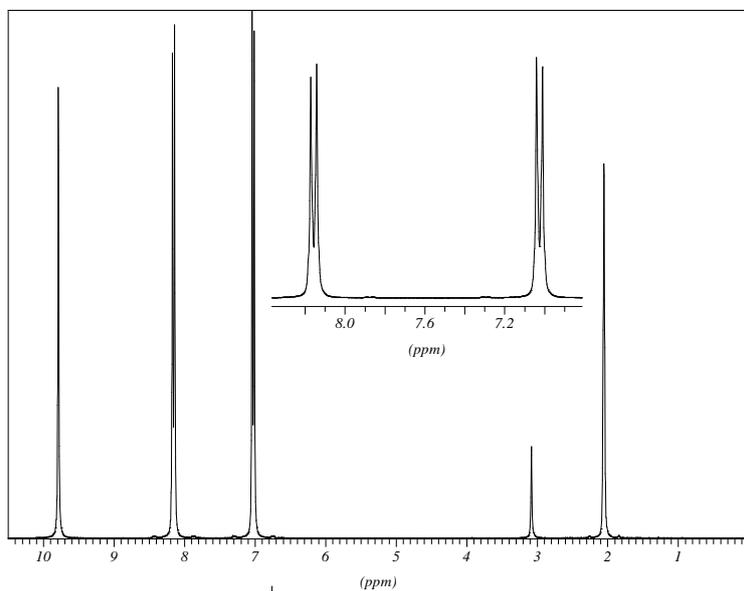
**Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto 4-nitrofenol (300 MHz, acetona- $\text{D}_6$ )**

$\delta$ (ppm)	Atribuição
164,3	C-1
141,7	C-4
126,9	C-3, C-5



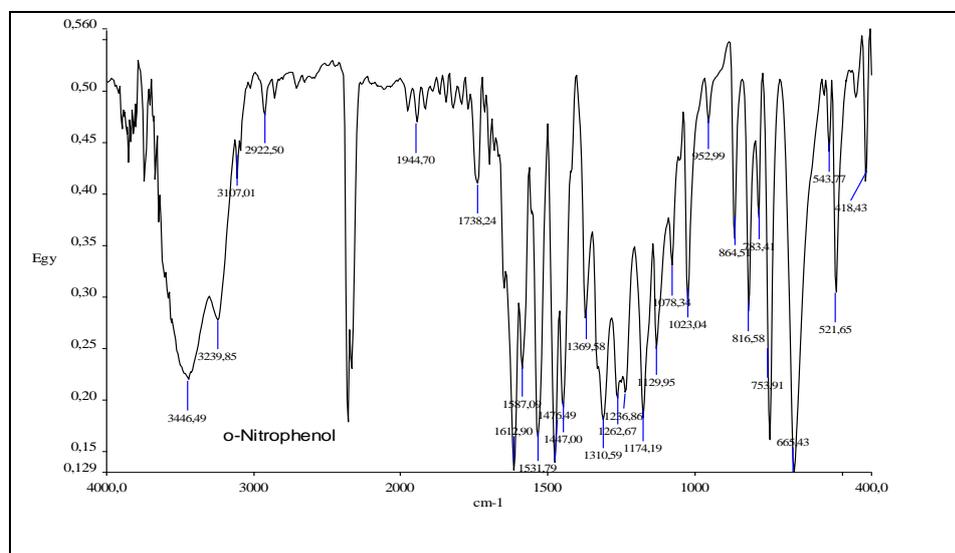
116,5	C-2, C-6
206, 30	Solvente

### Espectro de RMN $^1\text{H}$ do produto 4-nitrofenol (300 MHz, acetona- $\text{D}_6$ )



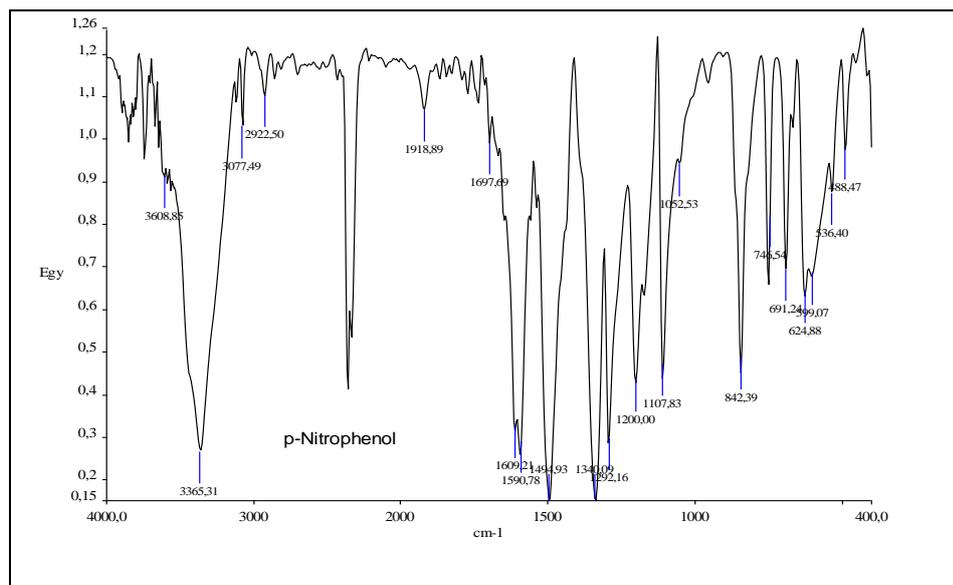
$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
9,80	S	1	O-H
8,15	d (AA')	2	3-H, 5-H
7,02	d (XX')	2	2-H, 6-H
2,04			Acetona
3,1			Água

### Espectro de Infravermelho do 2-nitrofenol (KBr)



( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3445, 3240	Estiramento O-H, sobreposto ao estiramento C-H, areno
1610, 1590	Estiramento C=C, areno
1530, 1310	Estiramento N=O, assimétrico e simétrico

### Espectro de Infravermelho do produto 4-nitrofenol (KBr)



( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3365	Estiramento O-H, sobreposto ao estiramento C-H, areno
1610, 1590	Estiramento C=C, areno
1495, 1340	Estiramento N=O, assimétrico e simétrico