

ANÁLISE TÉRMICA DE SAIS DE 4-NITROFENOL E AMINAS

Márcio Lazzarotto^{1*}, Simone Rosa da Silveira Lazzarotto², Geisa Liandra de Andrade de Siqueira², Marcelo Lazzarotto³

1-Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Av. Bento Gonçalves, 9500 marcio@iq.ufrgs.br CEP ; 2 Universidade Estadual de Ponta Grossa - Av. Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP 84.030-900 - Ponta Grossa - PR – Brasil. 3 Embrapa Florestas - Estrada da Ribeira, KM 111 - P.O. Box 319 - CEP 83.411-000 - Colombo, PR- Brasil.

Palavras -chave:

Sais de amônio, 4-nitrofenol, reação de transferência de próton, reação ácido-base

RESUMO

Os sais obtidos a partir do 4-nitrofenol e aminas alifáticas foram submetidos à análise térmica, demonstrando perda total de massa no intervalo de temperatura entre 20 a 250 °C. A temperatura que ocorre o primeiro evento endotérmico varia de acordo com a amina utilizada. Este evento está relacionado com a reação de transferência do próton do íon amônio para o fenol com liberação da amina. O segundo evento endotérmico ocorre a 212 °C, atribuído à vaporização do 4-nitrofenol. A saída da amina como um evento distinto foi observada para a metilamina a 114 °C e para a etilamina a 137 °C. Para as aminas de cadeia maior, este evento se sobrepõe com a vaporização do fenol.

Introdução

A interação entre moléculas forma agregados resultando em aumento da complexidade estrutural. A dinâmica de formação destes complexos depende dos parâmetros estruturais que envolvem o posicionamento de grupos funcionais e rigidez molecular. A análise térmica de sais de amônio com calixareno revelaram uma reação de transferência de próton e consequente liberação da amina. [1] Fatores como basicidade, ligações de hidrogênio, N⁺-C-H -- π são importantes para a magnitude da constante de associação. Não foram encontrados trabalhos comparativos de análise térmica de sais de amônio com fenóis para entender este fenômeno, motivando a realização deste trabalho.

A formação de sais entre aminas e fenóis depende da diferença de pK_a entre o fenol e o amônio, Figura 1. Valores de ΔpK_a acima de 3 proporcionam a transferência do próton do fenol para a amina. Valores menores de ΔpK_a resultam na formação de agregados que

interagem por ligações de hidrogênio. O ΔpK_a para a interação do 4-nitrofenol (pK_a = 7,15) com aminas alifáticas (pK_a \approx 10,6) resulta em valores maiores do que três [2]. Além do uso da análise térmica para acompanhar o avanço na transferência do próton, também pode-se observar o deslocamento da absorção no UV/Vis, bandas N⁺-H e N⁺-C no infravermelho e variação na condutividade das soluções.

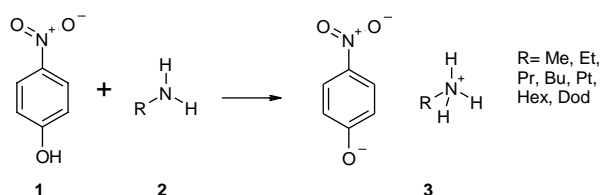


Figura 1: Esquema de obtenção dos sais de 4-nitrofenol

O atual estudo procura estabelecer variáveis importantes para as propriedades térmicas de

sais de 4-nitrofenolato com sais de amônio alifáticos.

Materiais e métodos

Os sais foram obtidos pela adição de excessos de 10:1 de amina em relação ao fenol em acetonitrila. A lenta evaporação do solvente formou cristais de cor amarelo-pálida, que foram coletados e lavados com hexano. A metilamina e etilamina foram utilizadas na forma de soluções aquosas.

As análises termogravimétricas (TG-DTA) foram realizadas utilizando o equipamento da Shimadzu DTG-60H. As condições foram: temperatura de aquecimento 30 °C a 250 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹ e massa de 3,16 ± 0,23 mg, em cadinho de alumínio.

Resultados e discussão

Os sais obtidos a partir do 4-nitrofenol e aminas alifáticas foram submetidos à análise térmica, demonstrando perda total de massa no intervalo de temperatura entre 20 a 250 °C. Nos perfis de TG-DTA dos diferentes sais, Figura 2, observa-se dois eventos endotérmicos. Um deles varia para cada sal de amônio, e outro ocorre em temperaturas similares (≈ 220 °C) para todos os sais.

Os perfis das curvas TG-DTA para os sais da metilamina e etilamina mostram uma variação de massa em duas etapas. A primeira corresponde a 18 e 25 % da massa inicial, respectivamente. Estas variações podem ser atribuídas à perda de metilamina e etilamina, com estequiometria 1:1 de amina: fenol e a segunda etapa é a vaporização do fenol entre 190-230 °C. Outras estequiometrias foram reportadas na literatura, atribuídas a agregados formados por ligações de hidrogênio [3].

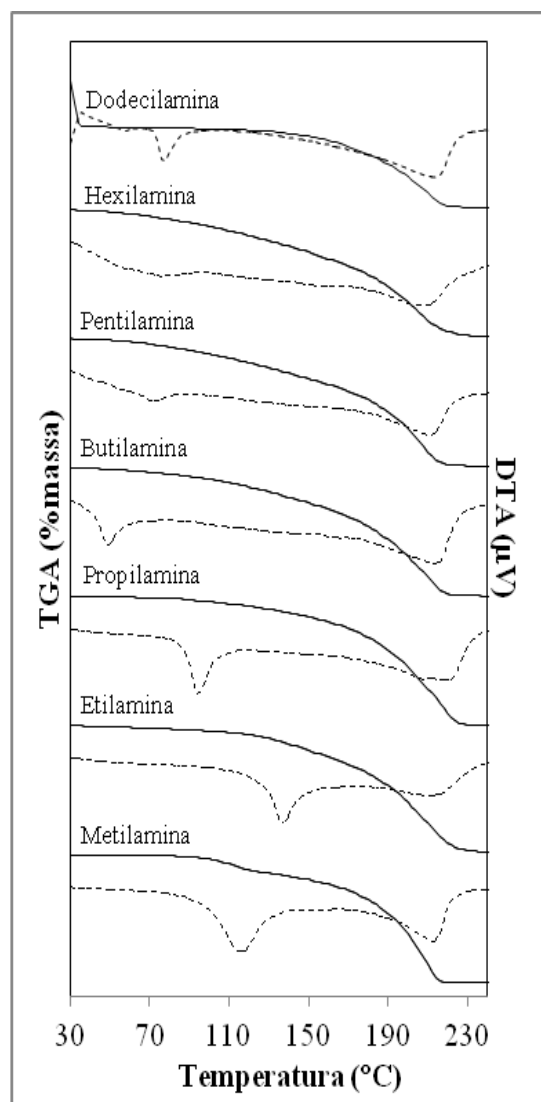


Figura 2 – Curvas TG-DTA para sais com metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina e dodecilamina.

A perda de massa é acompanhada de um ganho de energia, de acordo com os dados do DTA, a 114 °C e 137 °C para a metil e etilamina. O aumento da temperatura de saída da amina em 26 °C segue a tendência da variação da temperatura de ebulição de 22 °C.

O segundo evento endotérmico ocorre a 212 °C e somente pode ser atribuído à vaporização do 4-nitrofenol. Porém, a perda de massa se dá abaixo da temperatura de ebulição tabelada (t.e. = 279 °C), enquanto que o sal sódico do 4-nitrofenol em que não ocorre a reação de

transferência de próton mostra a última perda de massa a 330 °C [4].

O primeiro processo endotérmico ocorre a 95 °C para a propilamina, 49 °C para a butil e próximo a 75 °C para as seguintes aminas. No entanto a variação de massa que segue o evento endotérmico corresponde a no máximo 5%, que não pode ser atribuída a perda de uma amina, mesmo considerando estequiometrias de amina:fenol 1:1 e 1:2. De forma geral, a curva torna-se muito suave, iniciando sua descendente a partir do evento no DTA, até a total perda de massa a 226 °C.

Tabela 1: Valores das temperaturas de ebulição (t.e.) das aminas utilizadas.

amina	t.e.(°C)
metil	-6
etil	16
1-propil	48
1-butil	78
1-pentil	104
1-hexil	131,5
1-dodecil	247

Para explicar a sequência observada, consideramos uma sequência de eventos, iniciando pela transferência de próton do cátion amônio para o fenolato, que ocorre no primeiro evento endotérmico. A amina permanece associada ao fenol por ligações de hidrogênio e vaporiza lentamente, Figura 3. A saída da amina se deve ao retorno do próton do amônio para o fenolato, no eixo O⁻---H---N⁺, que já se encontram alinhados em fase sólida. Com o

aumento da temperatura, aumenta a vibração ao longo da ligação N⁺---H.

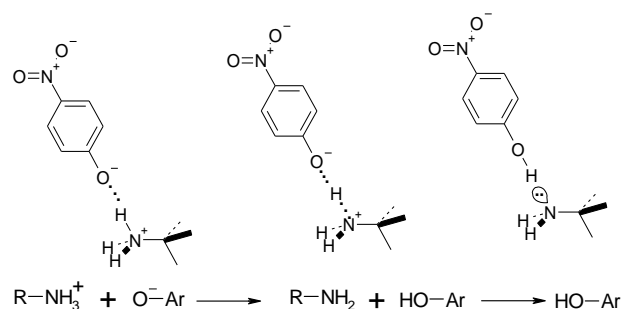


Figura 3: Esquema de transferência de próton do sal de amônio para o fenolato.

Os efeitos relacionados com o primeiro evento endotérmico, atribuído à transferência protônica são a basicidade da amina, o ponto de ebulição da amina, a entropia de vaporização da amina e efeitos relacionados ao empacotamento cristalino.

Sais de amônios mais ácidos transferem o próton em temperaturas menores (estabilidade relativa menor). Contudo, a diferença de pK_a é praticamente constante na série de aminas lineares. A energia associada à transferência do próton é praticamente a mesma na série, e por este fator, seria esperado um valor constante para a volatilização da amina.

A menor temperatura de ebulição da metil e da etilamina pode ser o fator para compreender a sua liberação quando ocorre a transferência de próton do amônio correspondente para o fenol. A associação da amina por ligações de hidrogênio não é suficiente para manter a amina em fase condensada. O aumento da cadeia resulta em um crescimento da entropia relacionada com a vaporização da amina e este pode ser o motivo da não-linearidade da temperatura de transferência de próton que ocorre após a etilamina [5]. A menor associação da amina, comparada ao amônio, acarreta em uma variação na entropia, que seria

máxima para a butilamina, e permaneceria constante para as aminas subsequentes.

Conclusão

A análise térmica dos sais de 4-nitrofenol com aminas alifáticas lineares revela dois processos endotérmicos com perda de massa: a reação de transferência de próton do amônio para o fenol, com a saída da amina e a vaporização do fenol. Não existe um comportamento linear entre a temperatura da saída da amina com o comprimento da cadeia carbônica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFRGS, a Embrapa Florestas, a CAPES e ao CNPq.

Referências

- [1]Lazzarotto, M., Nachtigall, F. F., Schnitzler, E., Castellano, E. E. (2005). Thermo gravimetric analysis of supramolecular complexes of p-tert-butylcalix[6]arene and ammonium cations: crystal structure of diethylammonium complex. *Thermochimica Acta* 429(1),111–117.
- [2]Nicoletti, C. R.; Marini, V. G.; M. Zimmermann. L. M.; Machado, V. G. (2012). Anionic chromogenic chemosensors highly selective for fluoride or cyanide based on 4-(4-Nitrobenzylideneamine) phenol. *J. Braz. Chem. Soc.*, 23(8),1488-1500.
- [3] Barry, J. E.; Finkelstein, M.; Ross. S. D. (1984). Hydrogen-bonded complexes. 5. Phenol-amine complexes. *J. Org. Chem.*, 49(9),1669–1671.
- [4]S. Muralidharan et al., (2014). Growth and Characterization of Sodium 4-Nitrophenolate: 4- Nitrophenol Dihydrate by Gel Growth Technique. *Int.J. ChemTech Res.* 6(5),2946-2951.
- [5]Dinesh S. Mishra, D. S. (1990). Estimation of entropy of vaporization: Effect of chain length. *Chemosphere* 21(1-2),111-117.