

Síntese de 4 – etil – aril – metacrilamida a partir do cloreto de metacrilóila

G. B. Freitas; D. C. Santos; C. M. R. Santos; G. Cardoso

Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil

gizelebatilha@yahoo.com.br

O objetivo deste trabalho foi sintetizar 4 – etil – aril – metacrilamida a partir do cloreto de metacrilóila com 4- etil anilina através de reação de adição. A motivação para a obtenção da referida molécula orgânica é o fato desta permitir modificações que levam a polimerização para a obtenção de polímeros anfífilicos de relevante interesse industrial. O processo de síntese ocorreu em duas etapas, onde na primeira etapa obteve-se o cloreto de metacrilóila e na segunda etapa a deste com 4-etil-anilina. A caracterização do produto obtido foi realizada através de RMN de H^1 , que confirmou a formação do produto desejado.

Palavras-chave: cloreto de metacrilóila; 4 – etil – aril – metacrilamida; RMN

The objective of this work to synthesize 4 – ethyl – aryl – methacrylamide from methacryloyl chloride with 4 – ethyl – aniline by addition reaction. The motivation for obtaining such organic molecule is the fact that allows modifications that lead to polymerization to obtain amphiphilic polymers of relevant industry interest. The synthesis process occurred in two stages, where the first stage we obtained the methacryloyl chloride and the second stage to this with 4 – ethyl – aniline. The characterization of the product was performed by H^1 NMR, which confirmed the formation of the desired product.

Keywords: methacryloyl chloride; 4 – ethyl – aryl – methacrylamide; NMR

1. INTRODUÇÃO

O interesse na associação de polímeros hidrofóbicos com polímeros solúveis em água vem aumentando cada vez mais devido a sua ampla aplicação industrial, tais como: floculantes, tintas, cosméticos, agentes espessantes em recuperação de óleo, etc. A presença dos grupos hidrofóbicos em uma solução aquosa serve para diminuir a exposição do polímero na presença da água, formando assim associações inter ou intra-moleculares, resultando em micro - domínios hidrofóbicos. Acima de uma determinada concentração (C) as interações hidrofóbicas formam uma rede tridimensional da cadeia polimérica, aumentando dessa forma a viscosidade aparente [1].

Apesar do interesse na aplicação do polímero, muitos problemas surgem durante sua síntese e desempenho o que limita seu uso. Por exemplo, quando a concentração crítica do agregado é baixa, a viscosidade não é suficiente pra uso em prática. Em elevadas temperaturas a viscosidade do polímero diminui, pois ocorre a quebra da cadeia do polímero. Esses polímeros podem ser preparados por processos químicos de modificação de polímeros precursores ou por copolimerização de radicais livres. Os monômeros hidrofóbicos mais usados são a serie de n-alquil tal N-alquilacrilamida, n-alquil (metacrilato), polietoxi n-alquil (metacrilato) e alquilação de vinil [1, 2, 3, 4].

Biggs *et al.*, 1992 [5], estudaram os efeitos do surfactante na copolimerização da acrilamida com pequenas quantidades de comonômeros hidrofóbicos em um meio micelar aquoso. Os estudos apresentam resultados em relação à rota de polimerização micelar na preparação da poli (acrilamida) modificada com baixas quantidades de N-(4-etil-fenil) acrilamida. Este hidrófobo foi escolhido a fim de obter um copolímero de baixa viscosidade numa solução aquosa. Comumente são empregados alifáticos C_8 ou C_{12} e monômeros de N-alquilacrilamida. Em todas as concentrações de monômeros hidrofóbicos e surfactante utilizado, pode-se ajustar o tempo de conversão pela curva teórica calculada pela homopolimerização da acrilamida em solução de água pura. Como resultado, a incorporação do grupo hidrofóbico ao copolímero foi

visto uma diminuição para a composição da alimentação em função da conversão, diminuindo a taxa de surfactante hidrófobo. As análises dos dados levou a proposta de um mecanismo de copolimerização em um meio micelar aquoso.

Neste trabalho a síntese do 4-etil-aryl-metacrilamida através da reação adição entre o cloreto de metacrilóila com o 4-etil-anilina. O processo de síntese ocorreu em duas etapas, onde na primeira etapa obteve-se o cloreto de metacrilóila e na segunda etapa o 4-etil-aryl-metacrilamida. A caracterização do produto obtido foi realizada através de RMN de H^1 , que confirmou a formação do produto desejado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados foram cloreto de benzoíla, ácido metacrílico, hidroquinona, hidróxido de sódio e hexano, todos da marca VETC, e o 4-etil-anilina e a piridina da SIGMA-ALDRICH, água gelada. Todos os reagentes foram fornecidos com alta pureza, não sendo necessária a realização de purificação antes da sua utilização.

Métodos

Primeira Etapa - Obtenção do cloreto de metacrilóila

A obtenção do cloreto de metacrilóila foi realizada utilizando o método de substituição nucleofílica, seguindo o procedimento descrito por Sadicoff *et al.*, 1999 [3], utilizando o ácido metacrílico, na presença de hidroquinona, para evitar a polimerização do ácido metacrílico, tendo o cloreto de benzoíla como agente fornecedor do cloro na obtenção do produto desejado. A reação de obtenção foi realizada, em um balão de vidro, adaptado a um sistema de destilação com saída lateral imersa em solução aquosa de NaOH, com a finalidade de neutralizar possível formação de ácido clorídrico, como subproduto da reação. O balão de reação foi aquecido através de um banho de silicone, mantido a 150°C . O sistema foi mantido sob agitação magnética, durante o processo de reação de duração de 55 ± 5 minutos. Toda produto destilado foi recolhida em um balão imerso em um banho de água gelada (0°C) e em seguida armazenado em freezer sob a temperatura de 5°C , durante 24 horas. A purificação do produto obtido foi realizada através de redistilação seguida de armazenamento do produto obtido, nas mesmas condições descritas acima.

O calor fornecido durante a reação rompe a ligação formada entre o cloro e o carbono, formando dessa forma um carbocation. Este por sua vez reagiu com o ácido metacrílico formando assim uma nova molécula que sofre rearranjo liberando duas moléculas: uma neutra, o ácido benzóico, e outra instável ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}^{\cdot}$) que reage com o cloro formando o cloreto de metacrilóila [6].

A *Figura 1* mostra de forma esquemática a reação de obtenção do cloreto de metacrilóila.

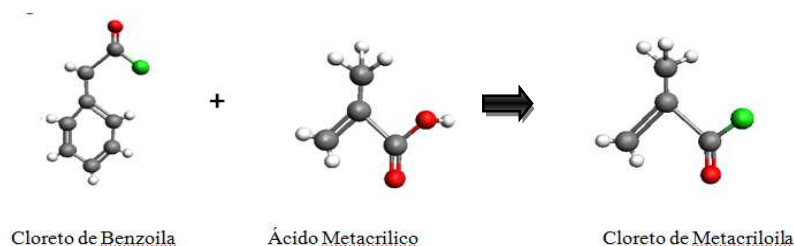


Figura 1 – Representação esquemática da obtenção do cloreto de metacrilóila

Segunda etapa: Obtenção do 4 – etil – aril – metacrilamida

A reação entre o cloreto de metacrililoila e o 4 – etil – anilina é possível devido este ser um composto nucleófilo forte que torna possível a conversão do cloreto em amidas.

A obtenção da molécula de 4 – etil – aril – metacrilamida foi realizada com base nos estudos realizados por Juntao *et al.*, 2002 e Camil, *et al.*, 2000 [1, 2], reagindo, em atmosfera inerte de nitrogênio, o cloreto de metacrililoila com o 4 – etil – anilina, em solução com hexano, na presença de piridina para capturar o cloro residual da reação formando o subproduto cloridrato de piridina, precipitado de cor marrom e de fácil separação do produto desejado. O processo de reação ocorreu sob agitação magnética durante 3 horas, na temperatura de 30° C. A separação do produto desejado foi realizada por filtração após 15 horas do término da reação, sob corrente de nitrogênio, a fim de separar o cloridrato de piridina do meio reacional. O 4 – etil – aril – metacrilamida foi extraído do meio reacional, por evaporação do hexano, em roto-evaporador, na temperatura de 50°C, na forma de cristal que em seguida foi dissolvido em hexano a 60°C e mantido sob refrigeração durante 24 horas, onde o 4 – etil – aril – metacrilamida foi recristalizado, filtrado e seco em estufa de circulação de ar durante 24 horas a temperatura ambiente.

A Figura 2 mostra de forma esquemática a reação de obtenção do 4 – etil – aril – metacrilamida.

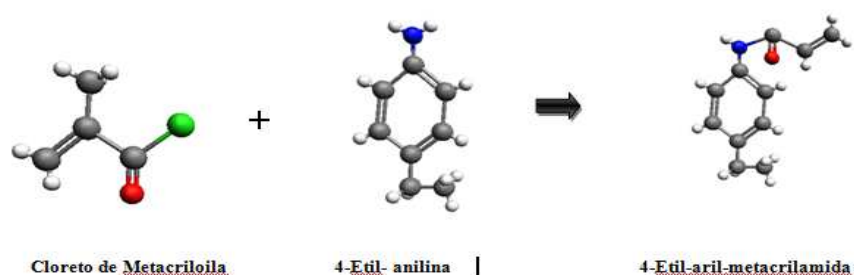


Figura 2 – Representação esquemática da obtenção do 4- etil- aril –metacrilamida

Caracterização por RMN

A técnica de espectroscopia de RMN é uma técnica que permite determinar a estrutura de uma substância através da energia absorvida, em uma dada frequência, quando submetida a um campo magnético. A amostra quando submetida a campo magnético é excitada e retorna ao estado inicial emitindo energia radiante no faixa das radiofrequências. As determinações precisas dos valores das radiofrequências específicas emitidas e da velocidade com que a amostra retorna ao estado inicial constituem a essência das informações para a identificação tanto da estrutura quanto do posicionamento dos átomos na molécula [7, 8, 9].

Para a caracterização do produto sintetizado, em estudo, foram realizadas medidas de RMN H^1 . A amostra foi analisada na faixa de concentração 0 a 9 ppm, em tubos de 5 mm, utilizando o equipamento RMN VARIAN - Gemini-300 na frequência de 300 MHz. A preparação da amostra se deu em clorofórmio deuterado, como solvente. O espectrograma obtido foi comparado com os espectrogramas das moléculas dos reagentes puros, encontrados na literatura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da literatura sabe-se que os compostos cloreto de metacrililoila e 4-etil-anilina apresentam banda de RMN na faixa de 0 a 7,5 ppm [8].

A Figura 3 mostra o espectrograma de RMN H^1 do produto obtido. Observando que este apresenta bandas de RMN H^1 0 a 7,5 ppm, referentes a presença das estruturas do cloreto de

metacrilóila e do 4 – etil – anilina, confirmando dessa forma a formação do produto desejado 4-etil-aril-metacrilamida.

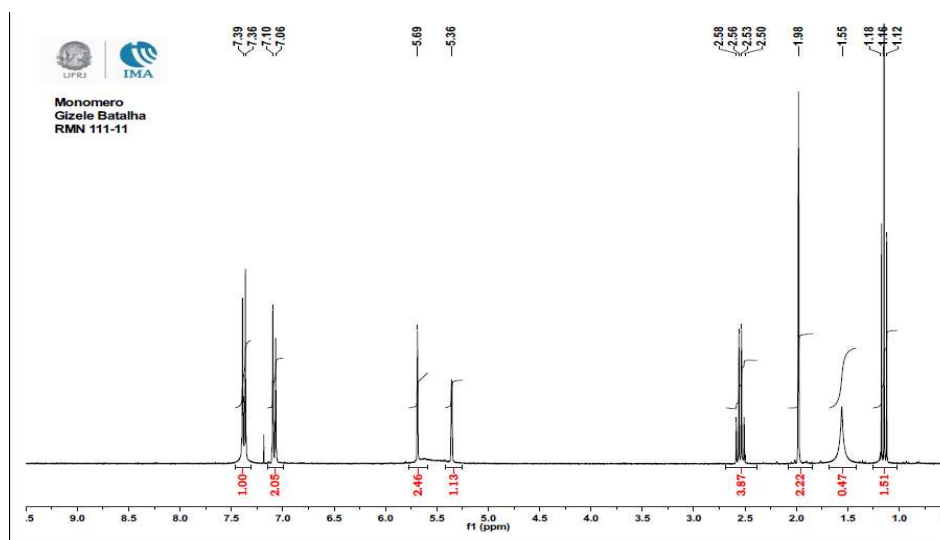


Figura 3 – Espectro de RMN do produto obtido.

4. CONCLUSÃO

Os procedimentos experimentais mostraram-se eficientes na obtenção do produto desejado assim com a técnica de RMN na sua caracterização.

Deste estudo conclui-se também que a utilização de um agente nucleofílico forte é muito importante na obtenção de moléculas com potencial anfifílico, característica físico-química de grande interesse industrial.

O novo desafio é a partir do 4- etil- aril –metacrilamida obter copolímero de interesse para a indústria de petróleo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro para realização da pesquisa, através do Termo de Cooperação 0050.0049797.09.9. Ao LMCP/IMA/UFRJ pelo espaço concedido para a realização da síntese e caracterização do produto obtido por RMN e ao Grupo de Pesquisa em Desenvolvimento e Caracterização de Materiais da UFS (GPDCMat/UFS), pelas discussões e oportunidade de realização deste estudo.

1. JUNTAO Ma; PING Cui; LIN Zhao; RONGHUA Huang - Synthesis and solution behavior of hydrophobic association water-soluble polymers containing arylalkyl group. *European Polymer Journal* 38, 2002
2. CAMIL, M., MARGAILLAN, A., MARTIN, I., PAPAILHOU, A. L., VERNET, J. L. – Synthesis of N-alkyl- and N- arylalkylacrylamides and micellar copolymerization whit acrylamide, 2000.
3. SADICOFF, B. L., BRANDÃO – Copolimerização micelar de poli(acrilamida – g – oxido de propileno): avaliação reológica e caracterização de soluções, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.
4. FREITAS, G. B. – Síntese e Caracterização de Polímeros, 2011. Dissertação de Monografia, UFS, Departamento de Engenharia Química, curso Química Industrial
5. S. BIGGS, A. HILL, J. SELB, and F. CANDAU - Copolymerization of Acrylamide and a Hydrophobic Monomer in an Aqueous Micellar Medium: Effect of the Surfactant on the Copolymer Microstructure. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 1505-1511

6. VOLLHARDT, K.P. C., NEIL, E. S. – Química orgânica estrutura e função 4ª edição – Porto Alegre, 2004
7. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NEIMAN, Timothy A. – Fundamento de Química Analítica 8ª edição – São Paulo, 2006.
8. VICTOR M.S. Gil, CARLOS F.G.C.Gerals, Ressonância Magnética Nuclear, Métodos e Aplicações – Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
9. CANEVAROLO Jr, S. V., Técnicas de Caracterização de polímeros – São Paulo. Artliber Editora, 2003.