

ACOPLAMENTO DE CLORETO DE 4-NITROFENILDIAZÔNIO COM NUCLEÓFILOS ALIFÁTICOS: EXPERIMENTO INTEGRADO DE SÍNTESE ORGÂNICA E CRISTALOGRAFIA DE RAIOS X
Silvio Cunha*[#], Monique F. Marques[#] e Valéria Rocha[#]

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Carlito Lariucci e Ivo Vencato

Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970 Goiânia – GO, Brasil

Recebido em 24/1/13; aceito em 2/5/13; publicado na web em 10/6/13

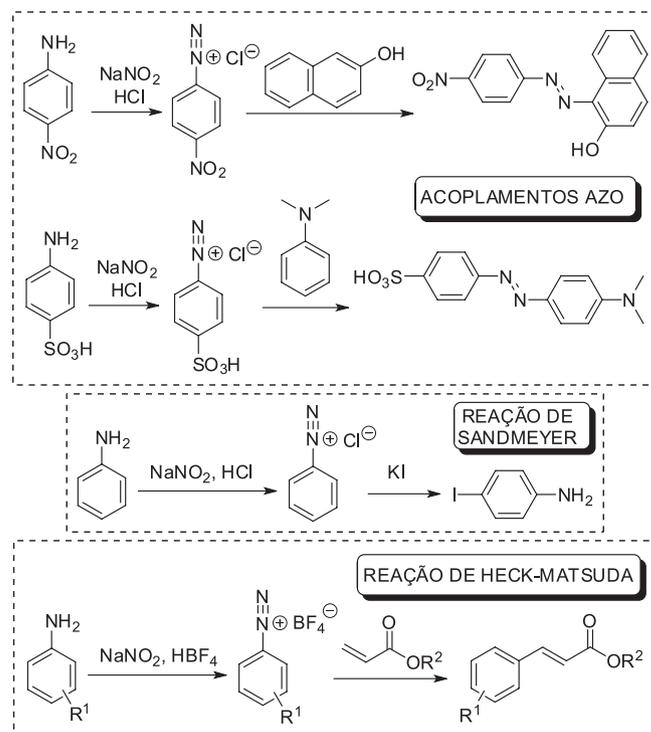
AZO COUPLING OF 4-NITROPHENYLDIAZONIUM CHLORIDE WITH ALIPHATIC NUCLEOPHILES: AN INTEGRATED ORGANIC SYNTHESIS AND X-RAY CRYSTALLOGRAPHY EXPERIMENT. This article describes an undergraduate experiment for the synthesis of *p*-nitrophenyldiazonium chloride and its coupling with acetylacetone and two enamines, 4-phenylamino-pent-3-en-2-one and 4-amino-pent-3-en-2-one, in an adaptation of a previously reported synthetic protocol. The azo dyes 4-(*E*)-phenylamino-3-[(*E*)-2-(4-nitrophenylazo)]-3-penten-2-one and 4-(*E*)-amino-3-[(*E*)-2-(4-nitrophenylazo)]-3-penten-2-one were obtained, and the solid state structure of this latter azo compound was characterized by single crystal X-ray diffraction studies. This two-week integrated laboratory approach involves simple synthetic experiments and microwave chemistry in the organic laboratory plus crystallography analysis, suitable for novice students on undergraduate experimental chemistry courses.

Keywords: enamionone; azo dye; solid state structure.

INTRODUÇÃO

O acoplamento azo de cloretos de arildiazônio com anilinas ou fenóis é executado nos cursos experimentais de química orgânica como exemplo da síntese de corantes orgânicos através da formação de ligação $C_{sp^2}-N_{sp^2}$, Esquema 1.¹⁻⁵ O emprego exclusivo de nucleófilos aromáticos nestes experimentos ilustra a potencialidade sintética dos sais de arildiazônio, mas estes sais têm aplicação bem mais ampla, como na reação de Heck-Matsuda⁶, na qual uma ligação $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ é formada, e na reação de Sandmeyer, na qual haletos de arila ou aril-nitrilas são obtidos,² Esquema 1. Mesmo na reação de acoplamento azo, a reatividade dos sais de arildiazônio e a natureza dos nucleófilos que podem ser empregados são bem mais amplas que as descritas nos procedimentos disponíveis em diversos livros textos experimentais de química orgânica,¹⁻⁵ o que pode induzir o estudante a uma visão limitada da aplicação sintética e dos tipos de corantes preparáveis.⁴

Em função do cenário acima e da nossa continuada formulação de experimentos para a graduação ao longo da última década, em consonância com as demandas modernas da formação de profissionais da química,⁷⁻¹³ apresentamos aqui experimentos de acoplamento azo nos quais enamiononas e acetilacetona são empregados como nucleófilos alifáticos. Duas premissas norteiam o trabalho aqui descrito; a primeira é que o graduando possa incorporar um leque mais amplo de conhecimento sobre a química dos sais de diazônio, dos compostos beta-dicarbonílicos e seus derivados. A segunda premissa, em adição aos aspectos sintéticos, é a inadiável necessidade de aproximar os experimentos de graduação da fronteira do conhecimento contemporâneo. Neste sentido, a estrutura microcristalina de um dos corantes é reinvestigada empregando-se difração de raios X, proporcionando ao estudante de graduação formação interdisciplinar e mais próxima da realidade da pesquisa, onde a


Esquema 1. Exemplos de aplicações sintéticas de sais de arildiazônio

cristalografia e a síntese química são rotineiramente associadas.

No ano em que se comemora o centenário da cristalografia de raios X como técnica de elucidação estrutural,¹⁴ e que comprovou experimentalmente a geometria tetraédrica para o átomo de carbono tetracoordenado,¹⁵ os experimentos aqui elaborados proporcionam ao aluno conhecer esta poderosa técnica de determinação estrutural e a valiosa ciência cristalografia de raios X, geralmente negligenciada nos cursos de graduação de formação de profissionais da química.¹⁶⁻²⁰

*e-mail: silvioldc@ufba.br

[#]Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - INCT em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA

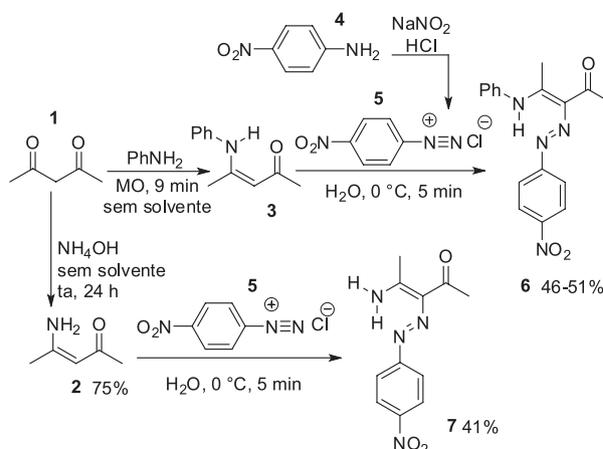
REAÇÃO DE ENAMINONAS E ACETILACETONA COM CLORETO DE 4-NITROFENILDIAZÔNIO

Para exemplificar a participação de nucleófilos alifáticos no acoplamento azo, duas enaminonas derivadas da acetilacetona **1** foram sintetizadas, a 4-amino-pent-3-en-2-ona **2** e a 4-(fenilamino)-pent-3-en-2-ona **3**, esta última como descrito por Andrade e colaboradores,²¹ onde tanto o reator de micro-ondas doméstico quanto o dedicado para laboratório foram empregados, de forma que esta etapa se adaptou à realidade da infraestrutura do laboratório de ensino. Assim, as enaminonas **3** e **2** derivadas da anilina e da amônia, respectivamente, foram reagidas com o cloreto de 4-nitrofenildiazônio **5**, preparado *in situ*, adaptando-se o procedimento descrito por Kascheres e Oliveira para a reação entre diazoquinonas e enaminonas.²² A escolha do sal de diazônio foi norteada por vários aspectos. A *para*-nitroanilina **4**, precursora do cloreto de 4-nitrofenildiazônio **5**, é objeto de experimentos de graduação, sendo o produto final da rota clássica anilina/acetanilida/4-nitroacetanilida/4-nitroanilina.¹⁻⁵ Dessa forma, o produto final desta rota passa a ser também empregado em mais uma aula experimental, e a anilina utilizada na síntese da enaminona **3** é o precursor comum na síntese dos dois reagentes do acoplamento azo. Adicionalmente, a presença do grupo nitro nos azocompostos **6** e **7** confere-lhes maior cristalinidade, em função da possibilidade de formação de pontes de hidrogênio intermolecular, o que pode ser explorado para ampliar o escopo da aula aqui proposta, introduzindo os graduandos nas técnicas de obtenção de monocristal adequado para a determinação da estrutura por difração de raios X, como descrito abaixo.

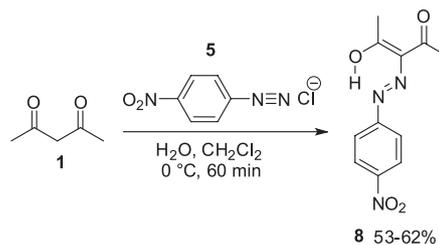
Na síntese de **6** adaptou-se o procedimento do acoplamento azo descrito, avaliando-se a necessidade da etapa final de neutralização.²² A supressão desta etapa parece não comprometer o rendimento, pois quando **6** foi preparado e o isolamento feito imediatamente, o rendimento foi de 46%, comparável ao do procedimento com neutralização (51%). Como a diminuição de resíduos é um dos princípios da química verde, a não neutralização é aqui recomendada, Esquema 2. Para comparar a reatividade dos nucleófilos alifáticos no acoplamento azo e os aspectos estruturais dos corantes obtidos, a acetilacetona **1** foi empregada frente ao mesmo sal de diazônio **5**, Esquema 3.²³ Os rendimentos obtidos nos dois procedimentos (com e sem neutralização na etapa final) para o azocompostos **8** foram também comparáveis entre si e na mesma ordem de grandeza das reações com enaminona **3**, Esquema 3.

A estratégia para o emprego das sínteses aqui descritas depende da duração da aula e do número de estudantes da turma. Para cursos de 4-6 h, é possível para uma só equipe a realização das duas preparações de corantes derivados das substâncias **1** e **3**. Alternativamente, para cursos de 2-4h de duração, o instrutor pode dividir as sínteses entre as equipes e comparar os resultados, ficando esta decisão associada à infraestrutura laboratorial e à duração da aula, sendo possíveis várias combinações para atender aos diversos cursos. É importante destacar que a síntese da enaminona **3** é significativamente mais rápida que a de **2**, pois a primeira pode ser feita empregando-se aquecimento por micro-ondas imediatamente antes do seu uso na reação seguinte do acoplamento azo, enquanto a síntese da enaminona **2** inicia numa aula e é finalizada na seguinte. Dessa forma, a realização da síntese do nucleófilo **2** só recompensa se associada ao experimento de difração de raios X da azoenaminona **7** correspondente.

Fotos coloridas (Figura S1), espectros de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear dos compostos **6-8** estão apresentados no Material Suplementar (Figuras S2 a S12). Os espectros de RMN de ¹H são particularmente interessantes, pois é possível detectar o conhecido equilíbrio tautomérico entre as formas azo e hidrazo dos compostos **6** e **7**, Figura S3, bem como o equilíbrio

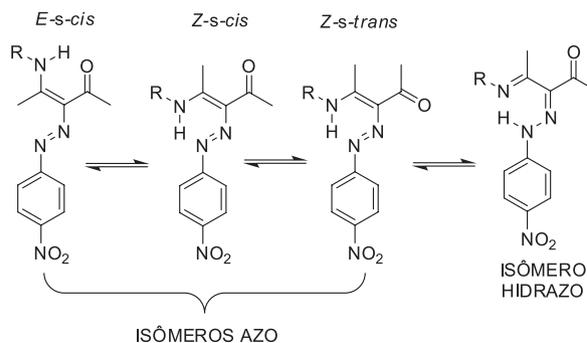


Esquema 2. Reações de acoplamento azo com enaminonas



Esquema 3. Reação de acoplamento azo com acetilacetona

configuracional indicado no Esquema 4.^{24,25} Todavia, não se pode determinar qual o isômero predomina por estas medidas. Entretanto, é possível fazer esta avaliação no estado sólido através da análise estrutural por difração de raios X.^{24,25} Interessantemente, o espectro de RMN de ¹H do produto **8** do acoplamento azo da acetilacetona apresenta apenas um isômero, sendo isolada a forma hidrazona.²³ A observação dos referidos equilíbrios no azocomposto **7** pode ser discutido com os estudantes, sendo uma rica fonte de revisão dos conhecimentos de estereoquímica, Esquema 4. Por sua vez, a detecção de apenas um isômero para o azocomposto **8** (Figura S3) proporciona a comparação da natureza doadora de elétrons do nitrogênio em **6** e **7** quando comparado ao oxigênio em **8**, e a influência das forças relativas das pontes de hidrogênio intramoleculares nestes compostos (N-H...N para as azoenaminonas **6** e **7** versus O-H...N em **8**).



Esquema 4. Exemplos de formas isoméricas das azoenaminonas

ESTRUTURA CRISTALINA DA AZOENAMINONA 7

As azoenaminonas são conhecidas por formarem monocristais adequados para a determinação estrutural por difração de raios X.²⁴⁻²⁹ Em particular, a azoenaminona **7** forma monocristais com extrema facilidade e, por este aspecto, foi aqui selecionada para ser sintetizada e sua estrutura cristalina reinvestigada.

A determinação da estrutura cristalina da azoenaminona **7** já foi descrita por Šimůnek e colaboradores.²⁴ Outras estruturas cristalinas de azoenaminonas também já foram descritas por outros pesquisadores, sendo um tema de interesse continuado.²⁵⁻²⁹ Para a reinvestigação da estrutura tridimensional de **7** aqui proposta, nas instituições onde o difratômetro de raios X está disponível, a estratégia da aula compreende a síntese da enaminona **2** numa primeira aula, a finalização na aula seguinte e o imediato acoplamento azo e a obtenção do monocristal no final do experimento, cabendo ao professor selecionar o cristal obtido pelos estudantes, que é então encaminhado ao setor de cristalografia para análise. Na aula seguinte, normalmente na semana consecutiva, os dados cristalográficos são apresentados e discutidos. A Figura 1 apresenta representações da estrutura **7** obtida em um desses experimentos. Caso o cristal inicialmente obtido não tenha qualidade para o estudo de difração por raios X, o emprego de uma das técnicas de crescimento de monocristal fornece material adequado.¹⁰ Todavia, vale ressaltar que das diversas vezes que a azoenaminona **7** foi preparada em nosso laboratório, sempre foi possível a obtenção de monocristal, mesmo quando sintetizado por estudante ainda inexperiente.

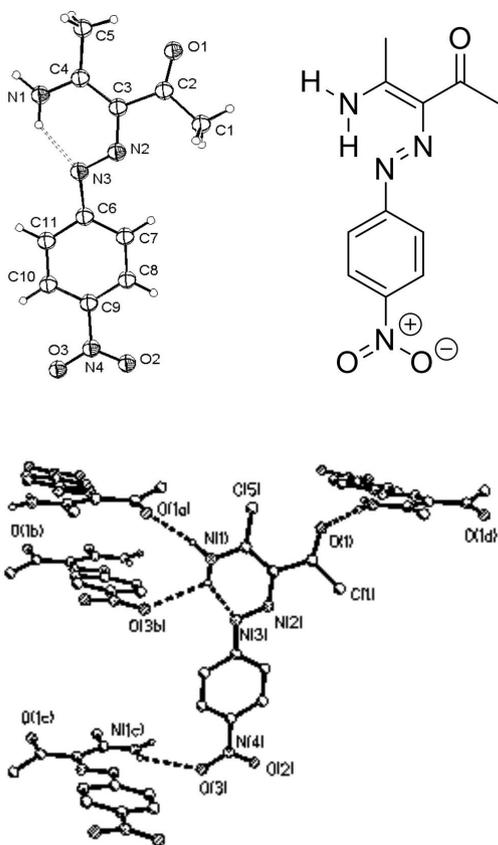


Figura 1. Duas visões da estrutura tridimensional da azoenaminona **7** por difração de raios X com as pontes de hidrogênio intramolecular (acima) e intermolecular (abaixo). Elipsóides são mostrados com nível de probabilidade de 30 %

Com a estrutura resolvida (Tabelas S1 a S4) é possível comparar a qualidade do cristal e dos dados cristalográficos obtidos com os descritos na literatura.²⁴ Vários aspectos podem ser discutidos, como a diferença entre sólidos amorfos e cristalinos, o fenômeno de crescimento de cristal, os princípios da técnica de difração de raios X, a natureza das forças inter e intramoleculares que governam o empacotamento cristalino, explicitadas na formação de pontes de hidrogênios e nos contatos próximos, a unidade assimétrica, enfim, um conjunto de variáveis pode ser abordado em função da familiaridade

do instrutor com a cristalografia. Mesmo para os instrutores iniciantes na técnica, a realização do experimento aqui proposto pode motivar a aproximação entre o químico sintético e o cristalógrafo. O experimento integrado aqui proposto é passível de ser realizado também em instituições que não dispõem do difratômetro de raios X, desde que se estabeleça colaboração com outra que o possua, como é o caso do IQ-UFBA e o IF-UFG.

Para o aproveitamento pleno do estudo cristalográfico, recomenda-se o envio do arquivo “CIF” aos estudantes, que podem instalar o programa Mercury disponível gratuitamente na internet.³⁰ Com este programa os próprios estudantes podem visualizar diversas projeções da estrutura cristalina e avaliar uma série de parâmetros estruturais tais como distâncias e ângulos de ligação, interações intra e intermoleculares, e o empacotamento cristalino da célula unitária.³¹

CONCLUSÃO

As enaminonas **2** e **3** e acetilacetona **1** são nucleófilos alifáticos reativos frente ao cloreto de 4-nitrofenildiazônio **5**, formando azocompostos em rendimentos adequados para aulas de graduação. As sínteses das enaminonas são realizadas sem solvente e/ou empregando radiação de micro-ondas, de forma que a aula proposta é passível de aplicação imediata como parte integrante de disciplinas experimentais de química orgânica, pois os procedimentos são rápidos, simples, de fácil execução e empregam reagentes comuns de laboratórios de ensino experimental. Adicionalmente, a execução do experimento proporciona ao estudante discutir aspectos da química de sais de diazônios, de métodos atuais de promover reações químicas empregando micro-ondas e de Química Verde, que são aspectos importantes para a formação contemporânea de profissionais da química. Em adição, a execução da parte do estudo estrutural de monocristal de substâncias orgânicas por cristalografia de raios X passa a ser um diferencial na formação dos futuros profissionais da Química.³²

MATERIAL SUPLEMENTAR

Arquivo PDF contendo fotos coloridas dos sólidos, espectros na região do infravermelho, espectros de RMN de ¹H e ¹³C, dados cristalográficos para compostos selecionados e o arquivo CIF da azoenaminona **7** encontram-se disponíveis gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>.

PARTE EXPERIMENTAL

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho de placa aquecida Microquímica MQAPF 301 e não foram corrigidos. O espectros na região do infravermelho foram obtidos na forma de discos de KBr em um aparelho SHIMADZU IR Affinity-1 ou no aparelho FT-IR Bomem MB100. Os espectros de RMN foram obtidos num aparelho Varian Gemini 300, e os deslocamentos químicos estão descritos em unidades de ppm a partir da referência (TMS). O forno de micro-ondas doméstico empregado foi da marca Electrolux, modelo MEF33. Os dados da cristalografia de raios X foram coletados a temperatura ambiente em um difratômetro Nonius CAD-4.³³ A acetilacetona e a anilina são líquidos incolores, e foram destiladas antes do uso quando intensamente amarelas, ou empregadas como adquiridas se apenas levemente amareladas, não havendo significativa variação nos rendimentos.

Síntese da enaminona **2**

Em um balão contendo 5 mL de acetilacetona **1** em banho de gelo e com agitação magnética gotejar, empregando um funil de adição,

5 mL de NH_4OH . Ao término do gotejamento, retirar o banho de gelo e deixar reagir por 24 horas à temperatura ambiente. Adicionar 30 mL de solução saturada de cloreto de sódio e verter o conteúdo do balão para um funil de separação e extrair com 3 porções de 20 mL de diclorometano. Reunir a fase orgânica e secar com MgSO_4 , filtrar e eliminar o solvente no evaporador rotatório, o que fornece 3,65 g de um óleo amarelo, rendimento 75%. A enaminona **2** assim obtida é utilizada na reação posterior sem purificação. Uma amostra analítica pode ser obtida por destilação a vácuo, RMN de ^1H (CDCl_3): 1,91 (3H, s), 2,02 (3H, s), 5,02 (1H, s). RMN de ^{13}C (CDCl_3): 22,2 (CH_3); 29,0 (CH_3); 95,7 (CH); 161,34 (C); 196,7 (C).

Procedimento para a síntese da azoenaminona **7**

Em um balão de fundo redondo adicionar 1,38 g (10,0 mmol) da enaminona **2** e 0,69 g (5 mmol) de *p*-nitroanilina e 10 mL de água destilada. Acrescentar, com vigorosa agitação magnética e em banho de gelo, 3 mL de solução de HCl 6 mol L^{-1} . Adicionar gota-a-gota uma solução previamente gelada contendo 15 mL de água destilada e 0,86 g (12,5 mmol) de nitrito de sódio (NaNO_2). Acrescentar 28 mg de uréia. Após esta etapa, neutralizar até pH 5-6 adicionando pequenas porções de Na_2CO_3 sólido. Após 5 minutos, adicionar lentamente a solução gelada previamente preparada com 1,0 g (10,0 mmol) da enaminona **2** (sintetizada no procedimento anterior) em 20 mL de diclorometano. O sólido vermelho que se forma é coletado por filtração e seco ao ar, fornecendo 0,92 g de **7**. Verter o filtrado para um funil de separação e extrair com 15 mL de diclorometano, separar a fase orgânica e secar com MgSO_4 e filtrar. Adicionar éter de petróleo à solução e resfriar em freezer ($-25\text{ }^\circ\text{C}$). Decantar a solução e secar o sólido vermelho adicional que se forma, o que fornece 0,11 g, totalizando 1,13 g de **7** (41% de rendimento). PF 193,4-194,5 $^\circ\text{C}$. IV (KBr): 3448, 3190, 1636, 1584, 1514, 1313, 805 cm^{-1} . RMN de ^1H (CDCl_3): 2,57 (3H, s); 2,60 (3H, s); 7,63 (2H, d, $J = 8,7\text{ Hz}$); 8,29 (2H, d, $J = 9\text{ Hz}$); 14,32 (sl).

Síntese da enaminona **3** em forno de micro-ondas doméstico

Em um erlenmeyer de 125 mL adicionar 0,9 mL (10 mmol) de anilina e 1,0 mL (10 mmol) de acetilacetona. Colocar um funil de colo curto no erlenmeyer (para evitar projeções durante o aquecimento) e introduzir no aparelho de micro-ondas doméstico contendo, no centro da cavidade do forno, um béquer de 200 mL com 125 mL de água à temperatura ambiente. Programar o micro-ondas para aquecer na potência de 100 W por 3 minutos. Executar mais dois ciclos de aquecimento, deixando o forno desligado por um minuto entre cada ciclo e trocando a água do béquer entre os intervalos. O tempo total de aquecimento é 9 minutos. Análise por CCD tendo como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção de 4:1 e revelação no UV ou iodo indica apenas uma mancha na placa. A enaminona **3** assim obtida é um óleo amarelo e é utilizado nas reações posteriores sem purificação, e seu espectro de infravermelho encontra-se na Figura 1S. Preparar uma solução com toda a massa obtida de **3** em 10 mL de diclorometano e resfriar em banho de gelo para ser utilizada na reação de diazotação abaixo.

Procedimento com neutralização para a síntese da azoenaminona **6**

Em um balão de fundo redondo adicionar 690,7 mg (5 mmol) de *p*-nitroanilina e 5 mL de água. Acrescentar, com vigorosa agitação magnética e em banho de gelo, 3 mL de solução de HCl 6 mol L^{-1} . Adicionar gota-a-gota uma solução previamente gelada contendo 7 mL de água destilada e 347,1 mg (6 mmol) de nitrito de sódio

(NaNO_2). Acrescentar 10 mg de uréia. Após esta etapa, neutralizar até pH 5-6 adicionando pequenas porções de Na_2CO_3 sólido. Após 5 minutos, adicionar lentamente a solução gelada previamente preparada da enaminona **3** (sintetizada no procedimento anterior). Após 40 minutos, verter o conteúdo do balão para um funil de separação e extrair com 3 porções de 10 mL de diclorometano. Reunir a fase orgânica e secar com MgSO_4 , filtrar e eliminar o solvente no evaporador rotatório. O resíduo é recristalizado em acetona, e o sólido laranja que se forma é filtrado e seco, o que fornece 830 mg de **6**, 51% de rendimento. PF 146,3-148,1 $^\circ\text{C}$. IV (KBr) 3419, 1672, 1592, 1514, 1312, 1165, 1109, 849, 749, 698 cm^{-1} .

Se o sobrenadante da recristalização for deixado evaporar na bancada ocorre a precipitação de um sólido bege escuro, caracterizado como sendo o *p*-nitrofenol, subproduto da reação, PF 111,2-113,4 $^\circ\text{C}$. IV (KBr) 3275, 1609, 1596, 1511, 1329, 1250, 1168, 843, 748, 684 cm^{-1} .

Procedimento sem neutralização para a síntese da azoenaminona **6**

Em um balão de fundo redondo adicionar 1,38 g (10 mmol) de *p*-nitroanilina e 10 mL de água. Acrescentar, com vigorosa agitação magnética e em banho de gelo, 6 mL de HCl 6 mol L^{-1} . Adicionar gota-a-gota uma solução previamente gelada contendo 14 mL de água destilada e 0,83 g (12 mmol) de nitrito de sódio (NaNO_2). Acrescentar 20 mg de uréia. Após 5 minutos, adicionar lentamente a solução gelada previamente preparada da enaminona **3** (sintetizada no procedimento anterior). Após 40 minutos, verter o conteúdo do balão para um funil de separação e extrair com 3 porções de 20 mL de diclorometano. Reunir a fase orgânica e secar com MgSO_4 , filtrar e eliminar o solvente no evaporador rotatório. O resíduo é recristalizado em acetona e o sólido laranja que se forma é filtrado e seco, o que fornece 1,48 g de **6**, 46% de rendimento. PF 145,5-148,4 $^\circ\text{C}$. IV (KBr) 3457, 1672, 1592, 1515, 1337, 1165, 849, 749, 698 cm^{-1} .

Se o sobrenadante da recristalização for deixado evaporar na bancada ocorre precipitação de um sólido bege escuro, caracterizado como sendo o *p*-nitrofenol, subproduto da reação, PF 110-112 $^\circ\text{C}$. IV (KBr) 3275, 1609, 1596, 1511, 1329, 1250, 1168, 843, 748, 684 cm^{-1} .

Procedimento com neutralização para a síntese do azocomposto **8** derivado da acetilacetona

Em um balão de fundo redondo adicionar 690,9 mg (5 mmol) de *p*-nitroanilina e 10 mL de água. Acrescentar, com vigorosa agitação magnética e em banho de gelo, 3 mL de solução de HCl 6 mol L^{-1} . Adicionar gota-a-gota uma solução previamente gelada contendo 7 mL de água destilada 347,9 mg (6 mmol) de nitrito de sódio (NaNO_2). Acrescentar 10 mg de uréia. Após esta etapa, neutralizar até pH 5-6 e adicionando pequenas porções de Na_2CO_3 sólido. Após 5 minutos, adicionar lentamente a solução gelada previamente preparada de 0,5 mL (5 mmol) de acetilacetona **1** em 10 mL de diclorometano. Após 50 minutos, verter o conteúdo do balão para um funil de separação e extrair com 3 porções de 10 mL de diclorometano. Reunir a fase orgânica e secar com MgSO_4 , filtrar e eliminar o solvente no evaporador rotatório. O resíduo é recristalizado em acetona, e o sólido amarelo em forma de agulhas é filtrado e seco, o que fornece 766 mg de **8**, 62% de rendimento. PF 223,6-225,7 $^\circ\text{C}$. IV (KBr) 3454, 3119, 1670, 1605, 1506, 1334, 1162, 851, 744, 610 cm^{-1} .

Procedimento sem neutralização para a síntese do azocomposto **8** derivado da acetilacetona

Em um balão de fundo redondo adicionar 1,38 g (10 mmol) de

p-nitroanilina e 10 mL de água. Acrescentar, com vigorosa agitação magnética e em banho de gelo, 6 mL de HCl 6 mol L⁻¹. Adicionar gota-a-gota uma solução previamente gelada contendo 14 mL de água destilada 0,83 g (12 mmol) de nitrito de sódio (NaNO₂). Acrescentar 20 mg de uréia. Após 5 minutos, adicionar lentamente a solução gelada previamente preparada de 1 mL (10 mmol) de acetilacetona **1** em 15 mL de diclorometano. Após 50 minutos, verter o conteúdo do balão para um funil de separação e extrair com 3 porções de 20 mL de diclorometano. Reunir a fase orgânica e secar com MgSO₄, filtrar e eliminar o solvente no evaporador rotatório. O resíduo é recristalizado em acetona, e o sólido amarelo em forma de agulhas é filtrado e seco, o que fornece 1,31 g de **8**, 53% de rendimento. PF 220,6-222,7 °C. IV (KBr) 3472, 1670, 1649, 1597, 1517, 1334, 1212, 1162, 1110, 851, 744, 610 cm⁻¹.

Cristalografia

A estrutura foi resolvida com métodos diretos e refinada anisotropicamente usando o pacote de programas SHELXS-97 e SHELXL-97,^{33,34} respectivamente. As Tabelas S1 a S4 do Material Suplementar descrevem parâmetros estruturais selecionados.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB. Também agradecemos à CAPES pela bolsa de mestrado de V. Rocha, ao CNPq pela bolsa de doutorado de e M. F. Marques e pela bolsa de produtividade em pesquisa de S. Cunha.

REFERÊNCIAS

- Soares, B. G.; Souza, N. A.; Pires, D. X.; *Química Orgânica: Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*, Ed. Guanabara S.A.: Rio de Janeiro, 1988.
- Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Scientific & Technical: Singapore, 1989.
- Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G.; *Introduction to Organic Laboratory Techniques: a Small Scale Approach*, Saunders College Publishing: Philadelphia, 1998.
- Tietze, L.-F.; Eicher, T.; *Reactions and Syntheses in the Organic Chemistry Laboratory*, University Science Books: Mill Valley, California, 1989.
- Fieser, L. F.; *Experiments in Organic Chemistry*, 3rd ed., D. C. Heath and Company: Boston, 1955.
- Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, C. R. D.; *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1403.
- Cunha, S.; Santos Filho, R. F.; Riatto, V. B.; Dourado, G. A. A.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 190.
- Cunha, S.; de Santana, L. L. B.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 642.
- Cunha, S.; Lustosa, D. M.; Conceição, N. D.; Fascio, M.; Magalhães, V.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 638.
- Cunha, S.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 906.
- Cunha, S.; Beretta, M.; Fascio, M.; Santos, A. O.; Rodrigues Jr, M. T.; Bastos, R. M.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 364.
- Cunha, S.; Lião, L. M.; Bonfim, R. R.; Bastos, R. M.; Monteiro A. P. M.; Alencar, K. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 425.
- Cunha, S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 948.
- Bragg, W. L.; Bragg, W. H.; *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1913**, *89*, 277. Para comemorar o centenário do Prêmio Nobel de Max Laue (William Lawrence Bragg e seu pai William Henry Bragg foram laureados em 1915), em função da descoberta que os raios X sofrem difração ao passarem por um cristal, o ano de 2014 foi escolhido como o Ano Internacional da Cristalografia pela Assembleia Geral das Nações Unidas, e uma série de eventos já estão em curso, e vários materiais didáticos estão sendo disponibilizados gratuitamente em: <http://www.iycr2014.org/contribute/educational-materials>, acessada em 12/01/2013.
- Thomas, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12946; Santin Filho, O.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 574.
- Crundwell, G.; Phan, J.; Kantardjieff, K. A.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1242.
- Hoggard, P. E.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 420.
- Geremia, S.; Demitri, N.; *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 460.
- Szalay, P. S.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1555.
- Guzei, I. A.; Hill, N. J.; Zakai, U. I.; *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1257.
- Andrade, C. K. Z.; Fátima, A.; Barreto, A. S.; Silva, W. A.; *Arquivos* **2008**, *12*, 226.
- Figueiredo, L. J. O.; Kascheres, C.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1164.
- Lyčka, A.; Šnobl, D.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 892.
- Šimůnek, P.; Bertolasi, V.; Macháček, V.; *J. Mol. Struct.* **2002**, *642*, 41.
- Šimůnek, P.; Svobodová, M.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Lyčka, A.; Macháček, V.; *New J. Chem.* **2007**, *31*, 429.
- Kettmann, V.; Lokaj, J.; Šimůnek, P.; Macháček, V.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 737.
- Šimůnek, P.; Macháček, V.; *Dyes Pigm.* **2010**, *86*, 197.
- Rodrigues, B. L.; Gambardella, M. T. P.; Figueiredo, L. J. O.; Kascheres, C.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 705.
- Vencato, I.; Cunha, S.; Rocha, V.; Rocha, Z. N.; Lariucci, C.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, o1704.
- http://www.ccdc.cam.ac.uk/free_services/mercury/downloads/, acessada em 03/01/2013.
- Professores e estudantes que desejarem analisar previamente os dados cristalográficos do azocomposto **7** através do programa Mercury podem utilizar o arquivo CIF disponível no material suplementar.
- Para exemplos de outras abordagens de experimentos para a graduação envolvendo difração de raios X, ver: Müller, R. A.; Batres, E. J. Q.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 382; Zarbin, A. J. G.; Davanzo, C. U.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 494; Galembeck, A.; Gushiken, Y.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 200; Santana, G. P.; Ramos, A. M.; Fabris, J. D.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 430; Oliveira, H. F. N.; Trinca, R. B.; Gushiken, Y.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1346.
- Enraf-Nonius; *CAD4/PC Version 1.2*. Enraf-Nonius, Delft, Holanda, 1993.
- Sheldrick, G. M.; *SHELXS97; Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen, Alemanha, 1997; Sheldrick, G. M.; *SHELXL97; Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen, Alemanha, 1997.