

ROTEIRO DE PRÁTICAS

ORGÂNICA EXPERIMENTAL I

INSTITUTO DE QUÍMICA – UFRN

2018.1

Aluno:

Experimento 1 – Solubilidade de Compostos Orgânicos

Objetivo

Determinar a solubilidade de algumas amostras líquidas e sólidas para identificar o tipo de grupo funcional que as amostras devem conter e conseqüentemente propor qual será o composto orgânico em cada caso.

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Polaridade de moléculas orgânicas

Interações intermoleculares

Acidez e basicidade em compostos orgânicos

Referências para estudo complementar

PAVIA, Donald L. **Química Orgânica Experimental: técnicas de pequena escala**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 877p. (p.407-411; 570-575)

Introdução

A solubilidade de uma substância é uma propriedade física muito importante, na qual se baseiam certos métodos de separação de misturas, de extração de produtos naturais e de recristalização de substâncias. Adicionalmente, a solubilidade de compostos orgânicos em determinados solventes pode auxiliar na identificação de grupos funcionais presentes em tais compostos.

A solubilidade de um composto está intimamente relacionada com o tipo de interação que existe entre o soluto e o solvente. Conforme os princípios de solubilidade, uma substância polar tende a dissolver em um solvente polar, e uma substância apolar em um solvente apolar. Isto porque solventes polares são capazes de interagir com compostos de polaridade semelhante (i. é, polares) através de interações do tipo dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio, criando uma camada de solvatação ao redor de partículas pequenas ou moléculas ou íons individuais. Por sua vez, solventes apolares são capazes de solvatar compostos apolares através de interações de *van der Waals* entre o soluto e o solvente. No entanto, misturas contendo soluto e solvente com polaridade distinta, tendem a formar precipitados, uma vez que o solvente é incapaz de interagir eficazmente com o soluto, não permitindo a criação de uma camada de solvatação ao seu redor. Desta forma, a **polaridade** é uma propriedade importante na predição e interpretação da solubilidade de um composto orgânico em um determinado solvente. Em resumo, as moléculas para solubilizarem-se devem formar interações intermoleculares atrativas de mesma ordem de grandeza ou similares a aquelas que existem nos compostos puros.

A polaridade em compostos orgânicos baseia-se na existência de regiões de alta ou de baixa densidade eletrônica na molécula (dipolos), proveniente da diferença de eletronegatividade entre os átomos numa ligação química. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos em uma ligação química, maior será a polaridade desta ligação. Dessa forma, a presença de certos grupos funcionais em compostos orgânicos pode aumentar ou diminuir sua polaridade, e conseqüentemente, sua solubilidade em determinados solventes. Regra geral, os fatores abaixo são os mais utilizados para prever a polaridade de um composto orgânico, seja ele soluto ou solvente:

a) Ranking de polaridade dos grupos funcionais: Certos grupos funcionais são mais polares que outros e conferem, portanto, maior polaridade à molécula com um todo. O ranking resumido de polaridade é este (em ordem decrescente):

Amida > Ácido carboxílico > Álcool > Cetona ≈ Aldeído > Amina > Éster > Éter > Hidrocarbonetos

b) Extensão da cadeia hidrocarbônica: a cadeia hidrocarbônica, presente em compostos orgânicos, tem características apolares e, portanto, contribui para diminuir a polaridade da molécula. Quanto mais extensa a cadeia hidrocarbônica, mais apolar (ou menos polar) será o composto orgânico.

No entanto, a polaridade é uma propriedade vetorial mensurada a partir do momento dipolar (μ), a qual depende, portanto, da geometria da molécula. Assim, mesmo moléculas que apresentam ligações ou grupos funcionais polares, podem formar compostos apolares caso os vetores se anulem e o momento dipolar resultante seja nulo. Um exemplo disso é a molécula do tetracloreto de carbono (CCl_4) que é apolar.

Certos compostos orgânicos podem reagir com determinados solventes ou soluções, modificando sua distribuição eletrônica e tornando-se mais (ou menos) polares que a molécula original. Compostos orgânicos com características ácidas — como os ácidos carboxílicos, fenóis, dentre outros — são capazes de reagir com soluções básicas, gerando sais aniônicos (grupos carboxilatos, fenóxidos, etc.) que, por possuírem maior densidade de carga em sua estrutura, são muito mais polares que o composto original (**Figura 1**).

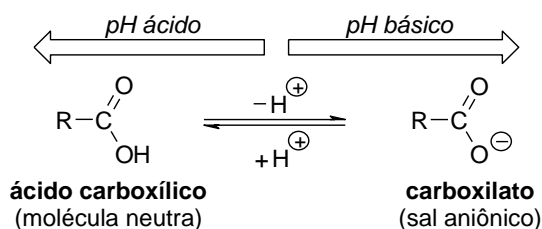


Figura 1 – Equilíbrio ácido-base para o grupo carboxílico

Por sua vez, compostos orgânicos com características básicas — como as aminas — podem reagir com soluções ácidas gerando sais catiônicos (grupo amônio ou amina protonada) que também são muito mais polares que os compostos originais não protonados, uma vez que apresentam maior densidade de carga em sua estrutura (**Figura 2**).

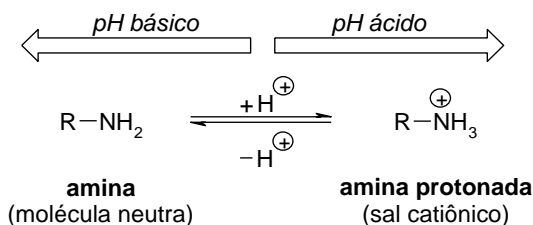


Figura 2 – Equilíbrio ácido-base para o grupo amina

Além dos compostos orgânicos com características ácidas e básicas, os compostos orgânicos neutros que contém átomos de oxigênio — como os álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres — ou insaturações podem reagir com soluções concentradas de ácido sulfúrico gerando compostos ou intermediários carregados positivamente, portanto, mais solúveis (**Figura 3**). Por sua vez, o ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado reage apenas com compostos oxigenados, permitindo a inserção de grupos fosfato altamente polares (PO_4^{3-}) em sua estrutura (ésteres de fosfato), os quais conferem um aumento de polaridade à molécula, que se tornará então mais solúvel em solventes polares.

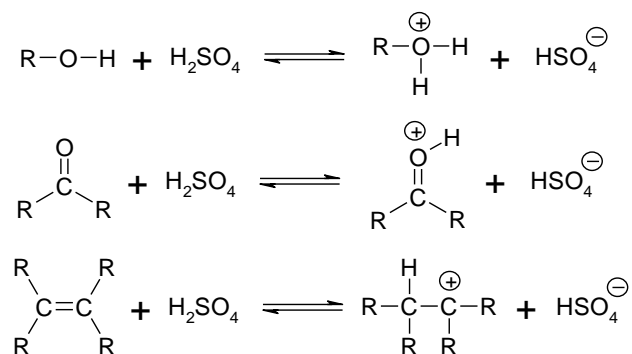


Figura 3 – Reações entre compostos oxigenados e o ácido sulfúrico concentrado

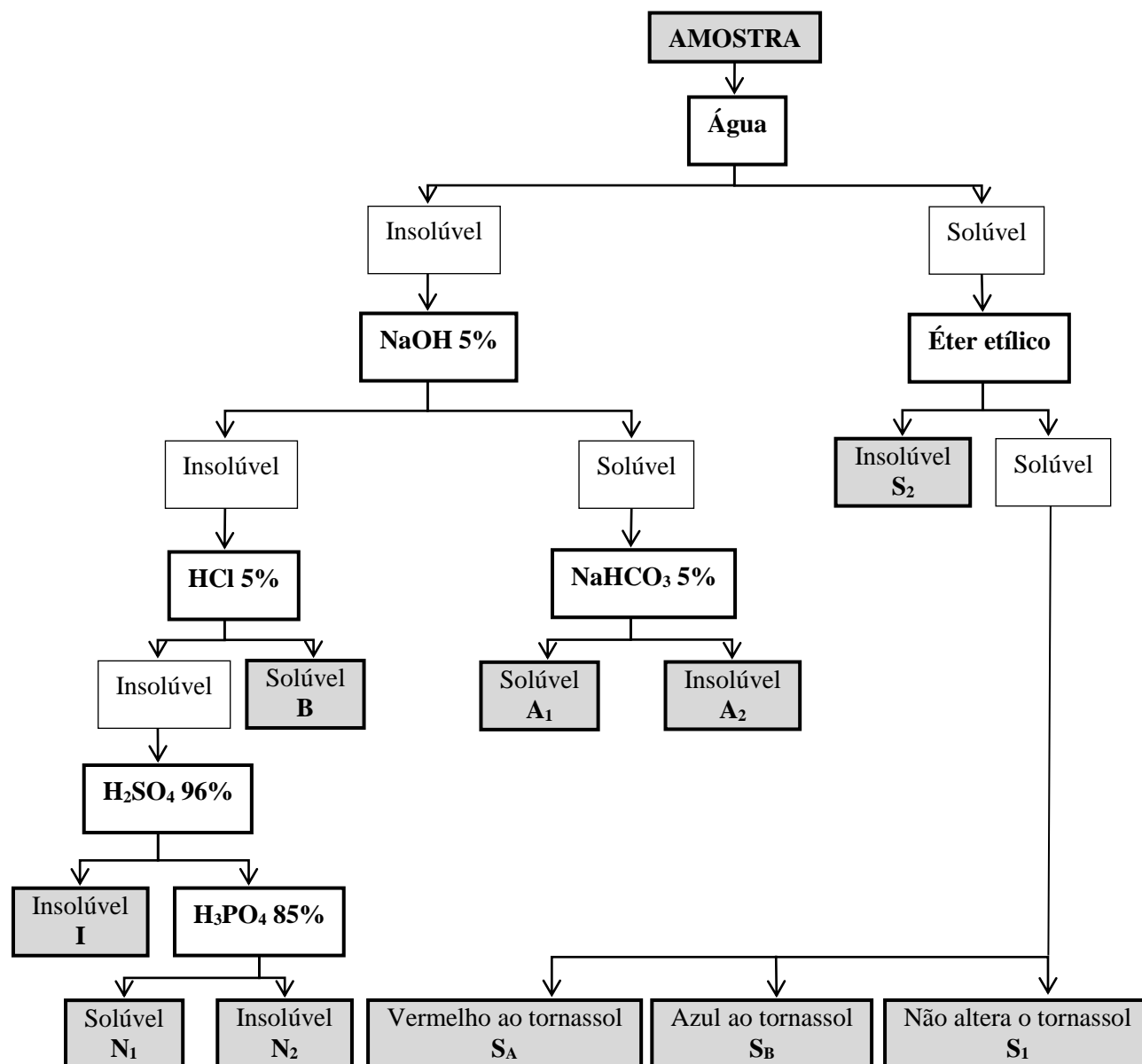
De acordo com o **Esquema 1**, os testes de solubilidade são iniciados pelo ensaio com água. Diz-se que uma substância é “solúvel” em um dado solvente quando esta se dissolve na razão de 3 g por 100 mL de solvente. Entretanto, quando se considera a solubilidade em ácido ou base diluído, a observação importante a ser feita não é saber se ela atinge os 3% ou outro ponto arbitrário, e sim se a substância desconhecida é muito mais solúvel na solução ácida ou básica aquosa do que em água. Este aumento na solubilidade constitui o ensaio positivo para a existência de um grupo funcional ácido ou básico.

Os compostos ácidos são classificados por intermédio da solubilidade em hidróxido de sódio 5%. Os ácidos fortes e fracos (respectivamente, classes A₁ e A₂ da **Tabela 1**) são distintos por serem os primeiros solúveis em bicarbonato de sódio 5% (uma base fraca), enquanto que os últimos não o são. Os compostos que atuam como base em solução aquosa são detectados pela solubilidade em ácido clorídrico a 5% (classe B).

Muitos compostos que são neutros frente ao ácido clorídrico 5% comportam-se como base na presença de solventes mais ácidos tais como ácido sulfúrico e ácido fosfórico concentrado. Em geral, compostos contendo oxigênio ou insaturações podem ser solúveis em ácido sulfúrico concentrado, mas geralmente os compostos insaturados são insolúveis em ácido fosfórico concentrado enquanto que os compostos oxigenados geralmente se solubilizam neste ácido.

Para compostos muito polares, apenas os testes de solubilidade (em água e em éter) podem não fornecer informações suficientes sobre a presença de grupos funcionais ácidos ou básicos. Esta informação pode então ser obtida pelo ensaio de pH das soluções aquosas através do papel tornassol ou a partir de outro indicador de pH. A seguir apresentamos o fluxograma a ser seguido para análise usual de solubilidade de amostras de compostos orgânicos.

Cada ensaio deve ser realizado com uma nova quantidade de amostra em novo tubo de ensaio limpo e seco.



Esquema 1 – Classificação dos compostos orgânicos pela solubilidade

O papel tornassol azul, em presença de uma solução ácida, muda da cor azul para a vermelha.

O papel tornassol vermelho, em contato com uma base, muda da cor vermelha para a azul.

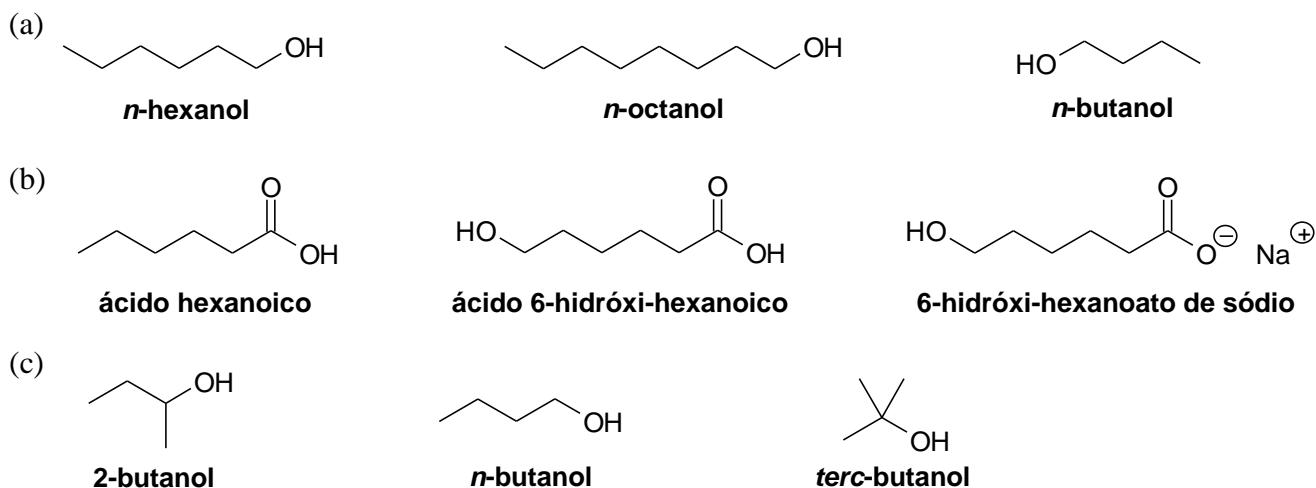
O papel neutro, em contato com ácidos, torna-se vermelho; em contato com bases, torna-se azul.

Tabela 1 – Classes de solubilidade para os compostos orgânicos

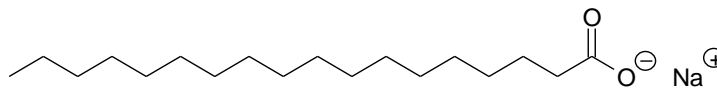
Grupo	Características	Funções orgânicas
S₂	Compostos muito polares	Sais de ácidos orgânicos, sais de amônio (aminas protonadas), aminoácidos, compostos polifuncionais (carboidratos, poliálcoois, ácidos, etc.)
S_A	Compostos polares de caráter ácido	Ácidos monocarboxílicos com 5 átomos de carbono ou menos, ácidos arenossulfônicos
S_B	Compostos polares de caráter básico	Aminas monofuncionais com 6 átomos de carbono ou menos
S₁	Compostos polares neutros	Álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, nitrilas e amidas monofuncionais com 5 átomos de carbono ou menos
A₁	Ácidos orgânicos fortes e apolares	Ácidos carboxílicos, fenóis com grupos eletrofilicos em <i>orto</i> e <i>para</i> , β-dicetonas
A₂	Ácidos orgânicos fracos e apolares	Fenóis, enóis, oximas, imidas, sulfonamidas, tiofenóis com mais de 5 átomos de carbono, nitro-compostos com hidrogênio alfa.
B	Bases orgânicas e apolares	Aminas com 8 ou mais átomos de carbono, anilinas; alguns oxitéteres
N₁	Compostos oxigenados e apolares	Álcoois, aldeídos, metil-cetonas, cetonas cíclicas e ésteres contendo somente um grupo funcional e número de átomos de carbono entre 5 e 9; éteres com menos de 8 átomos de carbono; epóxidos
N₂	Compostos insaturados e apolares	Alcenos, alcinos, alguns compostos aromáticos com grupos ativantes, algumas cetonas
I	Compostos inertes e apolares	Hidrocarbonetos saturados, halogeno-alcanos, haletos de arila, éteres diarílicos, compostos aromáticos desativados

Questionário Pré-Laboratório

1. Defina solubilidade e explique os fatores que influenciam essa propriedade físico-química.
2. Como se deve quantificar a solubilidade e quando se pode considerar uma substância solúvel ou insolúvel em outra?
3. Em cada grupo, coloque os compostos em *ordem crescente* de solubilidade aquosa. Justifique sua resposta.

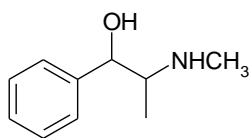


4. Explique por que sempre um composto orgânico iônico (sal) será mais solúvel em água do que a molécula neutra que lhe deu origem.
5. Explique, com base nos conceitos de acidez/basicidade e solubilidade, por que o sabão abaixo, um sal de ácido carboxílico, perde a sua eficiência quando em solução ácida.

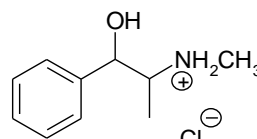


Um exemplo de sabão

6. Explique, com base nos conceitos de acidez/basicidade e solubilidade, por que certos fármacos como a **efedrina**, um estimulante do apetite, são comercializados na forma de cloridrato e não na forma de base livre, quando destinados para o uso oral.



Efedrina
Base livre



Cloridrato de Efedrina
Sal

Metodologia

Materiais e Reagentes

Tubos de ensaio	Papel indicador de pH	Éter etílico
Espátulas	Solução de HCl 5%	H ₃ PO ₄ 85% (concentrado)
Pipetas de Pasteur	Solução de NaOH 5%	H ₂ SO ₄ 98% (concentrado)
Pipetas graduadas	Solução de NaHCO ₃ 5%	5 amostras desconhecidas

Cuidados e Segurança

As soluções diluídas de hidróxido de sódio 5% e ácido clorídrico 5% são corrosivas. O ácido sulfúrico e o ácido fosfórico concentrado provocam queimaduras quando em contato com a pele. Utilize luvas e faça a adição desses reagentes na capela.

Procedimento Experimental (Leia com atenção)

1. Cinco amostras (A, B, C, D, E) encontram-se em cima da bancada ou em outro local indicado pelo professor.
2. Cada uma dessas amostras terá sua solubilidade testada separadamente em um ou mais dos seguintes solventes: água, éter etílico, HCl 5%, NaOH 5%, NaHCO₃ 5%, H₂SO₄ concentrado, e H₃PO₄ 85%, seguindo o roteiro apresentado no **Esquema 1**. (Cada teste se refere uma amostra + um solvente, nunca mais de um solvente ou mais de uma amostra será misturado no mesmo tubo). Os compostos sólidos devem estar finamente pulverizados para facilitar a dissolução.
3. Para cada teste, separe um tubo de ensaio, adicione cerca de 1 mL (~ 20 gotas) do solvente a ser usado. Em seguida adicione ~ 6 gotas da amostra líquida ou com uma espátula uma quantidade equivalente a um grão de arroz se amostra for sólida.
4. Agite cuidadosamente o tubo de ensaio e anote o resultado. O desaparecimento do líquido ou do sólido, ou o aparecimento de linhas de mistura indica que está ocorrendo dissolução. Alguns minutos podem ser necessários para dissolver o sólido e às vezes um leve aquecimento pode ajudar a dissolução. Quando um composto colorido se dissolve, a solução assume esta cor e a mudança de coloração deve ser considerada como um teste positivo. Um erro comum na determinação da solubilidade de um composto é usar uma quantidade muito grande da amostra desconhecida. Portanto, use pequenas quantidades. Caso a observação lhe traga dúvidas sobre se é solúvel ou não, adicione mais um pouco da amostra que esta sendo testada e/ou solvente.
5. Conforme o resultado siga o esquema 1 para o próximo teste indicado no fluxograma, separando novo tubo de ensaio, novo solvente e nova quantidade de amostra, cada resultado deverá melhor se enquadrar em um dos grupos observados no **Esquema 1** e listados na **Tabela 1**.

DESCARTE: Cada tubo com teste realizado deve ser descartado em recipiente indicado pelo instrutor, que estará separado por tipo de amostra. Os tubos contendo ácido concentrado devem ser diluídos antes do descarte peça orientação.

Utilize a **Tabela 2** dada abaixo para anotar os resultados obtidos durante a marcha de solubilidade, seguindo os exemplos dados.

Tabela 2 - Resultado dos testes de solubilidade

Amostra	Solúveis em água			Insolúveis em água					Grupo
	H ₂ O	Éter	pH	NaOH 5%	NaHCO ₃ 5%	HCl 5%	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	
<i>Exemplo 1</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>básico</i>	—	—	—	—	—	<i>?</i>
<i>Exemplo 2</i>	<i>I</i>	—	—	<i>I</i>	—	<i>I</i>	<i>S</i>	<i>I</i>	<i>?</i>
A									
B									
C									
D									
E									

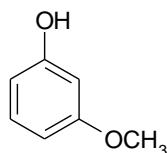
Legenda: S = solúvel; I = insolúvel

Questionário Pós-Laboratório

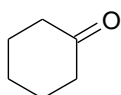
1. Utilize a tabela abaixo para relacionar os compostos, previamente identificados no início da aula, com as amostras desconhecidas que tiveram sua solubilidade testada de acordo com a marcha de solubilidade.

Amostra	Composto
A	
B	
C	
D	
E	

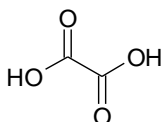
2. Sugira um composto (desenhe sua estrutura ou dê seu nome) que poderia tratar-se do *Exemplo 1* e do *Exemplo 2*, indicados na **Tabela 2** do Procedimento Experimental acima. Utilize o **Esquema 1** e a **Tabela 1** para auxiliar na identificação do(s) grupo(s) funcional(is) possíveis.
3. Indique as classes de solubilidade que melhor devem corresponder os compostos abaixo, baseando-se apenas em suas características estruturais e no **Esquema 1** e na **Tabela 1**.



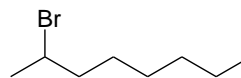
3-metoxifenol



ciclohexanona



ácido oxálico

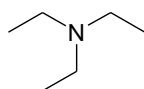


2-bromo-octano

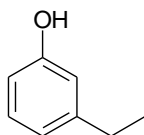


álcool isopropílico

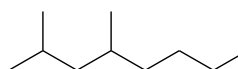
4. Um composto desconhecido é solúvel em água e em éter etílico. O teste com papel de tornassol indicou coloração azul. Qual(is) do(s) composto(s) poderia ser o desconhecido?



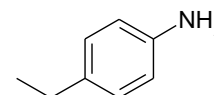
trietilamina



3-etilfenol



2,4-dimetiloctano



p-etilanilina

5. Se um composto fosse insolúvel em água e HCl 5%, quais testes ainda seriam necessários para identificá-lo? Existe alguma substância da questão anterior que apresenta estas características de solubilidade?

Experimento 2 – Separação de Compostos Orgânicos por Extração Líquido-Líquido

Objetivo

Separar os componentes de uma mistura de compostos orgânicos baseados em suas propriedades físico-químicas

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Solubilidade de compostos orgânicos

Acidez e basicidade em compostos orgânicos

Técnica de extração líquido-líquido

Referências para estudo complementar

PAVIA, Donald L. **Química Orgânica Experimental: técnicas de pequena escala**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 877p. (p.37-44; 444-446; 594-611)

Introdução

A separação dos componentes de uma mistura de compostos orgânicos, tais como verificados nos produtos naturais e preparações comerciais, é baseada nas diferenças de suas propriedades físicas e químicas.

Por exemplo:

- i) líquidos com diferentes pontos de ebulição podem ser separados por destilação;*
- ii) sólidos, solúveis ou insolúveis, podem ser separados de líquidos por destilação;*
- iii) sólidos podem ser separados de líquidos por simples filtração;*
- iv) Substâncias, líquidas ou sólidas, constituintes de uma mistura homogênea (ou heterogênea) podem ser separadas por extração líquido-líquido;*
- v) compostos de caráter ácido ou básico podem ser separados de outros a partir da conversão dos mesmos em seus respectivos sais, os quais são solúveis em água (ou em solução aquosa).*

A transferência de um soluto de um solvente a outro, é a definição simples para um processo de **extração**, técnica bastante usada para separar um ou mais componentes de uma mistura. Deste modo, a extração é um método com finalidade semelhante a da destilação e recristalização. Entretanto, ao contrário da recristalização ou destilação, a extração raramente fornece um produto puro. A recristalização ou destilação podem ser necessárias para purificar um produto bruto extraído de uma mistura.

A extração baseia-se no princípio que um determinado soluto (soluto A) distribui-se de modo equilibrado entre duas fases imiscíveis (solvente 1 e solvente 2). Quando uma solução de um soluto A num solvente 1 é misturada e agitada com um segundo solvente (imiscível com o primeiro), o soluto se distribui pelas duas fases e após o repouso e equilíbrio a concentração do soluto A em cada fase define uma constante, denominada **Coefficiente de Distribuição** (ou coeficiente de partição), K_D . Onde $K_D = C_2 / C_1$, onde C_2 é a concentração no solvente 2 e C_1 é a concentração do soluto no solvente 1, em gramas por mililitros. O valor de K_D é constante para cada soluto considerado e depende da natureza do solvente usado em cada caso. Nem toda a quantidade de um soluto é transferida em uma única extração, a menos que o valor de K_D seja bastante grande. Por isso, uma extração sucessiva com pequenos volumes é geralmente mais eficiente.

No presente experimento, serão utilizadas as técnicas descritas nos itens *ii-v*, acima, para separação de uma mistura farmacêutica (de compostos orgânicos) denominada "**Panacetina**", que é constituída por três componentes: sacarose, ácido acetilsalicílico e um outro princípio ativo 'desconhecido', que pode ser acetanilida ou fenacetina. Para que seja possível entender o experimento, deve-se ter conhecimento das seguintes características de solubilidades dos componentes dessa mistura farmacêutica:

- 1) A **sacarose** é solúvel em água e insolúvel em cloreto de metileno (CH_2Cl_2);
- 2) O **ácido acetilsalicílico** é solúvel em diclorometano e relativamente insolúvel em água. O hidróxido de sódio converte o ácido no correspondente sal, que é solúvel em água;
- 3) A **acetanilida** e a **fenacetina** são solúveis em diclorometano e insolúveis em água, sendo que estas não são convertidas em sais por hidróxido de sódio (e sim por tratamento com ácido).

Dessa forma, misturando a "PANACETINA" com cloreto de metileno dissolve-se o ácido acetilsalicílico e o composto desconhecido, mas a sacarose será um sólido insolúvel que pode ser separado por filtração. O ácido acetilsalicílico pode ser removido da solução por extração com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, a qual converte o ácido no seu respectivo sal, o acetilsalicilato de sódio. O sal ficará retido na camada aquosa, enquanto o composto desconhecido ficará retido na camada orgânica. Após a separação das fases, o ácido poderá ser precipitado a partir da camada aquosa, com adição de ácido clorídrico concentrado e separado por filtração. O composto desconhecido pode ser isolado por evaporação do solvente remanescente em solução.

Questionário Pré-Laboratório

1. Escreva as fórmulas químicas dos seguintes compostos:
 - (a) sacarose
 - (b) aspirina (ácido acetilsalicílico)
 - (c) acetanilida
 - (d) fenacetina (*p*-etoxiacetanilida)
2. Pesquise o ponto de fusão para a fenacetina e para a acetanilida.
3. Apresente todas as reações ácido-base envolvidas na separação da panacetina.
4. O que você entende como um bom solvente para uma extração de um composto orgânico que se encontra em meio aquoso.
5. O que é coeficiente de partição ou distribuição (K_D) em uma extração líquido-líquido? Exemplifique sua utilidade.
6. Explique a vantagem da extração líquido-líquido múltipla em comparação com a simples.

Metodologia

Materiais e Reagentes

Espátula	Pipetas graduadas	CH_2Cl_2 ou CHCl_3
Funil de separação	Bastão de vidro	Solução de NaOH 20%
Erlenmeyer	Papel tornassol	Solução de HCl 6 M
Funil simples	Aquecedor elétrico	Na_2SO_4 anidro
Papel de filtro	Aparelho de ponto de fusão	Panacetina

Cuidados e Segurança

As soluções diluídas de hidróxido de sódio 20% e ácido clorídrico 6 M são corrosivas. Use luvas e seja cuidadoso ao manipular tais reagentes.

Ao manipular o funil de separação, certifique-se de: (i) fechar a torneira ao adicionar a mistura reacional, (ii) após cada procedimento de agitação, aliviar a pressão durante o procedimento de inversão, e (iii) destampar o funil antes de abrir a torneira para o escoamento final. Peça orientação de como trabalhar com o funil de separação caso ainda tenha dúvida.

Procedimento Experimental- Leia com atenção

1ª Parte: Separação da sacarose

1. Pese aproximadamente 3,0 g de Panacetina em um erlenmeyer de 125 mL, anote o peso.
2. Adicione 50 mL de CH_2Cl_2 ou CHCl_3 na amostra e agite a mistura usando bastão de vidro para dissolver o sólido tanto quanto possível.
3. Filtre esta mistura em papel de filtro previamente pesado, lave com um mínimo de CH_2Cl_2 (ou CHCl_3) seque a amostra no papel de filtro e determine o peso novamente para calcular a quantidade exata de sacarose na amostra. A secagem do papel de filtro pode ser feita colocando um vidro de relógio contendo o papel de filtro com amostra, sobre uma fonte de vapor d'água.

2ª Parte: Separação do ácido acetilsalicílico

1. Coloque o filtrado num funil de separação e dessa mistura, extraia duas vezes com 20 mL de NaOH 20% (CH_2Cl_2 é o líquido de maior densidade), recolhendo o extrato alcalino aquoso num erlenmeyer.
2. No extrato alcalino, adicione lentamente (aos poucos e em porções de ~10mL) um total de 40 mL de HCl 6 M, com agitação. Teste o pH com papel tornassol, para ter certeza que a solução está ácida ($\text{pH} = 2$ ou menor), se necessário adicione mais alguns mililitros de HCl 6M.
3. Resfrie a mistura num banho de gelo e filtre a vácuo usando um papel filtro previamente pesado. Lave o precipitado com uma pequena quantidade de água destilada gelada, seque e determine a quantidade de aspirina na sua amostra.

3ª Parte: Separação do princípio ativo 'desconhecido'

1. Recolha num erlenmeyer a fase orgânica que ficou no funil de separação e seque esse extrato com Na_2SO_4 anidro (quantidade equivalente a uma colher de café em geral é suficiente), agite essa mistura até que a solução fique límpida, se necessário adicione mais uma porção do sulfato, (o sulfato de sódio vai formar um hidrato sólido).
2. Filtre a mistura em papel filtro pregueado, recolha o filtrado num erlenmeyer de 125 mL com o peso do frasco vazio anotado.
3. Evapore o solvente usando placa de aquecimento ou rotaevaporador. Caso o laboratório não seja equipado com tal aparelho, deixe o solvente evaporar espontaneamente na capela no frasco erlenmeyer.
3. Determine a massa da substância desconhecida e identifique se a mesma se trata da acetanilida ou fenacetina através da medida do ponto de fusão da mesma.
4. Dispondo de tempo, faça a recristalização do princípio ativo desconhecido antes da medida da temperatura de fusão, dissolvendo o material sólido numa quantidade mínima de água quente, até formar uma solução homogênea, que será resfriada e o sólido formado coletado por filtração.

Questionário Pós-Laboratório

1. Por que é importante resfriar a mistura acidificada antes de filtrar a aspirina?
2. Qual é a amina mais básica: *p*-nitroanilina ou *p*-toluidina? Justifique.
3. Coloque em ordem de acidez os seguintes compostos: ácido *p*-aminobenzóico, ácido *p*-nitrobenzóico e ácido benzoico.
4. Sugira uma rota para a separação dos seguintes compostos: *p*-nitroanilina, cloreto de sódio, *o*-cresol e naftaleno.
5. O acetaminofeno é um ácido mais fraco que a aspirina, porém mais forte que a água. Com base nesta informação, sugira um procedimento para a separação de uma mistura contendo sacarose, aspirina e acetaminofeno.
6. Suponha que o coeficiente de partição, K_D , para a cafeína seja igual a 10 para o sistema diclorometano/água. Se 60 mg de cafeína são dissolvidos em 1 mL de água, quantos miligramas de cafeína seriam extraídos para a fase orgânica utilizando-se 0,5 mL de diclorometano?

Experimento 3 – Cromatografia em Coluna e em Camada Delgada (CCD)

Objetivo

Separar frações e componentes orgânicos a partir de um extrato vegetal utilizando procedimentos cromatográficos.

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Polaridade de moléculas e interações intermoleculares

Técnicas de cromatografia em coluna e CCD

Referências para estudo complementar

PAVIA, Donald L. *Química Orgânica Experimental: técnicas de pequena escala. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 877p. (p.694-704)*

Introdução

A cromatografia é uma técnica usada para separação dos componentes de uma amostra, os quais se distribuem em duas fases, uma **estacionária** (ou fixa) e outra **móvel** (eluyente). A fase estacionária pode ser um sólido, líquido retido sobre sólido ou um gel. A fase móvel pode ser líquida ou gasosa. A cromatografia é um processo de separação físico, pois não implica em reações químicas entre os compostos envolvidos, cuja aplicação permite a análise qualitativa (mais comumente) ou quantitativa de uma amostra. Dependendo da natureza das duas fases envolvidas há diversos tipos de cromatografia, conforme o fluxograma a seguir:

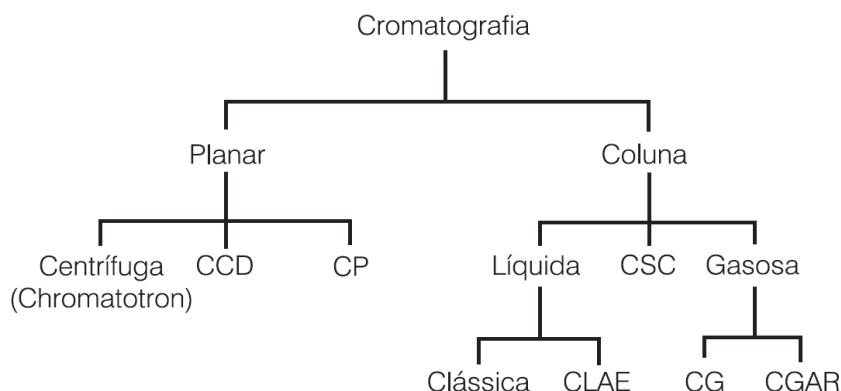


Figura 1 – Tipos de técnicas cromatográficas

Assim, a cromatografia é um processo de separação de substâncias que utiliza principalmente a propriedade da **polaridade**. Ela pode ser usada para determinar a pureza de um composto, identificar componentes em uma mistura comparando-os com padrões, acompanhar o progresso de uma reação, e isolar componentes puros de uma mistura. Na cromatografia, há uma competição entre dois constituintes do sistema cromatográfico pelos componentes de uma mistura (também chamados de solutos). Esta competição está de acordo com as diferenças de polaridade e das afinidades por forças atrativas intermoleculares entre os três constituintes do sistema cromatográfico, que são: a mistura com os **solutos**, a **fase fixa** (também chamada de fase estacionária) e a **fase móvel** (também chamada de eluyente).

A **Cromatografia em Coluna** costuma ser citada como o mais antigo procedimento cromatográfico. Foi descrito pela primeira vez pelo botânico russo M. S. Tswett, que o utilizou para o isolamento dos pigmentos existentes nas folhas verdes dos vegetais. Consiste em uma coluna de vidro, metal ou plástico, preenchida com um adsorvente adequado. O adsorvente pode ser colocado na coluna diretamente (seco) ou suspenso em um solvente adequado (geralmente o próprio eluyente a ser usado no processo de separação). Os principais adsorventes normalmente utilizados são a sílica gel, a alumina, o carbonato de cálcio, o óxido de magnésio, o carvão ativado, a sacarose, o amido, entre outros. A substância a ser separada ou analisada é colocada na coluna pela parte superior e o eluyente é vertido após, em quantidade suficiente para promover a separação. A

coluna pode ser um simples tubo de vidro, aberto em ambas as extremidades, ou semelhante a uma bureta. Em alguns casos aplica-se vácuo pela parte inferior da coluna ou uma ligeira pressão pela parte superior da mesma.

Quando a amostra a ser cromatografada (**Figura 2**) possui cor, podem-se visualizar as diferentes zonas coloridas descendo pela coluna, que são recolhidas, separadamente, pela extremidade inferior. Quando a amostra não possui cor, recolhem-se várias frações iguais de eluente, testando-as quanto à presença ou não de substâncias dissolvidas através do uso de reveladores adequados (luz UV, reveladores químicos, etc.).

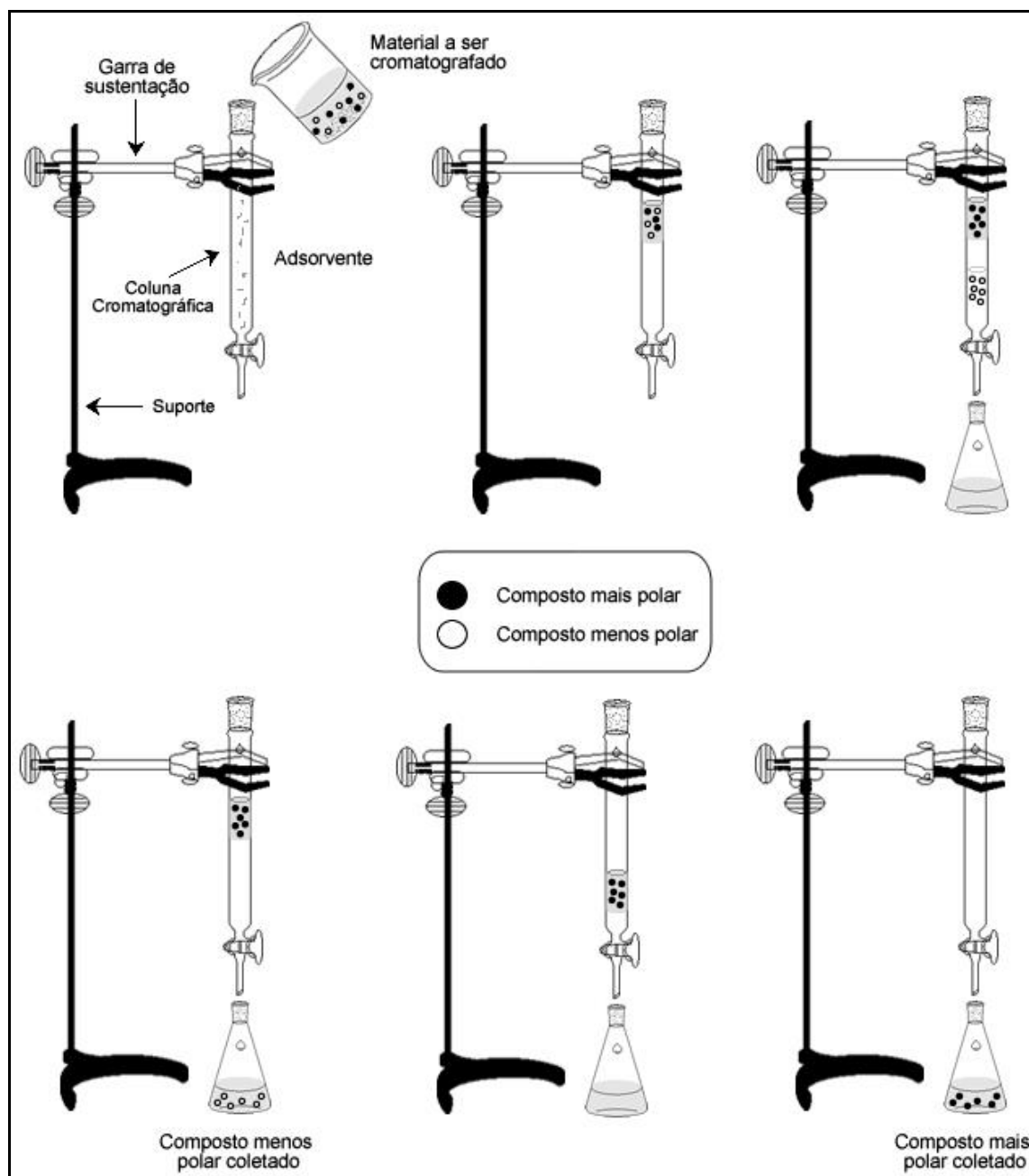


Figura 2 - Separação de substâncias por cromatografia em coluna

Na **Cromatografia em Camada Delgada (CCD)** pode ser utilizado um solvente ou mistura de solventes, como fase móvel ou eluente, cujos vapores possam subir e “molhar” a fase fixa, arrastando então os solutos por deslocamentos diferenciados pelas polaridades. Este processo de subida dos vapores da fase móvel e de arraste dos componentes da mistura através da fase fixa é chamado de **eluição**. Até o fim deste processo, há contínuos fenômenos de desadsorção e adsorção dos solutos, por isto esta técnica também é chamada cromatografia de adsorção.

Se a fase fixa utilizada for bastante polar, como por exemplo, sílica-gel (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e florisil (MgO/SiO_2), o composto mais polar da mistura será o menos arrastado pela fase móvel e, após a eluição, a

quantidade deste composto ficará situada na parte relativamente inferior da fase fixa. Já o soluto menos polar será mais arrastado pela fase móvel e, ao final da eluição, sua quantidade ficará relativamente situada na parte superior da fase fixa. Analisando as diferenças destes deslocamentos, pode-se então comparar as polaridades dos solutos da mistura. Há uma medida tabelada para cada soluto em uma determinada fase fixa e uma dada fase móvel, que é chamada de R_f (fator de retenção). O R_f é frequentemente medido pela divisão entre os centímetros que a mancha do soluto foi deslocada na fase fixa e os centímetros que os vapores do eluente subiram na mesma fase fixa. Assim, a substância que possui o menor R_f em um dado sistema cromatográfico é a que ficou mais retida em uma fase fixa, sendo portanto, o componente mais polar da mistura, se a fase fixa utilizada for também polar.

Se as substâncias contidas na mistura são coloridas, elas poderão ser visualizadas diretamente na fase fixa. Caso contrário, poderão ser utilizadas substâncias **reveladoras**, como vapores de iodo por exemplo, que formam complexos marrons ou amarelos com muitos compostos orgânicos, permitindo assim a visualização da mancha do soluto na fase fixa.

A eficiência de uma separação por cromatografia depende da natureza do eluente (fase móvel). Solventes muito polares são facilmente adsorvidos pela fase fixa, prejudicando o processo de eluição. Para que haja uma boa separação, o solvente deve ser bem menos polar que a fase fixa, mas deve ter também uma boa interação com os solutos para poder fazer a desadsorção destes. O poder de eluição de alguns solventes orgânicos aumenta na seguinte ordem:

éter de petróleo < hexano < tetracloreto de carbono < benzeno < éter etílico < clorofórmio < acetona < acetato de etila < álcool etílico < ácido acético

Questionário Pré-Laboratório

1. Defina soluto, solvente, comente que fatores determinam a solubilidade de uma substância em outra.
1. Por que um óleo vegetal ou mineral não dissolve água e vice-versa.
2. Defina cromatografia.
3. Como se classificam os métodos cromatográficos quanto à técnica e ao mecanismo de separação?
4. Qual o tipo de mecanismo de separação envolvido na cromatografia em camada delgada e em cromatografia em coluna? Cite algumas aplicações para as técnicas.
5. O que é o fator de retenção (R_f) na CCD? Como ele é calculado?
6. Defina os seguintes termos em cromatografia:
 - (a) Suporte
 - (b) Fase estacionária
 - (c) Fase móvel ou eluente
 - (d) Revelador ou agente cromogênico
 - (e) Resolução
 - (f) Frente da fase móvel
 - (g) Câmara ou cuba cromatográfica
 - (h) Saturação da cuba
7. Explique a utilização da CCD como critério de pureza de uma substância.
8. Indique os métodos para detectar as substâncias separadas em CCD. Explique cada um deles.

Metodologia

Materiais e Reagentes

Coluna cromatográfica	Erlenmeyers	Extrato vegetal (<i>Bixa orellana</i>)
Placas cromatográficas para CCD	Béqueres	Hexano
Capilares de vidro	Pipetas de Pasteur	Acetato de etila
Cuba cromatográfica	Garras de sustentação	Metanol
Funil simples	Sílica-gel	Iodo

Cuidados e Segurança

Os vapores de iodo são muito irritantes para os olhos e mucosas. Faça a revelação das placas cromatográficas na capela.

Procedimento Experimental

(Leia todo o procedimento antes de iniciar o experimento)

1ª Parte: Cromatografia em coluna

(ouça atentamente a orientação do preparo da coluna)

1. Misture cerca de 6 g de sílica gel para cromatografia em coluna com solvente hexano suficiente para molhar toda a sílica, deixando uma camada de mais ou menos 2 cm de solvente acima do nível da sílica.
2. Agite com bastão de vidro essa mistura para eliminar bolhas de ar e deixe um pouco de excesso de solvente. Adicione todo este material com auxílio de funil simples para uma pequena coluna cromatográfica, como indicado na Figura 2 (a coluna deve conter imediatamente antes da torneira, uma camada de vidro sinterizado ou pequeno tampão de algodão). Caso necessário use um pouco de solvente para “lavar” o frasco em que foi preparada a mistura.
3. Bata levemente a coluna com seus dedos para melhor sedimentação do adsorvente. Abra a torneira para retirada parcial do solvente, deixando aproximadamente ± 1 mm de solvente acima do gel.
4. Adicione a mistura da amostra a ser separada e na quantidade indicada pelo instrutor dissolvido em uma quantidade mínima (gotas) de solvente (o menos polar possível), abra com cuidado e devagar a torneira para que toda amostra diluída seja adsorvida, adicione as primeiras porções de solvente para eluição, com auxílio de uma pipeta *Pasteur* com cuidado para não revolver a superfície de sílica onde esta adsorvida a mistura a ser separada, continue adicionando o solvente até que não necessite mais esse cuidado e maior quantidade de solvente possa ser adicionado sem problemas, observe as orientações do professor.
5. Inicie a eluição da coluna, nesta ordem: inicialmente com o solvente menos polar (usualmente hexano) e observe a eluição (caso as substâncias sejam coloridas) do menos polar pela coluna e recolha a primeira fração até imediatamente antes saída do corante (neste caso o composto é colorido e facilmente visualizado), recolha outra fração com a parte principal do corante e outra com o final, cuidado para não deixar a coluna ficar sem solvente. Após a saída do composto menos polar, modifique a polaridade do solvente, utilizando agora uma mistura hexano/acetato de etila 1:1 e proceda de modo semelhante ao recolhimento das frações anteriores. Quando a maior parte dos corantes tenham sido eluídos, substitua o solvente por ± 10 mL de metanol para extrair o máximo possível da coluna, recolha separadamente. Separe as frações e aguarde instruções.

2ª Parte: Cromatografia em camada delgada (CCD)

1. Separe placas cromatográficas comerciais para CCD cortadas no tamanho 5 x 10 mm, ou utilize placas de vidro preparadas com gel de sílica para cromatografia em camada fina. Marque na placa uma linha imaginária reta horizontal a 1 cm acima da borda.

2. Aplique sobre essa marcação com auxílio de um capilar as amostras disponibilizadas pelo instrutor separando os spots um do outro em torno de aproximadamente 0,5 cm, como mostrado na Figura 3. Basta tocar a superfície da placa que a solução será adsorvida naturalmente pela sílica. Não faça um ponto muito grande; se achar que a quantidade de amostra foi pouca faça aplicações sucessivas (duas ou três), e siga a orientação do professor ou monitor. Sempre que for aplicar cada amostra, tenha o cuidado de lavar o capilar com metanol em algodão por três vezes. (Peça orientação ao professor como lavar ou mesmo cortar a parte usada do capilar.)

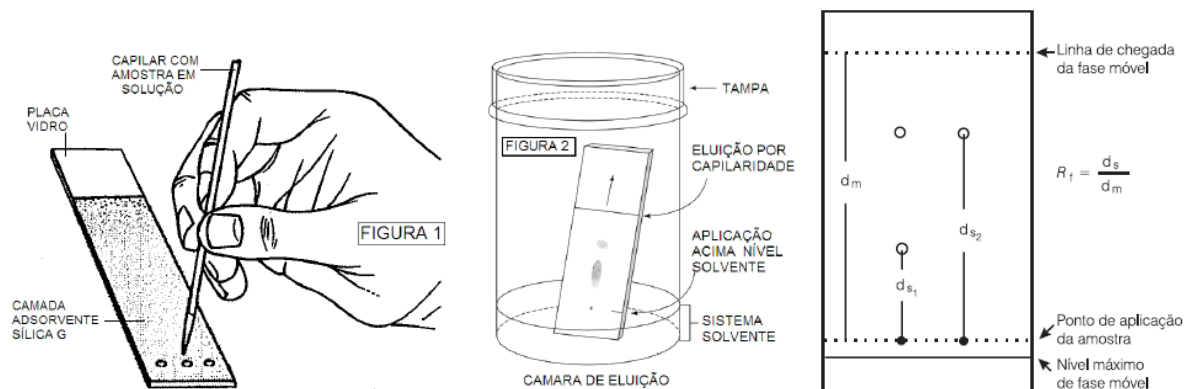


Figura 3 – Etapas de preparação de uma Cromatografia em Camada Delgada (CCD).

4. Prepare a câmara de eluição contendo hexano/acetato de etila (8:2). A quantidade de solvente nas câmaras deve ser suficiente para manter a porção inicial do adsorvente coberta e a um nível antes do ponto de aplicação das amostras, como mostra a **Figura 3**.

5. Coloque meio papel de filtro na câmara de eluição e após molhar com o solvente faça aderir à parede interna da câmara. Isto tem por objetivo saturar o recipiente com os vapores do solvente e minimizar a vaporização da camada adsorvente.

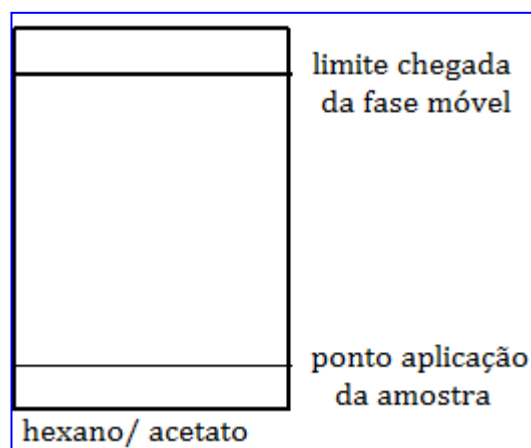
6. Coloque as plaquinhas preparadas na câmara de eluição e acompanhe a eluição da placa até que a “frente” do solvente atinja aproximadamente 1,0 cm antes da marca final da placa. Marque esta localização, você vai precisar dessa medida. Imediatamente retire a plaquinha e deixe o solvente evaporar totalmente (se necessário use capela).

7. Com a plaquinha seca observe os pontos coloridos e em seguida coloque-a numa câmara de iodo por cerca de 10 minutos para revelar manchas de outras substâncias não coloridas que possam estar presente. A distância entre o centro da mancha e o ponto de aplicação na base é a medida que esse determinado solvente “arrastou” aquela substância. Outra medida é aquela do ponto de aplicação na base até onde o solvente eluiu.

8. Desenhe cada plaquinha revelada utilizando o modelo abaixo e calcule o R_f para cada amostra.

Questionário Pós-Laboratório

1. Como é feita a análise qualitativa de uma substância utilizando cromatografia em camada delgada?
2. Quais os principais adsorventes usados em cromatografia? Que outros adsorventes podem ser usados para a cromatografia?
3. Mostre uma série eluotrópica.
4. Quais os principais fatores que afetam a ordem de eluição de uma substância em uma coluna cromatográfica.
5. Cite as principais diferenças entre cromatografia de adsorção e partição.



6. Calcule o R_f de duas substâncias presentes nas frações obtidas nesta prática.
7. Pesquise sobre o uso da sílica como adsorvente.
8. Pesquise sobre as principais aplicações de cromatografia de adsorção.

Experimento 4 – Análise da atividade óptica da sacarose

Objetivo

Calcular a rotação específica da sacarose, a partir das rotações ópticas observadas em polarímetro, utilizando soluções com diferentes concentrações, e, calcular a concentração de uma solução desconhecida.

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Análise da atividade ótica de moléculas quirais

Manuseio do polarímetro

Referências para estudo complementar

SOLOMONS, T. W. Graham; Fryhle, Craig B. *Química Orgânica*, vol. 1. 9 ed. LTC, 2009 (cap. 5).

PAVIA, Donald L. *Química Orgânica Experimental: técnicas de pequena escala*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 877p. (p.727-731.)

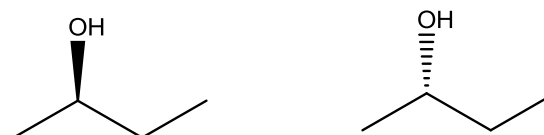
1. Introdução

Estereoisomeria é o estudo das moléculas que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem na organização espacial de seus átomos. Na estereoisomeria as moléculas podem ser subdivididas em duas categorias gerais: enantiômeros, que são estereoisômeros cujas moléculas são imagens especulares não sobreponíveis entre si, e diastereoisômeros, que são estereoisômeros cujas moléculas não são imagens especulares entre si. Um exemplo de diastereoisômeros são os alcenos cis-trans do 1,2-dicloroeteno (Figura 1a), e, de enantiômeros o par R-S do 2-butanol (Figura 1b).



cis-1,2-Dicloroeteno

trans-1,2-Dicloroeteno



(R)-2-Butanol

(S)-2-Butanol

Figura 1a- Exemplo de diastereoisômeros.

Figura 1b- Exemplo de enantiômeros

Os diastereoisômeros apresentam propriedades físicas (como ponto de fusão e ebulição) distintas, então podem ser distinguidos entre si por análise dessas propriedades. O mesmo não pode ser aplicado para análise dos enantiômeros, uma vez que possuem propriedades físicas idênticas, não sendo possível a utilização das mesmas técnicas de análise usadas para os diastereoisômeros, como pode ser percebida no Quadro 1:

Quadro 1 – Valores de ponto de fusão de alguns compostos quirais

Composto	Ponto de Fusão (Pf)	Tipo
L-Glicose	146 °C	Enantiômeros
D-Glicose	146 °C	
(1R,2S,5R)-(-)-Mentol	41-45 °C	Diastereoisômeros
(1S,2S,5R)-(+)-Neomentol	-22 °C	

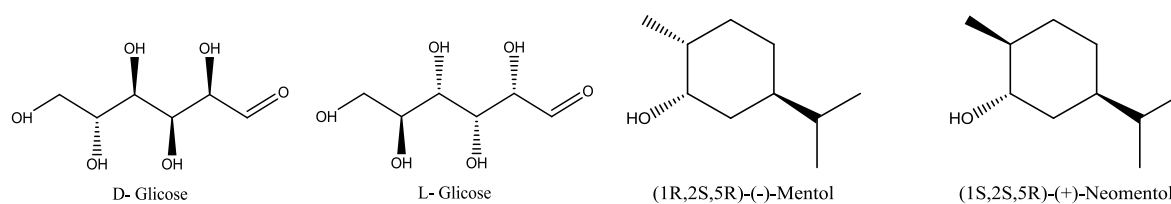


Figura 2- Estruturas de um par de enantiômeros (D-glicose e L-glicose) e um par de diastereoisômeros ((-)-mentol e (+)-mentol)

A única propriedade física que diferencia os enantiômeros é a rotação do plano de luz polarizada, uma vez que as moléculas são necessariamente quirais. Uma substância é dita “opticamente ativa” quando desvia o plano da luz polarizada e, assim, uma constante de rotação específica. Quando esse desvio é para a direita (sentido horário), a substância é classificada como dextrógira; para a esquerda (sentido anti-horário), levógira. O ângulo através da qual uma amostra de um composto (geralmente uma solução) gira a luz polarizada no plano depende de uma série de fatores, sendo os mais importantes o comprimento do caminho (tamanho do tubo), concentração, temperatura, solvente e comprimento de onda. Normalmente, as rotações óticas são medidas a 20°C num solvente tal como etanol ou clorofórmio, e a luz usada é a partir de uma lâmpada de sódio, com um comprimento de onda de 589 nm.

O ângulo de rotação pode ser medido em um polarímetro, que é o instrumento usado para medir o efeito de compostos opticamente ativos sobre a luz plano-polarizada, cujo esquema é mostrado a seguir.

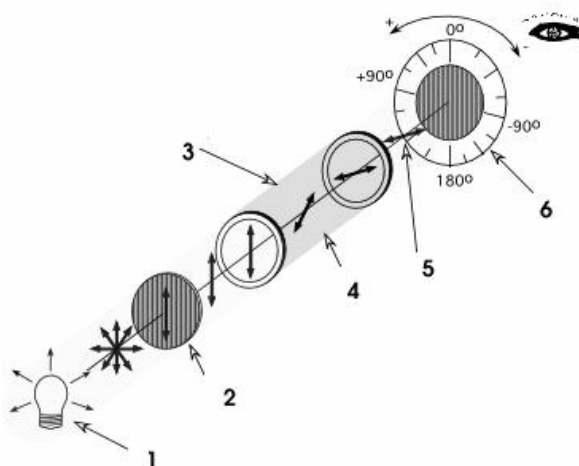


Figura 3- Esquema interno de um polarímetro.

O aparelho é formado por (1) uma fonte de luz, (2) um filtro polarizador fixo, (3) ampola de polarimetria contendo a amostra e (5) um filtro polarizador, ou volante, para análise do ângulo de rotação (6) medido em graus (de 0 a 180), que ao ser girado no sentido horário recebe o sinal positivo (+) sendo denominado dextrógira, e, ao girar no sentido anti-horário, recebe o sinal negativo (-) sendo denominado levógira.

Cada substância opticamente ativa tem rotação específica característica a qual pode ser calculada a partir da rotação ótica observada no polarímetro usando equação da lei de Biot abaixo:

Onde:

$$[\alpha]^{25^{\circ}\text{C}}_{589,3\text{nm}} = \frac{\alpha}{l \cdot C}$$

- $[\alpha]^{25^{\circ}\text{C}}_{589,3\text{nm}}$ É a rotação específica à 25°C em uma luz com 589,3 nm (luz de sódio)
- α é o ângulo observado
- l é o comprimento da ampola em decímetros (1 ou 2 dm)
- C é a concentração em g/ml

Com a essa fórmula, é possível calcular a concentração ou atividade ótica e eventualmente identificar o tipo de isômero.

Nesta prática utilizaremos a sacarose (Figura 4) por ser uma substância quiral e de relativa facilidade de obtenção, podendo ser utilizada tanto para a calibração do polarímetro quanto para a melhor compreensão prática do funcionamento do aparelho. A sacarose possui uma rotação específica de 66,5°.

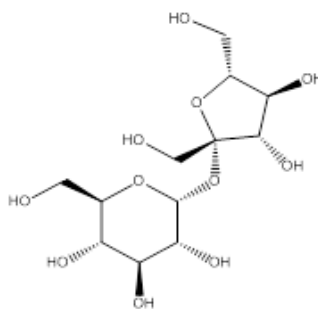


Figura 4- Estrutura química da sacarose

Questionário Pré-Laboratório

1. Qual característica a molécula deve ter para rotacionar um feixe de luz polarizada?
2. Usando a rotação específica da sacarose, encontrada na introdução, calcule o valor de α para as concentrações usadas neste experimento:

	Concentração	2 dm	1 dm
Sacarose	0,1 g/mL	$\alpha =$	$\alpha =$
	0,04 g/mL	$\alpha =$	$\alpha =$
	0,02 g/mL	$\alpha =$	$\alpha =$

3. Busque dois exemplos de substâncias opticamente ativas e suas rotações específicas.

Metodologia

Materiais e Reagentes

Béqueres	Bastão de Vidro	Ampola de polarimetria de 10 cm
Balões Volumétricos (25 mL e 50 mL)	Espátula	Sacarose
Provetas (10 mL e 25 mL)	Pipeta de Pasteur	Solução de Sacarose 10%
Pisseta com água destilada	Polarímetro	Solução de Sacarose 30% (rotular como solução desconhecida)

2. Procedimento Experimental

O polarímetro deve ser ligado alguns minutos antes do início na prática, visto que a lâmpada de sódio precisa aquecer para tornar possível a leitura do desvio da luz polarizada.

2.1. Preparação das soluções de sacarose

Em dois béqueres de 50 mL, pese, separadamente, 1g de sacarose e misture cerca de 5 mL de água destilada. Com o auxílio de um bastão de vidro, mexa as soluções até a completa dissolução da sacarose. Caso necessário, acrescente mais 5 mL de água destilada.

Transfira cuidadosamente as soluções preparadas para balões volumétricos de 25 e 50 mL. Para garantir que todo o sólido seja transferido para os balões, use mais 5 mL de água destilada após a primeira transferência para lavar os béqueres. Complete o volume de cada balão com água destilada até a aferição do menisco e faça a homogeneização das soluções, vertendo os balões devidamente tampados. Rotule as soluções obtidas (soluções de sacarose: 0,04 g/mL; 0,02 g/mL).

2.2. Preparação da ampola de polarimetria

Abra uma das tampas contidas na extremidade da ampola de polarimetria de 10 cm (Figura 5), tomando cuidado com as pequenas peças contidas na mesma. Lave a ampola com água destilada para evitar que qualquer corpo estranho no seu interior interfira na leitura do desvio da luz polarizada. Com uma pisseta, preencha completamente a ampola com água destilada (caso necessário, complete o volume com auxílio de uma pipeta de Pasteur), tampe adequadamente e coloque-a na posição horizontal. Observe se não há vazamentos e se uma pequena bolha de ar, caso exista, está “presa” na parte mais larga da ampola. OBS: a bolha de ar deve ser pequena o suficiente para que não haja interferência na leitura do desvio da luz polarizada no polarímetro.

Após esse procedimento, seque a ampola com papel absorvente macio e evite tocar na parte de vidro da mesma. OBS: Nunca deixe a ampola solta na posição vertical.



Figura 5: Imagem de uma ampola de polarimetria de 10 cm

2.3. Calibração do polarímetro e análise das rotações ópticas das soluções

Abra o compartimento do berço inclinado do polarímetro e acomode a ampola contendo água destilada, deixando a parte mais larga da ampola virada pra cima. Certifique-se que bolhas existentes permaneçam nesse local. Feche o compartimento supracitado e observe através do visor – lente existente na extremidade mais distante da fonte luminosa, conforme ilustrado na Figura 6.



Figura 6- Fotografia de um polarímetro de disco

Observando através do visor, gire o volante, que se encontra abaixo do visor, até conseguir observar um círculo dividido em três setores, com o setor central mais claro do que os setores laterais (Figura 7 (a)). Continue girando o volante até observar outro círculo com o setor central mais escuro que os setores laterais (Figura 7 (c)). O ponto final acontece quando a intensidade de luz é igualmente pouco iluminada em todo o visor, ou seja, entre os dois círculos mencionados acima (Figura 7 (b)).

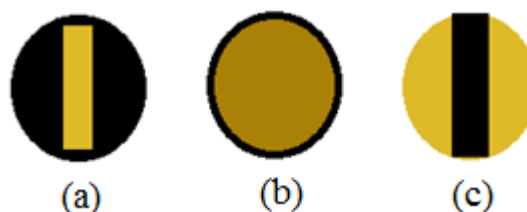


Figura 7- Setores do campo de imagem do polarímetro.

Após achar o ponto final, observe através de uma pequena lupa que se encontra na lateral do visor para fazer a leitura do desvio da luz plano polarizada (α), que neste caso, deverá ser zero graus (0°). A leitura é feita observando o valor da graduação da direita que corresponde ao zero da graduação da esquerda no visor. Caso o aparelho não esteja devidamente calibrado, ou seja, um valor diferente de zero graus, você deverá usar a diferença de leitura para corrigir todas as medidas subsequentes. Anote o valor observado no Quadro 1.

2.4. Medição dos ângulos de desvio de soluções de sacarose em diferentes concentrações.

Após a leitura do zero, descarte a água contida na ampola, preencha a mesma com a solução de sacarose 10% fornecida pelo professor e meça o ângulo de rotação, conforme realizou no item 2.3. Anote no Quadro 2 o valor de α observado para esta solução.

Realize o mesmo procedimento para com as soluções que você preparou no item 2.1 e anote os valores de α observados para cada uma delas. Não esqueça de lavar com um pouco de água destilada cada vez que trocar de solução. Anote todos os valores no Quadro 2.

Com os valores dos ângulos de rotação obtidos, calcule a rotação específica para cada solução, utilizando a equação da lei de Biot, e registre no Quadro 2. O valor da rotação específica da sacarose pode ser obtido através da média aritmética dos valores calculados para cada concentração, ou, de forma mais precisa, usando o cálculo da regressão linear (material complementar). Anote o valor no Quadro 5.

Meça o ângulo de rotação (α) de uma solução de sacarose fornecida pelo professor, anote o valor no Quadro 5 e calcule a sua concentração em g/mL. Utilize o valor da rotação específica da sacarose, obtida pela média aritmética ou através do cálculo da regressão linear.

Quadro 2 – Registro dos desvios da luz polarizada, em graus, e o valor calculado da rotação específica para as soluções de sacarose.

Concentração da solução % (g/mL)	0,00	0,1	0,04	0,02	Concentração da solução desconhecida, calculada pela lei de Biot: _____
Desvio observado α					Valor de α observado para a solução desconhecida: _____
Rotação específica $[\alpha]$					Valor médio de $[\alpha]$ das soluções 0,1, 0,04 e 0,02 g/mL: _____

Questionário Pós-Laboratório

1. Para uma amostra desconhecida, o ângulo de rotação no polarímetro, usando uma ampola de 1 dm, foi de 8° . Calcule a concentração de sacarose para esta amostra.
2. Cite uma vantagem e uma desvantagem do método de análise polarimétrica. Busque exemplos do uso cotidiano da polarimetria em situações práticas/industriais.

Experimento 5 – Isomeria *cis* e *trans*

Objetivo

Obter o ácido fumárico (isômero *trans*) a partir do ácido maleico (*cis*) e comparar suas propriedades físicas (ponto de fusão e solubilidade).

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Isomeria geométrica (estereoisomeria)

Técnica de recristalização

Ponto de fusão e solubilidade de compostos orgânicos

Referências para estudo complementar

VOLLHARDT, K. Peter C.; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e função**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 1112p. (p.385-410; 424-433)

Introdução

A tetravalência do átomo de carbono permite aos compostos orgânicos adotar inúmeras possibilidades de cadeias (lineares e ramificadas, cíclicas e acíclicas) e conectividades entre átomos e grupos funcionais. Quando dois ou mais compostos possuem a mesma fórmula molecular, porém diferente conectividade entre os átomos, isto é, configuração estrutural diferente, eles são chamados de **isômeros** (do grego: *isos* = iguais, *meros* = partes). Os isômeros podem ser divididos em dois grandes grupos: isômeros estruturais e espaciais (estereoisômeros). Os **isômeros estruturais** ou constitucionais são aqueles em que a diferença estrutural entre os isômeros reside no tipo de cadeia, na posição dos grupos funcionais ou substituintes, ou na presença de grupos funcionais distintos (**Figura 1**).

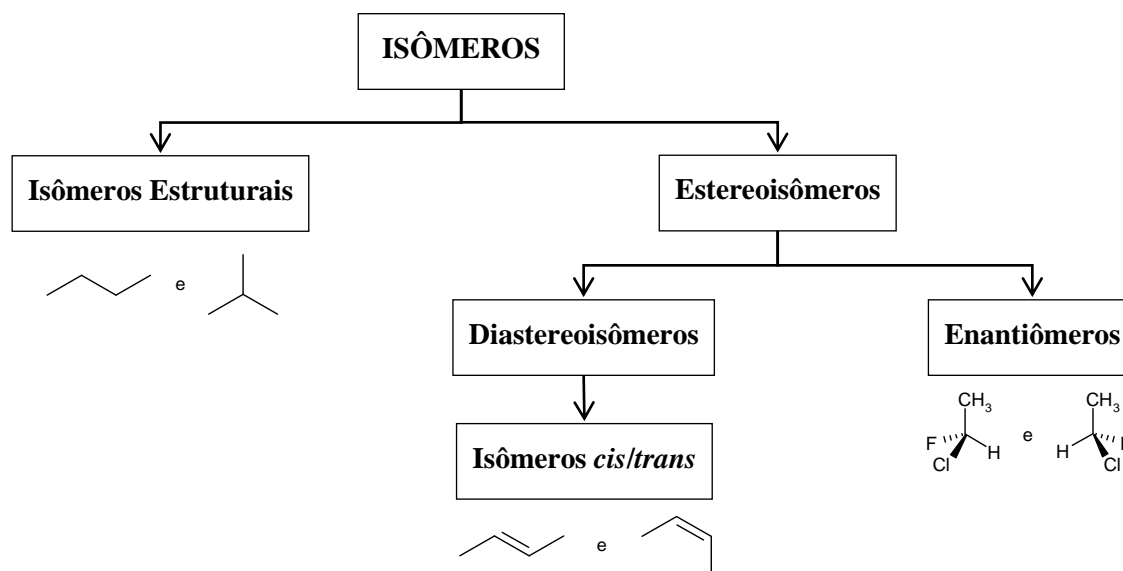


Figura 1 – Tipos de isomeria

Os **estereoisômeros** ou isômeros espaciais são moléculas que apresentam a mesma fórmula molecular e igual conectividade (sequência de ligações químicas), porém diferem-se na orientação tridimensional (espacial) de seus átomos. Eles podem ser subdivididos em dois grupos: **enantiômeros**, que são estereoisômeros que se relacionam como objeto-imagem especular não superponível, e **diastereoisômeros**, que são os estereoisômeros que não apresentam relação objeto-imagem especular não superponível. Os primeiros são caracterizados pela ausência de um plano de simetria interno, fato que lhes confere apresentar as mesmas propriedades físicas (ponto de fusão e ebulição, solubilidade, por exemplo) exceto o desvio da luz plano polarizada, fenômeno conhecido como atividade óptica. Os diastereoisômeros, por sua vez, apresentam

propriedades físicas e químicas distintas. Dentre os isômeros deste grupo, incluem os compostos meso, os isômeros ópticos não enantioméricos e os isômeros *cis/trans* (*E/Z*).

Como visto no experimento anterior (pág.39), a ligação dupla C=C é formada pela sobreposição frontal (ligação sigma) e em paralelo (ligação pi) dos orbitais atômicos. A rotação em torno da ligação dupla é então restrita em virtude da presença da ligação pi, pois envolveria a quebra desta ligação a um alto custo energético. Deste modo, as posições relativas dos dois substituintes em cada um dos carbonos sp^2 da ligação dupla permanecem praticamente fixas, o que dá origem à **isomeria *cis/trans*** (os termos *cis* e *trans* são sempre escritos em itálico e em minúsculo). Se grupos idênticos encontram-se do mesmo lado da ligação dupla, o isômero é chamado *cis* (do latim, mesmo lado), ou se em lados opostos de *trans* (do latim, transversal). Para que haja isomeria *cis/trans* os dois substituintes de cada carbono sp^2 devem ser distintos, porém ao menos um deles deve ser idêntico ao do outro carbono sp^2 . Adicionalmente, este tipo de isomeria também pode ocorrer em determinados compostos cíclicos.

Quando os quatro substituintes em torno da ligação dupla (dois substituintes para cada um dos carbonos sp^2) são todos distintos ou quando não há substituintes comuns aos dois carbonos sp^2 , a nomenclatura *cis/trans* não pode ser usada, pois não existem grupos idênticos para serem comparados. Desta forma, foi criada pela IUPAC a notação *E/Z*, mais abrangente, em que é assinalada uma prioridade para cada um dos substituintes ligados aos carbonos sp^2 . O critério de prioridade baseia-se no número atômico do elemento químico diretamente ligado ao carbono sp^2 ; o grupo que contiver o elemento com maior número atômico receberá a maior prioridade. Em caso de empate, são analisados os átomos subsequentes, um por vez, até encontrar o elemento com maior número atômico (**Figura 2**).

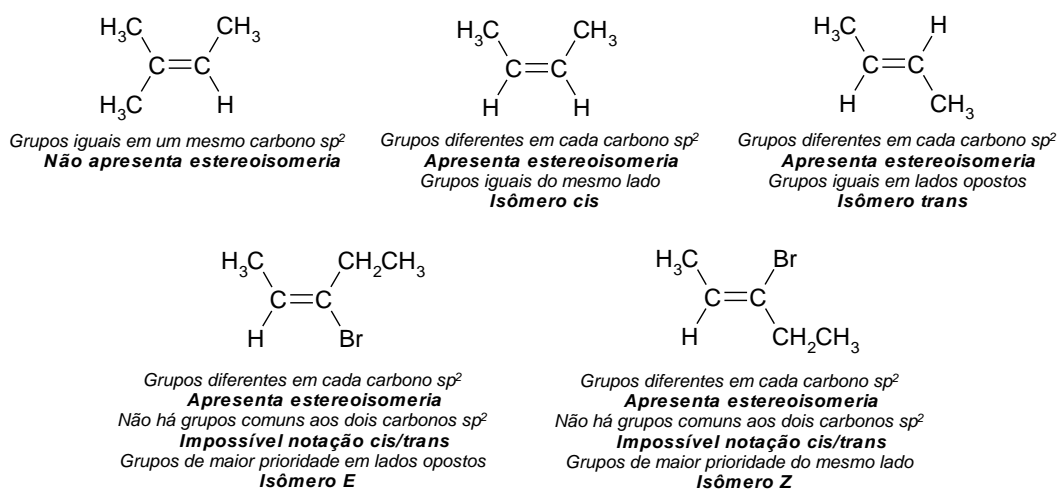


Figura 2 – Exemplos de casos em que são utilizadas as notações *cis/trans* e *E/Z*

Devido à alta barreira energética da rotação em torno da ligação dupla, a conversão de um isômero em outro se dá apenas em condições extremas (elevadas temperaturas) ou a partir de reações químicas envolvendo a quebra da ligação dupla e sua posterior regeneração. Dessa forma, a quebra da ligação dupla de um isômero *cis* ou *trans*, faz com que os átomos de carbono em questão estejam ligados apenas por uma ligação simples, a qual apresenta “rotação livre”. Ao ser regenerada a ligação pi, a disposição preferencial, de menor energia, geralmente é a *trans*, pois esta conformação geralmente apresenta energia relativa mais baixa (i.e., são mais estáveis) que seus isômeros *cis*, devido ao menor impedimento estérico observado nos primeiros em comparação com os últimos (**Figura 3**). Dessa forma, a obtenção de isômeros *trans* a partir de compostos *cis* é termodinamicamente viável e explica, por exemplo, a formação da “gordura *trans*” a partir de processos industriais de hidrogenação de óleos vegetais, que contêm apenas gorduras insaturadas do tipo *cis*, benéficas ao corpo humano.

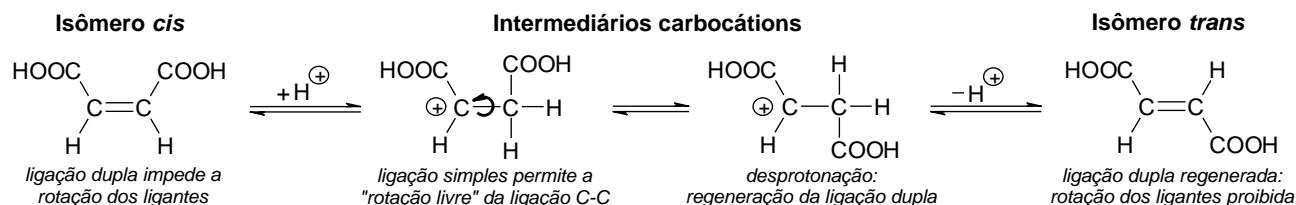


Figura 3 – Esquema da interconversão do isômero *trans* a partir do *cis*

Por se constituírem em diastereoisômeros, os isômeros *cis/trans* apresentam propriedades físicas e químicas distintas. Além da estabilidade relativa, outras propriedades como solubilidade e ponto de fusão podem ser drasticamente afetadas pela disposição espacial dos átomos em uma molécula. A **solubilidade**, conforme estudada no **Experimento 1** (p.1), depende diretamente da polaridade do soluto e do solvente. Devido encontrar-se em lados opostos, os isômeros *trans*, em geral, apresentam momento dipolar (μ) nulo ou próximo de zero, ao contrário das moléculas *cis*, cujos vetores tendem a se somar resultando em um momento dipolar diferente de zero, em especial quando se tem grupos polares ligados aos carbonos sp^2 . Isto faz com que as moléculas *cis* sejam, na maioria dos casos, mais polares e, portanto, mais solúveis, que seus isômeros *trans*.

Por sua vez, o **ponto de fusão** de uma molécula depende fundamentalmente de três fatores: (i) massa molar, (ii) interações intermoleculares e (iii) fator de empacotamento (simetria molecular). Como os isômeros apresentam idêntica massa molar, apenas os fatores (ii) e (iii) explicam a diferença no ponto de fusão observado para os isômeros *cis/trans*. Os isômeros *trans* apresentam uma configuração espacial mais estendida, que é mais simétrica quando comparada com uma molécula *cis*. Esta simetria presente nos isômeros *trans* confere uma maior capacidade de empacotamento de suas moléculas, facilitando sua agregação no estado sólido, que se traduz em um ponto de fusão mais elevado. Adicionalmente, quando pelo menos dois grupos altamente polares (e.g. -OH, -NH₂, -COOH) estão presentes na molécula, pode ocorrer, nos isômeros *cis*, a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, as quais inibem a formação das ligações intermoleculares, diminuindo drasticamente o ponto de fusão e ebulição da molécula (**Figura 4**).

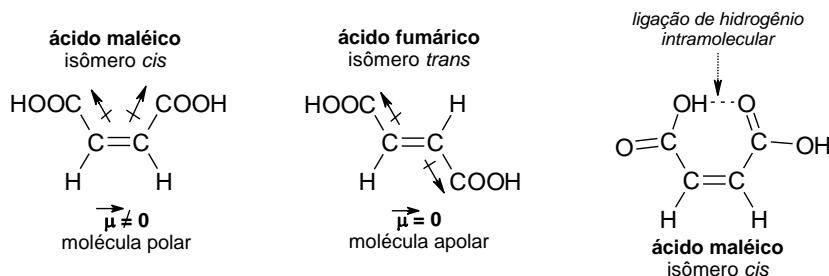


Figura 4 – Polaridade dos ácidos maléico e fumárico e ligação de hidrogênio intramolecular no isômero *cis*

Questionário Pré-Laboratório

- Sugira a estrutura para pelo menos um par de isômeros de cada tipo: (a) estrutural de cadeia, (b) estrutural de posição, (c) estrutural de função, (d) enantiômero, (e) *cis/trans*.
- Escreva todos os isômeros possíveis para os compostos com fórmula molecular C₅H₁₂.

Metodologia

Materiais e Reagentes

Espátula	Erlenmeyer	Tubos de ensaio
Béquer	Pisseta	Vidros de relógio
Provetas	Bastão de vidro	Aparelho de ponto de fusão
Aquecedor elétrico	Funil de Buchner	Ácido maléico P.A.
Pipetas graduadas	Bomba de vácuo	Solução de HCl 6,0 M

Cuidados e Segurança

A solução de ácido clorídrico 6,0 M provoca queimaduras quando em contato com a pele. Utilize luvas e faça a adição desse reagente na capela é corrosiva.

Durante a recristalização tome cuidado para que o filtrado não alcance o nível da saída do kitassato, alcançando assim a mangueira e a bomba de vácuo.

Procedimento Experimental

(Leia todo o procedimento antes de iniciar o experimento)

1ª Parte: Obtenção do ácido fumárico

Prepare com antecedência banho-maria e uma pisseta com água destilada gelada.

1. Após esses cuidados iniciais, pesar (\pm) 2,0 g (anote o peso) de ácido maléico num erlenmeyer de 250 mL limpo e seco. Anote a massa exata que foi pesada na **Tabela 1**, encontrada no final do procedimento experimental.

2. Na capela, adicione ao erlenmeyer com ácido maleico, cerca de 20 mL da solução de HCl concentrado. Agite a mistura reacional com bastão de vidro e coloque-a no banho-maria para dissolver todo o ácido maleico.

3. Após a dissolução completa do ácido maleico, deixe a mistura reacional em repouso no banho-maria durante 5 minutos. Ao final desse período deverá ser observada a formação de precipitado (ácido fumárico).

4. Retire então o erlenmeyer do aquecimento e esfrie-o em água corrente. Quando as paredes do erlenmeyer estiverem frias, coloque-o em um banho de gelo durante 3 minutos para acelerar e completar a cristalização do ácido fumárico.

5. Filtre à vácuo o sólido formado, de acordo com a **Figura 5**, adaptando à superfície do funil um papel de filtro (use dois papéis de filtro juntos). Lave o precipitado contido no funil com cerca de 20 mL de água destilada gelada (2 lavagens de 10 mL cada). Quando boa parte da água tiver sido filtrada e amostra encontrar-se razoavelmente seca, desligue a bomba de vácuo e retire com cuidado o papel de filtro, colocando-o sobre um vidro de relógio.

6. Secar o papel de filtro com o ácido colocando sobre o vidro de relógio e sobre uma fonte de aquecimento (vapor d'água). Pese o papel com o ácido e calcule o rendimento.

7. Reserve o ácido fumárico obtido para recristalizar na próxima aula.

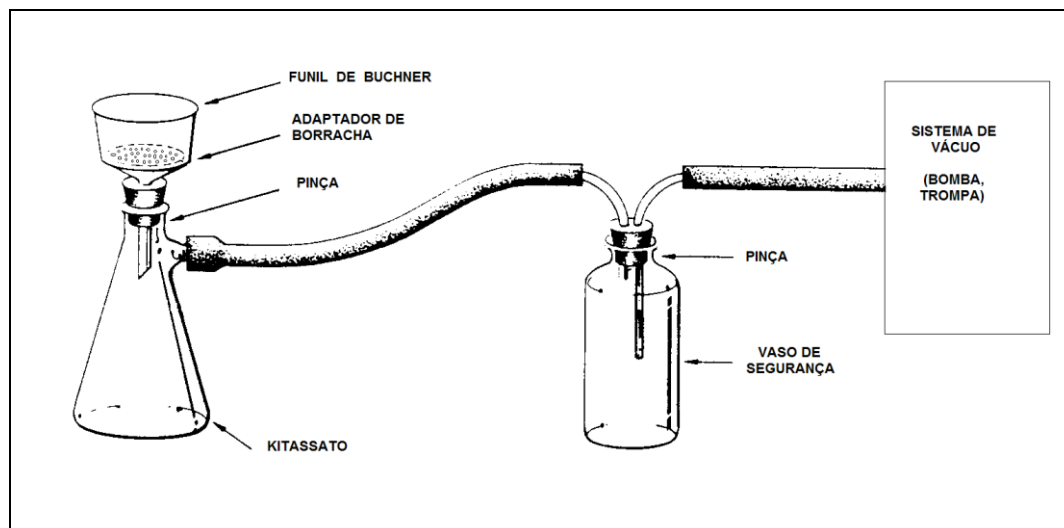


Figura 5 – Aparelhagem para um sistema de filtração à vácuo

Questionário Pós-Laboratório

1. Explique o papel do HCl na reação de isomerização dos ácidos maléico e fumárico.
2. Escreva o mecanismo para esta reação de isomerização.
3. Desenhe um diagrama de energia potencial *versus* coordenada de reação para a isomerização do ácido fumárico a partir do maléico.

Experimento 6 – Recristalização do ácido fumárico e análise de algumas propriedades físicas

Objetivo

Purificação de substâncias sólidas.

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Solubilidade

Interações intermoleculares

Referências para estudo complementar

PAVIA, Donald L. *Química Orgânica Experimental: técnicas de pequena escala*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 877p. (p.407-411; 570-575)

1 Introdução

O método mais utilizado para a purificação de sólidos é a recristalização. O processo de recristalização baseia-se na propriedade solubilidade e variação dessa propriedade em função da temperatura que a substância está submetida, isto é, em geral com aumento da temperatura a solubilidade do sólido também aumenta. Por exemplo, uma determinada quantidade de sacarose dissolvida em água quente, quando a temperatura dessa solução é resfriada a solubilidade da sacarose diminui e o excesso agora na solução começa a cristalizar. No processo de recristalização o composto impuro é dissolvido em um solvente e deixado cristalizar. À medida que se formam cristais, moléculas dos compostos que estão em menor quantidade (impurezas) e dissolvidos na solução são excluídos da estrutura cristalina e o composto de interesse pode ser obtido na forma pura.

A dissolução de um soluto em um solvente é acompanhada pela liberação ou absorção de calor. Quando a dissolução de um soluto em um dado solvente libera calor, o $\Delta H_{\text{solução}}$ é menor do que zero, a solubilidade do soluto nesse solvente decresce com o aumento da temperatura. Ao contrário, isto é, quando o processo absorve calor, o $\Delta H_{\text{solução}}$ é positivo e a solubilidade do soluto nesse solvente aumentará com o aumento da temperatura.

Devemos diferenciar os processos de cristalização e de precipitação de um sólido. Na cristalização ocorre uma lenta e seletiva formação de cristais, que resulta no composto puro, enquanto que na precipitação, um sólido amorfo (sem forma cristalina) é formado rapidamente da solução, misturado com impurezas e por isso deve ser recristalizado. Por esta razão, normalmente conseguimos um sólido, a partir de uma solução, que em seguida deve ser cristalizado e recristalizado, no processo de purificação.

2. Escolha do solvente

Inicialmente você deve determinar a solubilidade da sua amostra em vários solventes comuns (ex: água, etanol, hexano, diclorometano, acetato de etila, etc). Coloque uma ponta de espátula do sólido em vários tubos de ensaio e adicione $\pm 0,5$ mL de cada solvente aos diferentes tubos contendo o sólido. Agite cada mistura e determine se o sólido é solúvel em cada solvente à temperatura ambiente. Se a amostra não for solúvel em algum solvente, aqueça o tubo de ensaio em banho Maria. Agite o tubo observando se o sólido é solúvel a quente.

Deixe as soluções esfriarem lentamente a temperatura ambiente. Se houver a formação de cristais das misturas resfriadas, compare a quantidade, tamanho cor e forma com o material sólido

original. Construa uma tabela contendo os dados de solubilidade, a partir dos quais você será capaz de decidir qual o solvente mais apropriado para a recristalização. O bom solvente deve mostrar um comportamento próximo ao mostrado no gráfico da Figura 1.

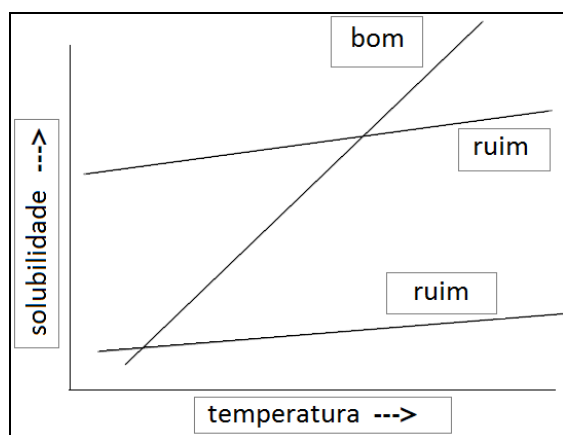


Figura 1: Comportamento de solventes para recristalização, após testes de solubilidade

Uma vez determinado o solvente mais eficiente para a recristalização da sua amostra, o procedimento geral segue o seguinte procedimento, coloque aproximadamente 2-3 g do material a ser purificado em um frasco de Erlenmeyer de 125 mL. Usando outro frasco de Erlenmeyer, aqueça em uma chapa elétrica ou placa de aquecimento, a quantidade do solvente que será utilizado na recristalização. Adicione ao frasco de Erlenmeyer contendo a amostra, aos poucos e com agitação, o solvente escolhido a quente até que toda a amostra se dissolva. Caso o material apresente impurezas coloridas, retire da chapa quente o frasco de Erlenmeyer contendo a amostra dissolvida e coloque-o sobre uma tela de amianto. Adicione uma pequena quantidade de carvão ativo à solução e agite a mistura. Volte o frasco de Erlenmeyer para a chapa quente enquanto você prepara o funil e o papel de filtro pregueado (Figura 2), para a etapa seguinte da filtração sobre o papel de filtro pregueado, (Figura 3).

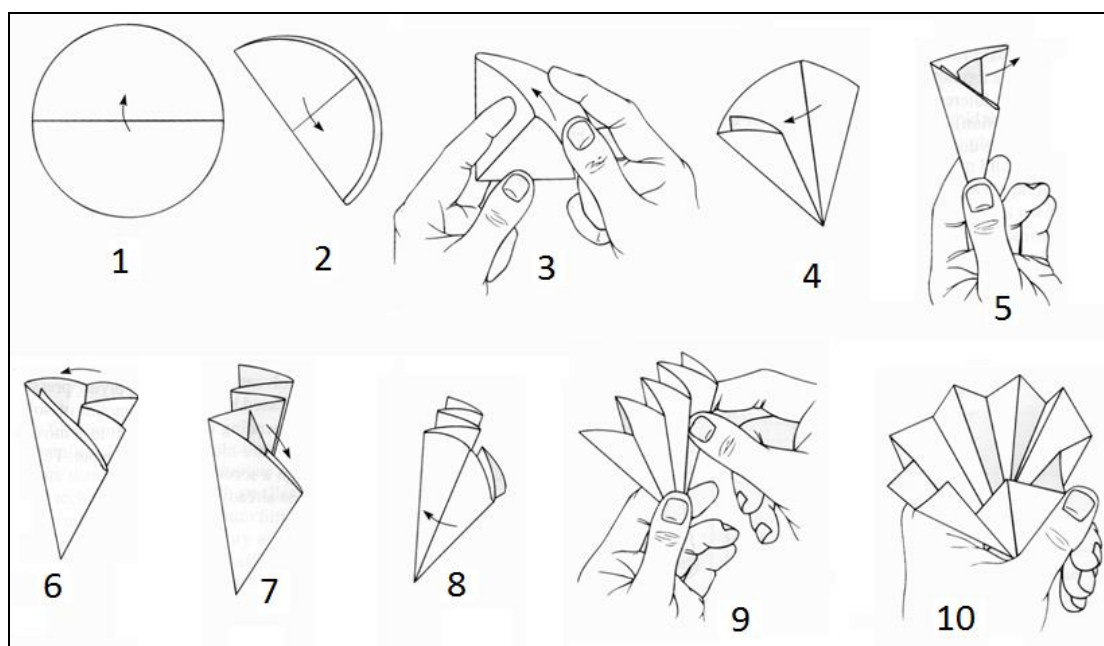


Figura 2: Preparação do papel de filtro pregueado.



Figura 3. Filtração rápida de uma solução quente usando papel de filtro pregueado.

Considere que três diferentes tipos de impurezas podem estar presentes numa amostra de sólido impuro: a solúvel, a insolúvel e impurezas coloridas. Em teoria as insolúveis podem ser facilmente removíveis por simples filtração. Impurezas coloridas podem ser removidas por adsorção sobre carvão ativo e seguido de filtração. O terceiro tipo, uma impureza solúvel, após a escolha do melhor solvente (alta solubilidade a quente para a substância principal e baixa solubilidade a frio).

Para remoção dessa última, segue-se o procedimento: a substância principal desejada contendo a impureza solúvel é dissolvida numa quantidade mínima de solvente próximo ao ponto de ebulição do solvente. Deixa-se a solução esfriar lentamente em repouso. A medida que a solução esfria torna-se saturada da substância em maior quantidade (desejada) e inicia a cristalização. A formação de cristais é muito seletiva geralmente exclui moléculas estranhas, somente começa a cristalizar a substância que está saturada na solução e a impureza que está em menor quantidade não atinge sua saturação, ficando assim em solução mesmo após o resfriamento. Por filtração então essa impureza solúvel é separada.

Ao final na última filtração lava-se com uma quantidade mínima de solvente resfriado para limpeza de qualquer impureza superficial. Após evaporação do solvente o cristal puro é obtido.

Questionário pré-laboratório

1. Em que princípio se baseia o processo de recristalização?
2. Defina os seguintes termos:
 - a) solução não saturada
 - b) solução saturada
 - c) solução supersaturada
 - d) solubilidade
 - e) concentração
 - f) filtrado
 - g) água-mãe
 - h) precipitado
3. Liste quatro propriedades que um bom solvente para recristalização deve ter.
4. Pesquise, e anote na **Tabela 1** encontrada no final do procedimento experimental, o ponto de fusão para os ácidos maléico e fumárico.

Metodologia

Materiais e Reagentes

Tubos de ensaio	Acetanilida impura	hexano
Espátulas	Água destilada	Papel de filtro
Pipetas de Pasteur	Água destilada gelada	Funil simples
Erlenmeyer 125 mL	etanol	Banho maria
Chapa aquecedora		

3. Procedimento experimental

1ª Parte: Recristalização do ácido fumárico

1. Em um erlenmeyer de 100 mL aqueça 30 mL de água destilada. Em outro erlenmeyer de 100 mL transfira o produto obtido na aula anterior.
2. Adicione algumas pedrinhas de porcelana porosa no erlenmeyer com o ácido fumárico e, adicione, aos poucos, a água quente até que o sólido seja totalmente dissolvido (*use a menor quantidade de água possível*).
3. Adicione uma ponta de espátula, cerca de 0,04 g, de carvão ativo (**ATENÇÃO: não adicione o carvão ativo à solução em ebulição**). Em seguida leve essa mistura a suave ebulição por 5

minutos e filtre a solução ainda quente (Figura 3) através de papel filtro pregueado com um funil simples. (ATENÇÃO: tome os cuidados necessários para com o frasco quente).

4. Deixe o filtrado em repouso para permitir a formação de cristais e, após atingir a temperatura ambiente, coloque o erlenmeyer em banho de gelo por aproximadamente 5 minutos.
5. Filtre os cristais formados (pese o papel de filtro antes de usar) utilizando um sistema de filtração à vácuo. Ao final da filtração, lave os cristais de ácido fumárico com uma quantidade mínima de água gelada.
6. Retire com cuidado o papel de filtro contendo o ácido fumárico, ponha-o sobre um vidro de relógio e seque o material em banho-maria.
7. Aguarde a amostra atingir temperatura ambiente, pese o papel com a amostra para calcular o rendimento.

2ª Parte: Teste de solubilidade

Com a ponta de uma espátula, transfira uma pequena quantidade (inferior a 0,1 g) do ácido fumárico obtido para um tubo de ensaio limpo e seco. Em outro tubo, faça o mesmo para o ácido maléico. Adicione em cada tubo cerca de 1 mL de água destilada e após breve agitação, observe e anote o resultado obtido na **Tabela 1**.

3ª Parte: Determinação do ponto de fusão

Com a ponta de uma espátula, transfira alguns pequenos cristais (menos que cinco deles!) de ácido maléico para as lâminas que seu professor indicar. Com o auxílio de um aparelho de ponto de fusão, determine o ponto de fusão para o ácido maléico, seguindo as orientações dadas pelo seu professor para o manuseio do equipamento.

Tabela 1 – Dados da literatura e dados observados durante o experimento

Massa de ácido maléico pesada	
Massa de ácido fumárico recristalizado	
Rendimento da reação	
Ponto de fusão do ácido maléico (literatura)	
Ponto de fusão do ácido maléico (observado)	
Ponto de fusão do ácido fumárico (literatura)	

4. Questionário pós-laboratório

1. Por que as vezes é necessária uma mistura de dois solventes para uma recristalização?
2. Explicar por que se dá preferência à filtração à vácuo ao invés de filtração por gravidade
3. em química orgânica.
4. Explique a utilização do funil pré-aquecido e do papel de filtro pregueado durante o procedimento de recristalização do ácido fumárico.
5. Por que freqüentemente se adiciona uma pequena quantidade de carvão ativo à solução quente que contém o sólido desejado antes da solução ser filtrada para remover impurezas insolúveis (antes que ocorra a cristalização do sólido desejado)?
6. Por que a substância recristalizada é lavada nesta etapa com solvente gelado?
7. O que previne impurezas solúveis de aparecerem no produto final durante a recristalização?
8. Suponha que nem todo o solvente foi removido de um sólido recristalizado. Qual seria o efeito no ponto de fusão do sólido?
9. De que modo o ponto de fusão fornece informação sobre a pureza da substância?
10. Explique por que o ácido fumárico apresenta ponto de fusão superior ao ácido maléico?
11. Qual dos dois ácidos é o mais solúvel em água? Justifique sua resposta.
12. Calcule o rendimento para a isomerização do ácido fumárico a partir do maléico.

Experimento 7 – Propriedades Químicas de Hidrocarbonetos

Objetivo

Comparar a reatividade dos diferentes tipos de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e aromáticos) e fazer uso de testes qualitativos para a identificação destas classes de hidrocarbonetos.

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Mecanismo reacional de substituição radicalar em alcanos

Mecanismos reacionais de adição eletrofílica em alcenos

Reações de oxidação de alcenos e de compostos aromáticos

Referências para estudo complementar

VOLLHARDT, K. Peter C.; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e função**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 1112p. (p.105-122; 427-433; 442-444; 570-582)

Introdução

Os hidrocarbonetos são a classe mais simples de compostos orgânicos, sendo constituídos apenas por átomos de carbono e hidrogênio em cadeias lineares e/ou ramificadas, cíclicas ou acíclicas, e com ilimitadas possibilidades de arranjos moleculares. Os hidrocarbonetos são geralmente classificados em **alcanos**, **alcenos**, **alcinos** e **compostos aromáticos**, e cada uma dessas subclasses apresenta características físicas (ponto de ebulição, por exemplo) e químicas (reatividade, por exemplo) que podem diferir uma da outra. Portanto, a identificação dessas subclasses pode ser feita a partir de um conjunto de reações simples cuja ocorrência pode ser comprovada a partir de mudança de cor, formação de precipitado ou aparecimento de turbidez, liberação de gás, aquecimento ou resfriamento da mistura, dentre outros.

Os alcanos são hidrocarbonetos saturados que apresentam baixa reatividade devido à alta estabilidade relativa das ligações C–C, as quais são difíceis de serem quebradas. Adicionalmente, os alcanos não possuem grupos funcionais que confirmam à molécula a presença de polos ou regiões de densidade eletrônica significativa, e por isso, eles são considerados inertes e dificilmente reagem através de reações do tipo polares (ou iônicas) na presença de substâncias polares ou iônicas, incluindo ácidos e bases fortes. No entanto, os alcanos podem sofrer reações de oxidação — através de reações de combustão, por exemplo — e reações radicalares. Nesta última reação, os alcanos podem reagir com halogênios (X_2) na presença de luz, que atua como catalisador da reação, gerando halogeno-alcanos como produtos, tendo espécies radicalares como intermediários da reação. Este tipo de reação é chamada de reação de **substituição radicalar** e ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

Os alcenos, também chamados de alquenos ou olefinas, são hidrocarbonetos insaturados que contêm ao menos uma ligação dupla C=C em sua cadeia hidrocarbônica. A ligação dupla presente nos alcenos é formada pela sobreposição frontal dos orbitais sp^2 (ligação sigma) e pela sobreposição em paralelo dos orbitais p não hibridizados (ligação pi). Portanto, a ligação pi situa-se fora do eixo da ligação C–C, com a densidade eletrônica concentrada acima e abaixo deste eixo (**Figura 1**). E é justamente a densidade eletrônica concentrada nessa região que confere à ligação dupla um caráter nucleofílico. Desta forma, a ligação pi dos alcenos é capaz de atacar eletrófilos, sendo daí que provém boa parte de sua reatividade. De fato, os alcenos são compostos bastante reativos, sendo capazes de reagir através de mecanismos de **adição eletrofílica**, **adições radicalar**, além de **reações de oxidação**, dentre outras.

Hidrocarbonetos aromáticos são compostos cíclicos que apresentam ligações duplas C=C alternadas e são caracterizados pela sua alta estabilidade, que pode ser explicada, de acordo com a maioria dos químicos, através do conceito de **aromaticidade**. Os compostos aromáticos mais simples são formados a partir de um anel de seis membros com ligações duplas alternadas, conhecido como **benzeno**. O benzeno é um

anel planar onde a natureza de todas as seis ligações carbono-carbono são equivalentes, cuja explicação para este fato baseia-se no conceito de **ressonância**. Assim como os alcenos, a região rica em densidade eletrônica situa-se nas regiões acima e abaixo do plano do anel (**Figura 1**), mas ao contrário das olefinas, os compostos aromáticos são pouco reativos devido a fatores termodinâmicos, uma vez que a atuação do anel aromático como nucleófilo, atacando um eletrófilo, envolve a quebra da aromaticidade, e conseqüente perda de estabilidade.

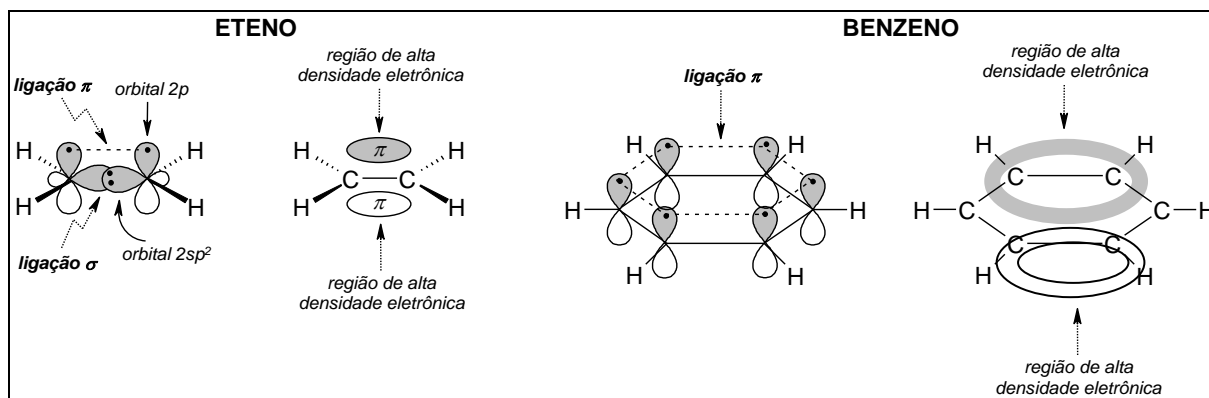


Figura 1 – Regiões de alta densidade eletrônica no eteno e no benzeno

Questionário Pré-Laboratório

1. Por que os alcanos são compostos muito pouco reativos? Que tipo de reações eles são capazes de fazer? Cite exemplos, apresentando a equação química.
2. O que é biodiesel? Pesquise e forneça a estrutura química de um possível composto presente em uma amostra de biodiesel.
3. Defina um composto aromático.
4. Explique por que as ligações duplas presentes em compostos aromáticos são menos reativas que as de um alceno simples.
5. Escreva a equação química, com os respectivos mecanismos reacionais, para:
 - a) Reação do cicloexano com bromo aquoso (Br_2/H_2O) na presença da luz.
 - b) Reação do cicloexeno com bromo aquoso (Br_2/H_2O).
 - c) Reação do cicloexeno com $KMnO_4$, NaOH a frio.
 - d) Reação do cicloexeno com H_2SO_4 .

Metodologia

Materiais e Reagentes

Tubos de ensaio	Solução de água de bromo	Solução de formaldeído 37%
Pipetas de Pasteur	Solução de $KMnO_4$ 0,01 M	Hexano (alcano)
Pipetas graduadas	Solução de NaOH 6,0 M	Tolueno (aromático)
Papel alumínio	H_2SO_4 98% (concentrado)	Cicloexeno (ou biodiesel)

Cuidados e Segurança

A solução de hidróxido de sódio 6,0 M é corrosiva. Evite o contato com a pele, utilizando luvas.

O ácido sulfúrico concentrado provoca queimaduras quando em contato com a pele. Utilize luvas e faça a adição desse reagente na capela.

Procedimento Experimental

(Leia todo o procedimento antes de iniciar o experimento)

1º Ensaio: Teste com água de bromo

1. Separe dois tubos de ensaio e adicione em cada um, cerca de 10 gotas de hexano e 10 gotas de água de bromo. Agite brevemente cada tubo. Um tubo com a mistura deixe ao abrigo da luz (no escuro, envolto com papel alumínio) e o outro exponha à luz solar durante cerca de 45 minutos ou simplesmente deixe o tubo exposto à luz artificial até o final da aula caso o experimento seja realizado à noite. Após esse período, compare a coloração dos dois tubos.

2. Separe três tubos de ensaio limpos e secos, adicione ao primeiro 10 gotas de hexano, ao segundo 10 gotas da amostra de cicloexeno* e ao terceiro 10 gotas de tolueno. Em seguida, adicione 10 gotas da solução de água de bromo em cada um dos tubos, agite a mistura, observe e registre o resultado na **Tabela 1** encontrada no final do procedimento experimental.

* EM RAZÃO DO MAU ODOR DO CICLOEXENO, USAREMOS ÉSTERES DE ÁCIDO GRAXO (BIODIESEL).

2º Ensaio: Teste com permanganato de potássio em meio alcalino

1. Separe três tubos de ensaio limpos e secos e adicione ao primeiro 10 gotas de hexano, ao segundo 10 gotas da amostra de biodiesel e ao terceiro 10 gotas de tolueno. Na sequência adicione em cada um dos tubos de ensaio: 10 gotas da solução aquosa de KMnO_4 0,01 M e 10 gotas da solução aquosa de NaOH 6,0 M, agite a mistura cuidadosamente em cada tubo, observe e registre o resultado na **Tabela 1** após 1 minuto e passados 5 minutos.

3º Ensaio: Teste com ácido sulfúrico

1. Separe dois tubos de ensaio limpos e secos e, na capela, adicione em ambos 2 mL de ácido sulfúrico. Adicione ao primeiro tubo 10 gotas de hexano e ao segundo 10 gotas da amostra de biodiesel (aqui neste caso podemos usar o ciclohexeno). Ainda na capela, agite a mistura com cuidado, observe e registre o resultado na **Tabela 1**.

4º Ensaio: Teste para hidrocarbonetos aromáticos

1. Separe dois tubos de ensaio limpos e secos, e adicione em um deles cerca de 1 mL de hexano e no outro 1 mL de tolueno. Em seguida adicione em cada tubo duas gotas de formaldeído 37% e 10 gotas de ácido sulfúrico concentrado (após adição de cada gota agite o tubo). Agite ambas as misturas suavemente, observe e registre o resultado na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Resultados observados durante os testes com hidrocarbonetos

	Observações experimentais
1º Ensaio: teste com água de bromo	
Hexano (exposto à luz solar)	
Hexano (ao abrigo da luz)	
Hexano	
Cicloexeno (biodiesel)	
Tolueno	
2º Ensaio: teste com $KMnO_4$ em meio alcalino	
Hexano	
Cicloexeno (biodiesel)	
Tolueno	
3º Ensaio: teste com ácido sulfúrico	
Hexano	
Cicloexeno (biodiesel)	
4º Ensaio: teste para hidrocarboneto aromático	
Hexano	
Tolueno	

Questionário Pós-Laboratório

1. Indique a evidência experimental que caracterizou a ocorrência da reação em cada teste realizado.
2. Forneça o(s) produto(s) e escreva a reação química para cada um dos reagentes utilizados em cada um dos testes realizados. Se a reação não ocorreu, escreva: SEM REAÇÃO.
3. Explique como a luz atua como catalisador da reação entre um alcano e um halogênio (X_2).

Experimento 8 – Síntese do cloreto de *terc*-butila

Objetivo

Sintetizar um composto halogenado a partir de um álcool terciário.

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Mecanismos reacionais de substituição nucleofílica

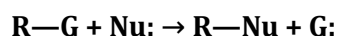
Técnica de extração líquido-líquido

Referências para estudo complementar

VOLLHARDT, K. Peter C.; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e função**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 1112p. (p.210-226; 233-241; 298-299)

Introdução

As reações envolvendo a substituição de um grupo por outro no átomo de carbono saturado é um processo comumente utilizado para efetuar transformações orgânicas moleculares. Uma forma desta reação é exemplificada na equação abaixo, em que **Nu:** é o símbolo utilizado para generalizar um nucleófilo e representa uma molécula ou íon que tenha caráter nucleofílico, e **G** representa um grupo de saída.



Os nucleófilos apresentam a propriedade comum de possuir pelo menos um par de elétrons não compartilhado, podendo ser ainda tanto neutros como carregados negativamente. O par de elétrons do nucleófilo é doado ao carbono com formação concomitante de uma nova ligação covalente. Exemplos de nucleófilos incluem: Cl^- , Br^- , OH^- , CN^- , H_2O e NH_3 .

O grupo de saída, **G**, deve ter a habilidade de aceitar o par de elétrons da ligação com o grupo alquila, **R**, resultante da quebra da ligação **R-L**. Os melhores grupos de saída são aqueles que são bases fracas, ou seja, bases conjugadas de ácidos fortes. Por exemplo, o grupo de saída Cl^- é a base conjugada de um ácido forte (HCl), logo o Cl^- é um bom grupo de saída. Por outro lado, o OH^- é um grupo de saída ruim, uma vez que este é a base conjugada de um ácido fraco (H_2O).

Apesar de a substituição nucleofílica ser uma reação geral para compostos alifáticos **R-L**, o mecanismo seguido para uma dada transformação depende muito da estrutura do grupo alquila, **R**. Existem dois caminhos distintos, designados pelos símbolos **S_N1** (Substituição Nucleofílica Unimolecular) e **S_N2** (Substituição Nucleofílica Bimolecular) para representar estas reações.

Mecanismo S_N2

Na substituição nucleofílica bimolecular (**S_N2**) o ataque do nucleófilo (**Nu**) ocorre simultaneamente à saída do grupo abandonador (**G**), ou seja, a ligação carbono-**Nu** vai se formando ao mesmo tempo em que a ligação carbono-**G** vai se rompendo, em um mecanismo concertado (única etapa) (**Figura 1**). Por conta disso, o efeito estérico desempenha um papel importante no mecanismo **S_N2**. Substratos com alto impedimento estérico, como substratos terciários, inibem, portanto, a ocorrência da reação **S_N2**.

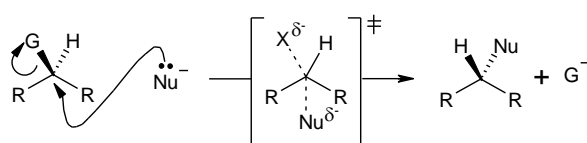


Figura 1 – Mecanismo reacional **S_N2**

Mecanismo S_N1

O mecanismo S_N1 envolve geralmente três etapas sucessivas. Na primeira etapa, que é a etapa lenta da reação, ocorre a clivagem heterolítica ou dissociação da ligação carbono-G, com formação de um intermediário carbocátion. Na segunda etapa, o nucleófilo ataca o átomo de carbono carregado positivamente para formar o produto protonado (carregado positivamente). Por fim, na última etapa, ocorre uma desprotonação, gerando o produto neutro (**Figura 2**).

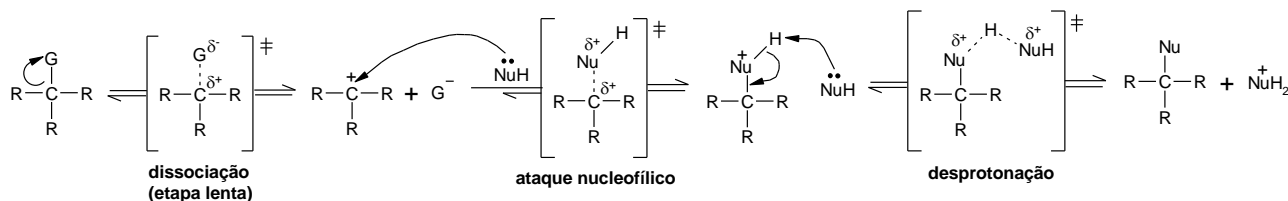


Figura 2 – Mecanismo reacional S_N1

Em certos casos, como na presença de grupos de saída pobres, a etapa de dissociação não ocorre em condições normais devido à formação de bases fortes como subprodutos, as quais são péssimos grupos de saída. É o caso, por exemplo, das reações de substituição nucleofílica envolvendo álcoois, que têm o grupo OH^- , uma base forte, como grupo de saída. A solução para viabilizar tal reação é tornar o grupo de saída uma base mais fraca, o que pode ser alcançado quando esta reação ocorre em meio ácido: o grupo hidroxila em meio ácido é protonado, gerando um intermediário alquil-oxônio, o qual pode eliminar água, que é uma base mais fraca que o íon OH^- .

Ao contrário do mecanismo S_N2 , substratos muito substituídos favorecem a reação S_N1 , uma vez que grupos alquila ligados ao carbono carregado positivamente são capazes de doar densidade eletrônica por hiperconjugação, estabilizando o intermediário carbocátion e favorecendo o deslocamento da reação na direção dos produtos (**Figura 3**).

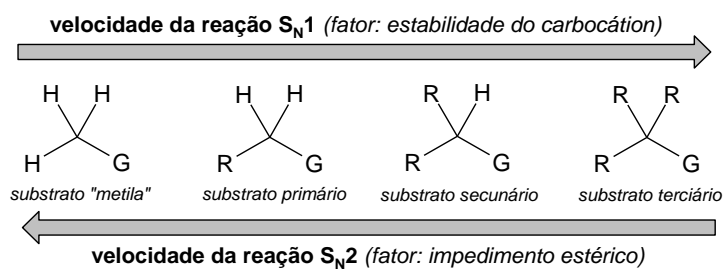


Figura 3 – Influência do substrato na velocidade das reações S_N1 e S_N2

Questionário Pré-Laboratório

1. Explique as principais características que devem estar presentes em um "bom grupo de saída".
2. Sugira uma ordem de estabilização para um carbocátion. Como você explica esta estabilização?
3. Qual a diferença entre os mecanismos S_N1 e S_N2 ? Represente graficamente a energia versus a coordenada de reação para cada mecanismo.
4. Coloque os ânions haleto (X^-) em ordem crescente de basicidade. Explique a ordem atribuída.
5. Forneça a equação e o mecanismo reacional da reação de um álcool terciário com HCl.

Metodologia

Materiais e Reagentes

Erlenmeyers	Espátula	HCl concentrado
Pipetas de Pasteur	Agitador magnético	Solução de NaHCO ₃ 5%
Provetas	Pape indicador de pH	Sulfato de sódio anidro P.A.
Funil de separação	Álcool <i>t</i> -butílico	Solução de AgNO ₃ 10%

Cuidados e Segurança

O ácido clorídrico concentrado provoca queimaduras quando em contato com a pele. Utilize luvas e faça a adição desse reagente na capela.

Ao trabalhar com o funil de separação, certifique-se de: (i) fechar a torneira ao adicionar a mistura reacional, (ii) aliviar a pressão durante o procedimento de inversão, e (iii) retirar a tampa antes de abrir a torneira.

A solução de nitrato de prata provoca manchas na pele e em tecidos. Utilize luvas, uma pipeta exclusiva para manipulação desse reagente e realize todo o procedimento com esse reagente em uma bancada forrada com papel toalha ou outro tipo de papel.

Procedimento Experimental

(Leia todo o procedimento antes de iniciar o experimento)

1ª Parte: Obtenção e purificação do cloreto de *t*-butila

1. Na capela misture 15 mL de álcool *t*-butílico e 35 mL de ácido clorídrico (meça na proveta) concentrado em um erlenmeyer de 250mL. Agite a mistura em agitador magnético ou com bastão de vidro durante 5 minutos.
2. Após o período de reação, transfira com cuidado a mistura reacional para um funil de separação. Tampe o funil, inverta-o e abra a torneira para liberação da pressão, feche a torneira, agite suavemente e deixe em repouso por cerca de 3 minutos ou até que haja a separação nítida de duas fases, e deixe a tampa do funil aberta. Decante a fase aquosa inferior, recolhendo-a em um béquer ou erlenmeyer para descarte.
3. Lave a fase orgânica, adicionando 25 mL de água destilada ao funil contendo o produto orgânico. Agite a mistura brevemente, espere ocorrer a separação de fases e decante a fase aquosa inferior, recolhendo-a em um béquer ou erlenmeyer para descarte.
4. Em seguida, adicione 25 mL de solução de bicarbonato de sódio 5% ao funil contendo o produto orgânico. Agite a mistura brevemente, invertendo o funil e aliviando a pressão. Espere ocorrer a separação de fases e decante a fase inferior contendo o bicarbonato, recolhendo-a em um béquer ou erlenmeyer de descarte.

* A operação das etapas de lavagens deve ser conduzida com a maior brevidade possível, pois o cloreto de *t*-butila é instável em água e em solução de bicarbonato de sódio.

5. Lave novamente a fase orgânica com 25 mL de água destilada. Agite a mistura brevemente a mistura contida no funil, espere ocorrer a separação de fases e decante a fase aquosa inferior, recolhendo-a em um béquer ou erlenmeyer de descarte. Com papel indicador, meça o pH da fase aquosa da última lavagem, a qual deve estar próxima da neutralidade.

6. Transfira o cloreto de *t*-butila (fase orgânica contida no funil) para um erlenmeyer limpo e seco. Com uma espátula, adicione uma pequena quantidade (equivalente a meia colher de chá) de sulfato de sódio anidro. Agite ocasionalmente o haleto de alquila com o agente dessecante e por fim, decante o material límpido para uma proveta limpa e seca. Anote o volume do cloreto de *t*-butila recuperado.

Volume do cloreto de *t*-butila recuperado = _____

2ª Parte: Reconhecimento do cloreto de *t*-butila

Para o teste qualitativo de haletos, transfira cerca de 10 gotas do cloreto de *t*-butila obtido para um tubo de ensaio e adicione 2 gotas da solução de nitrato de prata 10%. Agite o tubo e anote o resultado observado.

Questionário Pós-Laboratório

1. Explique por que a síntese do cloreto de *t*-butila a partir do *t*-butanol ocorre apenas em meio ácido.
2. Por que a solução de bicarbonato de sódio deve ser empregada na purificação do cloreto de *t*-butila? Por que não utilizar uma solução de NaOH?
3. Qual a função do sulfato de sódio anidro utilizado neste experimento?
4. Para a identificação do haleto orgânico formado foi adicionada uma gota de nitrato de prata. Escreva a equação desta reação e identifique o precipitado formado.
5. A síntese do cloreto de *t*-butila ocorre por qual mecanismo? Justifique sua resposta e apresente o mecanismo para esta reação.
6. Apresente o mecanismo de reação para a formação de um provável subproduto, o isobutileno (2-metilprop-1-eno).
7. Explique por que o 2-pentanol e o 3-pentanol, ao reagirem com HCl, produzem ambos os produtos 2-cloropentano e 3-cloropentano. Mostre os dois mecanismos.
8. Qual o volume recuperado do cloreto de *t*-butila após o experimento que seu grupo realizou? Calcule o rendimento da reação com o volume obtido.