

ROTEIRO DE PRÁTICAS

ORGÂNICA EXPERIMENTAL

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**).

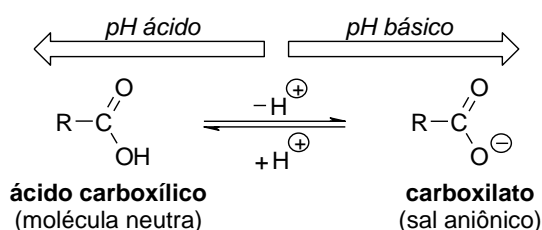


Figura 1 – Equilíbrio ácido-base para o grupo carboxílico

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**).

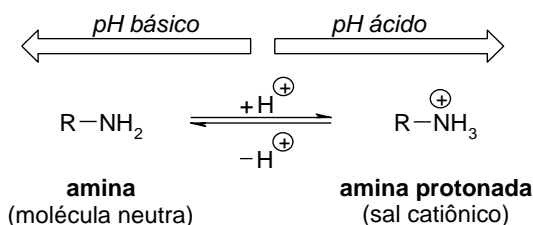


Figura 2 – Equilíbrio ácido-base para o grupo amina

Além dos compostos orgânicos com características ácidas e básicas, os compostos orgânicos neutros que contêm 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.

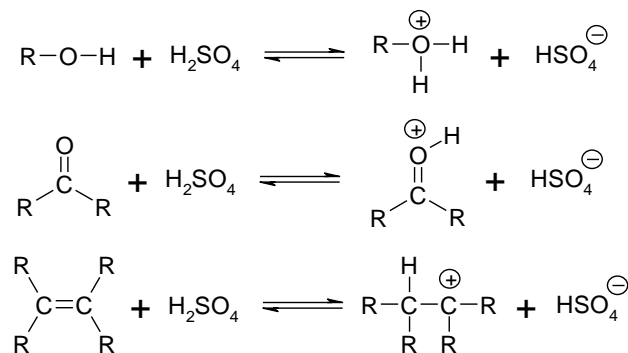


Figura 3 – Reações entre compostos oxigenados e o ácido sulfúrico concentrado

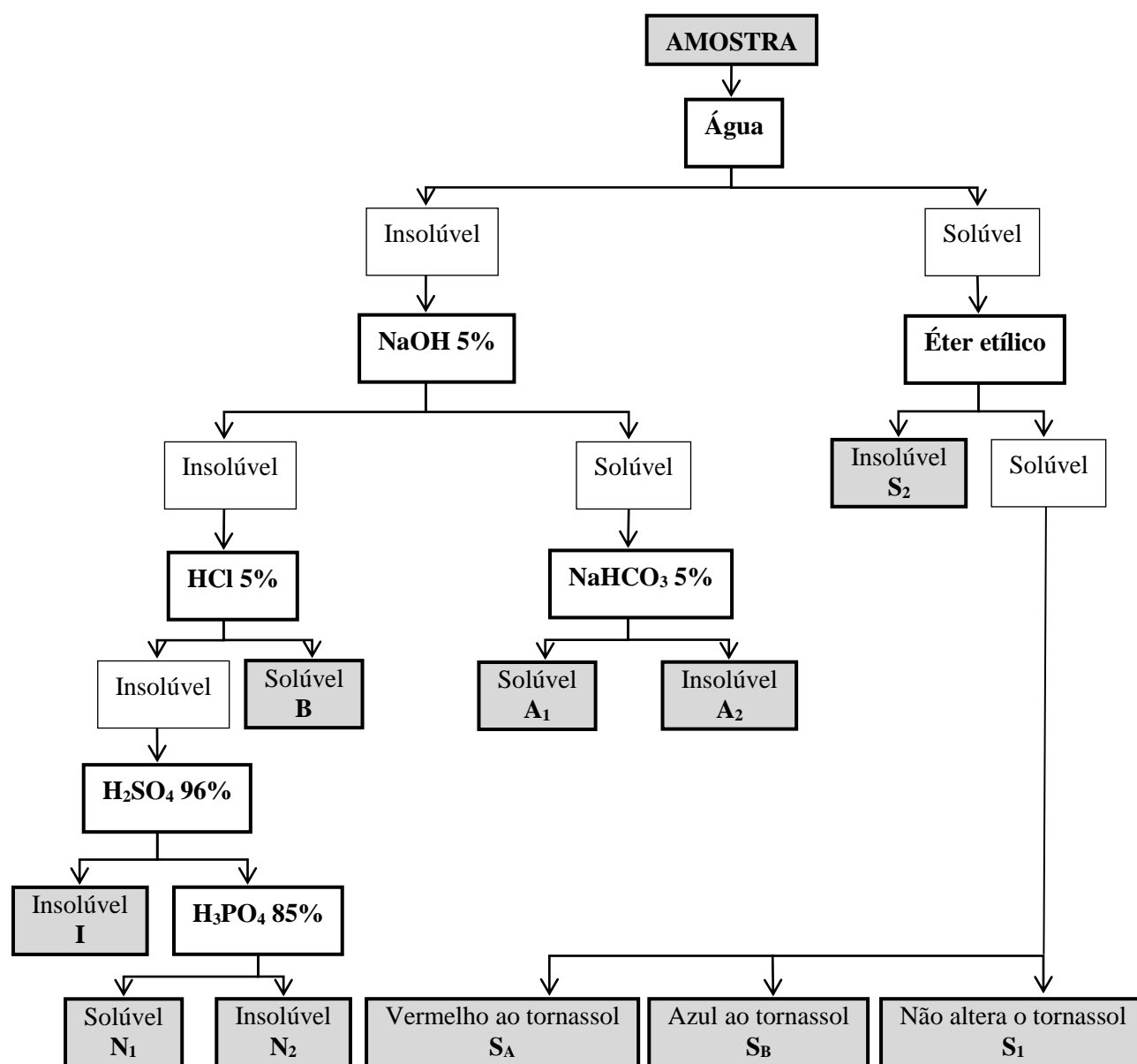
De acordo com o **Esquema 1**, os testes de solubilidade são iniciados pelo ensaio com água. Diz-se que uma substância é “solúvel” em um dado solvente quando esta se dissolve na razão de 3 g por 100 mL de solvente. Entretanto, quando se considera a solubilidade em ácido ou base diluído, a observação 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.

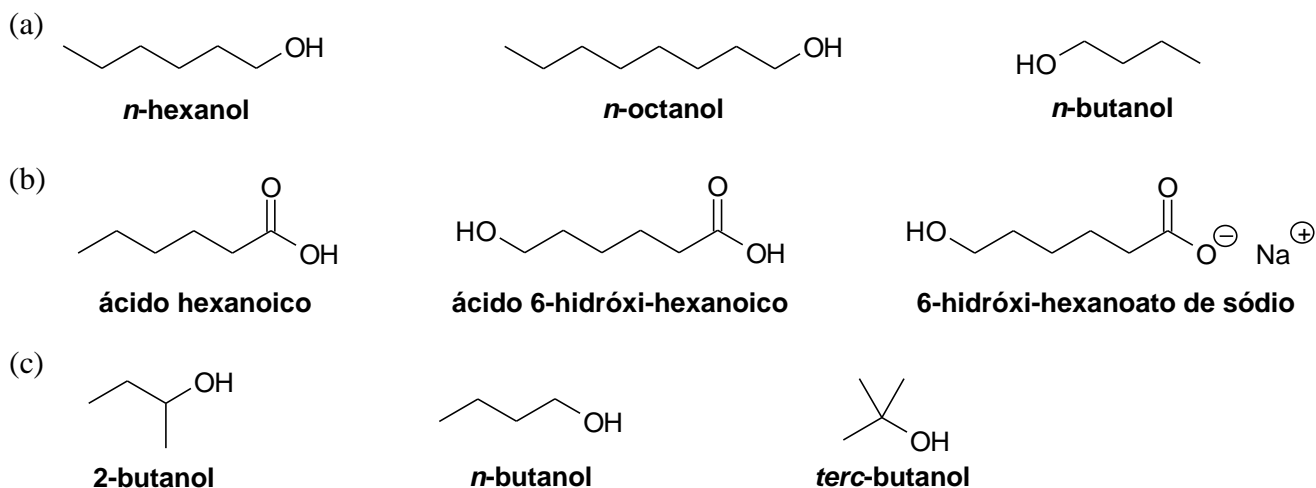
O papel neutro, em contato com ácidos, torna-se vermelho; em contato com bases, torna-se azul.

Tabela 1 – Classes de solubilidade para os compostos orgânicos

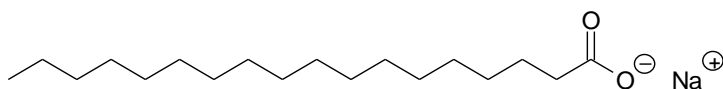
Grupo	Características	Funções orgânicas
S₂	Compostos muito polares	Sais de ácidos orgânicos, sais de amônio (aminas protonadas), aminoácidos, compostos polifuncionais (carboidratos, poliálcoois, ácidos, etc.)
S_A	Compostos polares de caráter ácido	Ácidos monocarboxílicos com 5 átomos de carbono ou menos, 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

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

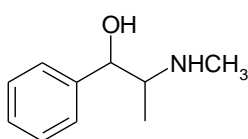


- Explique por que sempre um composto orgânico iônico (sal) será mais solúvel em água do que a molécula neutra que lhe deu origem.
- Explique, com base nos conceitos de acidez/basicidade e solubilidade, por que o sabão abaixo, um sal de ácido carboxílico, perde a sua eficiência quando em solução ácida.

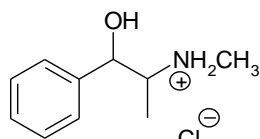


Um exemplo de sabão

- 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	
Exemplo 1	S	S	básico	—	—	—	—	—	?
Exemplo 2	I	—	—	I	—	I	S	I	?
A									
B									
C									
D									
E									

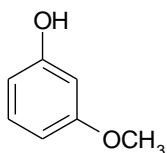
Legenda: S = solúvel; I = insolúvel

Questionário Pós-Laboratório

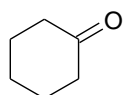
1. Utilize a tabela abaixo para relacionar os compostos, previamente identificados no início da aula, com as amostras desconhecidas que tiveram sua solubilidade testada de acordo com a marcha de solubilidade.

Amostra	Composto
A	
B	
C	
D	
E	

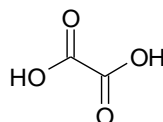
2. Sugira um composto (desenhe sua estrutura ou dê seu nome) que poderia tratar-se do *Exemplo 1* e do *Exemplo 2*, indicados na **Tabela 2** do Procedimento Experimental acima. Utilize o **Esquema 1** e a **Tabela 1** para auxiliar na identificação do(s) grupo(s) funcional(is) possíveis.
3. Indique 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**.



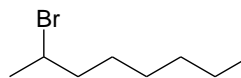
3-metoxifenol



cicloexanona



ácido oxálico

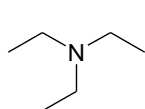


2-bromo-octano

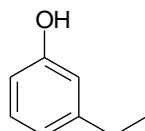


álcool isopropílico

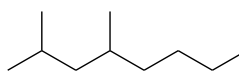
4. Um composto desconhecido é solúvel em água e em éter etílico. O teste com papel de tornassol indicou coloração azul. Qual(is) do(s) composto(s) poderia ser o desconhecido?



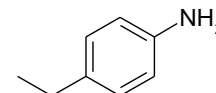
triethylamina



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 a solução contendo o salicilato de sódio aquece quando o HCl é adicionado?
2. Por que é importante resfriar a mistura acidificada antes de filtrar a aspirina?
3. Qual é a amina mais básica: *p*-nitroanilina ou *p*-toluidina? Justifique.
4. Coloque em ordem de acidez os seguintes compostos: ácido *p*-aminobenzóico, ácido *p*-nitrobenzóico e ácido benzoico.
5. Sugira uma rota para a separação dos seguintes compostos: *p*-nitroanilina, cloreto de sódio, *o*-cresol e naftaleno.
6. 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.
7. 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** (eluente). 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:

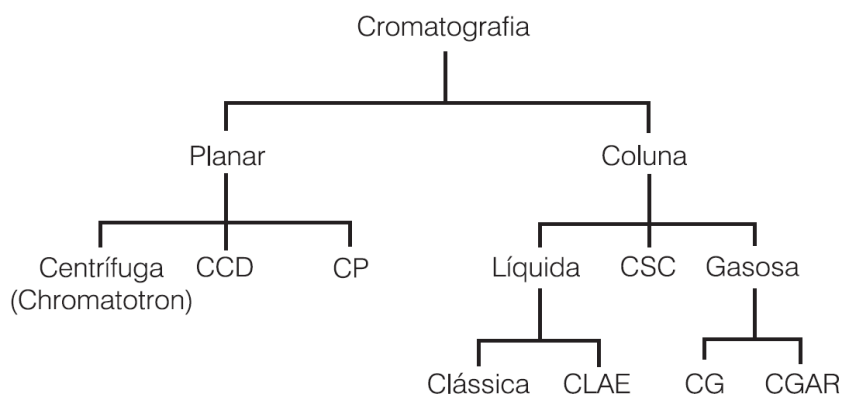


Figura 1 – Tipos de técnicas cromatográficas

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 eluente).

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 eluente 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 eluente 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.).

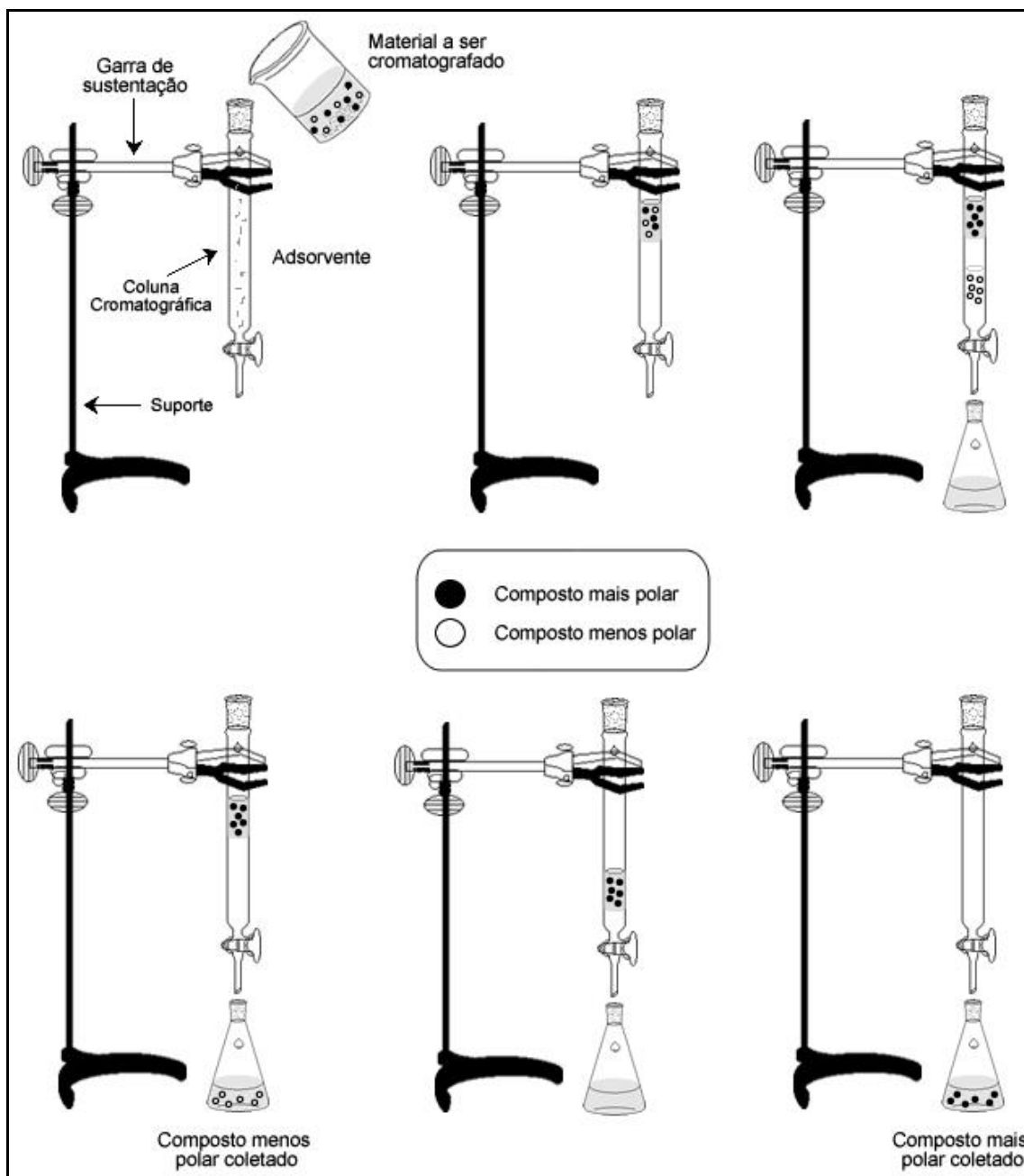


Figura 2 – Separação de substâncias por cromatografia em coluna

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 florissil (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.
2. Por que um óleo vegetal ou mineral não dissolve água e vice-versa.
3. Defina cromatografia.
4. Como se classificam os métodos cromatográficos quanto à técnica e ao mecanismo de separação?
5. Qual o tipo de mecanismo de separação envolvido na cromatografia em camada delgada e em cromatografia em coluna? Cite algumas aplicações para as técnicas.
6. O que é o fator de retenção (R_f) na CCD? Como ele é calculado?
7. 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
8. Explique a utilização da CCD como critério de pureza de uma substância.
9. 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. Agitar 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 pequena 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.)

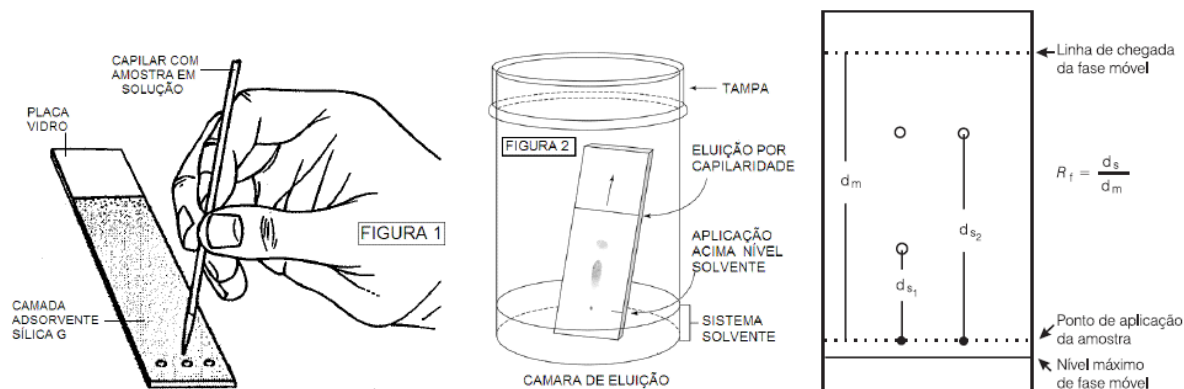


Figura 3 – Etapas de preparação de uma Cromatografia em Camada Delgada (CCD).

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.

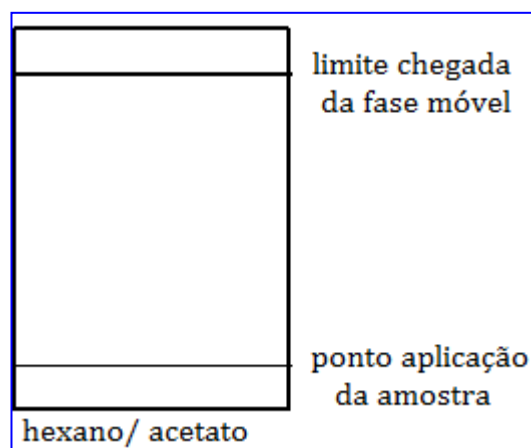
6. Coloque as plaquinhas preparadas na câmara de eluição e acompanhe a eluição da placa até que a “frente” do solvente atinja aproximadamente 1,0 cm antes da marca final da placa. Marque esta localização, você vai precisar dessa medida. Imediatamente retire a plaquinha e deixe o solvente evaporar totalmente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

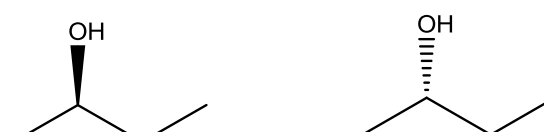
1. Introdução

Esteroisomeria 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	

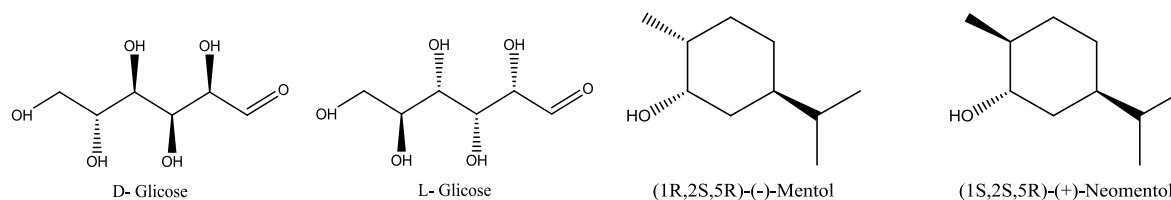


Figura 2- Estruturas de um par de enantiômeros (D-glicose e L-glicose) e um par de diastereoisômeros ((-)-mentol e (+)-mentol)

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.

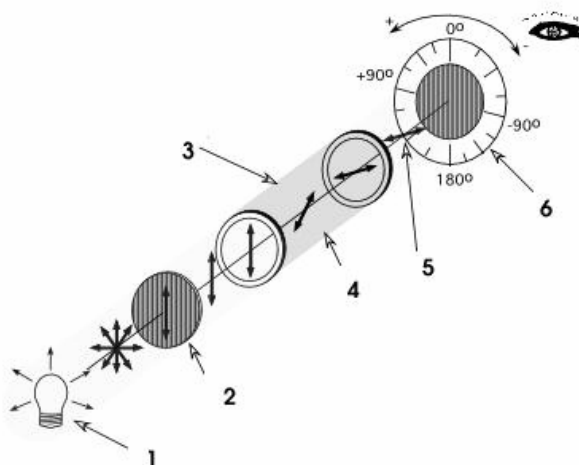


Figura 3- Esquema interno de um polarímetro.

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°.

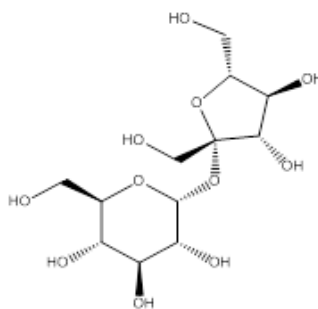


Figura 4- Estrutura química da sacarose

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)).

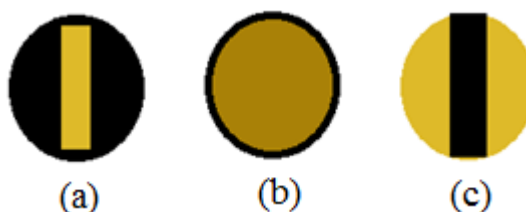


Figura 7- Setores do campo de imagem do polarímetro.

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**).

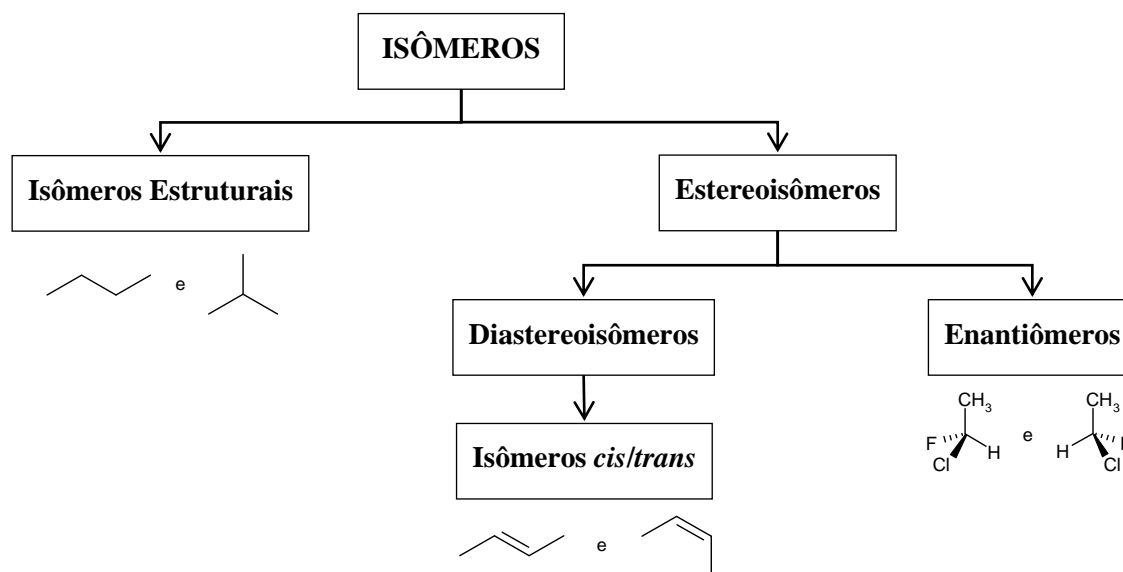


Figura 1 – Tipos de isomeria

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.21), 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**).

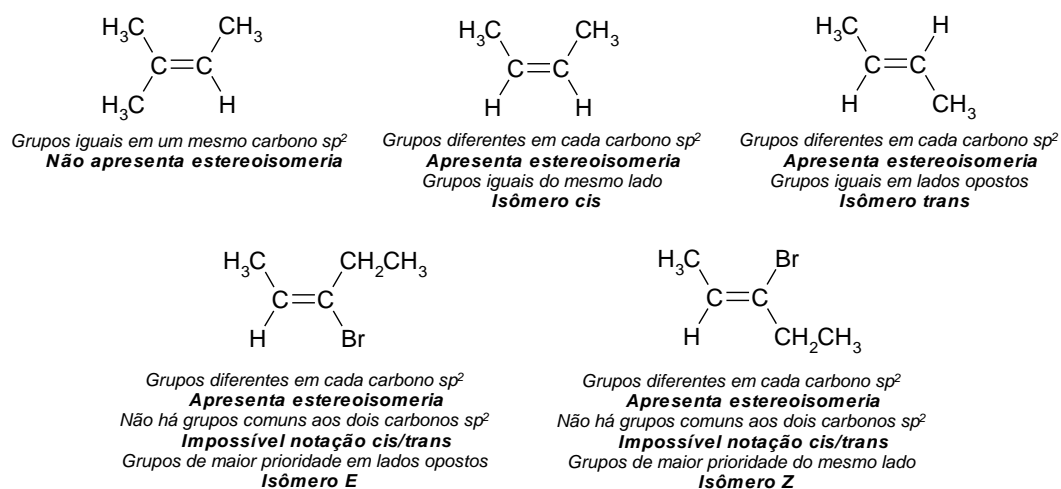


Figura 2 – Exemplos de casos em que são utilizadas as notações *cis/trans* e *E/Z*

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.

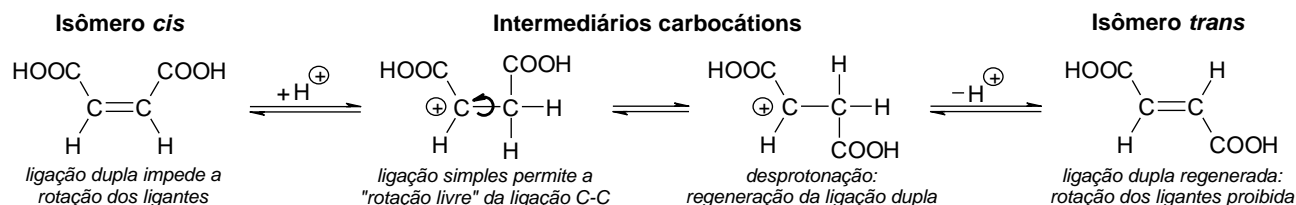


Figura 3 – Esquema da interconversão do isômero *trans* a partir do *cis*

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. $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$) 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**).

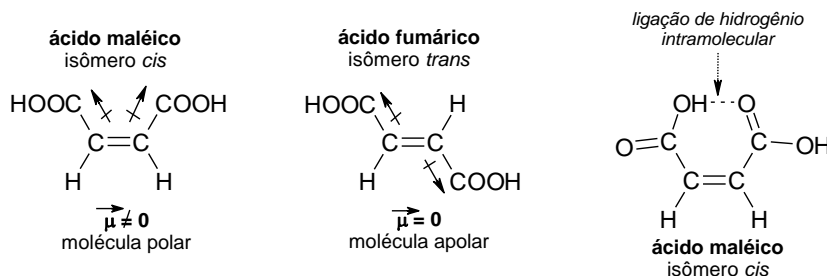


Figura 4 – Polaridade dos ácidos maléico e fumárico e ligação de hidrogênio intramolecular no isômero *cis*

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 C_5H_{12} .
- Desenhe a estrutura química dos compostos abaixo e indique qual deles apresenta isomeria espacial ou estereoisomeria?
- Forneça o nome IUPAC para os estereoisômeros abaixo utilizando o sistema *E/Z* de nomenclatura.
- 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

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. 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 resfrie-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; ou antes desse passo vá direto ao passo seguinte (2ª parte, recristalização).

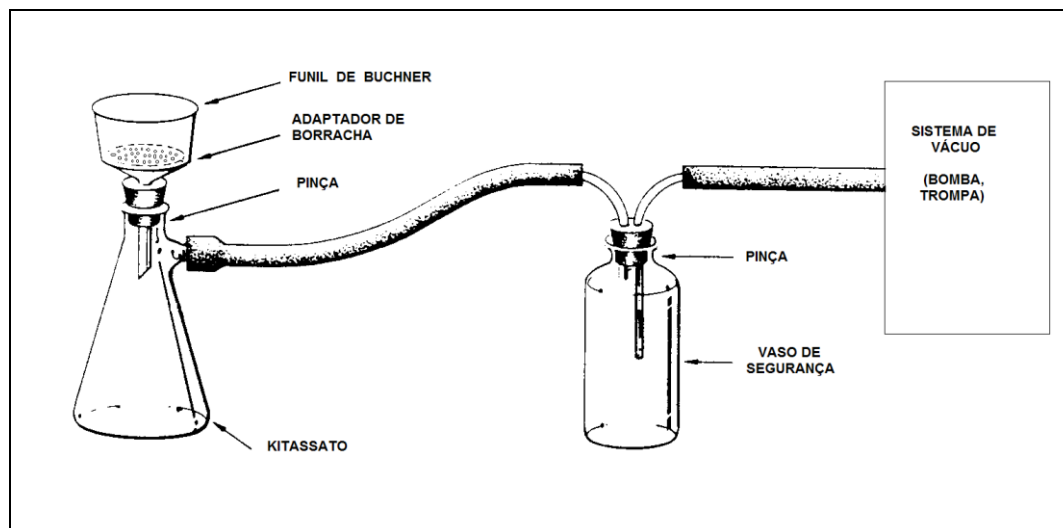


Figura 5 – Aparentagem para um sistema de filtração à vácuo

2ª Parte: Recristalização do ácido fumárico

1. Transfira o produto obtido do papel de filtro para um erlenmeyer limpo e seco e adicione cerca de 10 mL de água medidos em uma proveta. Aqueça essa solução no banho-maria até suave ebulição e dissolução completa. Se ainda restar sólido não dissolvido, acrescente 5 mL de água e continue o aquecimento.

2. Caso a solução ainda apresente precipitado proceda à filtração a quente, utilizando um funil de vidro pré-aquecido e papel de filtro pregueado.

3. Esfrie o filtrado (ou a solução caso não tenha sido feita a filtração a quente) em água corrente, e depois em banho de gelo durante aproximadamente 5 minutos para a recristalização do ácido fumárico. Em seguida, pese um papel de filtro e utilize-o na filtração à vácuo do sólido obtido. Retire com cuidado o papel de filtro contendo o ácido fumárico, ponha-o sobre um vidro de relógio e coloque ambos sobre o béquer contendo o banho-maria para a secagem da amostra.

4. No final da aula ou na aula seguinte, pese o papel de filtro contendo o ácido fumárico recristalizado e anote a massa obtida na **Tabela 1** a fim de calcular o rendimento da reação.

3ª 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**.

4ª 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)	

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.
4. Explique a utilização do funil pré-aquecido e do papel de filtro pregueado durante o procedimento de recristalização do ácido fumárico.
5. Qual a utilidade analítica da temperatura de fusão de uma substância?
6. Explique por que o ácido fumárico apresenta ponto de fusão superior ao ácido maléico?
7. Qual dos dois ácidos é o mais solúvel em água? Justifique sua resposta.
8. Calcule o rendimento para a isomerização do ácido fumárico a partir do maléico.

Experimento 6 – 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.

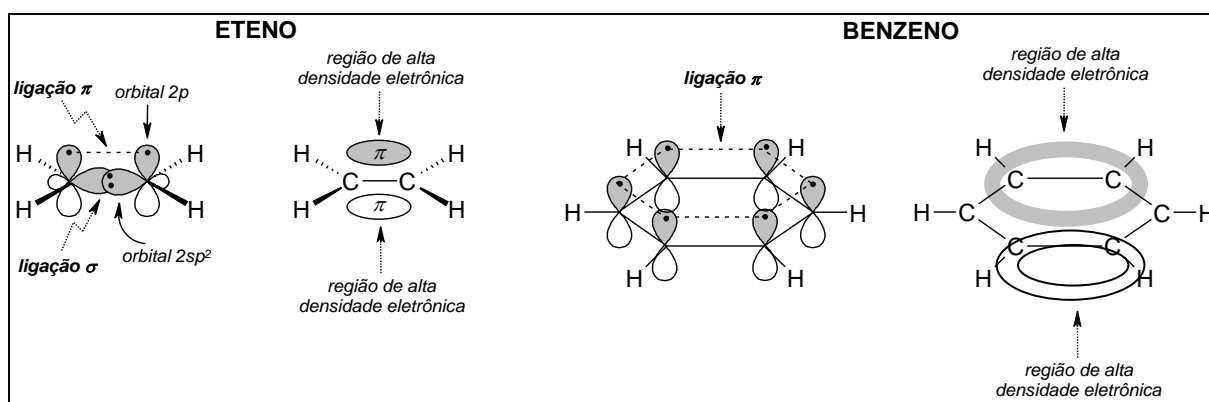


Figura 1 – Regiões de alta densidade eletrônica no eteno e no benzeno

Questionário Pré-Laboratório

- Por que os alcanos são compostos muito pouco reativos? Que tipo de reações eles são capazes de fazer? Cite exemplos, apresentando a equação química.
- O que é biodiesel? Pesquise e forneça a estrutura química de um possível composto presente em uma amostra de biodiesel.
- Defina um composto aromático.
- Explique por que as ligações duplas presentes em compostos aromáticos são menos reativas que as de um alceno simples.
- Escreva a equação química, com os respectivos mecanismos reacionais, para:
 - Reação do cicloexano com bromo aquoso ($\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$) na presença da luz.
 - Reação do cicloexeno com bromo aquoso ($\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$).
 - Reação do cicloexeno com KMnO_4 , NaOH a frio.
 - 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 1 mL 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).
4. Proponha um mecanismo reacional para as seguintes reações:
 - (a) Hexano com a solução de água de bromo em presença da luz
 - (b) Amostra de biodiesel com solução de água de bromo
 - (c) Amostra de biodiesel com permanganato de potássio em meio alcalino
 - (d) Amostra de biodiesel em presença de ácido sulfúrico

Experimento 7 – 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

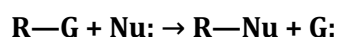
Técnica de extração líquido-líquido

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**.

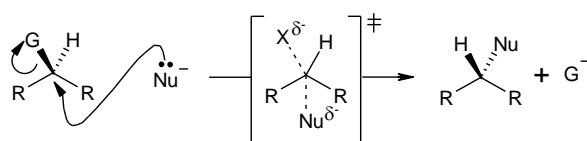


Figura 1 – Mecanismo reacional S_N2

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**).

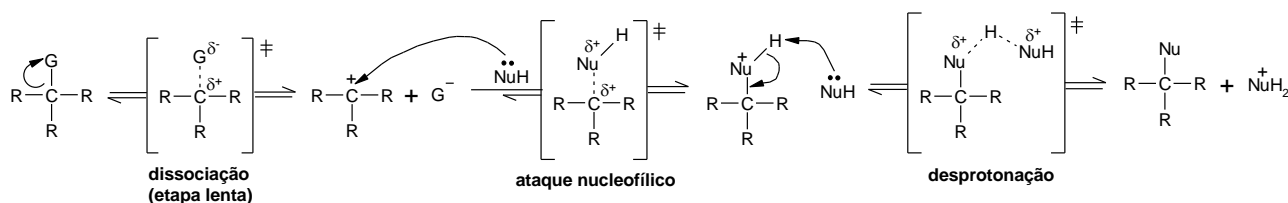


Figura 2 – Mecanismo reacional S_N1

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**).

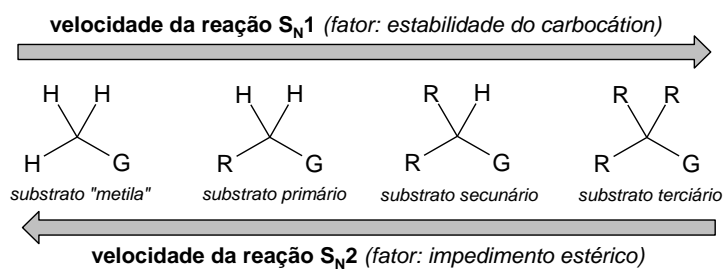


Figura 3 – Influência do substrato na velocidade das reações S_N1 e S_N2

Questionário Pré-Laboratório

1. Explique as principais características que devem estar presentes em um "bom grupo de saída".
5. Sugira uma ordem de estabilização para um carbocátion. Como você explica esta estabilização?
6. Qual a diferença entre os mecanismos S_N1 e S_N2 ? Represente graficamente a energia versus a coordenada de reação para cada mecanismo.
7. Coloque os ânions haleto (X^-) em ordem *crescente* de basicidade. Explique a ordem atribuída.

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.

Experimento 8 – Oxidação de aldeídos

Objetivo

Examinar a reatividade de aldeídos e cetonas frente a agentes oxidantes

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Oxidação de compostos carbonílicos

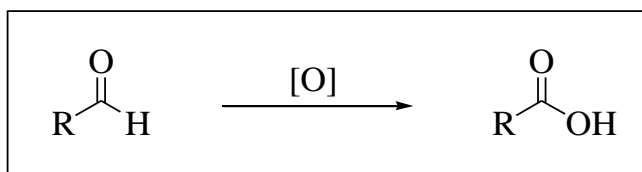
Referências para estudo complementar

PAVIA, Donald L. et al. *Introduction to Laboratory Techbiques: Small Scale Aproach*,. Harcourt Brace and Company, 1998. 957p. (p.510)

VOGEL, A.I. et al. *Vogel's Textbook of organic chemistry*. Longman, 1989, 1514p. (p.1218-1220; p.1257)

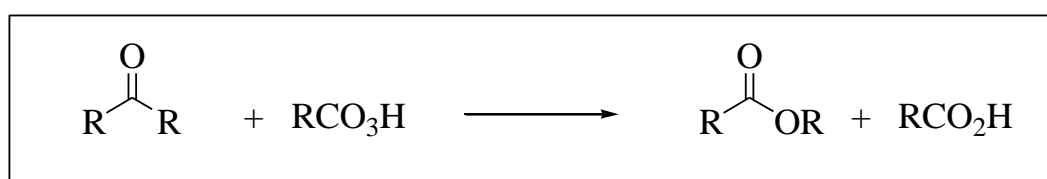
Introdução

Aldeídos como função química, têm destacado papel na química orgânica, dentre eles a facilidade de sofrer oxidação. Por outro lado, as cetonas são mais resistentes à oxidação requerendo reagentes e condições adequadas. Esta diferença de reatividade permite diferenciar aldeídos de cetonas através de reações simples de oxidação, importantes para um teste qualitativo rápido e eficaz. De fato, diversos são os agentes oxidantes conhecidos para oxidação de um determinado aldeído a ácido carboxílico ou íon carboxilato (Esquema 1), dentre os quais se destacam os cátions metálicos Ag^+ e Cu^{2+} e o ânion MnO_4^- .



Esquema 1. Oxidação de aldeídos a ácido carboxílico.

Cetonas também podem ser oxidadas usando reações tais como de Bayer-Villiger, a reação entre uma cetona e um perácido levando à formação de um éster (produto de oxidação da cetona) e um ácido carboxílico (subproduto da reação), conforme exemplificado pelo Esquema 2. Ainda, metilcetonas podem ser oxidadas à ácidos carboxílicos via reação do halofórmio, que ainda será visto no presente componente curricular.



Esquema 2. Oxidação de cetonas via reação de Bayer-Villiger.

Questionário Pré-laboratório

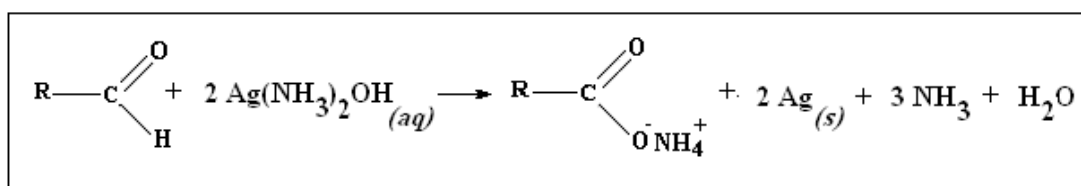
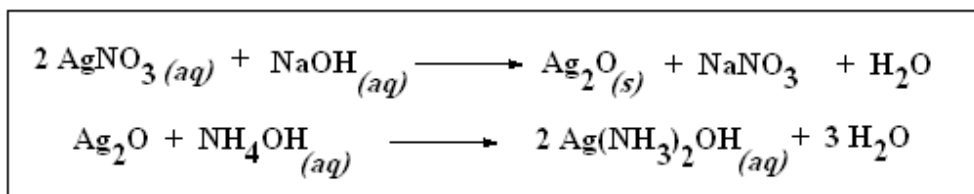
1. Por que carbonilas de aldeídos e cetonas são tão reativas?
2. Explique a maior reatividade da carbonila em aldeídos do que cetona frente tanto às reações de adição nucleofílica quanto de oxidação.
3. Busque na literatura o mecanismos de reação para a oxidação de um aldeído pelo ânion permanganato.

Metodologia

Serão realizados três testes qualitativos envolvendo reações de oxidação específicas de aldeídos, sendo cetonas inertes sob as mesmas condições, e, dessa forma, uma boa maneira de diferenciar tais classes de compostos carbonílicos. O sucesso dos testes é baseado em observações tais como: mudanças de coloração e formação de precipitados em função, principalmente, da redução sofrida pelos agentes oxidantes.

Oxidação com Reagente de Tollens:

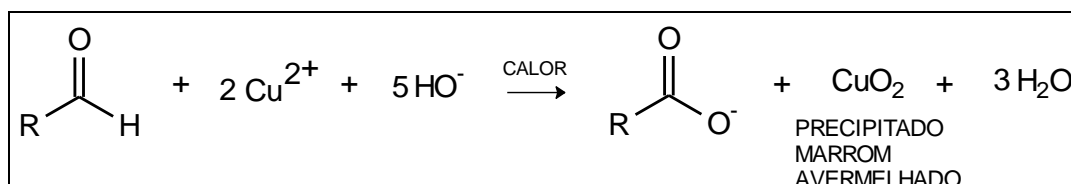
Aldeídos são oxidados pelo cátion Ag^+ em levando à formação de um ânion carboxilato como produto de oxidação. A efetividade da reação é verificada pela formação do chamado espelho de prata, que se refere à prata metálica (resultado da redução do Ag^+) que se deposita na parede do tubo de recipiente onde a reação ocorre. Um fator importante diz respeito ao cátion Ag^+ ser insolúvel em NaOH , requerendo adição de NH_4OH . O Esquema 3 representa as reações envolvidas no referente processo.



Esquema 3. Reações envolvidas na oxidação utilizando o reagente de Tollens.

Reagente de Fehling:

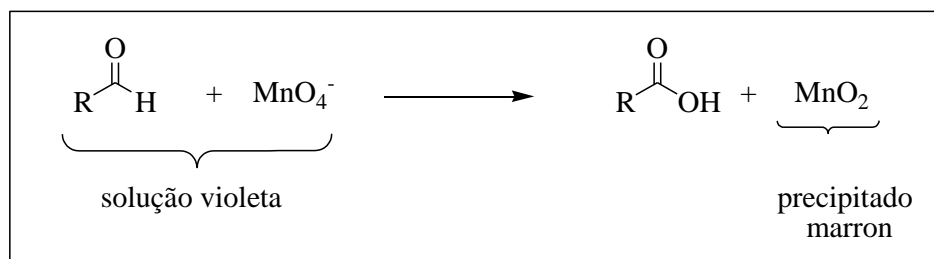
Tem como principal componente o cátion Cu^{2+} . O anion tartarato mantém o cátion em solução no meio alcalino. A solução apresenta coloração azul intenso. Na presença de aldeído o cátion Cu^{2+} é reduzido a Cu^+ que precipita sob a forma de Cu_2O vermelho cerâmica. A coloração azul intensa da solução desaparece. Cetonas não são oxidadas pelo Cu^{2+} . Não descolorem a solução azul nem precipitam Cu_2O . A oxidação utilizando o reagente de Fehling é apresentada no Esquema 4.



Esquema 4. Reação de oxidação utilizando o reagente de Fehling.

Reação com Permanganato de Potássio:

O referente teste qualitativo para identificação de aldeído oxidação de aldeído é baseado no fato de que na presença de tais compostos carbonílicos, a cor violácea intensa, característica do MnO_4^- , é perdida prontamente, na medida em que o ânion vai sendo reduzido, formando o precipitado escuro de MnO_2 (O cátion Mn^{7+} é reduzido à Mn^{4+}). A oxidação do aldeído ocorre a frio e não necessita adição de ácido ou base (como nas reações de alquenos), porém, tal oxidação também pode ser realizada na presença de ácido, condição mais drástica, em que o cátion Mn^{7+} é reduzido à Mn^{2+} solúvel. No Esquema 5 está apresentada a oxidação de um dado aldeído pelo ânion permanganato.



Esquema 5. Oxidação de aldeído por permanganato.

Materiais e Reagentes

Pipeta, tubos de ensaio, béquer, chapa de aquecimento, formaldeído, acetaldeído, acetona, solução de nitrato de prata 10%, solução de hidróxido de sódio 10%, solução de hidróxido de amônio 5%, reativos de Fehling (A e B), solução de permanganato de potássio 4%, solução de ácido sulfúrico 10%.

Cuidados e Segurança

Soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, permanganato de potássio e ácido sulfúrico são corrosivas e causam queimaduras em contato com a pele.

Formaldeído é tóxico se inalado ou ingerido.

Procedimentos

Oxidação com reagente de Tollens

1. Separe um tubo de ensaio adicione 1 ml de solução de nitrato de prata a 10%, e (10 gotas) 0,5 ml de NaOH 10%, agitando em seguida. Acrescente gotas de NH_4OH 5,0 % e agite vigorosamente **até** que o precipitado castanho se dissolva. Se o precipitado não se dissolver acrescente mais algumas gotas de NH_4OH com agitação e ou aquecimento em banho-maria $\sim 75^\circ C$ (obs: as soluções de NH_4OH perdem $NH_{3(g)}$ com o tempo).
2. Adicione 15 gotas de solução de acetaldeído 12,5%. Observe.
3. Repita a operação anterior substituindo o acetaldeído por acetona. Observe

Descarte: Combine os reagentes usados e não usados num becker, adicione HCl 6 M até terminar formação de precipitado, cloreto de prata e guardar. Filtre o cloreto de prata e filtrado deve ser neutralizado com carbonato de sódio para descartar na pia.

Para o técnico de laboratório:

O reagente de Tollens deve ser preparado imediatamente antes do uso e, da mesma forma, todos os resíduos descartados após a utilização com grande quantidade de água na pia. Sob armazenamento o reagente tende a formar fulminato de prata (AgONC), substância muito explosiva. Soluções contendo os reagentes de Tollens combinados jamais devem ser estocadas.

Oxidação com reagente de Fehling

1. Separe dois tubos de ensaio, em cada um deles coloque 1 ml do reativo de Fehling A;
2. Acrescente a cada um deles 1 ml do reativo de Fehling B e agite até dissolução completa;
3. Ao primeiro tubo acrescente 15 gotas de solução de acetaldeído a 12,5%;
4. Ao segundo acrescente 10 gotas de acetona;
5. Coloque os dois tubos em banho-maria em ebulição, e observe a formação do precipitado vermelho do óxido cuproso em um dos tubos enquanto que o outro permanece inalterado.

Descarte de resíduos:

Para proteger o meio ambiente o conteúdo dos tubos de ensaio contendo cobre deverá ser descartado em frasco reservado na capela. Não despeje na pia.

Para o técnico de laboratório - Preparação do reativo de Fehling:

- *Fehling A: 34,54g de sulfato de cobre para 500mL de H₂O;*
- *Fehling B: 173g de C₄H₄O₆KNa e 125g de KOH para 500mL de H₂O;*

Oxidação com permanganato de potássio diluído

1. Separe três tubos de ensaio, coloque em cada um deles 1 ml de água e 4 gotas de solução de KMnO₄ a 4%.
2. Acrescente ao primeiro 0,5 ml de formaldeído, ao segundo 0,5 ml de solução de acetaldeído a 12,5% e ao terceiro 0,5 ml de acetona. Agite e observe o que ocorre em cada tubo.
3. Repita os testes anteriores substituindo a água por uma solução de H₂SO₄ (1:10).
4. Compare os resultados.

Questionário Pós-laboratório

1. Apresente o mecanismo de uma reação de oxidação de aldeído por permanganato de potássio.
2. Qual a função do tartarato de sódio e potássio na oxidação de Fehling?
3. Represente alguns compostos orgânicos que você poderia diferenciar com as reações da prática de hoje.

Experimento 9 – Derivatização de aldeídos e cetonas

Objetivo

Obtenção de derivados de aldeídos e cetonas a partir de reações com nucleófilos

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Reações de adição nucleofílica na carbonila

Reações de condensação na carbonila

Purificação e caracterização de compostos orgânicos

Referências para estudo complementar

PAVIA, Donald L. et al. **Introduction to Laboratory Techniques: Small Scale Approach**,. Harcourt Brace and Company, 1998. 957p. (p.648-655;)

VOGEL, A.I. et al. **Vogel's Textbook of organic chemistry**. Longman, 1989, 1514p. (p.135-153; p.1258; p.1289)

Introdução

O grupo funcional carbonila ocupa uma posição central na química orgânica, especialmente em função da variedade de derivados carbonilados existentes e, conseqüentemente, de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Na carbonila, a ligação C=O é altamente polarizada, fazendo com que o carbono se torne consideravelmente eletrofílico e reaja com diferentes nucleófilos. As substâncias carboniladas podem ser divididas em dois grupos principais, em função, principalmente, dos tipos de reações com nucleófilos à quais estes grupos estão sujeitos:

- i) aldeídos e cetonas: salvo exceções, essas duas classes de compostos sofrem apenas reações de adição nucleofílica e condensação, por não possuírem um grupo de saída em potencial ligado diretamente ao carbono carbonílico;
- ii) ácidos carboxílicos e derivados: conhecidos por realizarem reações de substituição nucleofílica por possuírem grupos de saída em potencial ligado ao carbono carbonílico.

Aldeídos e cetonas, de modo geral, são líquidos e, dessa forma, difícil de serem isolados e, inclusive, caracterizados prontamente em laboratório sem o auxílio de dados espectroscópicos. Todavia, os mesmos podem ser indiretamente identificados através de reações de caracterização, as quais são baseadas na formação de um derivado sólido de propriedades bem definidas, especialmente, a temperatura de fusão. No presente experimento, serão exploradas duas reações de caracterização de aldeídos e cetonas: a adição de bissulfito e a condensação com 2,4-dinitrofenilhidrazina.

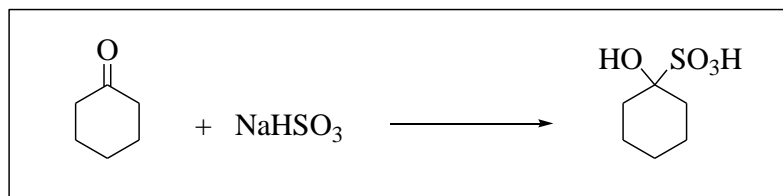
Questionário Pré-laboratório

1. Por que, de modo geral, aldeídos e cetonas não possuem grupo de saída em potencial?
2. Apresente os mecanismos completos das reações envolvidas no presente experimento.
3. Justifique a utilidade de preparar um derivado de aldeídos e cetonas que seja sólido a temperatura ambiente.
4. Defina reações: a) de adição nucleofílica; b) de substituição nucleofílica; c) de condensação.
5. Apresente ao menos um exemplo dos derivados carbonilados: aldeído, cetona, imina, enamina, ácido carboxílico, haleto de ácido, anidrido ácido, éster, amida e nitrila.

Metodologia

Reação com bissulfito de sódio

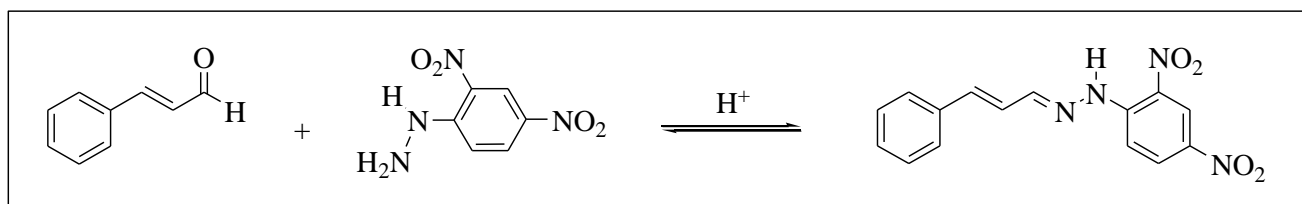
As reações de adição nucleofílica do ânion bissulfito de sódio a aldeídos ou cetonas cíclicas levam à formação de derivados bissulfíticos (Esquema 1), em geral sólidos cristalinos, insolúveis em soluções aquosas. É importante salientar que a reação pode ser facilmente revertida a partir do tratamento com NaHCO_3 ou ácido mineral, de forma a neutralizar o bissulfito e 'liberar' o composto carbonilado purificado.



Esquema 1. Reação de cicloexanona com o ânion bissulfito.

Reação com 2,4-dinitrofenilhidrazina

As reações de condensação de 2,4-dinitrofenilhidrazina com aldeídos ou cetonas, em meio ácido, levam à formação de 2,4-dinitrofenilhidrazonas (Esquema 2), compostos sólidos, em geral coloridos (especialmente quando o composto carbonilado apresenta conjugação), e com temperaturas de fusão de bem definidas.



Esquema 2. Reação de cinamaldeído com o 2,4-dinitrofenilhidrazina, em meio ácido.

Parte Experimental

Materiais e reagentes

Pipeta, espátula, erlenmeyer, funil de Buchner, kitassato, tubos de ensaio, cicloexanona, cinamaldeído, bissulfito de sódio, solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina a 1% em etanol 95% com 1mL de ácido clorídrico concentrado, etanol 95%, solução de ácido clorídrico 1M, solução de bicarbonato de sódio a 5%.

Cuidados de segurança

Solução de ácido clorídrico é corrosiva, causa queimadura em contato com a pele e é tóxica se ingerida.

Procedimento experimental

Reação de cicloexanona com bissulfito de sódio

1. Num erlenmeyer de 50 ml coloque 3 ml de solução saturada de bissulfito de sódio e adicione 0,5 ml de cicloexanona. Agite o erlenmeyer contendo a mistura e deixe em repouso por 10 minutos.
2. Adicione 8 ml de etanol 95 %, agite muito bem e resfrie o sistema em banho de gelo:sal.
3. Coletar o precipitado formado (produto de adição do bissulfito) por filtração a vácuo e, antes de removê-lo do funil, lave-o com 3 ml de etanol 95 % gelado.
4. Divida o precipitado obtido em três porções.
5. Separe dois tubos de ensaio e coloque uma porção em cada tubo de ensaio. Acrescente ao primeiro 3 ml de solução de HCl 1M e ao segundo 3 mL de solução de NaHCO₃ 5%. Agite cada um deles e observe.
6. A terceira porção use para medir a temperatura de fusão do sólido obtido.

Reação de benzaldeído com 2,4-dinitrofenilhidrazina

1. Num erlenmeyer pequeno ~50 mL, dissolver ~ 0,5 mL (~10 gotas) de benzaldeído em 2 mL de etanol e adicionar 1 mL (~20gotas) da solução de 2,4-dinitrofenil-hidrazina.
2. Agitar manualmente o frasco por 30 segundos e deixar em repouso por 15 minutos. Caso não ocorra precipitação, aquecer suavemente a mistura reacional em banho Maria e deixar em repouso por mais 15 minutos.
3. Um precipitado amarelo-avermelhado deverá ser coletado por filtração, lavado com um mínimo de uma mistura de água-etanol 1:1 (v/v) gelado.
4. Secar o papel de filtro (numa abertura do banho-maria, sobre um vidro de relógio) com o sólido para eventual medida do ponto de fusão, ou guarde em frasco indicado pelo instrutor.

**Informação para o técnico de laboratório:*

Solução de 2,4-dinitrofenil-hidrazina a 1% em etanol 95% contendo 1 ml de HCl concentrado.

Questionário Pós-laboratório

1. Como você procederia para calcular os rendimentos das reações realizadas no experimento de hoje?
2. Pesquise e descreva o princípio do funcionamento do etilômetro, (“bafômetro”).
3. Discuta acerca de como se verificar a pureza dos derivados de aldeídos e cetonas obtidos no experimento de hoje.
4. Por que o produto da reação entre cicloexanona e o ânion bissulfito é uma álcool e não um alcóxido?
5. A reação de condensação ocorreria de forma efetiva sem a presença do meio ácido? Justifique.

Experimento 10 – Condensação aldólica e reação do halofórmio

Objetivo

Explorar a química do hidrogênio alfa na formação de ligações carbono-carbono e para transformação de metilcetonas em ácidos carboxílicos

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Acidez e basicidade

Química do hidrogênio alfa carbonila

Recristalização de compostos orgânicos

Referências para estudo complementar

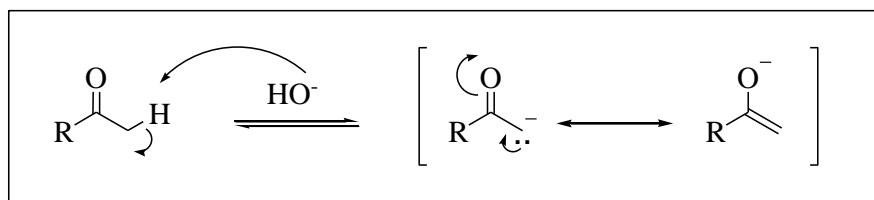
PAVIA, Donald L. et al. **Introduction to Laboratory Techniques: Small Scale Approach**, Harcourt Brace and Company, 1998. 957p. (p.395-413; p. 512; p.528; p. 648-665)

VOGEL, A.I. et al. **Vogel's Textbook of organic chemistry**. Longman, 1989, 1514p.(p.135-153;p. 799-800 p. 1220)

Introdução

Acidez do hidrogênio alfa

Uma propriedade de extrema importância relacionada à reatividade dos compostos carbonílicos diz respeito à acidez do hidrogênio alfa. Quando uma dada substância carbonilada reage com uma espécie básica, é possível que um hidrogênio ligado ao carbono alfa em relação à carbonila seja abstraído. O carbânion formado é estabilizado através da conjugação do par de elétrons livres com a carbonila, levando à formação de um ânion enolato (Esquema 1).

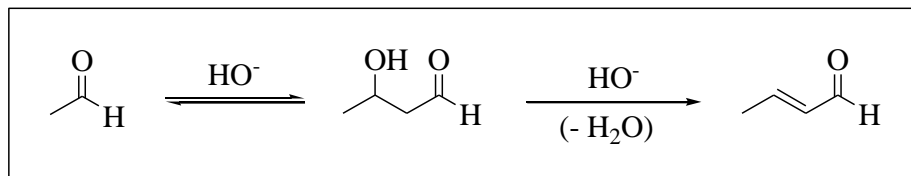


Esquema 1. Formação de carbânion via abstração do H α e do respectivo enolato.

De fato, a possibilidade de gerar uma espécie nucleofílica (carbânion) abre um leque de possibilidades sintéticas no que se refere à funcionalização de compostos carbonílicos, incluindo: reações de alquilação e acilação (processos altamente úteis na formação de ligação carbono-carbono) e de halogenação.

Reação aldólica e condensação aldólica

Quando um aldeído ou cetona, contendo um hidrogênio alfa, é tratado com uma solução básica (NaOH_(aq), por exemplo), é verificada a formação de um beta-hidroxi aldeído ou beta-hidroxi cetona que, posteriormente, podem ser desidratadas a um enal ou a uma enona, respectivamente (Esquema 2). O primeiro passo descrito acima diz respeito à reação aldólica, relatada pela primeira vez em 1872, e que nada mais é que uma adição nucleofílica catalisada por base, do ânion enolato à carbonila. O passo posterior, uma reação de desidratação, completa o processo chamado de condensação aldólica, com formação de derivados α,β -insaturados, através de um mecanismo do tipo E1cB.



Esquema 2. Reação de condensação aldólica envolvendo o acetaldeído, em meio básico.

Tanto a reação aldólica quanto a etapa de desidratação podem ocorrer também via catálise ácida. Ainda, se a espécie carbonilada não possuir hidrogênio alfa, nenhum dos dois processos pode ocorrer.

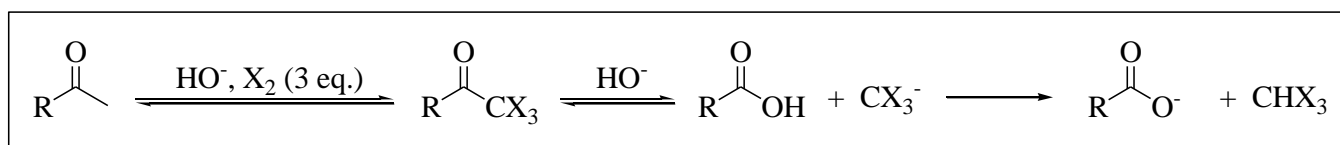
Essas reações podem envolver também dois compostos carbonilados diferentes (reação aldólica mista ou cruzada), todavia, para ser útil, devemos escolher bem qual derivado será o componente precursor do eletrófilo e qual será precursor do enolato nucleofílico. É bem ilustrativa a reação envolvendo um aldeído aromático reagindo com uma alquil cetona. O aldeído aromático não pode formar enolato e, portanto, não pode atuar como nucleófilo. Ainda, um produto de desidratação neste caso é favorável devido à conjugação da ligação dupla com o anel aromático.

Reação do halofórmio

A reação do halofórmio é uma das mais antigas na Química. Em 1822, Serulla, acidentalmente, verificou que o tratamento de etanol com hipiodito, formado a partir de iodo em solução básica de hidróxido, levava à obtenção de iodofórmio e íon formato, por reação de oxidação do álcool a acetaldeído, seguida da tri-iodometilação e finalizada por hidrólise básica da respectiva cetona via substituição do ânion CX_3^- ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Muitas aplicações e adaptações da reação de halofórmios são relatadas na literatura.

A reação do halofórmio tem início pela abstração de um hidrogênio alfa pela base, formando um ânion enolato que é α -halogenado. Após a primeira halogenação, um novo enolato é formado, mais rapidamente em função do efeito indutivo dos halogênios, acarretando em um derivado α,α -dihalogenado. Uma terceira halogenação, ainda mais rápida, acarreta na formação na tri-halometilcetona. O ânion CX_3^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), apesar de se tratar de um carbânion, é comumente relatado na literatura como grupo de saída, sendo que, quando substituído pelo ânion hidróxido, ocorre consequente formação de um ânion carboxilato e do respectivo halofórmio.

De fato, a reação do halofórmio é de extrema versatilidade sintética, uma vez que transforma uma metilcetona (ou acetaldeído) em um ânion carboxilato (Esquema 3). Ainda, uma vez que o iodofórmio é um sólido, de cor amarelada, a mesma é um bom teste qualitativo para identificação de metilcetonas (Obs. Tanto clorofórmio quanto bromofórmio são líquidos).



Esquema 3. Reação do halofórmio.

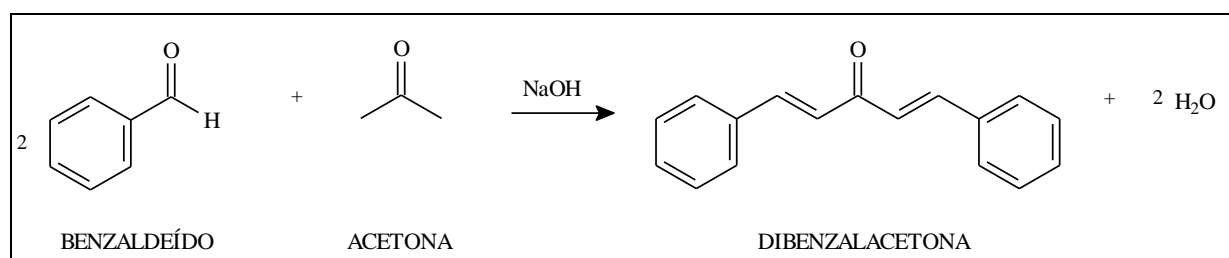
Questionário Pré-laboratório

1. Apresente o mecanismo completo de condensação aldólica para o tratamento de acetaldeído com solução de hidróxido de sódio
2. Por que um hidrogênio ligado ao C_α é considerado ácido? O hidrogênio ligado ao C_β também o é?
3. Apresente o mecanismo completo da reação do halofórmio.
4. Por que na reação do halofórmio, o produto formado é um ânion carboxilato e não um ácido carboxílico?

Metodologia

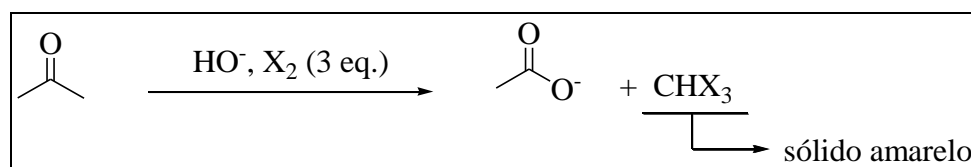
Condensação aldólica

No presente experimento, será preparada a dibenzalacetona através da reação aldólica clássica entre acetona e benzaldeído, em meio básico (NaOH). À medida que a reação evolui observaremos a precipitação de um sólido amarelo. Um ponto crítico desta experiência é a lavagem do produto que não poderá conter qualquer traço de NaOH, razão pela qual esta operação deve ser acompanhada de controle do *pH*. A operação final será a recristalização do produto em etanol.



Reação do halofórmio

A partir da α,α,α -triiodação da acetona, seguida de hidrólise da mesma, será verificada a formação do iodofórmio, um sólido de coloração amarelada. O experimento exemplificará um teste qualitativo para identificação de metilcetonas.



Parte Experimental

Materiais e reagentes

Pipetas, balão de fundo redondo, erlenmeyer, espátula, funil de Buchner, kitassato, termômetro, acetona, benzaldeído, iodo, iodeto de potássio, aparelho de medida de temperatura de fusão, tubo de ensaio, balão volumétrico.

Cuidados e Segurança

Hidróxido de sódio é corrosivo e causa queimaduras em contato com a pele.

Iodo desprende vapores tóxicos.

Procedimento da Condensação aldólica: preparação da dibenzalacetona (1,5-DIFENIL-(E,E)-1,4-PENTADIEN-3-ONA)

1. Num balão de 250 mL dissolva 2,0g de hidróxido de sódio em 20 mL de água e coloque no frasco com cuidado uma barrinha magnética.
2. Adicione nesse balão, 15 mL de etanol 95% e resfrie a solução resultante até 20 °C. Adapte e ajuste o balão numa garra sobre o agitador magnético.
3. Use a capela do laboratório para preparar num erlenmeyer uma mistura homogênea de 2,1 mL de benzaldeído e 1,5 mL de acetona.
4. Adicione metade dessa solução no balão com a solução alcalina com auxílio de uma piteta *Pasteur* e agite vigorosamente o meio reacional por 10 minutos a temperatura ambiente.
5. Adicione a metade restante da solução de acetona e aldeído, e mantenha a mistura reacional sob agitação por mais 30 minutos, deve se formar um sólido, produto da reação.
6. Filtre o sólido amarelo obtido, num sistema de filtração a vácuo em funil de *Büchner*.
7. Transfira o sólido retido para um béquer limpo, adicione 100 mL de água destilada e agite a mistura até verificar a formação de uma pasta fina.
8. Filtre novamente em funil de *Büchner* (a vácuo) e lave o sólido retido com água até obter um filtrado (‘água de lavagem’) com pH neutro (testar com papel tornassol ou fenoftaleína).
9. Recristalize o produto em etanol se necessário.

Após o produto estar seco, determine o ponto de fusão e calcule o rendimento da reação.

Dados:

Benzaldeído: $MM\ 106,12\ g/mol$, $d = 1,0415\ g/ml$,

NaOH : $MM = 39,9971\ g/mol$.

Acetona : $MM = 58,08\ g/mol$; $d=0,79\ g/ml$

Temperatura de fusão da Dibenzalacetona 110-112 °C.

Reação do halofórmio: preparação do iodofórmio

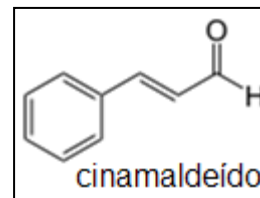
1. Separe um tubo de ensaio, adicione 5 gotas de acetona em seguida adicione cerca de 1,0 mL de NaOH 2,5 M e uma solução de iodo/iodeto gota a gota até a cor vermelho do iodo persistir.
2. Agite a mistura e aqueça em banho-maria, em torno de 60 °C, por aproximadamente 10 minutos. Adicione mais algumas gotas da solução de iodo/iodeto se a cor vermelho do iodo desaparecer. ((Caso tenha sido colocado excesso da solução de iodo (persistência da coloração do iodo), este excesso pode ser eliminado por adição de gotas de NaOH 2,5 M e pequena porção de água destilada ~3,0 mL)).
4. O teste positivo para a reação é a formação de um sólido amarelo que deve formar-se em até ~15 minutos.

Informação para o técnico de laboratório:

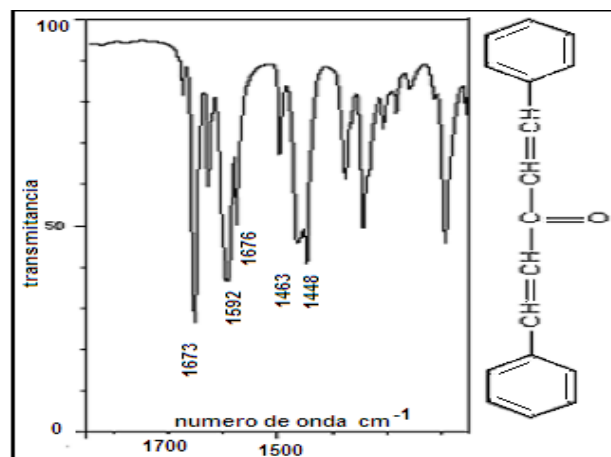
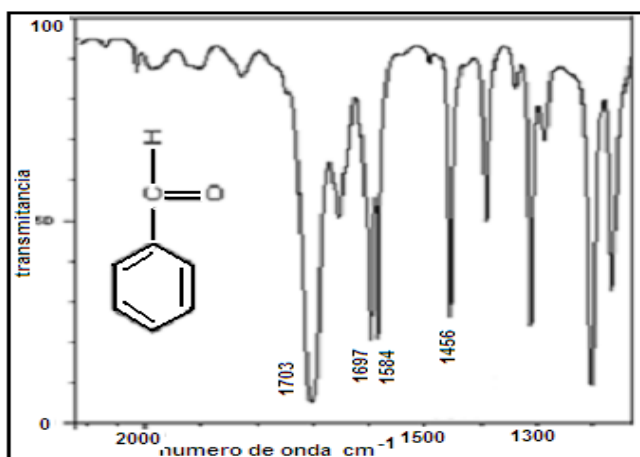
Preparação da solução de iodo/iodeto de potássio: Dissolver 50 g de iodeto de potássio e 25 g de iodo, em 200 mL de água destilada. Agitar a mistura até solução homogênea.

Questionário Pós-laboratório

1. O cinamaldeído, um constituinte aromático do óleo extraído da canela, pode ser sintetizado por uma reação de condensação aldólica mista. Indique os reagentes que você usaria para esta síntese e escreva a reação e as estruturas.



2. O infravermelho é a espectroscopia vibracional das ligações químicas, pequenas diferenças na força de uma ligação podem ser detectadas. Qual principal indicativo que você apontaria nestes sinais desta região de infra-vermelho (transmitância x numero de onda) do reagente e produto, para evidenciar e confirmar a formação do produto de condensação aldólica, o dibenzalacetona, explique.



3. Qual característica estrutural deve ter a cetona para dar teste positivo de iodoformio?

4. Um líquido solúvel em água, não reage com o reagente de Tollens, mas o faz com dinitrofenilhidrazina. Ele pode ser identificado por duas observações: (1) tratamento com iodo e solução de NaOH dá um precipitado de iodoformio (2) o tratamento com hidrogênio e catalisador forma um álcool que não pode ser resolvido em formas óticamente ativas por método algum. Qual é o líquido? Apresente a seqüência de reações envolvidas.

Experimento 11 – Preparação, purificação e caracterização da acetanilida

Objetivo

Através de uma reação de acetilação, preparar uma amida dotada de atividade analgésica, acetanilida. Entender e aplicar a técnica de recristalização. Caracterizar um composto por sua temperatura de fusão.

Conceitos e habilidades abordados neste experimento

Reações de substância carboniladas

Purificação e caracterização de compostos orgânicos

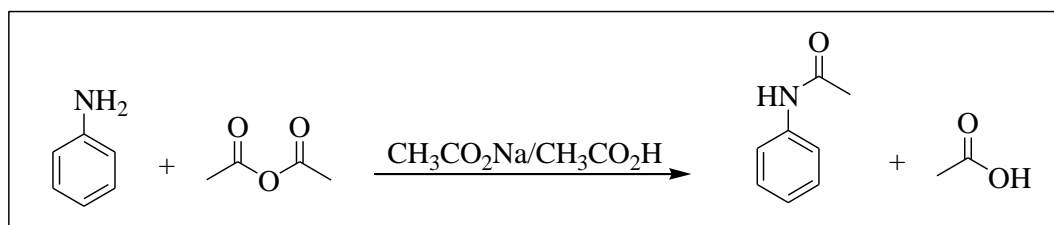
Referências para estudo complementar

PAVIA, Donald L. et al. *Introduction to Laboratory Techniques: Small Scale Approach*, Harcourt Brace and Company, 1998. 957p. (p.57, p.648-665)

VOGEL, A.I. et al. *Vogel's Textbook of organic chemistry*. Longman, 1989, 1514p.(p.135-153; p.238; 1273-1274)

Introdução

Dentre os fármacos conhecidos como inibidores da cefaleia (popular dor de cabeça), se encontram algumas amins aromáticas simples *N*-aciladas, tais como acetanilida, *p*-hidroxiacetanilida (acetaminofen) e *p*-etoxiacetanilida (fenacetina). De fato, esses fármacos, que possuem ação analgésica suave (aliviam a dor) e, inclusive, antipirética (reduzem a febre), podem ser preparados a partir da reação entre o respectivo derivado de anilina e uma gente acilante, comumente anidrido acético ou cloreto de acetila, na presença de uma solução tampão, conforme exemplificado através do Esquema 1, para a acetanilida.



Esquema 1. Obtenção da acetanilida via reação de acilação da anilina por anidrido acético.

A reação operante envolve uma substituição nucleofílica na carbonila, sendo que a amida formada pode ser purificada através de uma recristalização (utilizando, inclusive, carvão ativado), uma técnica simples, porém de grande importância, que é baseada na diferença de solubilidade que pode existir entre um composto cristalino e as impurezas presentes no produto de uma determinada reação. Dessa forma, uma escolha adequada do solvente (ou de uma mistura de solventes) é imprescindível, e deve preencher os seguintes requisitos:

- Deve proporcionar uma fácil dissolução da substância a altas temperaturas;
- Deve proporcionar pouca solubilidade da substância a baixas temperaturas;
- Deve ser quimicamente inerte (ou seja, não deve reagir com a substância);
- Deve possuir um ponto de ebulição relativamente baixo (para que possa ser facilmente removido da substância recristalizada);
- Deve solubilizar mais facilmente as impurezas que a substância.

Outro fator importante no processo de recristalização é o resfriamento, que deve ser feito lentamente para que se permita a disposição das moléculas em retículos cristalinos, com formação de cristais grandes e puros.

Sempre que se isola um composto orgânico fruto de uma síntese (ou tora sintética), deve-se ter certeza de que o produto obtido é o que se almejava e, sendo assim, o mesmo deve ser caracterizado. Em geral, as técnicas espectroscópicas (tais como infravermelho, ressonância magnética nuclear, massas, dentre outras) são àquelas indicadas para tal função, todavia, caso já tenha sido relatado na literatura, uma simples medição da temperatura de fusão da substância pode informar o sucesso ou não na preparação, além de ser um bom indicativo da pureza do produto.

Questionário Pré-Laboratório

1. Defina reação de acilação.
2. Apresente o mecanismo completo da reação realizada no presente experimento.
3. Faça uma discussão geral acerca da técnica de recristalização.
4. O fenol também pode ser acetilado por anidrido acético? Justifique.
5. Quem reage mais facilmente com cloreto de acetila: anilina ou benzilamina? Justifique.
6. Na preparação da acetanilida, por que é necessária uma solução tampão?
7. Como você pode caracterizar um determinado composto orgânico pela medida de sua temperatura de fusão?

Metodologia

No presente experimento pretende-se obter a acetanilida, **1**, a partir da reação entre a anilina e anidrido acético, conforme o Esquema 1. Esta reação é dependente do pH, sendo, dessa forma, necessário o uso de uma solução tampão (ácido acético/acetato de sódio, pH ~ 4,7) que fornece o pH ótimo para que a reação ocorra com maior velocidade e rendimento.

A acetanilida sintetizada é solúvel em água quente, mas pouco solúvel em água fria. Utilizando-se estes dados de solubilidade, pode-se recristalizar o produto, dissolvendo-o na menor quantidade possível de água quente e deixando resfriar a solução lentamente para a obtenção dos cristais, que são pouco solúveis em água fria (ao contrário das impurezas). Ainda, para remoção de impurezas no soluto pode-se usar o carvão ativo, que atua adsorvendo as impurezas coloridas e retendo a matéria resinosa e finamente dividida.

O ponto de fusão é utilizado para identificação do composto e como um critério de pureza. Compostos sólidos com faixas de pontos de fusão pequenas ($< 2^{\circ}\text{C}$) são considerados puros.

Parte experimental

Materiais e reagentes

Béqueres, erlenmeyers, espátulas, pipetas, pedrinhas de porcelana, funil simples, funil de Buchner, kitassato, papel filtro, anilina, anidrido acético, acetato de sódio seco, ácido acético glacial, água destilada, etanol, banho de gelo, carvão ativado.

Cuidados e Segurança

A anilina é um composto tóxico.

O ácido acético glacial possui ação corrosiva.

Procedimentos

Preparação da acetanilida

1. Em um béquer de 250 mL, na capela, prepare uma suspensão de 1,0 g de acetato de sódio anidro em 3,8 mL de ácido acético glacial.
2. Adicione 3,6 mL de anilina coloque uma barrinha magnética e inicie a agitação.
3. A seguir adicione 4,1 mL de anidrido acético, em pequenas porções, mantenha a agitação.
4. A reação deve ser rápida, aguarde 5 minutos e despeje na mistura reacional com agitação, 100 mL de H₂O destilada. A acetanilida separa-se em palhetas cristalinas incolores. Resfrie a mistura em banho de gelo, filtre os cristais usando um funil de Buchner e lave com H₂O gelada. Seque e determine o ponto de fusão.

Recristalização da acetanilida (realizar conforme disponibilidade de tempo)

1. Transfira a acetanilida para um erlenmeyer de 250 mL, adicione 50 mL de água destilada e agite com barrinha magnética.
2. Adicione 0,2 g de carvão ativo - aproximadamente 2% em peso - (*não adicione o carvão ativo à solução em ebulição*), agite e leve a ebulição por alguns minutos e filtre a solução quente (Figura 1) através de papel filtro pregueado.
3. Deixe em repouso para permitir a formação de cristais. Filtre novamente usando um funil de *Büchner*, seque, determine o ponto de fusão e o rendimento obtido.

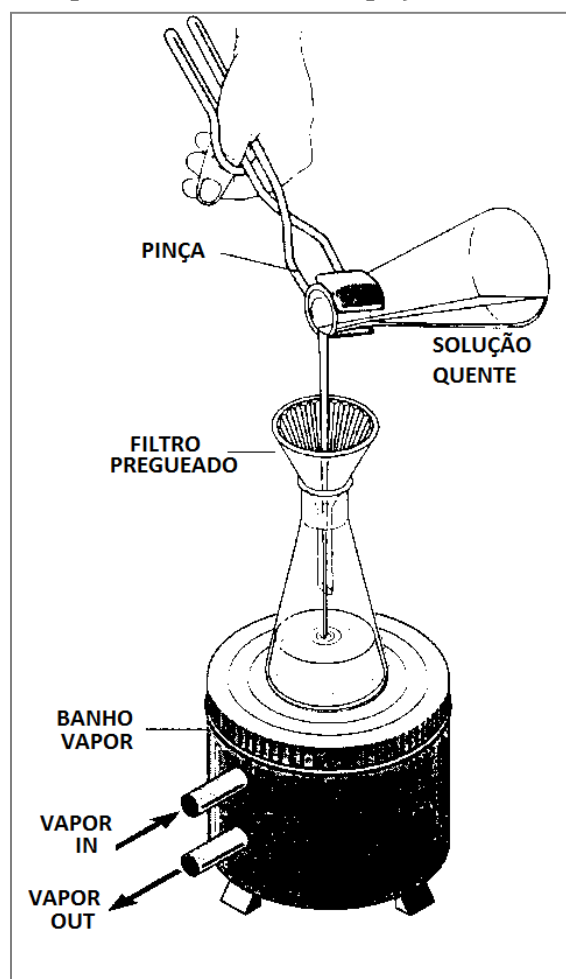


Figura 1. Ilustração de uma filtração simples a quente.

Questionário Pós-Laboratório

- 1- Qual a função da mistura $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+/\text{CH}_3\text{COOH}$ durante o processo de síntese?
- 2- Qual é o solvente usado na recristalização da acetanilida?
- 3- Por que é recomendável utilizar apenas uma quantidade mínima de solvente no processo de recristalização?
- 4- Por que se usou o carvão ativo na etapa de recristalização?
- 5- Ao purificar um composto por recristalização, é aconselhável esfriar a solução lenta ou rapidamente? Explique.
- 6- Quais características deve ter um bom solvente, para que possa ser usado numa recristalização?
- 7- Como se deve proceder para verificar se os compostos acima foram realmente purificados após a recristalização dos mesmos?
- 8- Qual o ponto de fusão teórico da acetanilida? Compare com aquele obtido experimentalmente e justifique, se existir, a diferença entre eles.