

Universidade Federal de Minas Gerais
Curso de Química, modalidade Ensino a Distância
Química Orgânica Experimental II

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – ICE_x

Curso de Licenciatura em Química

Modalidade Educação a Distância

Química Orgânica Experimental II

Prof. Ângelo de Fátima
Prof.^a Rosemeire Brondi Alves

2009

Universidade Federal de Minas Gerais
Curso de Química, modalidade Ensino a Distância
Química Orgânica Experimental II

Prefácio

Este livro, organizado por Ângelo de Fátima e Rosemeire Brondi Alves, foi adaptado a partir das apostilas utilizadas nas aulas da disciplina Química Orgânica Experimental II oferecidas aos alunos dos cursos de Química (Bacharelado e Licenciatura), Engenharia Química, Farmácia, modalidade presencial, da Universidade Federal de Minas Gerais e de outras referências bibliográficas que foram devidamente citadas. De fato, ao longo dos anos foi realizado um número grande de modificações e revisões das apostilas originais empregadas na disciplina de Química Orgânica II (curso presencial), cujas participações dos professores Luiz G. Fonseca e Silva, Maria do Carmo M. Maltez, Cláudio L. Donnici, Lúcia P.S. Pimenta, Rossimiriam P. de Freitas, Henriete S. Vieira, Maria Amélia D. Boaventura, Lucienir P. Duarte e Grácia D.F. Silva foram de extrema importância. Em reconhecimento às valiosas contribuições de todos os professores que dedicaram parte do seu tempo na elaboração de todo o material que serviu de base para a elaboração deste livro nós gostaríamos de externar os nossos sinceros agradecimentos.

Os autores

Sumário

	Página
Unidade I: Considerações gerais	
A Rotina das aulas práticas de Química Orgânica Experimental I.....	
Segurança no laboratório.....	
Modelos de relatórios.....	
Unidade II: Síntese de compostos orgânicos	
Primeira aula: Preparação da acetanilida a partir da anilina-Parte I.	
Segunda aula: Preparação da acetanilida a partir da anilina-Parte II	
Terceira aula: Preparação da <i>p</i> -nitroacetanilida a partir da acetanilida.....	
Quarta aula: Preparação da <i>p</i> -nitroanilina a partir da <i>p</i> -nitroacetanilida.....	
Quinta aula: Preparação do salicilato de metila.....	
Sexta aula: Preparação da dibenzalacetona.....	
Os autores	

UNIDADE I

Considerações gerais

Nesta unidade faremos uma breve descrição da rotina que você vivenciará, nesta etapa do curso de Química, nos trabalhos experimentais selecionados para a disciplina Química Orgânica Experimental II. Uma ênfase especial é dada para as normas de segurança em laboratório e recomendações dadas para a confecção de um relatório de atividades.

A Rotina das aulas práticas de Química Orgânica Experimental II.

Prezado Aluno,

Estamos iniciando uma parte do curso em que você colocará em prática alguns conceitos que aprendeu nas disciplinas de Química Orgânica I e II. A disciplina de Química Orgânica Experimental II corresponde a 30 horas de aulas práticas ou aulas de laboratório. Durante este período você será orientando e terá acompanhamento do seu tutor local. Porém, é de extrema importância que você desenvolva a habilidade de manusear os reagentes, os solventes, as aparelhagens e as vidrarias usadas nas práticas. Pretendemos que o seu tutor, com a sua imprescindível colaboração, façam do laboratório o mais propício dos ambientes para excelentes discussões dos resultados das observações experimentais, fundamentando-se no conteúdo abordado na disciplina de Química Orgânica II.

As atividades previstas para a disciplina de Química Orgânica Experimental II estão organizadas de forma que você possa compreender como o conhecimento da Química Orgânica permite o planejamento e a síntese de várias moléculas orgânicas, o que virtualmente possibilita a obtenção de qualquer composto natural ou não-natural com aplicabilidade em potencial nas instigantes áreas de novos fármacos e novos materiais de interesse tecnológico.

A dinâmica das aulas de Química Orgânica Experimental II requer a realização das seguintes etapas: i) a leitura antecipada, por vocês, do assunto a ser abordado na aula programada, incluindo aqui, as informações básicas sobre a periculosidade e características dos reagentes e solventes que serão empregados na respectiva aula prática; ii) uma discussão inicial com um instrutor, sobre os aspectos teóricos e práticos relevantes para execução da aula prática; iii) a execução, por vocês, dos experimentos indicados, sempre utilizando de forma fiel as instruções descritas nesta apostila. Nesta etapa do trabalho, é muito importante que você faça anotações de todas as mudanças físicas e/ou químicas (cor, temperatura, estado físico, textura, evolução de gases *etc*) observadas para as substâncias em estudo durante a realização dos experimentos; iv) as interpretações e discussões dos resultados obtidos, coletivamente com a participação dos membros do seu grupo de trabalho e do seu tutor; v) a apresentação dos resultados de cada experimento na forma de relatório simples, porém completa. No cumprimento do primeiro item, recorra, sempre que for necessário, ao livro *Técnicas Básicas e Segurança de Laboratório I*. Lá, você encontrará um conjunto de regras básicas de segurança laboratório e algumas características físicas e químicas dos solventes utilizados mais comumente em um laboratório de Química. Nesse livro há ainda indicações de fontes úteis de consultas para as normas de segurança mais gerais que você deseja conhecer, assim como, as fichas de segurança das mais diversas substâncias, reagentes e solventes, que eventualmente você precisa consultar.

Como recomendações gerais já são de seu conhecimento, o bom andamento das atividades práticas depende em seguir rigorosamente algumas regras básicas simples. São elas:

1. o uso intensivo do material didático desta disciplina já a partir da primeira aula;
2. de sua familiaridade com as instalações do laboratório. Procure se inteirar, desde a primeira aula, de toda infra-estrutura e das normas de funcionamento e de segurança do laboratório;

3. não se esquecer que todo material usado deve ser lavado ao final de cada aula prática e organizado em local apropriado. Peça orientação ao seu tutor local para o acondicionamento correto destes materiais;
4. a bancada de trabalho deve sempre ser limpa ao final de cada aula prática;
5. após o uso, os reagentes devem ser colocados em locais apropriados. Peça orientação ao seu tutor para o local indicado onde essas substâncias devem ser recolhidas e, muito importante, a forma correta como elas devem ser acondicionadas.
6. evite conversar em voz alta e evite assuntos alheios à aula. É preciso manter total atenção aos experimentos que estão sendo realizados;
7. siga sempre as normas de segurança. Algumas dessas normas estão relacionadas no Item D abaixo.

No que se segue, algumas informações sobre normas básicas de segurança de laboratório serão repetidas e serão sugeridas umas poucas regras simples, mas provavelmente úteis, para a redação de um relatório técnico.

Segurança no Laboratório

Sempre que for necessário consulte o Livro *Técnicas Básicas e Segurança de Laboratório I*. Nesse volume, você encontrará uma descrição mais ampla das normas e procedimentos de segurança a serem seguidos para se evitar acidentes no laboratório.

É muito importante que todos nós, ao entrarmos no laboratório de química, tenhamos uma noção bastante clara dos riscos e dos cuidados a serem tomados antes e durante o manuseio dos reagentes e materiais que serão empregados durante o trabalho prático. É uma obrigação permanente evitar que os acidentes ocorram, pela identificação e diminuição, se não de sua total eliminação, dos ubíquos riscos latentes. Nunca é demais repetir que a melhor forma de evitar os acidentes é a sua prevenção. O descuido de uma única pessoa pode colocar em risco a segurança de todos os presentes no laboratório. Por esta razão, queremos que todos vocês tenham consciência da importância de se trabalhar com segurança o que, obviamente, somente resultará em benefícios para o grupo. Leia atentamente às instruções abaixo e procure segui-las integralmente:

1. Você deverá ter conhecimento, desde a primeira aula, das instalações do laboratório, bem como de suas normas de funcionamento.
2. É obrigatório o uso de avental (jaleco) durante as aulas; o jaleco deve ser de algodão, longo e com mangas compridas.
3. É recomendado o uso de óculos de segurança.
4. É recomendado que vocês tenham individualmente um par de luvas em látex natural com forro.
5. É proibido o uso de calçados abertos, bermudas ou saias durante as aulas práticas. O aconselhamento do uso de lentes de contato durante a execução dos trabalhos práticos deve-se pautar pelas considerações tratadas no livro *Técnicas Básicas e Segurança de Laboratório I*. Consulte este material.

- Rigorosamente, não são permitidos fumar, comer ou beber nos laboratórios.
- O material do laboratório deve ser usado sempre de maneira adequada. Utilize somente aqueles reagentes e soluções especificadas no roteiro de aulas práticas. NÃO tente, em hipótese alguma, realizar qualquer reação não especificada nos procedimentos descritos nos roteiros das aulas práticas ou aquelas indicadas ou solicitadas pelo seu tutor.
- Após o uso, deixar os reagentes nos devidos lugares. Informe-se com o seu tutor o lugar apropriado onde eles devem ser guardados.
- Todo o material usado deve ser cuidadosamente lavado ao final de cada aula e organizado no local apropriado (mesas, bancadas ou armários) indicado por seu tutor.
- A bancada de trabalho deve permanecer sempre limpa durante a execução dos experimentos, igualmente ela deve ser deixada limpa após cada aula.

Finalmente, uma atenção especial deve ser reservada ao descarte de resíduos. A regra a ser sempre seguida é ter todo e qualquer resíduo obtido durante a realização das práticas devidamente recolhido em locais apropriados. Procure a orientação do seu tutor sobre a maneira correta de tratar os locais para realizar os descartes dos resíduos sólidos e líquidos.

Modelo de Relatórios

A idéia central para a redação de um bom relatório está em se preocupar com o uso de uma linguagem simples, porém clara direta e objetiva, na descrição dos detalhes de uma experiência vivida pelo autor. Redija um texto para ser lido e compreendido por uma pessoa desconhecida, em um tempo, lugar e com interesses ignorados.

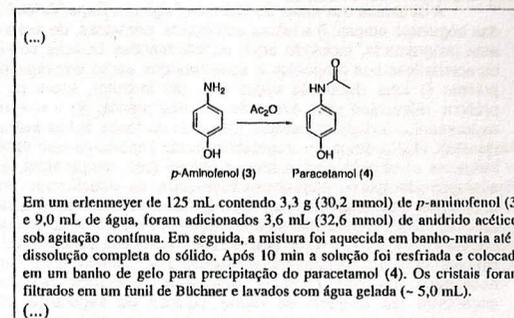
A reflexão do quadro acima motiva a formulação de algumas poucas regras práticas que podem, convenientemente, nos auxiliar na redação de um relatório. Um grupo dessas regras está reunido abaixo. Lembre-se, porém, que você será o autor (ou um dos autores) dos relatórios que serão elaborados. Assim, são suas a responsabilidade da seleção do material que formará o corpo do texto, a escolha da seqüência como ele será distribuído ao longo da apresentação, e, muito importante, a decisão pelas várias opções gráficas (figuras, tabelas, esquemas, quadros, etc.) que serão utilizadas na confecção do documento. Evite o excesso de informações, mas, não se esqueça que as informações necessárias não podem nunca ser omitidas ou desprezadas. Em resumo, procure produzir um texto claro, conciso, e, acima de tudo, completo e consistente.

Em um relatório de atividades de laboratório espera-se ter:

- Título, identificação do autor, local e data. Pela modalidade do curso, é conveniente ter, também, o nome do tutor responsável pela disciplina incluído.
- Introdução. Como não se sabe quem irá, no futuro próximo ou distante, se interessar pelo texto produzido, inclua uma seção introdutória atraindo e

- motivando o leitor desconhecido a prosseguir a leitura iniciada. Descreva, resumidamente, o propósito da experiência realizada no laboratório com detalhes, por exemplo, dos aspectos históricos, importância prática ou acadêmica do assunto tratado, os argumentos teóricos que sustentam e dão interpretações ao experimento, etc.. No caso de reações químicas, apresente métodos alternativos que poderiam ser utilizados para se realizar a mesma transformação química: discuta as vantagens e desvantagens dos métodos citados.
- Objetivos. Descreva de maneira sucinta os objetivos da prática realizada.
 - Parte Experimental. Organize os eventos ocorridos durante a aula prática, descrevendo-os de modo resumido, dando destaque às observações feitas durante a aula. Apresente uma descrição dos materiais utilizados, liste os reagentes empregados e suas características físicas, químicas e tóxicas, se for o caso. Esses detalhes são essenciais para a uma nova realização dos experimentos de maneira segura. Em geral é recomendado o uso de esquemas e desenhos das montagens.

Uma seção de um relatório descrevendo a produção experimental do paracetamol a partir do *p*-aminofenol, exemplifica as instruções acima:



- Resultados e Discussão. Descreva os resultados experimentais que foram de fato observados no trabalho prático e não aqueles que supostamente seriam esperados. Apresente os resultados dos cálculos do rendimento das reações, nos casos específicos de síntese de algum composto, indicando (mas não necessariamente explicitando) a maneira como esses cálculos foram realizados. Sempre que for possível, é recomendado o uso explícito de estruturas de compostos químicos, equações químicas com os coeficientes estequiométricos corretamente incluídos e quadros com os mecanismos das reações químicas estudadas. Tabelas, figuras, esquemas e gráficos são sempre recursos poderosos que podem e devem ser explorados na produção de relatórios sintéticos, mas altamente informativos. Tabelas, figuras, esquemas e gráficos devem sempre ser acompanhados pelos seus respectivos títulos ou legendas adequados.

Nas discussões, devem ser explorados os aspectos qualitativos e quantitativos dos resultados obtidos e o sucesso (ou não) do experimento com relação à expectativa inicial. Sendo o caso, analise o rendimento prático, a precisão permitida pelos equipamentos, vidrarias e dispositivos utilizados na execução dos experimentos, as limitações dos métodos escolhidos, os erros introduzidos pelos executores (você) dos trabalhos práticos. Apresente as dificuldades encontradas na realização dos experimentos, bem como as possíveis maneiras de se resolver ou minimizar tais dificuldades.

6. Conclusões: É sempre instrutivo ter um relatório com uma seção final, resumidamente sistematizando e correlacionando os aspectos relativos aos resultados finais, a metodologia adotada, os modelos e as informações teóricas conhecidas direta ou indiretamente relacionadas ao estudo realizado. Uma boa conclusão contém uma apreciação global dos procedimentos realizados e dos objetivos alcançados.
7. Referências. As informações obtidas da literatura científica devem ser formalmente reconhecida (e os devidos créditos dados aos autores) através de citações completas nas posições corretas no texto do seu relatório de atividades. Existe uma coleção de normas técnicas regularizando a maneira adequada como referências devem ser apostas em um texto técnico ou acadêmico. Para que o bom hábito seja adquirido através de bons exercícios, recomendamos que um modelo unificado de citações, como o apresentado no quadro abaixo seja, inicialmente, seguido.

(...) Historicamente, a dulcina foi o segundo adoçante sintético a ser lançado no mercado há mais de cem anos (Goldsmith, 1987). Apesar de seu excelente poder adoçante, testes *in vivo* com mamíferos, inclusive o homem, evidenciaram toxicidade, levando-a a ser retirada do mercado após quase 60 anos de uso (Ellis, 1995; Kinghorn e Kennelly, 1995). Mesmo não sendo mais comercializada, sua preparação a partir de substratos facilmente acessíveis, utilizando uma rota sintética que também envolva intermediários com outros tipos de atividades sobre o organismo humano, desperta muito interesse.

(...)

Referências bibliográficas:

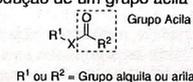
Ellis, J. W. J. *Chem. Educ.*, 1995, 72, 671.
Kinghorn, A. D.; Kennelly E. J. *Chem. Educ.*, 1995, 72, 676.
(...)

Primeira e Segunda Aulas

Preparação da Acetanilida a partir da Anilina

Aminas aromáticas e seus derivados acilados, como por exemplo, fenacetina (*p*-etoxiacetanilida) e o paracetamol (*p*-hidroxiacetanilida) encontram-se dentro do grupo de fármacos utilizados como analgésicos e antipiréticos. De fato, as primeiras observações sobre as propriedades analgésicas e antipiréticas do paracetamol foram feitas ainda no século XIX. Como as fontes naturais de analgésicos e antipiréticos começaram a ser pequenas para a grande demanda de medicamentos, novos substitutos sintéticos começaram a ser experimentados. Em 1886 a acetanilida e em 1887 a fenacetina foram introduzidas no mercado. Em 1893 um novo composto, o paracetamol, foi sintetizado e estudos farmacológicos mostraram que este novo composto apresentava notáveis propriedades analgésicas e antipiréticas. O uso do paracetamol logo se tornou extremamente popular, puro ou combinado com outros fármacos, como por exemplo, descongestionantes. Hoje, o paracetamol é um dos analgésicos e antipiréticos mais vendidos no mundo.

A obtenção de aminas aromáticas aciladas é realizada por uma reação conhecida genericamente como acilação ou acetilação. Estes termos referem-se às reações que resultem na introdução de um grupo acila em um composto orgânico.



X = N, O, S etc.

A acilação de uma amina é uma reação em que o grupo amino básico efetua um ataque nucleofílico ao átomo do carbono carbonílico. As aminas podem ser acetiladas de várias maneiras. Dentre elas, o uso de anidrido acético, cloreto de acetila ou ácido acético glacial (com eliminação da água formada na reação) é de interesse comercial em razão do seu menor custo. Por outro lado, este método requer longo tempo de aquecimento e o uso de cloreto de acetila não é muito recomendado. O cloreto de acetila reage vigorosamente com água, liberando HCl, que converte parte da amina no seu cloridrato (sal) tornando-a incapaz de participar da reação (o cloridrato derivado da amina não é nucleofílico). Desta forma, o anidrido acético é preferido nas reações de acetilação uma vez que a hidrólise do mesmo é lenta o suficiente para permitir que a acetilação da amina ocorra preferencialmente e, portanto, que possa ser realizada em meio aquoso. A acetilação é frequentemente utilizada para "proteger" grupos funcionais amino primários e secundários. Aminas acetiladas são menos suscetíveis a oxidações, menos reativas em reações de substituição aromáticas e menos propensas a participar de muitas reações típicas das aminas livres, pois são menos básicas. Além disso, o grupo amino é prontamente regenerado em meio ácido ou básico.

Objetivo

- ✓ Preparar a acetanilida a partir da anilina.

Trabalho Experimental

Materials

Aro
Bacia de plástico
Balão de fundo redondo de 500 mL
Bastão de vidro
Béquer de 500 e 1000 mL
Carvão ativo
Condensador de bolas
Erlenmeyer de 1000 mL
Espátulas
Garras pequenas e grandes de metal
Kitasato
Mangueira
Mulas
Papel de filtro
Provetas de 25, 100 e 250 mL
Suporte universal
Tela de amianto
Trompa de vácuo
Vidro de relógio

Reagentes

Ácido acético glacial
Anidrido acético
Anilina

Procedimento

PARTE I

Preparação da acetanilida

Em um balão de fundo redondo de 500 mL, equipado com um condensador de bolas com circulação de água, coloque 20,5 g (20 mL) de anilina, 21,5 g (20 mL) de anidrido acético e 21,0 g (20 mL) de ácido acético glacial. Aqueça a mistura durante 30 minutos sobre a tela de amianto e o bico de Bunsen.

IMPORTANTE

Quando você for misturar qualquer reagente químico com outro, faça-a adicionando pequenas porções de um reagente no outro, pois, em alguns casos, o processo pode ser exotérmico e, conseqüentemente poderá ocorrer projeção da mistura.

Elaboração da acetanilida

Decorrido os 30 minutos, transfira o líquido quente para um béquer de 500 mL, contendo 250 mL de água fria. Lembre-se de agitar frequentemente a mistura com um bastão de vidro. Depois que a mistura estiver fria, filtre o produto em funil de Büchner e

lave o sólido com um pouco de água fria. Remova o papel de filtro e coloque-o em um vidro de relógio (adequadamente identificado). Deixe que o material seque ao ar livre até a aula seguinte.



Figura 1: Ilustração da filtração para separação da acetanilida.

PARTE II

Purificação da acetanilida

Transfira a acetanilida obtida na aula anterior para um béquer de 500 mL e acrescente, inicialmente, 100 mL de água destilada. Aqueça a mistura até a ebulição e verifique se a quantidade de água adicionada foi suficiente para que toda a acetanilida se dissolvesse (observe que, neste caso, você deve observar uma mistura homogênea no béquer). Inicialmente a acetanilida irá se fundir e a mesma se apresentará como um líquido oleoso presente no fundo do béquer. Caso ainda haja acetanilida não dissolvida, sob contínuo aquecimento, adicione pequenas porções de água destilada à mistura até que toda a acetanilida seja dissolvida. Retire, então, a solução do aquecimento e, após alguns minutos, adicione cerca de 2,0 g de carvão ativo à mistura. Aqueça novamente a mistura até a fervura por 5 minutos (ATENÇÃO: fique atento ao aquecimento, pois sob fervura, a mistura poderá transbordar. Retire o aquecimento por alguns segundos para evitar que a mistura transborde). Decorrido este tempo, filtre a mistura empregando-se uma montagem como aquela ilustrada na Figura 1, mas, neste caso, utilize dois papéis de filtro em um funil de Büchner previamente aquecido (para aquecer o funil de Büchner, passe água fervente no mesmo). Não deixe a mistura que contém a acetanilida resfriar, pois a mesma poderá cristalizar-se durante o processo de filtração. Transfira o filtrado ainda quente para um erlenmeyer de 1000 mL. Resfrie a mistura em um banho de gelo e filtre-a utilizando novamente um funil de Büchner. Após o resfriamento da mistura, a acetanilida separa-se em cristais incolores. Transfira os cristais para um vidro de relógio previamente tarado. Deixe que o material seque ao ar livre até a aula seguinte. Na próxima aula, pese o sólido obtido e utilize o valor encontrado da acetanilida que foi preparada no cálculo do rendimento da reação e determine o ponto fusão da acetanilida obtida.

IMPORTANTE

Quando você for manusear as vidrarias na filtração, lembre-se de que o vidro quente tem a mesma aparência do vidro frio. Todo cuidado é essencial para evitar acidentes.

Considerações Finais

Ao final desta aula você deve ser capaz de:

- ✓ Reconhecer a reação de acetilação de aminas e compreender os aspectos mecanísticos desta reação;
- ✓ Compreender o processo de recristalização.

Bibliografia Recomendada

1. Marques, J.A. Práticas de Química Orgânica. 1ª Edição. São Paulo: Editora Átomo, 2007, 222p.
2. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. "Introduction to Organic Laboratory Techniques - A Contemporary Approach" 1ª Edição. Philadelphia: Saunders Coll. Publ., 1982, 736p.

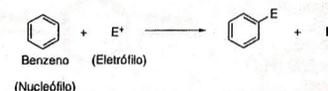
Auto-avaliação

- 1) Qual a equação química da reação realizada no laboratório?
- 2) Identifique o nucleófilo e o eletrófilo da equação descrita na questão anterior.
- 3) Apresente o mecanismo proposto para a transformação da anilina à acetanilida.

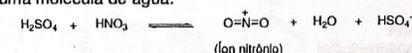
Terceira Aula

Preparação da *p*-Nitroacetanilida a partir da Acetanilida

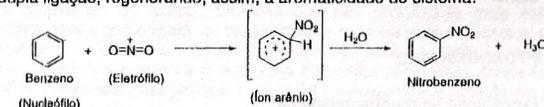
Os hidrocarbonetos aromáticos são conhecidos como arenos e as reações mais características que estes compostos podem sofrer são conhecidas como substituição eletrofílica aromática. Como mostrado na figura abaixo, o benzeno (nucleófilo) tem um dos hidrogênios aromáticos substituídos pelo eletrófilo (geralmente representado por E⁺). Os nucleófilos são potencialmente todos os ânions ou moléculas neutras que possuem um par de elétrons não compartilhado ou elétrons π. Estas espécies (os nucleófilos) têm afinidade por eletrófilos (E⁺), ou seja, um cátion ou uma espécie deficiente em elétrons.



As reações de substituição eletrofílica aromática permitem a introdução de uma grande variedade de grupos funcionais no anel aromático e, por isto, são úteis para a síntese de muitos compostos importantes em nossas vidas, como por exemplo, fármacos, defensivos agrícolas, corantes têxteis e alimentícios. As reações de substituição eletrofílica aromática mais conhecidas são: halogenação, sulfonação, alquilação de Friedel-Crafts, acilação de Friedel-Crafts e a nitração. Na aula de hoje utilizaremos a mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico como agente de nitração. De fato, o uso de ácido sulfúrico nesta mistura é essencial, pois aumenta a velocidade da reação, uma vez que o ácido nítrico em meio fortemente ácido (na caso, na presença de ácido sulfúrico) se dissocia, formando o íon nitrônio (o eletrófilo envolvido na reação de nitração) e uma molécula de água.



O íon nitrônio sofre então o ataque nucleofílico pelo anel aromático, formando o derivado do cátion ciclo-hexadienila, que, em seguida, perde um próton para formar uma dupla ligação, regenerando, assim, a aromaticidade do sistema.



É importante salientar que se a reação de substituição eletrofílica aromática ocorrer em um composto aromático contendo um substituinte no anel aromático, o eletrófilo pode adicionar em três posições e uma mistura de compostos *orto*, *meta* ou *para* dissubstituídos será obtida. A proporção relativa destes compostos, como foi visto na disciplina teórica de Química Orgânica II, não depende da natureza do eletrófilo, mas sim da natureza do grupo substituinte originalmente presente no composto aromático. Em geral, a presença de um grupo substituinte capaz de doar densidade

eletrônica para o anel aromático orienta a entrada do eletrófilo nas posições *orto* e *para* em relação ao substituinte. Diferentemente, a presença de um grupo substituinte capaz de retirar densidade eletrônica do anel aromático orienta a entrada do eletrófilo nas posições *meta* em relação ao substituinte.

Objetivo

- ✓ Desenvolver os conceitos das reações de substituição eletrofílica aromática;
- ✓ Ilustrar a reação de substituição eletrofílica aromática utilizando-se a nitração da acetanilida como exemplo.

Trabalho Experimental

Materiais

Aro ou tripé
Bacia de plástico
Balão de 125 mL
Béquer de 250 mL
Erlenmeyer de 250 mL
Funil de Büchner
Kitasato
Papel de filtro
Provetas de 10 e 25 mL
Suporte universal
Tela de amianto
Termômetro
Trompa de vácuo
Vidro de relógio

Reagentes

Acetanilida
Ácido acético glacial
Ácido nítrico concentrado
Ácido sulfúrico concentrado
Etanol

Procedimento

Preparação da *p*-nitroacetanilida

Pese 3,0 g da acetanilida seca que você preparou na aula anterior e transfira-a para um balão de 125 mL e adicione 3,0 mL de ácido acético glacial. Agite bem e acrescente, em pequenas porções, 5,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após a mistura completa dos reagentes, resfrie o sistema em um banho de gelo até que a temperatura esteja abaixo de 10 °C. Adicione em seguida, com cuidado e aos poucos, sem deixar haver aquecimento excessivo ($T > 10$ °C), uma mistura de 2,0 mL de ácido nítrico concentrado e 1,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agite ocasionalmente a mistura durante 15 minutos e despeje-a em seguida em um béquer de 250 mL

contendo 50,0 mL de água gelada. O precipitado amarelo formado deve ser filtrado em um funil de Büchner.

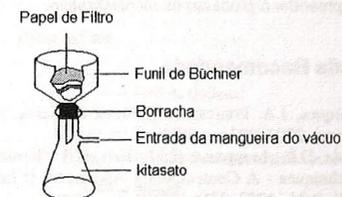


Figura 1: Ilustração da filtração para separação da *p*-nitroacetanilida.

Purificação da acetanilida

Para a purificação da *p*-nitroacetanilida nós utilizaremos o processo de recristalização. Para a recristalização, transfira a *p*-nitroacetanilida para o erlenmeyer de 250 mL, adicione 15 mL de etanol e aqueça o erlenmeyer sobre tela de amianto, sob chama branda e com agitação manual frequente (CUIDADO: lembre-se que o erlenmeyer está quente e que você está manuseando solvente orgânico inflamável – o etanol), até que toda a *p*-nitroacetanilida se dissolva. Interrompa o aquecimento e coloque o erlenmeyer sobre a bancada. Aguarde a formação de cristais (caso o processo de cristalização não ocorra resfrie o sistema em banho de água e gelo). Filtre os cristais sob vácuo, utilizando funil de Büchner, lave-o com água destilada gelada (2 x 25 mL). Transfira o papel de filtro para um vidro de relógio adequadamente identificado e deixe o material armazenado a temperatura ambiente para a secagem da *p*-nitroacetanilida. Na aula seguinte, pese o material obtido e calcule o rendimento da reação. Determine o ponto de fusão da *p*-nitroacetanilida obtida.

Considerações Finais

Ao final desta aula você deve ser capaz de:

- ✓ Reconhecer a reação de nitração da acetanilida e compreender os aspectos práticos e mecanísticos envolvidos na mesma.

Bibliografia Recomendada

- 1 Marques, J.A. Práticas de Química Orgânica. 1ª Edição. São Paulo: Editora Átomo, 2007, 222p.
- 2 Cardoso, S.P.; Carneiro, J.W.M. Nitração Aromática: Substituição Eletrofílica ou Reação com Transferência de Elétrons. *Química Nova*. São Paulo. Vol. 24, N. 3, 381-389, maio/junho, 2001.

Auto-avaliação

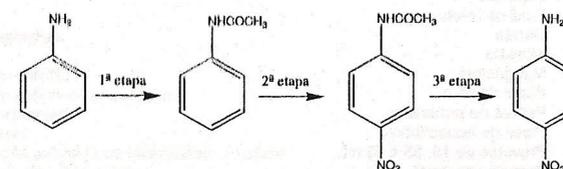
- 1) Qual a equação química da reação realizada no laboratório?
- 2) Identifique o nucleófilo e o eletrófilo da equação descrita na questão anterior.

- 3) Apresente o mecanismo proposto para a transformação da anilina à acetanilida.
- 4) Qual é a função do ácido acético glacial na reação?
- 5) Qual é a função do ácido sulfúrico concentrado na reação?
- 6) Por que é necessário o controle da temperatura durante a adição da mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico?
- 7) Qual é a função das duas lavagens do sólido obtido na reação com a água destilada gelada?
- 8) Calcule o rendimento da reação realizada por você.

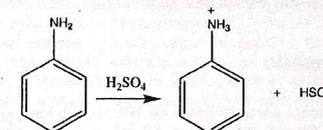
Quarta Aula

Preparação da *p*-Nitroanilina a partir da *p*-Nitroacetanilida

Na aula de hoje será obtida a *p*-nitroanilina a partir da *p*-nitroacetanilida. Ao analisarmos a rota de síntese realizada desde a primeira aula percebemos que na primeira etapa foi efetuada a acetilação da anilina, depois a nitração da acetanilida e agora, na terceira etapa, faremos a desacetilação da *p*-nitroacetanilida.



Algumas questões nos vêm naturalmente à mente: por que realizar inicialmente uma acetilação se depois, em etapa posterior, este grupo será retirado? Qual é a finalidade de tal reação? Poderíamos obter a *p*-nitroanilina diretamente a partir da anilina? Caso colocássemos a anilina em presença de ácido nítrico e ácido sulfúrico para realizar a nitração do anel aromático teria inicialmente uma reação ácido-base entre a anilina e o ácido presente no meio reagente, conforme está representado a seguir.



Após a protonação da anilina, sabemos que não poderíamos mais obter a *p*-nitroanilina, pois o grupo ligado ao anel não seria mais um grupo ativante e, portanto, não orientaria a Substituição Eletrofílica Aromática para as posições orto e *para* (qualquer dúvida leia a aula de Substituição Eletrofílica Aromática). Desta forma, foi necessária a acetilação para proteger o grupo NH_2 e possibilitar a nitração em *para*.

Objetivo

- ✓ Ilustrar uma reação de desacetilação.
- ✓ Ilustrar como um grupo substituinte no anel aromático pode influenciar a sequência em que as reações de Substituição Eletrofílica Aromática poderão ocorrer.

Trabalho Experimental

Materiais

Bacia de plástico
Balão de 100 mL
Béquer de 1000 mL
Carvão ativo
Condensador de bolas
Erlenmeyer de 250 mL
Espátula
Funil de Büchner
Garras
Kitasato
Mangueiras
Papel de filtro
Pedras de porcelana
Placa de aquecimento
Provetas de 10, 25 e 50 mL
Suporte universal
Trompa de vácuo
Vidro de relógio

Reagentes

Ácido clorídrico
Bicarbonato de sódio
p-Nitroacetanilida (obtida na aula anterior)

Procedimento

Transfira para um balão de 100 mL, de fundo redondo, 2 g de *p*-nitroacetanilida e adicione 30 mL de água e 10 mL de ácido clorídrico concentrado. Acrescente algumas pedras de porcelana, e em seguida, adapte a este balão um condensador de bolas, com circulação de água, e aqueça suavemente sobre a tela de amianto e bico de Bunsen a mistura, durante 30-45 minutos. A mistura reagente, uma vez resfriada até a temperatura ambiente, não deve conter nenhum sólido. Caso isto aconteça, aqueça novamente a mistura reagente por mais um pequeno período de tempo.

Elaboração do bruto de reação

Transfira a mistura reagente para um erlenmeyer de 250 mL e adicione 1 g de carvão ativo. Em seguida aqueça esta mistura até a ebulição (por 3-10 minutos) e filtre em funil de Büchner utilizando dois papéis de filtro. Lave o carvão com um pouco de água destilada. Coloque o filtrado (a solução do cloridrato de *p*-nitroanilina) em um béquer de 1 L e adicione aos poucos, e com agitação, 8 g de bicarbonato de sódio e 10 mL. Após cessar o desprendimento do gás, teste o pH da suspensão com papel indicador e, caso ainda esteja ácida, adicione mais bicarbonato de sódio até que a suspensão fique neutra ou ligeiramente básica. Em seguida, esfrie a suspensão em

um banho de água com gelo. Neste ponto, verifica-se a precipitação da *p*-nitroanilina. Posteriormente, filtre a mistura em um funil de Büchner (Figura 1), lave com água destilada gelada, deixe escorrer bem e transfira o produto para um vidro de relógio. A *p*-nitroanilina impura obtida poderá ser seca em estufa a 50 °C ou ao ar. Pese o material obtido e calcule o rendimento bruto da reação.
Observação: quando pura, a *p*-nitroanilina apresenta-se como um sólido amarelo em formato de agulhas com p.f.: 147 °C



Figura 1: Ilustração da filtração para separação da *p*-nitroanilina.

Considerações Finais

Ao final desta aula você deve ser capaz de:

- ✓ Entender o que é uma reação de hidrólise;
- ✓ Compreender quando se deve utilizar carvão ativo na purificação de sólidos.

Bibliografia Recomendada

1. Solomons, T.W.G; Fryle, C. B. Química Orgânica. 8ª Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Volume 2, 2004, 542p.
2. Marques, J.A. Práticas de Química Orgânica. 1ª Edição. São Paulo: Editora Átomo, 2007, 222p.

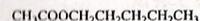
Auto-avaliação

- 1) Escrever por meio de equações o mecanismo envolvido na transformação da *p*-nitroacetanilida em *p*-nitroanilina.
- 2) A reação envolvida na transformação da *p*-nitroacetanilida em *p*-nitroanilina é comumente designada por hidrólise. Explique o porquê deste nome.
- 3) Na elaboração da reação de conversão da *p*-nitroacetanilida em *p*-nitroanilina adicionou-se bicarbonato de sódio até cessar o desprendimento do gás. Explique o por que da adição deste sal e qual é o gás foi desprendido durante este processo.
- 4) Considerando a *p*-nitroacetanilida e a *p*-nitroanilina, diga qual destas substâncias é a mais básica? Explique de forma clara.

Quinta Aula

Preparação do Salicilato de Metila

Os ésteres são derivados de ácidos carboxílicos que podem ser preparados diretamente pela esterificação de um ácido com um álcool na presença de um ácido como catalisador (exemplos: ácido sulfúrico e ácido clorídrico). A esterificação catalisada por ácido é na prática um método para a obtenção de ésteres de alcoóis primários e secundários, mas não é útil para alcoóis terciários. Além deste método, os ésteres podem também ser obtidos a partir de cloretos de acila, anidridos, amidas, nitrilas, ácidos carboxílicos ou por meio de transesterificação. Em geral, os ésteres de baixa massa molar têm odores prazerosos, alguns lembram o cheiro de frutas, e esses são utilizados na fabricação de sabores artificiais, os quais são designados de flavorizantes. A seguir são mostrados alguns exemplos de flavorizantes.



Etanoato de 1-pentila
(aroma de banana)



Etanoato de 1-octila
(aroma de laranja)



Butanoato de metila
(aroma de maçã)



Butanoato de etila
(aroma de abacaxi)

O emprego dos ésteres, porém, não está simplesmente associado à química de aroma. Outros ésteres, como por exemplo, o aspirina e o salicilato de metila são empregados como analgésicos e lagarmente utilizados na clínica médica atual.



Aspirina



Salicilato de metila

Objetivos

- ✓ Preparação do salicilato de metila por uma reação de esterificação.
- ✓ Ilustrar experimentalmente uma reação de esterificação.

Trabalho Experimental

Materiais

Algodão
Aro
Balão de fundo redondo de 100 mL

Condensador de bolas
Erlenmeyers de 100 e 250 mL
Espátula
Fragmentos de porcelana
Funil de separação de 125 mL
Funil simples
Garras e mufas
Mangueiras
Papel de filtro
Pipeta
Proveta de 10, 50 e 100 mL
Suporte universal
Tela de amianto
Vidro de relógio

Reagentes

Ácido salicílico
Ácido sulfúrico concentrado
Diclorometano
Metanol
Solução saturada de bicarbonato de sódio
Sulfato de sódio anidro

Procedimento

Em um balão de 100 mL coloque 7 g de ácido salicílico e 20 mL de metanol. Agite o frasco e aqueça suavemente em banho-maria para ajudar a dissolver o ácido salicílico. Adicione **cuidadosamente** 5 mL de ácido sulfúrico concentrado em pequenas porções. Após cada adição agite suavemente o balão. Um precipitado branco deve se formar, mas se dissolverá assim que a mistura for aquecida. Adicione as pedras de porcelana, adapte o condensador de bolas e deixe esta mistura sob refluxo brando, sobre uma tela de amianto e bico de Bunsen, por 1 h. Durante o período de aquecimento, a mistura tornar-se-á turva e uma camada irá se formar perto do topo da mistura. Esfrie a mistura até a temperatura ambiente e coloque o líquido em um funil de separação.

Extração com diclorometano

Adapte um funil de separação de 125 mL a um aro de ferro preso a um suporte universal, ver Figura 1, e transfira a mistura reagente para o funil (com o auxílio de um funil simples). Lave o balão utilizado com 25 mL de diclorometano, transfira o diclorometano para o funil de separação e agite suavemente o conteúdo do funil (Atenção: uma vez que a extração é realizada com um solvente volátil, se o funil for agitado fortemente ocasionará uma grande pressão interna podendo causar um acidente). Deixe o funil em repouso até a separação das fases. Recolha a fase orgânica (inferior) em um erlenmeyer seco. Repita o procedimento de extração com duas outras porções de diclorometano (10 mL cada). Descarte a camada aquosa e retorne a camada orgânica para o funil de separação e lave-a com 25 mL de uma solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio. Repita o processo, agora empregando 10 mL de água destilada para a lavagem. Finalmente transfira a camada

Universidade Federal de Minas Gerais
Curso de Química, modalidade Ensino a Distância

Química Orgânica Experimental II

orgânica para um erlenmeyer seco e adicione sulfato de sódio anidro. Deixe em contato até que o líquido fique límpido. Filtre em um funil simples com algodão para um erlenmeyer de 100 mL e deixe-o aberto e exposto ao ar na capela até a próxima aula. Pese e determine o rendimento bruto da reação.

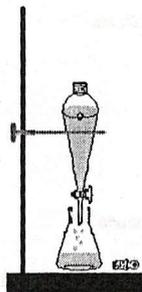


Figura 1: Ilustração da montagem empregada em uma extração líquido-líquido.

Considerações Finais

Ao final desta aula você deve ser capaz de:

- ✓ Obter um éster a partir de um ácido carboxílico.

Bibliografia Recomendada

1. Solomons, T.W.G; Fryle, C. B. *Química Orgânica*. 8ª Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Volume 2, 2004, 542p.
2. Marques, J.A. *Práticas de Química Orgânica*. 1ª Edição. São Paulo: Editora Átomo, 2007, 222p.

Auto-Avaliação

Universidade Federal de Minas Gerais
Curso de Química, modalidade Ensino a Distância

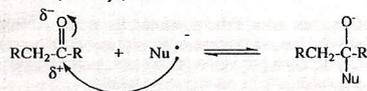
Química Orgânica Experimental II

- 1) Escrever por meio de equações o mecanismo envolvido na obtenção do salicilato de metila. (Qualquer dúvida olhe o material da aula teórica de compostos carbonílicos)
- 2) Qual é a função do sulfato de sódio neste processo?
- 3) Qual é a necessidade de se lavar a fase orgânica com a solução de bicarbonato de sódio?
- 4) Após obter o produto de síntese, avalie o odor do mesmo. Este odor lhe é familiar?
- 5) Identifique produtos utilizados, no dia a dia, que possuam o aroma do éster obtido.

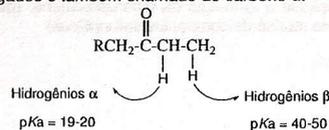
Sexta Aula

Preparação da Dibenzalacetona

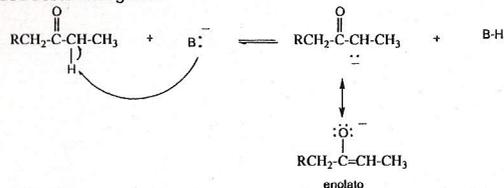
Os compostos carbonilados são muito importantes e são de grande valor industrial. Para que possamos entender a versatilidade química destes compostos, precisamos relembrar algumas características eletrônicas do grupo carbonila. Como mostrado abaixo, um dos sítios de reatividade destes compostos é a carbonila, na qual o átomo de carbono apresenta uma carga parcial positiva e o átomo de oxigênio uma carga parcial negativa. Isto permite que eles possam interagir, por exemplo, com substâncias ricas em elétrons, ou seja, com nucleófilos.



Um segundo sítio de reatividade dos compostos carbonilados é originado da acidez incomum dos átomos de hidrogênio ligados ao átomo de carbono adjacente ao grupo carbonila. Estes átomos de hidrogênio são designados de hidrogênios α , e o carbono ao qual estão ligados é também chamado de carbono α .



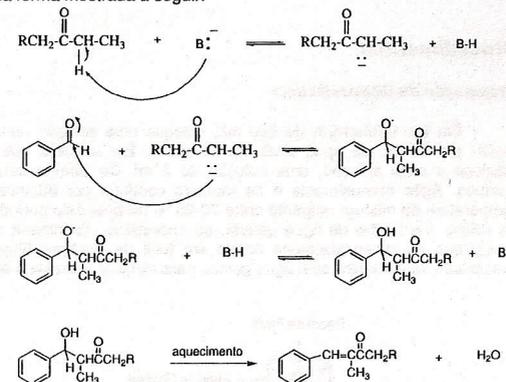
Essa acidez dos átomos de hidrogênio α faz com que eles possam ser abstraídos por uma base forte e formar o enolato, que é a base conjugada do derivado carbonilado. Esta base é estabilizada por ressonância do grupo carbonila, o que justifica a acidez deste hidrogênio.



Tendo relembrado as características eletrônicas dos compostos carbonilados, fica mais fácil entender o porque destes serem bem explorados em Síntese Orgânica e serem utilizados como intermediários na preparação de substâncias naturais de estruturas complexas e defensivos agrícolas dentre outros.

Dentre as várias reações que podem ocorrer com os compostos carbonilados destaca-se a adição aldólica. Esta reação pode ser feita entre compostos carbonilados

que possuam hidrogênio α . Estes podem pertencer a mesma classe, isto é, serem aldeídos, cetonas, ésteres entre outros; ou podem pertencer a classes diferentes, por exemplo, um aldeído e uma cetona. De maneira geral podemos representar esta reação da forma mostrada a seguir.



Objetivo

- ✓ Preparação da dibenzalacetona pela reação do aldeído benzóico e a acetona.
- ✓ Ilustrar experimentalmente uma reação de condensação aldólica.

Trabalho Experimental

Materiais

Bacia de plástico
 Erlenmeyers de 250 mL
 Espátula
 Funil de büchner
 Kitasato
 Mangueiras
 Papel de filtro
 Provetas de 50 mL
 Termômetro
 Trompa de vácuo
 Vidro de relógio

Reagentes

Acetona
 Aldeído benzóico

Etanol
Hidróxido de sódio

Procedimentos

Preparação da dibenzalactona

Em um erlenmeyer de 250 mL, coloque uma solução resfriada de 2,8 g de NaOH em 25 mL de água e 20 mL de etanol. Em seguida, sob agitação manual, adicione a essa solução, uma solução de 3 mL de aldeído benzóico e 1 mL de acetona. Agite manualmente e de maneira contínua por 30 minutos, mantendo a temperatura da mistura reagente entre 20-25 °C durante este período. Para isso deve-se utilizar um banho de água gelada, se necessário. Terminada a agitação, filtre o precipitado de dibenzalacetona obtido em funil de Büchner (Figura 1). Lave este precipitado várias vezes com água gelada para eliminar o excesso de base.



Figura 1: Ilustração da filtração para separação dos cristais da dibenzalacetona.

Purificação da dibenzalactona

Para a purificação da dibenzalactona nós utilizaremos o processo de recristalização. Para a recristalização, transfira a dibenzalactona para o erlenmeyer de 250 mL, adicione 15 mL de etanol e aqueça o erlenmeyer sobre tela de amianto, sob chama branda e com agitação manual freqüente (CUIDADO: lembre-se que o erlenmeyer está quente e que você está manuseando solvente orgânico inflamável – o etanol), até que toda a dibenzalactona se dissolva. Interrompa o aquecimento e coloque o erlenmeyer sobre a bancada. Aguarde a formação de cristais (caso o processo de cristalização não ocorra resfrie o sistema em banho de água e gelo ou com o auxílio de um bastão de vidro, atrite-o nas paredes do erlenmeyer). Filtre os cristais sob vácuo, utilizando funil de Büchner, lave-o com água destilada gelada (2 x 25 mL). Transfira o papel de filtro para um vidro de relógio adequadamente identificado e deixe o material armazenado a temperatura ambiente para a secagem da dibenzalactona. Na aula seguinte, pese o material obtido e calcule o rendimento da reação. Determine o ponto de fusão da dibenzalactona obtida. Observação: A dibenzalactona apresenta ponto de fusão no valor de 112 °C (isômero *trans*) e de 58 °C (isômero *cis*).

Considerações Finais

Ao final desta aula você deve ser capaz de:

✓ Reconhecer os aspectos básicos das reações aldólicas.

Bibliografia Recomendada

1. Solomons, T.W.G; Fryle, C. B. Química Orgânica. 8ª Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Volume 2, 2004, 542p.
2. Marques, J.A. Práticas de Química Orgânica. 1ª Edição. São Paulo: Editora Átomo, 2007, 222p.

Auto-Avaliação

- 1) Construa uma tabela contendo todos os reagentes e produtos orgânicos envolvidos no processo de síntese da dibenzalactona realizado nesta aula. Colete suas propriedades físicas (temperaturas de ebulição e fusão, densidade e solubilidade) e as inclua na tabela.
- 2) Construa outra tabela contendo as massas ou volumes dos reagentes utilizados na síntese da dibenzalactona e as respectivas quantidades molares. Discuta as relações estequiométricas entre os reagentes utilizados.
- 3) Qual é a função do hidróxido de sódio na preparação da dibenzalactona?
- 4) Considerando as reações de adição à carbonila, proponha um mecanismo que explique a formação da dibenzalactona. (qualquer dúvida olhe o material da aula teórica de compostos carbonílicos)