

Lothar W. Bieber

Departamento de Química Fundamental - UFPE - Cidade Universitária - 50670-901 - Recife - PE

Recebido em 2/2/98; aceito em 11/11/98

EXPERIMENTAL ORGANIC CHEMISTRY: INTEGRATION OF THEORY, EXPERIMENT AND ANALYSIS. A new approach for teaching in basic experimental organic chemistry is presented. Experimental work goes on parallel to theoretical lectures leading to an immediate application of theoretical concepts transmitted therein. One day/week is dedicated exclusively to the organic laboratory. Reactions are proposed as problems to be solved; the student has to deduce the structure of the product on the basis of his observations, the analytical data and his mechanistical knowledge. 70 different experiments, divided in 7 thematical chapters, are presented. All experiments require the analysis and discussion of ^1H and ^{13}C NMR, IR and UV spectra. Additional questions about each reaction have to be answered by the student in his written report. Laboratory safety is guaranteed by the exclusion or substitution of hazardous and toxic reagents. Microscale preparations are adopted in most cases to lower the cost of materials and the amount of waste. Recycling of many reaction products as starting materials in other experiments reduces the need for commercial reagents and allows the execution of longer reaction sequences. Only unexpensive standard laboratory equipment and simple glassware are required. All experiments include instructions for the save treatment or disposal of chemical waste.

Keywords: complementary theoretical and experimental teaching; unknown results; interpretation of analytical data.

INTRODUÇÃO

Na maioria dos cursos de química das universidades brasileiras, o ensino experimental tem uma presença apenas marginal e, muitas vezes, limita-se a demonstrações ou experimentos em grupo. As razões para esse descaso podem ser procuradas nas dificuldades de montar e manter laboratórios de ensino com infra-estrutura mínima, de providenciar reagentes e outros materiais de laboratório e de realizar experiências interessantes em horários limitados. Mas, pelo menos em Química Orgânica, a maior responsabilidade deve ser creditada, ao nosso ver, à idéia muito generalizada de que um curso experimental visa principalmente a um treinamento de procedimentos manuais, tradicionalmente relegados a técnicos e laboratoristas, e pouco acrescenta às atividades mais "nobres", ou seja ao estudo teórico de estruturas e mecanismos. Contribue muito para essa imagem deformada a apresentação das experiências como simples "receitas de cozinha" que devem ser seguidas à risca e cujo resultado já é conhecido antecipadamente de maneira que as práticas dispensam o raciocínio próprio e a aplicação dos conhecimentos teóricos. A avaliação didática dá-se, muitas vezes, mais em função de pureza e rendimento dos produtos obtidos do que com base na assimilação global do assunto em estudo.

Quando começamos há oito anos a montagem de um curso de Química Orgânica Experimental no recém-criado Departamento de Química Fundamental da UFPE com o apoio do programa SPIN/UMBRAL do PADCT, o nosso enfoque inicial era a obtenção de reagentes de síntese, naquela época de escassa disponibilidade no país inteiro, através dos cursos experimentais. Entretanto, já naqueles tempos, sentimos a necessidade de orientar a escolha das experiências não só pela utilidade do produto obtido, mas também pelo valor teórico/didático e pela aplicação e interpretação das técnicas analíticas instrumentais. Quando nos anos seguintes, o aspecto do curso como provedor de insumos perdeu importância devido à maior facilidade de importação de reagentes,

os outros critérios tornaram-se dominantes e levaram a um curso com filosofia e característica próprias que atingiu atualmente maturidade suficiente para ser apresentado a um público maior que possa aproveitar e - seguramente - aperfeiçoar a nossa experiência. A seguir, mencionaremos os pontos principais de natureza didática que diferenciam o nosso curso do ensino experimental tradicional.

ACOMPANHAMENTO DO PROGRAMA DE ENSINO TEÓRICO

O curso é dividido em sete capítulos que correspondem aos principais tipos de reação tratados nos livros-texto de Química Orgânica. No nosso caso, o livro escolhido foi "Introduction to Organic Chemistry", 4ª edição, de A. Streitwieser, C. H. Heathcock e E. M. Kosower, MacMillan, New York, 1992. Pela divisão da matéria em três semestres, os capítulos referentes a alcanos, alcenos e haletos ainda são tratados no primeiro semestre do ensino teórico (Química Orgânica 11). No semestre seguinte iniciamos o curso experimental com os mesmos assuntos no capítulo *Substituição e Eliminação* enquanto o curso teórico (Química Orgânica 12) segue o seu programa com o capítulo que trata de aldeídos e cetonas. Dessa maneira, o curso experimental começa as práticas com uma pequena defasagem em relação ao curso teórico até que ambos terminem o semestre com o capítulo referente a *Compostos Aromáticos*. A vantagem didática dessa sincronização é que os assuntos tratados no ensino teórico logo serão necessários para poder entender e interpretar as experiências práticas. Resulta daí um maior aprofundamento teórico com fixação mais duradoura e uma participação mais ativa com melhor aproveitamento no laboratório. Com pequenas modificações na ordem dos capítulos, o curso proposto pode ser adaptado a quase todos os livros-texto modernos usados atualmente nas universidades brasileiras de autores tais como Morrison/Boyd, Allinger, Pine, Solomons, Fessenden, Vollhardt etc.

CARGA HORÁRIA AMPLIADA E CONCENTRADA

A carga horária da disciplina é de 120 h/semestre e concentra-se num único dia de aula por semana com dedicação exclusiva e integral (8 h); nenhuma aula, teórica ou prática, poderá ser freqüentada pelos alunos nesse dia. Com isso torna-se possível a execução de reações mais demoradas e uma vivência mais completa no laboratório onde cada aluno pode programar as suas atividades de acordo com as necessidades dos experimentos em curso.

REAÇÕES DE RESULTADO DESCONHECIDO

Uma das características fundamentais do curso é o fato de que o aluno não conhece antecipadamente o produto da reação. Esta é apresentada e descrita em todos os detalhes experimentais, mas é tarefa do aluno propor e justificar a estrutura do produto baseado nos seus conhecimentos teóricos, nas observações durante o experimento e na interpretação dos dados físicos e espectroscópicos. Este procedimento exercita a observação cuidadosa e desenvolve a capacidade de avaliação conjunta de todos os dados disponíveis.

VARIEDADE DE EXPERIMENTOS

Até o momento, elaboramos uma lista de 10 experimentos diferentes para cada um dos 7 capítulos abordados, num total de 70. Isto significa que, numa turma de 10 alunos, não há repetição da mesma prática. Além disso, cada aluno deve informar-se também sobre as experiências realizadas pelos colegas e apresentar propostas de mecanismo e estrutura no seu relatório.

INTERPRETAÇÃO DOS DADOS ESPECTROSCÓPICOS

Espera-se do aluno um conhecimento básico dos principais métodos espectroscópicos (UV/Vis, IR, RMN ^1H e ^{13}C) como é transmitido pela maioria dos livros-texto de Química Orgânica. Eventualmente deve ser recomendado o estudo antecipado dos capítulos referentes a esses métodos. Numa situação ideal - que provavelmente poucos cursos de Química no Brasil conhecem - o próprio aluno deveria registrar os espectros dos produtos obtidos e discuti-los detalhadamente no relatório comparando-os aos produtos de partida e tirando conclusões quanto à estrutura e à pureza do produto. No nosso curso, para não sobrecarregar os equipamentos valiosos com serviços de rotina, fornecemos aos alunos cópias dos espectros mais importantes obtidos anteriormente e só no caso de dúvidas ou resultados inesperados solicitamos uma análise do produto em questão.

QUESTÕES ESPECÍFICAS

Cada procedimento experimental é seguido de algumas questões que se referem a observações durante e após a execução ou a mecanismos e reações correlatas. A reflexão sobre essas questões obriga o aluno a rever o contexto geral teórico do capítulo estudado ampliando e aprofundando assim o resultado didático.

RELATÓRIO EXPERIMENTAL

Baseado nas observações e anotações realizadas no laboratório, o aluno apresentará os resultados de cada experimento na forma de um relatório teórico-experimental. Para evitar o acúmulo de relatórios no final do curso e a perda de informações específicas, recomendamos exigir a entrega do primeiro relatório antes do início das experiências do capítulo 3, o segundo relatório antes do capítulo 4 e assim por diante. Os seguintes pontos devem ser abordados:

a) código e título da reação; b) nome do aluno; c) equação estequiométrica balanceada (redox, se necessário); d) mecanismo com especial atenção à estereoquímica; e) nome sistemático do produto; f) quantidades dos reagentes usados (em mmol, g e ml); g) aparelhagem usada; h) procedimento experimental real detalhado (temperatura, duração, observações, incidentes etc.); i) resultados (rendimento bruto e purificado em mmol, g e %; ponto de fusão ou ebulição); j) respostas das questões específicas; k) propostas de produto e mecanismo para as outras reações do mesmo capítulo.

AVALIAÇÃO

Na correção e avaliação dos relatórios damos a maior importância à descrição completa do procedimento experimental com observações importantes (aquecimento, precipitação, coloração etc.) e ao raciocínio na proposta da estrutura do produto com base nos dados espectroscópicos e conhecimentos mecanísticos. Rendimento e pureza insatisfatórios não devem baixar obrigatoriamente o conceito, desde que as causas sejam discutidas corretamente.

Além dessas inovações de caráter didático introduzimos no curso algumas modificações que o tornam mais seguro, simples, econômico e menos prejudicial ao meio ambiente e à saúde do aluno.

SEGURANÇA

Como o nosso objetivo era dar uma introdução experimental em Química Orgânica a todos os alunos de graduação, independente de sua futura área de especialização, e não um treinamento amplo e profundo em técnicas de laboratório, eliminamos das experiências todos os reagentes que podem provocar sérios acidentes quando manipulados por pessoas pouco familiarizadas, tais como sódio e potássio metálicos, hidreto de lítio e alumínio, alcoolatos, reagentes metalorgânicos, cloro, cianetos etc. Pelo mesmo motivo dispensamos experiências em meio anidro, já que a secagem de solventes implica alguns dos reagentes mencionados. Em muitos casos, reações didaticamente equivalentes podem ser realizadas com reagentes alternativos menos perigosos; p.ex. carbonato de potássio pode substituir etilato de sódio em reações de alquilação e algumas transformações tradicionalmente feitas com reagentes metalorgânicos de magnésio ou lítio em condições anidras podem ser realizadas com zinco em meio aquoso. O banimento deste tipo de reagentes de alto risco, sobretudo em regiões ou épocas de temperatura e umidade elevadas (a realidade do Nordeste durante 12 meses por ano), representa um ganho considerável de segurança de trabalho. Também evitamos, na medida do possível, o uso de solventes tóxicos (clorados) e substituímos produtos comprovadamente cancerígenos (ácido crômico, benzeno) por equivalentes de menor risco (hipoclorito, tolueno ou ciclohexano). Em todo caso, para minimizar o risco residual à saúde inerente a muitos reagentes mutagênicos, lacrimogêneos, tóxicos ou cáusticos, cada procedimento experimental é precedido por um alerta às precauções específicas. Como regra geral, sempre que possível, todas as reações e manipulações deveriam ser realizadas nas capelas.

ESCALA MICRO

Para a maioria das reações propostas é indicada uma escala entre 1 e 20 mmol o que é plenamente satisfatório do ponto de vista didático e corresponde mais à situação encontrada posteriormente pelo aluno interessado nos laboratórios de pesquisa. Essa restrição nas quantidades traz uma economia nada desprezível para os orçamentos limitados dos cursos práticos no custo de aparelhagens e reagentes. Além de tudo, poupará espaço para o armazenamento de centenas de amostras produzidas a cada ano.

PRODUTOS REUTILIZADOS EM OUTROS EXPERIMENTOS

Muitas das experiências propostas fornecem produtos que são aproveitados como material de partida em outra prática do mesmo curso, normalmente de capítulos diferentes. Isto não só reduz o acúmulo de amostras inúteis nas prateleiras como também as despesas com material de consumo e a dependência de fornecedores comerciais além de possibilitar a preparação de produtos menos triviais e mais interessantes do ponto de vista didático.

EQUIPAMENTOS SIMPLES

A necessidade de limitar o custo do curso reflete-se também na escolha dos equipamentos e do material de laboratório. Recipientes de reação são balões redondos de uma boca, Erlenmeyeres e béqueres com capacidades entre 10 e 500 ml. Além da vidraria usual (funis, tubos de ensaio, pipetas, provetas, funis de separação etc.), para cada grupo de 10 alunos são necessários 3-4 condensadores retos de refluxo e 3-4 aparelhos de destilação com e sem coluna e 2 aparelhos de Dean-Stark. Deveria existir 1 agitador magnético por aluno (70% com aquecimento e um banho de óleo). Como equipamentos de uso comum, para cada grupo de 10 alunos, 1 evaporador rotativo e 3 bombas de vácuo (aspiradores de água) são suficientes. De grande utilidade é uma pistola de ar quente, tanto para recristalizações como para microdestilações. Bicos de Bunsen são desaconselháveis por motivos de segurança.

TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Cada procedimento experimental é completado por indicações sobre o destino de resíduos líquidos e sólidos. Solventes muitas vezes podem ser recuperados, coletados e reutilizados, pelo menos para extração ou lavagem. Rejeitos halogenados e não-halogenados devem ser coletados em recipientes separados e encaminhados para uma destruição segura. O volume destes tipos de resíduos não ultrapassa um litro por semestre e por grupo de 10 alunos.

Devido à impossibilidade de reproduzir-se no espaço limitado desta revista o conjunto completo de reações com seus procedimentos experimentais, apresentamos a seguir os títulos dos 7 capítulos temáticos com os principais tópicos teóricos e uma lista dos experimentos propostos com referências bibliográficas da origem dos procedimentos originais ou de transformações análogas. Como exemplo, acrescentamos um roteiro experimental completo para cada capítulo; os roteiros restantes podem ser obtidos através das referências bibliográficas ou no endereço eletrônico do Departamento de Química Fundamental (www.dqfex.ufpe.br/~lothar).

CAPÍTULO 1: SUBSTITUIÇÃO E ELIMINAÇÃO

Preparação teórica

Reações de haletos orgânicos, álcoois, amins, fosfinas; substituição no carbono saturado, mecanismos S_N1 , S_N2 , e S_N2' ; eliminação E1 e E2; oxidação de álcoois; influências sobre nucleofilia e basicidade.

- 1.1.Reação de metanol, t-butanol e ácido sulfúrico¹
- 1.2.Reação de álcool alílico com ácido bromídrico²
- 1.3.Reação de ciclo-hexanol (a) ou 2-octanol (b) com ácido fosfórico²
- 1.4.Reação de ácido (R,S)-dibromo-succínico com água³
- 1.5.Reação de ácido (R,S)-dibromo-succínico com hidróxido de potássio³
- 1.6.Reação de trifetil-fosfina com brometo de benzila²
- 1.7.Reação de mentol (a) ou borneol (b) com hipoclorito de cálcio⁴
- 1.8.Reação de fenol com brometo de alila na presença de carbonato de potássio³

Exemplo

1.8. Reação de fenol com brometo de alila na presença de carbonato de potássio

Precauções: Brometo de alila é - como todos os alquilantes - potencialmente mutagênico; evite inalação e contato direto.

Reagentes:

fenol	50 mmol
brometo de alila	50 mmol
carbonato de potássio anidro	100 mmol
acetona p.a.	40 ml

Operações: Agitação sob refluxo, destilação no vácuo.

Tempo: 6-8 h.

Procedimento: Num balão redondo de 100 ml com barra magnética coloque o fenol, a acetona, o brometo de alila e, por último, o carbonato. Conecte um condensador de refluxo e deixe agitar a temperatura ambiente por 4 h; depois aqueça num banho de óleo (~80°) sob refluxo por mais 1h. Deixe resfriar, adicione 40 ml de hexano, misture e depois deixe em repouso por 15 min. Filtre para um balão de 250 ml (funil, algodão) e evapore o filtrado no vácuo. Transfira o resíduo com uma pipeta Pasteur para um balão de 25 ml, coloque uma barra magnética, conecte um aparelho de micro-destilação e destile no vácuo (p.eb. 100-120°/40 mm). Anote p.eb. e o peso do produto.

Tratamento dos resíduos: O resíduo sólido da reação pode ser descartado e lavado no esgoto da capela. O solvente recuperado na evaporação, o resíduo da destilação e eventuais frações menos puras devem ser coletados no recipiente de resíduos não-halogenados.

Espectroscopia: RMN ¹H e ¹³C, IV.

Questões

1. Qual é a função do carbonato de potássio?
2. Qual deve ser a composição do resíduo sólido removido por filtração?
3. Estabeleça o local da reação com base nos dados espectroscópicos. Quais outros isômeros poderiam ser formados levando em consideração as estruturas de ressonância?

CAPÍTULO 2: ADIÇÃO À DUPLA LIGAÇÃO C=C

Preparação teórica

Alcenos: estrutura eletrônica e reatividade; halogenação, hidratação, hidroboração, hidrogenação catalítica e ozonização; reações com perácidos, ácido hipoclorídico, permanganato e tetróxido de ósmio; mecanismo e estereoquímica.

- 2.1.Reação de ciclo-hexeno com bromo²
- 2.2.Reação de ácido fumárico (a) ou maléico (b) com bromo em água³
- 2.3.Reação de ciclo-hexeno com persulfato de potássio monobásico⁵
- 2.4.Reação de ciclo-hexeno (a) ou norborneno (b) com permanganato de potássio³
- 2.5.Reação de ciclo-hexeno (a) ou *trans*-2-octeno (b) com clorofórmio e hidróxido de sódio sob catálise de transferência de fase⁶
- 2.6.Reação de 2-alilfenol com hidrogênio na presença de paládio²
- 2.7.Reação de norborneno com ácido sulfúrico aquoso⁷

Exemplo

2.7.Reação de norborneno com ácido sulfúrico aquoso

Precauções: Cuidado na manipulação do ácido sulfúrico concentrado.

Reagentes:

norborneno (biciclo[2.2.1]hept-2-eno)	50 mmol
ácido sulfúrico concentrado	7.5 ml
gelo	2.5 g

Operações: agitação a temperatura ambiente, cristalização.

Tempo: 2 h + 1 noite de agitação.

Procedimento: Num balão redondo de 100 ml com barra magnética coloque 2.5 g de gelo e adicione, gota a gota, o ácido sulfúrico. Resfrie no banho de gelo e adicione, sob agitação

eficiente, a olefina em porções durante 10 min. Retire o gelo em excesso do banho e deixe agitar até a mistura ficar homogênea (tempo?). Dilua com 35 ml de água e deixe agitar eficientemente durante a noite. Depois complete a cristalização do produto no refrigerador ou no banho de gelo. Filtre rapidamente ou decante o sobrenadante e lave o produto várias vezes com água gelada. Seque o produto no vácuo sobre sílica azul e recristalize de hexano.

Tratamento dos resíduos: A água-mãe da primeira cristalização pode ser despejada no esgoto. A da recristalização deve ser coletada com os rejeitos não-halogenados.

Espectroscopia: RMN ¹H e ¹³C, IV.

Questões

1. Qual é a função do ácido sulfúrico e qual é o nucleófilo da reação?
2. Determine a estereoquímica exata do produto com base no ponto de fusão e dos dados espectroscópicos comparando com dados da literatura dos possíveis produtos.
3. Qual seria o produto da mesma reação com 1-hepteno?
4. Como você poderia realizar a reação inversa?

CAPÍTULO 3: ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA À DUPLA LIGAÇÃO C=O

Preparação teórica:

Aldeídos e cetonas: estrutura eletrônica e reatividade; reações com álcoois, aminas, hidrazinas e hidroxilaminas; adição de ácido cianídrico e bissulfito; reações com reagentes organometálicos, hidretos e ilídeos; reação com perácidos.

- 3.1. Reação de m-nitro-benzaldeído com etileno-glicol sob catálise ácida³
- 3.2. Reação de ciclo-hexanona com hidroxilamina²
- 3.3. Reação de benzaldeído (a) ou ciclo-hexanona (b) com brometo de alila e zinco⁸
- 3.4. Reação de benzaldeído com brometo de benzil-trifenil-fosfônio e hidróxido de sódio⁹
- 3.5. Reação de 2-octanona (a) ou cânfora (b) com borohidreto de sódio²
- 3.6. Reação de benzofenona com hidrazina¹⁰
- 3.7. Reação de ciclo-hexanona com persulfato de potássio monobásico¹¹
- 3.8. Reação de ciclo-hexanona com pirrolidina sob catálise ácida³

Exemplo

3.3. Reação de benzaldeído (a) ou ciclo-hexanona (b) com brometo de alila e zinco

Precauções: Brometo de alila é potencialmente mutagênico. Evite contato e inalação. Capela!

Reagentes:

benzaldeído (a) ou ciclo-hexanona (b)	20 mmol
brometo de alila	25 mmol
zinco em pó	30 mmol
cloreto de amônio (solução saturada)	20 ml
tetrahidrofurano	5 ml

Operações: agitação a temperatura ambiente, extração, destilação a vácuo.

Tempo: 4-5 h.

Procedimento: Num Erlenmeyer de 100 ml coloque uma barra magnética comprida e 20 ml de solução saturada de cloreto de amônio. Adicione o zinco e deixe agitar vigorosamente. Ao lado, prepare uma solução do composto carbonílico e brometo de alila em THF e adicione-a, de uma vez, à suspensão de zinco. Após 1 h de agitação, adicione 10 ml de ácido clorídrico 2 N e agite mais 30 min. Transfira a mistura reacional para um funil de separação e extraia 3x com 10 ml de éter. Seque os extratos reunidos sobre 5 g de carbonato de potássio anidro durante 1 h, filtre e evapore no vácuo. Transfira o resíduo oleoso para um balão de 10 ml e destile no vácuo (p.eb. 110-130°/40 mm).

Tratamento dos resíduos: As fases aquosas podem ser despejadas no esgoto da capela.

Espectroscopia: RMN ¹H e ¹³C, IV.

Questões

1. Estabeleça a sequência de transformações envolvidas com base em reações análogas usando outros metais.
2. Por que essa reação pode ser realizada em água, enquanto a reação análoga com magnésio exige condições rigorosamente anidras?
3. Que tipo de reação secundária poderia ocorrer entre duas moléculas de brometo de alila com zinco?
4. Qual pode ser a função do cloreto de amônio?

CAPÍTULO 4: ENÓIS E ENOLATOS

Preparação teórica:

Tautomeria ceto/enol; condensação aldólica, condensação de ésteres; alquilação de compostos 1,3-dicarbonílicos; aminometilação, reação de *Mannich*.

- 4.1. Reação de acetona (a) ou acetofenona (b) com benzaldeído em presença de base³
- 4.2. Reação de benzaldeído com malonato de dietila²
- 4.3. Reação de dimedona com sulfato dimetilico (a) ou brometo de benzila (b) na presença de carbonato de potássio¹²
- 4.4. Reação de acetoacetato de etila (a) ou malonato de dietila (b) com brometo de alila na presença de carbonato de potássio¹²
- 4.5. Reação de dibenzilcetona com benzilo em presença de base³
- 4.6. Reação de ciclo-hexanona (a) ou acetofenona (b) com paraformaldeído e cloreto de dimetilamônio²

Exemplo

4.4. Reação de acetoacetato de etila (a) ou malonato de dietila (b) com brometo de alila na presença de carbonato de potássio

Precauções: Brometo de alila é potencialmente mutagênico; evite contato direto e inalação. Capela!

Reagentes:

acetoacetato de etila (a)	
ou malonato de dietila (b)	50 mmol
brometo de alila	55 mmol
carbonato de potássio	150mmol
acetona p.a.	100 ml

Operações: agitação a temperatura ambiente, destilação a vácuo.

Tempo: 1 h + 3 h com 2 dias de agitação no intervalo.

Procedimento: Num Erlenmeyer de 250 ml com barra magnética comprida coloque acetona, o composto dicarbonílico, brometo de alila e, por último, o carbonato. Feche com rolha de borracha e deixe agitar eficientemente durante 2 dias. Depois adicione 100 ml de hexano e deixe em repouso por 15 min. Filtre (papel de filtro, funil) diretamente para um balão de 500 ml, lave o precipitado com hexano e evapore no vácuo. Transfira o resíduo oleoso para um balão de 25 ml e destile no vácuo (p.eb. ~150°/40 mm).

Tratamento dos resíduos: Os solventes recuperados, eventuais frações secundárias e o resíduo da destilação devem ser coletados como rejeitos não-halogenados.

Espectroscopia: RMN ¹H e ¹³C, IV.

Questões

1. Como acetoacetato de etila é preparado industrialmente? Formule o mecanismo.
2. Por que uma base fraca como carbonato de potássio é capaz de promover essa reação normalmente realizada com etóxido de sódio em etanol anidro?
3. Qual seria o produto formado com excesso de alquilante e a temperatura elevada?
4. Por que essa reação não pode ser realizada em meio aquoso?

CAPÍTULO 5: DERIVADOS CARBOXÍLICOS

Preparação teórica

Ácidos carboxílicos, ésteres, anidridos, cloretos, amidas, nitrilas; estrutura eletrônica e reações com nucleófilos; esterificação, saponificação; formação de anidridos; reações com reagentes organometálicos e hidretos complexos; condensação de ésteres.

- 5.1. Reação de ácido acético com 1-butanol (a) ou 3-metil-1-butanol (b)³
- 5.2. Reação de ácido tereftálico com metanol em presença de ácido sulfúrico³
- 5.3. Reação de 2-alil-malonato de dietila com hidróxido de potássio²
- 5.4. Reação de ácido ftálico com anidrido acético²
- 5.5. Reação de glicose com anidrido acético sob catálise ácida (a) ou básica (b)²
- 5.6. Reação de anidrido acético com butanol terciário²
- 5.7. Reação de 4-bromo-acetanilida com hidróxido de potássio³

Exemplo

5.5. *Reação de glicose com anidrido acético sob catálise ácida (a) ou básica (b)*

Precauções: Trabalhe na capela por causa do anidrido acético.

Reagentes:

glicose (anidra ou mono-hidratada)	10 mmol
anidrido acético	60 mmol
ácido sulfúrico concentrado (a)	1 gota
acetato de sódio anidro (b)	10 mg

Operações: aquecimento sob refluxo, cristalização.

Tempo: 2 h (a), 5 h (b).

Procedimento: Num balão redondo de 25 ml com barra magnética coloque a glicose e o anidrido. Deixe agitar num banho de óleo e adicione o catalisador; no caso (a) só uma pequena gota numa pipeta *Pasteur!* Conecte logo o condensador de refluxo e aqueça lentamente a 100-110°. Após 1 h (a) ou 4 h (b) a esta temperatura, deixe resfriar e despeje a mistura sobre 15 g de gelo. Deixe cristalizar durante a noite no refrigerador, depois filtre o produto, lave com água gelada e seque no vácuo sobre sílica azul (rendimento, p.f.?). Recristalize de etanol.

Tratamento dos resíduos: As águas-mães das cristalizações podem ser despejadas no esgoto.

Espectroscopia: RMN ¹H e ¹³C, IV.

Questões

1. Examine cuidadosamente a região de 5-6 ppm do espectro de RMN e defina a estereoquímica do carbono anomérico. Compare com o produto obtido pelo colega em outras condições.
2. Proponha um mecanismo capaz de explicar essa estereoquímica.
3. Em qual grupo do produto ocorreria uma hidrólise alcalina mais facilmente e por quê?

CAPÍTULO 6: SISTEMAS CONJUGADOS E REAÇÕES ELETROCÍCLICAS

Preparação teórica

Duplas ligações conjugadas: estrutura eletrônica; compostos carbonílicos α,β-insaturados: reações com nucleófilos e eletrófilos; adição de *Michael* e de reagentes organometálicos; reações eletrocíclicas: conservação da simetria dos orbitais; cicloadições térmicas e fotoquímicas, reação de *Diels/Alder*; rearranjos de *Claisen* e *Cope*; descarboxilação.

- 6.1. Reação de formaldeído (a) ou benzaldeído (b) com dimedona na presença de base³
- 6.2. Reação térmica de ácido 2-alil-malônico²
- 6.3. Reação de ciclopentadieno com p-benzoquinona (a) ou ácido maléico (b)³
- 6.4. Reação de acetofenona com acrilonitrila em presença de base³

6.5. Reação de antraceno na luz solar⁶

6.6. Reação de 3-dimetilamino-1-fenil-1-propanona com ciclohexanona¹³

6.7. Reação térmica de alil-fenil-éter⁶

6.8. Reação de tetrafenil-ciclopentadienona com anidrido maléico³

Exemplo

6.6. *Reação de 3-dimetilamino-1-fenil-1-propanona com ciclohexanona*

Precauções: Trabalhe na capela por causa do cheiro dos reagentes.

Reagentes:

hidrocloreto de 3-dimetilamino-1-fenil-1-propanona	10 mmol
hidróxido de potássio (pastilhas)	30 mmol
éter etílico	30 ml
ciclo-hexanona	30 mmol

Operações: Extração, aquecimento em banho de óleo.

Tempo: 2-3 h .

Procedimento: Num funil de separação prepare uma solução do hidróxido de potássio em 10 ml de água. Adicione em porções e sob agitação o hidrocloreto e extraia a mistura 3x com 10 ml de éter. Aos extratos reunidos adicione 5 g de carbonato de potássio anidro e deixe em repouso por 30 min. Depois filtre para um balão de 100 ml e evapore no vácuo. Ao resíduo oleoso adicione a ciclo-hexanona e aqueça a mistura no banho de óleo a 160° por 20 min. Deixe resfriar, adicione 20 ml de hexano, deixe cristalizar no refrigerador e depois no congelador. Filtre o produto cristalino ou decante a água-mãe, seque no vácuo e determine rendimento e p.f.; recristalize de hexano.

Tratamento dos resíduos: A fase aquosa da extração pode ser despejada no esgoto da capela. As águas-mães das cristalizações devem ser coletadas como rejeitos não-halogenados.

Espectroscopia: RMN ¹H e ¹³C, IV.

Questões

1. Por que essa reação só ocorre com a base livre e não com o hidrocloreto?
2. Quais são os nomes das reações que ocorrem durante o aquecimento?
3. O que acontece com o grupo dimetilamino?

CAPÍTULO 7: COMPOSTOS AROMÁTICOS

Preparação teórica

Benzeno e aromaticidade; substituição eletrofílica e nucleofílica: mecanismos e regioselectividade; halogenação, nitração, acilação e alquilação; reação de *Sandmeyer*; diazotização e acoplamento azo; oxidação no núcleo e na cadeia lateral.

7.1. Reação de fenol com bromo em água³

7.2. Reação de acetanilida com bromo em ácido acético³

7.3. Reação de benzaldeído (a) ou bromo-benzeno (b) com ácido nítrico/sulfúrico²

7.4. Reação de anisol com anidrido acético na presença de iodo³

7.5. Reação de resorcinol com bicarbonato de potássio em água²

7.6. Reação de o- ou p-xileno com permanganato de potássio²

7.7. Reação de naftaleno com sulfato de cério e amônio¹⁴

7.8. Reação de anilina com ácido nítrico e 2-naftol²

Exemplo

7.7. *Reação de naftaleno com sulfato de cério e amônio*

Precauções: O produto da reação pode causar alergias quando em contato direto ou inalado. Capela!

Reagentes:

naftaleno	10 mmol
sulfato de cério e amônio	70 mmol
ácido sulfúrico 1 N	50 ml
ciclo-hexano	30 ml

Operações: agitação e adição controlada, extração, cristalização.

Tempo: 4 h e uma noite de agitação.

Procedimento: Num Erlenmeyer de 250 ml com barra magnética comprida dissolva o naftaleno em ciclo-hexano e adicione o ácido sulfúrico. Deixe agitar eficientemente a temperatura ambiente para misturar as duas fases e adicione, em porções durante 3 h, o sal de cério. Após mais uma noite de agitação, transfira para um funil de separação, separe a fase orgânica e extraia a fase aquosa mais 2x com 20 ml de ciclo-hexano. Seque as fases orgânicas reunidas sobre 10 g de sulfato de sódio durante 30 min, filtre e evapore no vácuo. Recristalize o resíduo de hexano.

Tratamento dos resíduos: A fase aquosa pode ser despejada no esgoto da capela junto com muita água.

Espectroscopia: RMN ^1H e ^{13}C , IV, UV (ciclo-hexano).

Questões

1. Formule uma equação redox balanceada para justificar a estequiometria.
2. Explique a cor do produto em comparação ao material de partida.
3. Qual outro reagente (cancerígeno!) é tradicionalmente usado para fazer a mesma transformação? Estabeleça uma equação redox também para essa reação.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aqui o auxílio recebido do PADCT através do programa SPIN/UMBRAL que deu o toque inicial à elaboração deste curso. Estamos muito gratos à Sra. Margarete

Fernandes da Silva pela otimização de muitos procedimentos experimentais e ao Sr. Severino dos Ramos Leite pela assistência durante a realização do curso. O maior agradecimento é devido aos alunos do curso pelo entusiasmo e pela dedicação.

REFERÊNCIAS

1. Norris, J. F.; Rigby, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2088.
2. Coletivo de autores; *Organicum*; Fund. Calouste Gulbenkian; Lisboa 1975.
3. Hünig, S.; Märkl, G.; Sauer, J.; *Integriertes Organisches Praktikum*; Verlag Chemie; Weinheim 1979.
4. Nwaukwa, S. O.; Keehn, P. M.; *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 35.
5. Zhu, W.; Ford, W. T.; *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7022.
6. Vogel, A. I.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; 5th ed.; Longman Scientific & Technical; London 1989.
7. Harwood, L. M.; Moody, C. F.; *Experimental Organic Chemistry*; Blackwell Scientific; Oxford 1989.
8. Pétrier, C.; Luche, J. L.; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 910.
9. Märkl, G.; Merz, A.; *Synthesis* **1973**, 295.
10. Staudinger, H.; *Ber.* **1916**, *49*, 1932.
11. Kennedy, R. J.; Stock, A. M.; *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1901.
12. Araújo, A. C. V.; Almeida, F. V.; Bieber, L. W.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 79.
13. Gill, N. S.; James, K. B.; Lions, F.; Potts, K. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4923.
14. Periasamy, M.; Bhatt, M. V.; *Synthesis* **1977**, 330.