

SÍNTESE DO ISOBUTILENO E SEU EMPREGO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO: PROPOSTAS DE AULAS PRÁTICAS DE QUÍMICA ORGÂNICA PARA A GRADUAÇÃO

Silvio Cunha*, Luciano M. Lião, Ricardo R. Bonfim, Rodrigo M. Bastos, Ana Paula M. Monteiro e Kelly S. Alencar
Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970 Goiânia - GO

Recebido em 7/6/02; aceito em 12/8/02

SYNTHESIS AND ESTERIFICATION REACTIONS OF ISOBUTYLENE: AN UNDERGRADUATE ORGANIC CHEMISTRY EXPERIMENT. An experiment for the synthesis of isobutylene from *tert*-butanol dehydration using oxalic acid as catalyst, followed by preparations of *tert*-butyl benzoate and *tert*-butyl cinnamate is described. The synthesis are simple, requiring two periods of 4 hours and are suitable for undergraduate organic chemistry experimental courses.

Keywords: chemical education; isobutylene; *tert*-butyl benzoate; *tert*-butyl cinnamate.

Nos cursos de química orgânica experimental da graduação o aluno é introduzido às técnicas básicas de laboratório, bem como à síntese de moléculas orgânicas simples, mediante a interconversão de grupos funcionais e/ou a formação de ligação carbono-carbono e carbono-heteroátomo. Durante quase todo o treinamento laboratorial em química orgânica o graduando manipula substâncias nos estados líquido e sólido. O contato com substâncias gasosas limita-se, em geral, à observação do desprendimento de gás numa reação, na maioria das vezes de natureza inorgânica. Dessa forma, o aluno tende a incorporar a noção de que substâncias orgânicas gasosas não são muito utilizadas em síntese orgânica, a não ser como combustíveis no bico de Bunsen. Esta situação está em franco contraste com os inúmeros exemplos de reações recursivamente empregados nos cursos teóricos, em que o substrato orgânico encontra-se no estado gasoso no ambiente do laboratório (como os hidrocarbonetos e os haloalcanos de massa molecular pequena), e também com a síntese orgânica industrial, onde vários gases orgânicos são empregados¹.

Motivados por estes fatos, por relatos recentes de inovações no ensino de química orgânica experimental², e pela inexistência, nos livros textos tradicionalmente adotados³, de práticas envolvendo gases orgânicos como reagentes, decidimos elaborar um experimento para o curso de graduação da nossa instituição, onde o gás isobutileno (metil-propeno) foi sintetizado, submetido a teste químico de caracterização funcional e empregado em reações de esterificação, englobando mecanismos de reações de eliminação e de adição.

Estratégia das aulas: o experimento compreende duas aulas de 4 h e aborda uma diversidade de técnicas de laboratório bem como de métodos de caracterização do produto, de acordo com o Quadro 1. Na primeira aula, o gás isobutileno é gerado e inicia-se uma reação específica (*vide infra*), cujo tratamento, isolamento e caracterização do produto é realizado na aula semanal seguinte. Dependendo

da disponibilidade dos ácidos carboxílicos, metade da turma pode preparar o benzoato de *tert*-butila e a outra metade o cinamato de *tert*-butila.

Síntese do gás isobutileno: o isobutileno é preparado através da desidratação do *tert*-butanol utilizando a aparelhagem apresentada na Figura 1. Emprega-se o ácido oxálico como catalisador desta reação, e o mesmo é facilmente recuperado por meio de uma recristalização em água. Outro diferencial é o fato deste promotor ser um ácido orgânico, não gerando, assim, resíduo inorgânico como

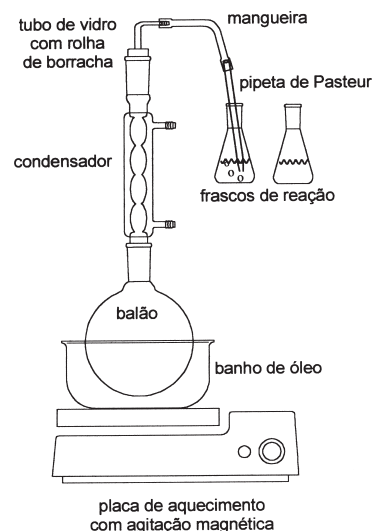


Figura 1. Equipamento para geração do gás isobutileno

Quadro 1

Aula	Experimento	Tipo de reação	Tipo de mecanismo	Técnicas experimentais	Técnicas de identificação
1 e 2	Síntese do benzoato ou do cinamato de <i>tert</i> -butila	Desidratação Esterificação	Eliminação Adição	Refluxo Extração Recristalização	Análise funcional Infra-vermelho

* e-mail: silviocd@ufba.br/ endereço atual: Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA

descarte, em contraste com os experimentos clássicos descritos nos livros textos, que empregam ácidos minerais, como o H_2SO_4 e H_3PO_4 ³.

Uma vez iniciada a formação do gás isobutileno, percebe-se um fluxo constante de bolhas no frasco de reação onde a pipeta de Pasteur encontra-se submersa. Para certificar que o borbulhamento observado é devido à formação do alceno e não à expansão do ar do interior da aparelhagem, deixa-se, inicialmente, que o borbulhamento se dê num tubo de ensaio contendo 2-3 mL de solução 1% de KMnO_4 (teste de Bayer). Tão logo se observe a mudança da coloração de violeta para castanha, troca-se o tubo de ensaio pelo frasco de reação.

Para garantir o fluxo regular do gás isobutileno na etapa de borbulhamento é necessário aquecer o banho de óleo de forma que a taxa de refluxo seja de 1-2 gotas por segundo ($\sim 90^\circ\text{C}$), e também manter a solução do ácido oxálico em *tert*-butanol sob forte agitação magnética. Nestas condições é desnecessário o uso de um frasco de segurança ("trap") entre o condensador e o frasco de reação. Ao contrário, a presença do frasco de segurança prolonga excessivamente o início e a velocidade do borbulhamento. Se porventura ocorrer extinção do borbulhamento regular e inversão de pressão, isto é convenientemente contornado removendo-se rapidamente a pipeta de Pasteur do seio da solução, deixando o líquido contido na pipeta retornar para o frasco de reação (a pipeta deve medir não menos que 15 cm, e não se deve deixar o líquido do frasco de reação subir mais que um terço do comprimento da mesma). O borbulhamento é, então, reiniciado. Vale notar que, das várias vezes que o sistema de geração do isobutileno foi empregado, apenas numa única foi preciso lançar mão deste artifício.

O isobutileno é considerado não tóxico^{5,6} e seu cheiro é bem menos penetrante e irritante que o do cicloexeno (que é o alceno classicamente sintetizado para exemplificar a reação de eliminação envolvendo álcoois³) sendo, portanto, uma alternativa mais agradável de procedimento de síntese de alcenos por meio da desidratação do álcool. Todavia, como se trata de um hidrocarboneto gasoso, deve-se evitar chama e reforçar a proibição de não fumar no laboratório.

Reação de esterificação: o ácido benzóico e o cinâmico são convertidos no benzoato e cinamato de *tert*-butila em 52 e 55% de rendimento, respectivamente, através do borbulhamento do isobutileno numa solução dos ácidos carboxílicos em diclorometano contendo H_2SO_4 catalítico (Esquema 1). Estas reações exemplificam o comportamento nucleofílico do ácido carboxílico, diferindo do comportamento eletrofílico destes nas esterificações de Fischer descritas nos livros textos de química orgânica experimental³. Adicionalmente, as sínteses dos ésteres aqui apresentadas envolvem a adição do nucleófilo ácido carboxílico à dupla ligação, catalisada por ácido. A comparação dos espectros na região do infra-vermelho dos reagentes e dos produtos (Figura 2) permite avaliar as mudanças estruturais.

CONCLUSÃO

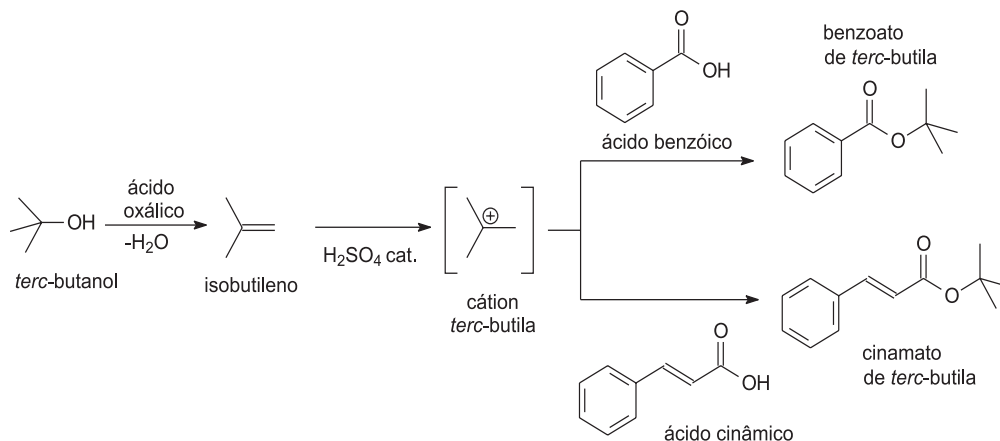
O experimento proposto, inexistente nos livros textos destinados à graduação, contempla o treinamento do graduando em diversas técnicas de laboratório, bem como na síntese, manuseio e reatividade de substância orgânica gasosa, e envolve os mecanismos iônicos de eliminação e adição. Entretanto, não se limita ao mero treinamento laboratorial pois incorpora elementos que proporcionam: a) inter-relação com aspectos teóricos e também com a síntese orgânica industrial, onde gases orgânicos são usados como reagentes; b) discussão da estabilidade de carbocátions; c) reutilização do catalisador da desidratação, gerando menor quantidade de resíduo, introduzindo a temática de impacto ambiental.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Geração do gás isobutileno: num balão de fundo redondo de 100 mL com barra magnética coloque 15 g de ácido oxálico diidratado e 40 mL de *tert*-butanol. Conecte um condensador de refluxo e adapte uma rolha de borracha com tubo de vidro conectado a uma mangueira contendo uma pipeta de Pasteur de aproximadamente 15 cm na outra extremidade, de acordo com a Figura 1. Aqueça o balão em banho de óleo ($\sim 90^\circ\text{C}$) mantendo uma taxa de refluxo de 1-2 gotas por segundo, sob forte agitação magnética. Mantenha a ponta da pipeta submersa em 2-3 mL de solução 1% de KMnO_4 até que descore. Remova a pipeta, limpe-a com papel absorvente e a introduza no frasco de reação previamente preparado.

Reação de esterificação: em um erlenmeyer de 125 mL pese 1,392 g de ácido benzóico (ou 1,630 g de ácido cinâmico), adicione 50 mL de diclorometano e 0,10 mL de ácido sulfúrico concentrado, e homogeneize. Introduza a ponta da pipeta de Pasteur do equipamento de geração do isobutileno (Figura 1) e deixe o gás borbulhar nesta solução por 3 h (o volume aumenta), resfriada em banho de gelo. Tampe o erlenmeyer com uma rolha de borracha e deixe em repouso à temperatura ambiente por 7 dias. Após este período de repouso, resfrie a solução em banho de gelo para, só então, abrir o erlenmeyer. Em seguida, transfira a solução para um funil de separação e extraia sucessivamente com 30 mL de solução 10% de Na_2CO_3 (duas vezes) e 50 mL de água destilada. Seque a camada orgânica com Na_2SO_4 anidro, filtre e evapore o solvente em um rotaevaporador. Obtém-se o éster na forma de óleo amarelo pouco viscoso suficientemente puro, que é caracterizado por espectroscopia na região do infra-vermelho (Figura 2). O ácido carboxílico que não reagiu pode ser facilmente recuperado da fase aquosa da etapa de extração, acidificando-se o meio.

Recuperação do ácido oxálico por meio da recristalização: deixe o balão contendo o resíduo de ácido oxálico esfriar e, então,



Esquema 1

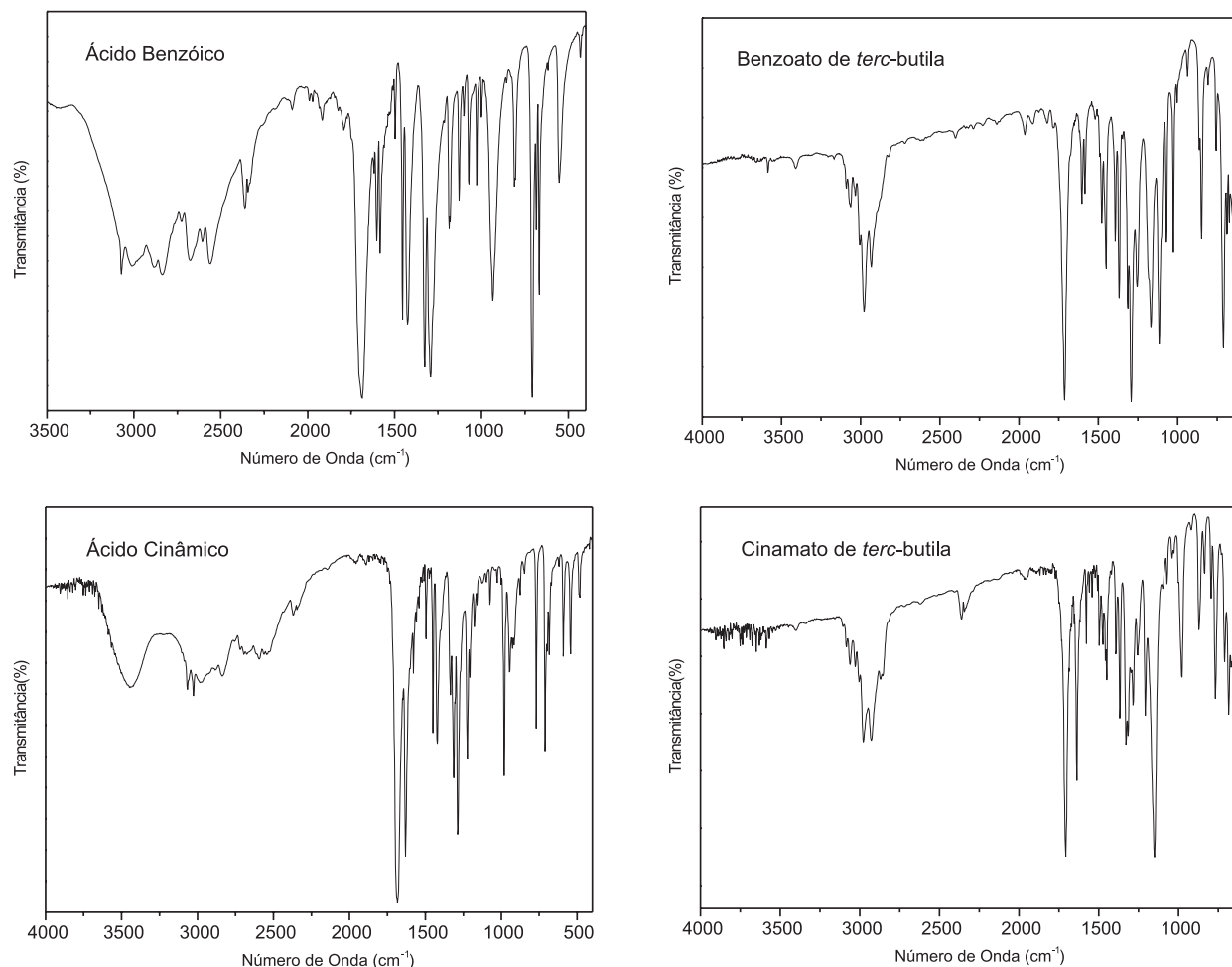


Figura 2. Espectros na região do IV dos ácidos carboxílicos e dos ésteres

fragmente a massa sólida com o auxílio de uma espátula. Adicione 15 mL de água, agite o balão e verta a mistura para um erlenmeyer de 125 mL. Repita esta operação 2 vezes, somando um volume de 45 mL de água. Aqueça o erlenmeyer numa chapa de aquecimento até completa solubilização, deixe esfriar para cristalização do ácido. Filtre o sólido em um funil de Buchner e deixe secando ao ar durante uma semana. Recuperam-se 80% da massa do ácido empregado, que pode ser reutilizado na síntese do isobutileno.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos alunos dos cursos de química orgânica experimental I (1998) e II (2001) do IQ-UFG, que realizaram os experimentos propostos nas suas versões preliminares, aprimorando-os. Alguns deles se envolveram tanto que se tornaram co-autores deste trabalho (R. R. Bonfim, R. M. Bastos, A. P. M. Monteiro e K. S. Alencar).

REFERÊNCIAS

1. Weissmehl, K.; Arpe, H.-J.; *Industrial Organic Chemistry*, 2nd. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1993.
2. Ferreira, V. F.; Silva, F. C.; Perrone, C. C.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 905; Imamura, P. M.; Baptistella, L. H. B.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 270; Bieber, L. W.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 605.
3. Soares, B. G.; Souza, N. A.; Pires, D. X.; *Química Orgânica: Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*, Ed. Guanabara S.A.: Rio de Janeiro, 1988; Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Organic Laboratory Techniques*, 2nd ed., Saunders C. Publishing: Philadelphia, 1982; Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Scientific & Technical: Singapore, 1989; Harwood, L. M.; Moody, C. J.; *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice*, Blackwell Science: Great Britain, 1989; Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G.; *Introduction to Organic Laboratory Techniques: a Small Scale Approach*, Saunders College Publishing: Philadelphia, 1998; Roberts, M. R.; Gilbert, J. C.; Martin, S. F.; *Experimental Organic Chemistry: a Miniscale Approach*, Saunders College Publishing: Philadelphia, 1994.
4. Hund, C.; Spence, L. U.; *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 3561.
5. Luxon, S. G.; *Hazards in the Chemical Laboratory*, 5th ed., Royal Society of Chemistry: Great Britain, 1992.
6. É recomendável que se trabalhe em capela, mas temos usado estes experimentos em turmas de 12-14 alunos trabalhando em duplas, empregando 6-7 montagens simultâneas em bancadas sem capelas, em laboratório com ventilação adequada, e nunca foi registrado incômodo por nenhum dos alunos.