



LABORATORI DE QUÍMICA ORGÀNICA

Departament de Química Orgànica

MANUAL DE PRÀCTIQUES

Xavier Verdaguer
(Coordinador)

- Abril de 2016 -

*El primer dia de pràctiques heu de portar
aquest llibret imprès a doble cara i enquadernat;
en cap cas no podeu portar fulls deslligats al laboratori!*

Aquest llibret és en gran part adaptat de:

Introducció a l'Experimentació en Química Orgànica. Manual de pràctiques.

Ángel Montaña i Fèlix Urpí. Edicions UB, 1995.

Experimentació en Química Orgànica. Manual de pràctiques.

David Andreu, Joan-Anton Farrera, Ernesto Nicolás i Dolors Velasco.
Edicions UB, 1997.

Experimentació Avançada en Química Orgànica. Manual de Pràctiques.

Anna Grandas, Francisco López Calahorra i Pedro Romea
Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona

I de les aportacions i millores que han realitzat els professors de l'assignatura

Índex

PART 1. Informació per a l'alumnat

1.1.	Extracte del Pla Docent de l'assignatura.....	9
1.2.	Normes de seguretat.....	11
1.3.	Normes del Laboratori Bàsic de Química Orgànica	14
1.4.	Elaboració de la llibreta de laboratori.....	17
1.5.	Planificació del treball de laboratori.....	19
1.6.	Material de l'armariet de pràctiques.....	21

PART 2. Experiències de Química Orgànica

2.1.	Síntesi malònica	25
2.2.	Determinació estructural per RMN	29
2.3.	Espectroscòpia UV-Visible	31
2.4.	Radical benzílic	35
2.5.	Síntesi d'un auxiliar quirал	39
2.6.	Tautomeria en compostos heterocíclics	43
2.7.	Reactivitat d'enolats	47
2.8.	Ilurs de fósfor	51
2.9.	Productes naturals i química verda	55

Anàlisi i Determinació Estructural de Compostos Orgànics

2.10.	Anàlisi i determinació estructural de compostos	59
-------	---	----

PART I

1.1. Extracte del Pla Docent de l'assignatura

Dades generals de l'assignatura

Nom oficial de l'assignatura: Laboratori de Química Orgànica

Codi de l'assignatura: 360807

Titulació: Grau de Química.

Tipus d'assignatura: Obligatòria

Impartició: semestral (7è semestre).

Crèdits ECTS de l'assignatura. 6 ECTS

Hores estimades de l'assignatura: 150 hores.

Estimació del total d'hores presencials: 80 hores

Estimació del total d'hores per elaborar treballs: 30 hores.

Estimació del total d'hores per a aprenentatge autònom: 40 hores.

Departament: Química Orgànica

Prerequisits i orientacions prèvies per cursar l'assignatura

Prerequisits: els propis i generals del Grau

Orientacions prèvies: es recomana fortament haver assolit els coneixements de l'assignatura "Química Orgànica II"

Competències que es desenvolupen en l'assignatura

- Capacitat per a comprendre les operacions habituals d'un laboratori de química orgànica i l'ús dels reactius més habituals de manera autònoma, efectiva i segura.
- Capacitat per a adquirir coneixements pràctics en química orgànica de manera tutelada a partir d'experiències preestablertes.
- Capacitat per a interpretar els resultats experimentals obtinguts i de transmetre les corresponents conclusions de manera correcta.

Objectius d'aprenentatge de l'assignatura

Objectius referits a l'aprenentatge de coneixements

- Consolidació de l'ús de les tècniques bàsiques de laboratori i la seva aplicació pràctica.
- Reconeixement i predicció de les propietats físico-químiques dels diferents tipus de productes orgànics: alcans, alcohols, amines, àc. carboxílics, etc.
- Anàlisi de grups funcionals en molècules orgàniques.
- Determinació de l'estructura de compostos orgànics mitjançant tècniques espectroscòpiques (IR, RMN, UV).
- Cerca bibliogràfica i documentació química aplicada a un problema concret.
- Consolidació del coneixement de les normes de seguretat en un laboratori de química orgànica.

Objectius referits a l'aprenentatge d'habilitats o procediments

- Manipulació segura de reactius, productes i dissolvents habituals en un laboratori de Química Orgànica.
- Càlcul de l'estequiometria en reaccions orgàniques: relacions molars, reactiu limitant i rendiments.
- Planificació i execució de la síntesi de productes orgànics així com el seu aïllament.
- Ús pràctic de les tècniques de determinació estructural.
- Interpretació de les dades experimentals i la seva relació amb la teoria corresponent.
- Seguiment, mesura i documentació dels canvis en una reacció química en un diari de laboratori.
- Avaluació de riscos al laboratori de química orgànica.

Objectius referits a l'aprenentatge d'actituds, valors i normes de comportament

- Mantenir una actitud adequada durant les activitats presencials.
- Iniciativa i autonomia en el laboratori.
- Treball cooperatiu i en grup.
- Treball en condicions de seguretat i higiene al laboratori.
- Pràctiques adequades en el tractament de residus químics.

Blocs temàtics o de continguts

A. Part 1

1. Síntesi malònica.
2. Determinació estructural per RMN.
3. Espectroscopia UV-visible.
4. Radical benzílic.
5. Tautomeria en compostos heterocíclics.
6. Síntesi d'un auxiliar quirial.
7. Il·lurs de fòsfor.
8. Transformació de productes naturals.
9. Reactivitat d'enolats.

B. Part 2

1. Anàlisi i determinació estructural de compostos orgànics.

Metodologia i organització general de l'assignatura

Es tracta d'una assignatura on les activitats presencials són obligatòries, es realitzen en un laboratori de química i tenen una durada diària de quatre hores seguides durant un total de vint sessions. Aquest període es dividirà en dues parts: en una, l'alumne intentarà reproduir una sèrie de procediments experimentals amb l'ajut d'un guió detallat que li haurà de permetre sintetitzar, aïllar i/o caracteritzar compostos orgànics; en l'altra part de l'assignatura l'alumne haurà de determinar l'estructura de diferents compostos orgànics, alhora que realitzarà en grups reduïts la síntesi tutelada d'un compost que se'ls haurà assignat.

El professor seleccionarà les pràctiques que l'alumne haurà de fer. Abans de la seva realització, l'alumne haurà d'entendre tots els aspectes teòrics i pràctics relacionats amb el procediment experimental que farà. Durant la seva realització, es podran plantejar diferents qüestions relacionades amb la pràctica que s'estigui duent a terme, que l'alumne hauria de poder respondre satisfactòriament. L'alumne deixarà constància escrita de tot el que faci i observi en cada pràctica en una llibreta de laboratori.

Un cop acabada cadascuna de les pràctiques, es lliurarà, si escau, el compost sintetitzat o analitzat i es discutiran amb el professor els resultats obtinguts.

En finalitzar el treball experimental es presentarà un informe final on es resumirà i discutirà la tasca realitzada al laboratori.

Avaluació acreditativa dels aprenentatges

L'avaluació de les activitats presencials de l'assignatura es farà de forma continuada i individual en base als següents criteris: actitud, ordre-organització, neteja, risc-seguretat, comprensió, maduresa i aprenentatge.

Adicionalment també s'avaluarà la llibreta de laboratori i totes aquelles proves orals o escrites que es facin durant les sessions experimentals.

Fonts d'informació bàsica

Introducció a l'Experimentació en Química Orgànica. Manual de pràctiques.

Ángel Montaña i Fèlix Urpí. Edicions UB, 2005.

Experimentació en Química Orgànica. Manual de pràctiques.

David Andreu, Joan-Anton Farrera, Ernesto Nicolás i Dolors Velasco. Edicions UB, 2005.

Experimentació Avançada en Química Orgànica (A i B). Manual de pràctiques.

Anna Grandas, Francisco López i Pedro Romea. Departament de Química Orgànica. UB. 1999.

Química Orgànica.

Paula Yurkanis Bruice. Pearson Educación, 2008.

Química Orgànica.

Seyhan Ege. Editorial Reverté, 1997.

Química Orgànica Experimental

H. D. Durst i G. W. Gokel. Editorial Reverté, 1985.

Introduction to Organic Laboratory Techniques: a Small Scale Approach.

D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, R. G. Engel. Harcourt Brace, 1998

Organic Experiments.

L. Fieser i K. L. Williamson. Heath, 1992.

1.2. Normes de seguretat

NORMATIVA DE SEGURETAT ALS LABORATORIS DE LA FACULTAT DE QUÍMICA

NORMES D'OBLIGAT COMPLIMENT	
PERSONALS	▪ Mai fumar, beure o menjar al laboratori, ni entrar-hi aliments o begudes. ▪ Utilitzar bata i ulleres de seguretat. ▪ No treballar mai sol/a. ▪ Dur el cabell llarg recollit. ▪ No utilitzar la bata de laboratori en zones on hi hagi menjar o begudes .
ORGANITZATIVES	▪ No es sobrepassarà la capacitat d'ocupació màxima establerta del laboratori. ▪ Es mantindrà sempre endreçada i neta la zona de treball. ▪ No es guardaran mai aliments o begudes on s'emmagatzemin o es manipulin productes químics. ▪ Els productes i els residus químics estaran correctament envasats i etiquetats. ▪ Es netejaran immediatament tots els productes químics vessats.
EQUIPAMENT	▪ El laboratori disposarà dels extintors adients i de mantes ignífugues. ▪ Les portes de sortida del laboratori es mantindran sempre operatives i lliures d'objectes que dificultin el pas. ▪ El recorregut d'evacuació no s'obstaculitzarà amb elements de cap tipus . ▪ Es senyalitzarà el perill o risc allà on sigui necessari. ▪ El laboratori disposarà dels productes absorbents adients per actuar adequadament en cas de vessament. ▪ El laboratori disposarà de contenidors per a residus. ▪ El laboratori disposarà de farmaciola.
BONES PRÀCTIQUES DE LABORATORI	
INDUMENTÀRIA I HIGIENE	▪ No utilitzar lents de contacte. ▪ Utilitzar calçat tancat. ▪ Utilitzar roba que cobreixi les extremitats (no vestir pantalons curts ni minifaldilles, i portar les mànigues de la bata sense arromangar). ▪ No utilitzar mitges. ▪ Rentar-se les mans sempre que hi hagi contacte directe amb productes químics, en finalitzar un experiment i abans de sortir del laboratori. ▪ Rentar la bata del laboratori de forma separada.

IDENTIFICACIÓ DE PRODUCTES I RESIDUS QUÍMICS

- L'etiqueta ha de contenir els pictogrames de perill, les frases de risc (frases R) i els consells de prudència (frases S).
- Mai s'ha d'esmenar una etiqueta.
- No enganxar mai una etiqueta a sobre d'una altra.
- Un producte no identificat esdevé automàticament un residu i com a tal s'haurà de tractar.

MANIPULACIÓ DE PRODUCTES I RESIDUS QUÍMICS

- El laboratori ha de disposar de la fitxa de dades de seguretat dels productes químics utilitzats.
- La manipulació de productes i residus químics es farà amb molta cura, evitant el contacte directe amb ells.
- Utilitzar un aspirador (pera de goma, pi-pumb...) per pipetejar els líquids.
- Utilitzar els equips de protecció individual (EPI) adequats.
- La manipulació de productes tòxics, inflamables o corrosius s'haurà de fer a la vitrina de gasos.
- No tastar o olorar els productes o els residus químics.
- Abans d'utilitzar un producte químic, llegir atentament l'etiqueta i seguir les precaucions de seguretat.
- Evitar tocar superfícies i materials amb guants contaminats.
- El transport de productes i residus químics, es farà sempre en condicions de màxima seguretat. És convenient utilitzar un carretó adient o una caixa de plàstic amb nanses.
- El transport de productes i residus químics es farà sempre en el muntacàrregues, mai en els ascensors d'ús públic.
- Les bombones de gasos es transportaran en carretons adients: mai es faran rodar o s'arrossegaran. Durant el transport les bombones tindran la clau tancada.
- Les bombones de gasos s'emmagatzemaran en posició vertical, i estaran fixades a la paret o a una superfície sòlida mitjançant una abraçadora, cadena o similar, per tal d'evitar la seva caiguda.
- Gestionar els residus immediatament després de generar-los: s'evitaran confusions i possibles accidents.
- Recollir els residus sòlids i els líquids de forma separada, seguint els criteris de segregació establerts.
- No realitzar mescles de residus que pertanyin a diferents categories, per tal d'evitar possibles reaccions no desitjades.
- Llegir atentament l'etiqueta del contenidor abans d'abocar un residu.
- Agafar només la quantitat necessària de reactiu: l'excés esdevé un residu. En cas de tenir-ne un excés, no retornar-lo dins del recipient original.
- No omplir els contenidors de residus més d'un 90% de la seva capacitat, per tal d'evitar accidents per esquitxades, vessaments o sobrepressions.

EMMAGATZEMATGE DE PRODUCTES I RESIDUS QUÍMICS

- Reduir al mínim l'estoc de productes químics.
- Per a l'emmagatzematge de productes químics i residus, s'ha de considerar les característiques de perillositat dels productes, les seves incompatibilitats, el temps d'emmagatzematge i les condicions de confinament i aïllament. L'ordenació alfabètica tant sols s'utilitzarà en agrupacions de compostos compatibles.
- El nombre de productes químics a l'interior dels laboratoris serà el mínim imprescindible. Els productes inflamables es guardaran en armaris de seguretat, respectant els criteris de compatibilitat.
- Els frigorífics utilitzats estaran específicament condicionats per prevenir el risc d'explosió. No s'utilitzaran frigorífics d'ús domèstic per a l'emmagatzematge de productes químics.
- Les ampolles de gasos a pressió hauran d'estar en armaris de seguretat adients o en un local independent del (o extern al) laboratori.
- Les instal·lacions fixes de destil·lació de dissolvents estaran ubicades en una dependència independent o dintre d'una vitrina de gasos.
- Els residus s'emmagatzemaran separatament dels productes químics.

Aquest document va ser aprovat per la Junta de la Facultat de Química en la sessió de 4 de maig de 2005.

Cal que recordeu en tot moment que:

1. Tots els alumnes heu de portar durant les pràctiques una bata de laboratori. Cal que sigui fàcil de desbordar i millor si és de cotó.
2. És obligatori dur ulleres de seguretat quan s'és a qualsevol part del laboratori. No es poden portar lents de contacte.
3. Tothom ha de saber on són els extintors, les manetes per apagar focs, les dutxes de seguretat, els rentaulls i les sortides d'emergència del laboratori i de la planta.
4. És del tot prohibit menjar, beure o fumar al laboratori. Cal rentar-se sempre les mans després de realitzar un experiment i abans de sortir del laboratori.
5. No s'ha de córrer ni jugar al laboratori. No camineu depressa ni empenyeu els companys en passar: podeu provocar un accident.
6. Convé portar el cabell llarg recollit.
7. Sempre que s'hagin de fer servir substàncies especialment tòxiques, irritants per via respiratòria o simplement molestes s'han d'utilitzar les vitrines (amb l'aspirador funcionant).
8. No es pot fer cap experiment que no figuri al manual de pràctiques, ni modificar-ne les quantitats sense permís del professor.
9. Cal evitar el contacte de qualsevol producte o dissolvent amb la pell. En cas que accidentalment us taqueu, renteu-vos immediatament amb aigua i sabó. La majoria dels dissolvents són desengreixants, la qual cosa afavoreix l'aparició de dermatosi; d'altres provoquen al·lèrgies (piridina) i alguns afavoreixen la penetració cutània de substàncies tòxiques (dimetil sulfòxid). Heu de llegir atentament els comentaris sobre la perillositat dels productes que es troben en l'apartat de normes i d'higiene i seguretat en el treball de cada pràctica i manipular-los en conseqüència.
10. Mantingueu la vostra taula de treball i vitrines netes i desembarassades: treballareu més a gust i evitareu trencadissos i vessaments que poden ser perillosos. No porteu bosses ni robes d'abric al laboratori.
11. Mai no heu d'escalfar una substància inflamable (èter, hexà, acetona, dioxà, etc.) en un recipient obert damunt d'una manta o placa calefactora (els vapors calents, més densos que l'aire, poden inflamar-se en contacte amb la resistència de la manta o la placa calenta. La forma més segura d'escalfar és amb un bany d'aigua. A més, mai no es pot escalfar un recipient tancat.
12. Si arribeu al laboratori abans d'hora, espereu que hi hagi un professor abans d'entrar. D'igual manera no podeu romandre al laboratori quan els professors marxin. Mai no heu de treballar sols.
13. Els residus s'han d'emmagatzemar en els recipients disposats a aquest efecte i no s'han de llençar a les piques o a les papereres sense el permís del professor. Escolteu atentament les indicacions del professor el primer dia de laboratori, consulteu el què diu el manual en cada pràctica, i si teniu dubtes consulteu el professor.
14. No torneu mai l'excés de reactiu dins del recipient originari. Per aquest motiu, com que molts reactius són cars i a més generen residus, convé que sigueu curosos amb les mesures.

1.3. Normes del Laboratori Bàsic de Química Orgànica

És obligatori que llegiu l'apartat anterior de normes de seguretat que figura en aquest manual.

El laboratori de pràctiques és un recinte on treballen simultaniament uns trenta alumnes que manipulen una gran quantitat de productes químics (quasi tots potencialment tòxics o inflamables), que utilitzen una gran varietat de material de vidre divers i comparteixen una sèrie d'instruments i serveis comuns. Per aquest motiu i perquè el treball de l'alumne sigui productiu, eficaç i segur cal:

- (a) Respectar les normes de seguretat i higiene generals i les específiques de cada pràctica.
- (b) Fer l'ús escaient del material de vidre que té cada armariet i del material i instrumentació comuna del laboratori.
- (c) Complir les normes d'organització, ordre i de neteja de laboratori. Si es treballa de manera organitzada és més fàcil obtenir bons resultats experimentals i, a més a més, fa més fàcil la convivència en el laboratori.

Aquests aspectes són avaluats pel professor i tenen influència en la qualificació de l'assignatura.

A més, heu de seguir les següents normes d'utilització del material de vidre:

RESPONSABILITAT DEL MATERIAL

- 1. Tot alumne és responsable del material del seu armariet. En acabar el torn de pràctiques ha de tenir el material que va trobar al començament, corresponent al que figura en el llistat que hi ha en aquest manual.
- 2. En acabar cada sessió de pràctiques cal recollir tot el material. Cal assegurar-se que no s'abandoni material a la taula, a les vitrines o a les piques.

RENTAT DEL MATERIAL

- 3. Cal netejar el material de vidre el més aviat possible, ja que aleshores és més fàcil i, a més, es coneix la natura dels residus que conté.
- 4. Esbandiu-lo amb aigua, aigua i sabó, aigua i aigua desionitzada.
- 5. Si no podeu eliminar la brutícia del material del vidre consulteu els professors.

ASSECAMENT DEL MATERIAL

- 6. Podeu emprar l'estufa del laboratori sempre i quan prengueu algunes mesures bàsiques de seguretat:

No hi col·loqueu material de plàstic.

Indiqueu el nombre del vostre armariet al vostre material.

Obriu i tanqueu la porta amb cura.

No deixeu el material prop de la vora de les safates: pot caure! (sobre tot els matrassos de fons rodó)

Realització de muntatges

1. Consulteu la idoneïtat dels vostres muntatges als professors abans de posar en marxa cap pràctica: la disposició errònia d'alguna peça pot provocar un accident.
2. Quan necessiteu emprar un refrigerant assegureu-vos que les gomes estan perfectament instal·lades i que la pressió de l'aigua és la correcta. Obriu a poc a poc les aixetes.
3. No forceu les unions entre diferents peces.
4. Sota cap circumstància no podeu emprar els termòmetres com varetes per agitar.

Reactius i dissolvents

Un cop s'hagi emprat un reactiu determinat, dissolvent o material comú, s'haurà de tornar al seu lloc tan aviat com sigui possible. Si en queda molt poc convé avisar el professor. Cada dia, i per torns, s'hauran de col·locar en ordre els reactius, dissolvents, i material d'ús comú. Els reactius de toxicitat i/o perillositat elevada (p.ex. el brom) s'hauran de col·locar sempre a la vitrina del fons del laboratori.

Residus generals en el laboratori

S'han de seguir, en tot moment, les indicacions i els procediments inclosos en cada pràctica pel que fa al tractament i l'eliminació dels residus. S'han classificat els residus en sis tipus i s'han disposat contenidors adequats per a cadascun:

1. Dissolvents residuals no-halogenats
2. Dissolvents residuals halogenats
3. Residus que contenen metalls pesants
4. Residus orgànics solubles en aigua
5. Residus químics sòlids (alúmina, gel de sílice, etc.)
6. Material de vidre

No s'ha de llençar material de vidre o ampolles buides a la brossa. Pel que fa a les ampolles buides, abans de llençar-les cal assegurar-se que estiguin completament buides, neutralitzar les traces de reactius i rentar-les amb força aigua. Consulteu el professor.

Els dissolvents que es destil·len en els rotavapors i que es recullen en els col·lectors han de col·locar-se en els contenidors esmentats abans. El baló col·lector dels dissolvents ha de buidar-se immediatament després de la utilització del rotavapor. En cas d'haver-hi un dissolvent no identificat caldrà tractar-lo com a residu halogenat.

Els capil·lars emprats en la determinació del punt de fusió, un cop utilitzats, s'han de llençar a les escombraries i no deixar-los deslocalitzats pel laboratori en qualsevol lloc.

El paper de filtre s'ha de llençar a les escombraries (no a la pica) després de buidar, si cal, el seu contingut en el contenidor de residus químics sòlids. No llenceu mai cap residu sòlid a les piques.

Neteja i ordre al laboratori

És responsabilitat de cada estudiant:

Mantenir net i endreçat el seu material i la seva taula en acabar cada sessió de pràctiques

Actuar solidàriament amb la resta de companys de cada taula per tal de mantenir plenes i endreçades les ampolles de dissolvent que els pertoquen, així com netejar la vitrina de la seva zona d'influència en acabar cada sessió de pràctiques.

A més d'aquestes tasques cal tenir cura de:

VITRINA DE REACTIUS:	endreçar i netejar la vitrina del fons.
DESSECADORS:	substituir i/o posar l'agent dessecant que s'escaigui en els dessecadors 20-30 minuts abans d'acabar cada sessió de pràctiques i, seguidament, fer-hi el buit.
BALANCES, RESIDUS I AP. DE PUNT DE FUSIÓ:	endreçar, netejar i canviar els papers de la zona de balances i residus.
ROTAVAPORS:	netejar els rotavapors i tenir cura que els banys i les aixetes estiguin ben tancades.
PAPERS i REACTIUS:	endreçar i netejar la zona de papers de filtre i recollir els reactius abandonats. Assegurar-se que no queda material deslocalitzat en cap part del laboratori.
GEL:	anar a buscar gel a primera hora del matí o de la tarda.

Cadascuna d'aquestes tasques s'encarrega diàriament a un estudiant diferent (vegeu el calendari de distribució de feines que hi ha a l'entrada del laboratori).

Tingueu cura a planificar-vos la feina del dia en funció de les tasques que us pertoquin.

1.4. Elaboració de la llibreta de laboratori

El desenvolupament i el resultat dels experiments que es realitzen en el laboratori es recullen en una llibreta que s'anomena diari (o llibreta) de laboratori. Aquesta llibreta té dues finalitats principals: en primer lloc, ser un registre per escrit dels procediments experimentals i dels resultats obtinguts i, en segon lloc, que pugui ser llegida per una altra persona que vulgui repetir qualsevol experiència que estigui escrita a la llibreta.

Al començament s'han de deixar algunes pàgines en blanc, per tal d'utilitzar-les com a índex de continguts. També és convenient posar-hi el nom i l'adreça del/de la propietari/ària per si es perd. Per evitar que es perdi o es deteriori el material escrit, és aconsellable que la llibreta sigui una llibreta cosida (evita la pèrdua dels fulls), de tapes dures o plastificades (evita el deteriorament per l'ús continuat). Els fulls han de ser numerats per l'alumne/a.

L'estructura que ha de tenir el registre de cada experiment en la llibreta de laboratori és la següent:

1. Data

Per localitzar l'experiment en el temps. Convé posar la data cada dia en començar a treballar.

2. Títol

L'existència d'un títol permet trobar ràpidament un experiment.

3. Objectius

És important tenir molt clars els objectius que es persegueixen per planificar l'experiment. Han de ser concisos i clars.

4. Bibliografia

S'hi ha d'incloure tota la bibliografia consultada sobre la pràctica, sigui sobre la part teòrica, el procediment experimental o les tècniques especials utilitzades. El format en què s'han d'escriure les referències bibliogràfiques és l'utilitzat en aquest manual.

5. Equació química

S'hi han d'escriure les equacions químiques de totes les reaccions que s'assagin, ja que això permet un ràpid reconeixement visual dels reactius implicats, la seva estructura química i l'estequiometria del procés.

En l'equació química, i sota de cada reactiu i/o producte, s'ha d'indicar el seu pes molecular i les propietats físiques d'interès. També s'ha de deixar constància d'una manera molt breu de les condicions de reacció per poder-les localitzar ràpidament. Així, s'hi ha d'incloure:

- el seu pes molecular.
- la densitat o altres constants i/o paràmetres físics importants (punt de fusió en un sòlid, punt d'ebullició i densitat en un líquid)
- quantitats de cada reactiu en pes (g) o volum (ml, en el cas de líquids)
- quantitat esperada de producte(s) en pes per a un rendiment del 100%
- mols (o mil·limols) dels reactius
- relació molar (o equivalent) entre els reactius
- tipus i quantitat de dissolvent
- temperatura i temps de reacció
- necessitat d'atmosfera inerta o no
- mètode per al seguiment de la reacció (per exemple, CCF)
- necessitat d'agitació o no.

Tot això s'il·lustra a la pàgina següent amb un exemple.

		+ NaH	+	$\xrightarrow[\text{t.a., 4h}]{\text{THF (50 ml)}}$		+ NaBr + H ₂
pes molecular (g/mol)	76.10	24.00	171.04		166.22	
densitat (g/ml) / puresa (%)	1.0053	50% (sòlid)	1.4380			
volum (ml) / massa (g)	3.6 ml	2.64 g	6.5 ml		8.31g (rend. teòric)	
mil·limols (mmol)	50 mmol	55 mmol	55 mmol		50 mmol	
relació molar	1	1.1	1.1		1	

6. Observacions experimentals i esquema de muntatges

No es tracta de copiar el procediment que apareix en el manual, sinó d'anotar tal com es porta a terme l'experiència en el laboratori, ja que a vegades cal modificar-ne algun detall, alguna condició experimental, substituir-hi algun reactiu o dissolvent o bé substituir-hi el material de laboratori (encara que no ho heu de fer mai sense el vist-i-plau del professor). També cal anotar els fenòmens que s'hi observen (canvis de color, aparició de precipitats o de terbolesa, augment de la temperatura, etc.) De vegades, cal dibuixar esquemàticament l'aparell o el muntatge amb el qual s'ha de fer l'experiment, sobretot si aquest és especial o no habitual.

7. Resultats, càlculs i rendiments

La llibreta de laboratori ha de contenir totes les anotacions de pesos, tares, rendiments i càlculs que s'hagin obtingut o realitzat durant la pràctica.

S'ha de realitzar un balanç de la matèria i també s'han de determinar els valors dels paràmetres o constants físiques necessàries (punt de fusió, punt d'ebullició, etc.) per caracteritzar el producte final i els productes intermedis, quan calgui.

8. Conclusions

En aquest apartat, s'han d'analitzar els resultats obtinguts i treure'n les conclusions pertinents. Si s'obté un producte diferent del que esperàvem, o bé un gran nombre o quantitat de subproductes, o bé el nostre producte es genera selectivament però amb un rendiment baix, hem de racionalitzar les causes d'aquest(s) resultat(s) (reactius, relació molar, pressió, temperatura o dissolvents no adequats, accidents, possibles pèrdues durant el work up, etc.).

1.5. Planificació del treball de laboratori

L'alumne/a cada dia ha de venir al laboratori amb tot el material d'ús personal necessari: ulleres de seguretat, bata, espàtula, retolador de vidre, calculadora i un drap. Recordeu que no està permesa l'entrada al laboratori amb bosses de ma, o roba d'abric.

L'alumne/a ha de conèixer amb una antelació suficient la pràctica que ha de fer d'acord amb la programació de pràctiques que se li donarà. En cas de dubte s'ha de preguntar al professor abans d'acabar del tot la pràctica que s'està realitzant en aquell moment.

S'ha d'estudiar detingudament la pràctica i respondre totes les qüestions que es plantegen en cada pràctica d'aquest manual abans de començar l'experiment. El professor pot demanar aquestes qüestions en qualsevol moment. Aquest és un treball personal que s'ha de realitzar fora del temps de laboratori.

L'alumne/a ha de conèixer, abans de fer l'experiment, els objectius de la pràctica i els fonaments teòrics de les reaccions implicades, com també el perquè de totes i cada una de les operacions de laboratori que cal fer.

D'altra banda i abans de manipular reactius o fer muntatges, l'alumne/a ha de treballar els sis primers apartats de la llibreta de laboratori (vegeu la secció anterior).

Si l'alumne/a demostra un desconeixement important d'allò que està fent, pot ser obligat/da a abandonar el laboratori i estudiar la pràctica corresponent. Aquesta situació quedaria, a més a més, reflectida en l'avaluació de l'alumne/a.

Els productes finals obtinguts, un cop pesats, s'han de col·locar en vials nets i etiquetats i s'han de lliurar al professor.

1.7. Material de l'armariet de pràctiques

Calaix dret.....	adaptador de termòmetre.....	1 (buit) + 1 (pressió atm.)
	adaptador Claisen.....	1
	càpsula Petri i/o vidre de rellotge.....	6
	embut d'addició.....	1 + 1 pressió compensada
	oliva petita.....	2
	pipetes Pasteur.....	4
	termòmetre.....	2
	tetina.....	6
	tub de clorur càlcic vidre i/o plàstic.....	2
	vareta de vidre.....	2
	vial gran + tap (color topazi).....	8
	vial petit + tap (mostres d'RMN).....	4
Calaix esquerra.....	agulla.....	2
	cèrcol metàl·lic.....	2
	cèrcol de suro.....	1 gran + 2 petits
	clau de plàstic.....	2
	clips.....	4
	globus.....	2
	junta Guko.....	2
	nou.....	4
	pinça.....	3 petites + 1 gran
	reductor.....	1 (29/32) + 1 (14/23)
	sèptum.....	2
	tap de plàstic.....	8 (14/23) + 2 (29/32)
	tap de suro.....	3 o 4
	xeringa plàstic.....	2 (10 mL) + 1 (20 mL)
Prestatge superior.....	capçal de destil·lació.....	2
	colze de destil·lació.....	2
	compacte de destil·lació.....	2
	matràs 10 mL.....	4
	matràs 50 mL.....	4
	matràs 100 mL.....	6
	matràs 250 mL.....	3 (1 boca) + 2 (3 boques)
	porquet.....	2
	refrigerant Dimroth.....	2
	refrigerant Liebig.....	2
	Buchner.....	1
	columna cromatogràfica.....	1
	embut de decantació amb tap.....	2
	gomes de refrigerant.....	4
	gradeta.....	2
	Kitasato.....	2
	tub d'assaig.....	20
Prestatge inferior.....	Agitador magnètic.....	2
	blocs alumini.....	4 (10, 50 100 i 250 mL)
	embut de forma alemanya.....	1 gran + 1 petit
	Erlenmeyer 50 mL.....	3
	Erlenmeyer 100 mL.....	9
	Erlenmeyer 250 mL.....	5
	flamera.....	1
	flascó rentador aigua (tap blanc).....	1
	flascó rentador acetona (tap vermell).....	2
	palangana plàstic.....	1
	proveta 10 mL.....	2
	proveta 100 mL.....	2
	vas de precipitats 100 mL plàstic.....	3
	vas de precipitats 400 i/o 500 mL plàstic.....	3

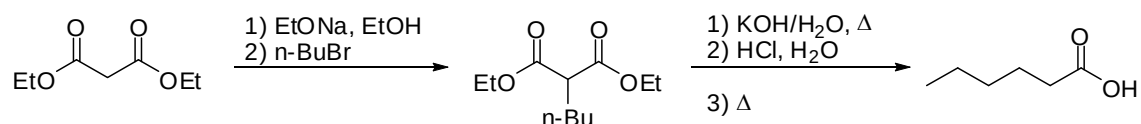
PART II

2.1 Síntesi Malònica

OBJECTIUS

1. Preparació de l'àcid caproic (àcid hexanoic).
2. Caracterització espectroscòpica (IR i RMN de ^1H).

ESQUEMA SINTÈTIC GENERAL



FONAMENT TEÒRIC

- Acidesa de grups CH estabilitzats per ressonància
- Alquilació d'enolats estabilitzats
- Química de l'àcid carboxílic i els seus derivats (Reacció de saponificació)
- Reaccions de descarboxilació.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

EtOH: Fàcilment inflamable.

CH₂Cl₂: Eviteu el contacte amb la pell i els ulls, possibilitat d'efectes irreversibles.

Et₂O: Forma peròxids explosius en contacte amb l'oxigen. Extremadament inflamable.

Hexà: Fàcilment inflamable. Nociu: Perill d'efectes greus en cas d'exposició continuada per inhalació.

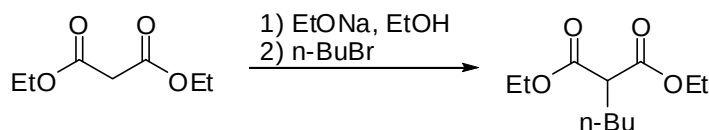
KOH: Provoca cremades

Na: Reacciona violentament amb l'aigua. Produeix cremades per contacte amb la pell.

HCl: Provoca cremades greus. Irrita les vies respiratòries.

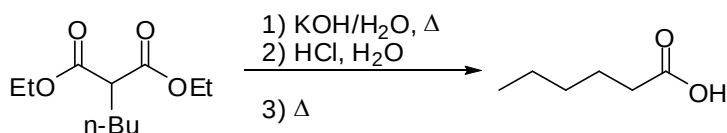
PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Alquilació del malonat de dietil.



En un matràs rodó de 250 mL, ben sec, equipat amb agitació magnètica i un refrigerant de tipus Liebig connectat a un tub de clorur càlcic, es disposen 75 mL d'etanol absolut. Apart, es pesen 2.3 g (0.1 mol) de Na en trossos petits sota hexà. S'afegeix el sodi a través del refrigerant (mireu que els trossos de Na hi passin bé) (Nota 1). Quan s'ha dissolt tot el sodi, s'afegeixen 16 g (15 mL, 0.1 mol) de malonat de dietil en tres porcions de 5 mL. Al cap de 5 min es col·loca al extrem superior del refrigerant un adaptador de Claisen connectat a un embut d'addició (boca central) i a un tub de clorur càlcic (boca lateral). Es disposen en l'embut d'addició 13.5 g (10.8 mL, 0.1 mol) d'1-bromobutà i s'addicionen, gota a gota, al llarg de 5 min. Es retorna al muntatge inicial i s'escalfa la mescla a reflux durant 45 min. A continuació es refreda per l'exterior el matràs amb gel i s'hi addiciona 100 mL d'aigua freda. El contingut del matràs es transfereix a un embut de decantació i es separa la fase orgànica, constituïda exclusivament pel producte desitjat. La fase aquosa s'extreu amb 20 mL de CH_2Cl_2 , ajuntant l'extracte orgànic amb la fracció principal de producte separada abans. S'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre, es filtra, s'evapora el dissolvent i el residu es destil·la al buit (40 mmHg, 135 °C). Si tot va bé, s'han d'obtenir entre 12 i 15 g de n -butilmalonat de dietil. Calculeu el rendiment.

Hidròlisi i descarboxilació del n -butilmalonat de dietil.



En un matràs de 250 mL equipat amb agitació magnètica es dissolen 15 g de KOH en 15 mL d'aigua. Es connecta un refrigerant de tipus Liebig al matràs i a través d'aquest s'hi addiciona el butilmalonat de dietil en fraccions de 2 mL. S'observa ràpidament la formació d'una sal que correspon a la sal potàssica del butilmalonat de dietil. Durant l'addició és convenient agitar el matràs amb la mà per facilitar la mescla dels reactius. Una vegada s'ha afegit tot el malonat es bull la mescla durant 45 min per completar la saponificació. Un cop acabat el reflux, s'addicionen 50 mL d'aigua, es refreda el matràs en un bany de gel i s'acidifica el cru de reacció amb HCl concentrat fins a pH 1. La solució freda acidificada s'extreu amb 4 x 15 mL de *tert*-butilmetilèter, s'ajunten els extractes eteris i s'assequen amb sulfat magnèsic anhidre. Després d'evaporar l'èter al buit (rotavapor) s'escalfa el residu orgànic en una placa d'alumini a 180-190 °C, fins que s'aturi el despreniment de CO_2 . L'àcid caproic resultant es destil·la a pressió reduïda (40 mmHg/ 110-120 °C). L'àcid caproic és un líquid incolor d'olor desagradable. Si tot va bé, el pes d'àcid obtingut ha de ser aproximadament la meitat del butilmalonat de partida. Calculeu el rendiment d'aquesta etapa i el global i caracteritzeu el producte per IR i RMN de ^1H .

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN EN LA PRÀCTICA

1. Els residus de destil·lació, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
2. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

OPERACIONS I TÈCNIQUES DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Destil·lació a pressió reduïda.
2. Extracció líquid-líquid.
3. Caracterització per IR i RMN de ^1H .

QÜESTIONS

1. Compareu els valors de pKa del malonat de dietil i l'etanol. Quina conclusió es pot extreure respecte de l'equilibri que s'estableix entre el malonat de dietil i l'etòxid sòdic?
2. Perquè cal emprar etanol absolut al llarg de la reacció?
3. En addicionar el *n*-butilmalonat de dietil a la dissolució de KOH es forma inicialment un precipitat. De quin producte es tracta?
4. Proposeu un mecanisme per a cadascuna de les reaccions que tenen lloc en la síntesi de l'àcid caproic.

BIBLIOGRAFIA

Reid, E. E. and Ruhoff, J. R *Organic Synthesis*, Coll. Vol II, 474 (1943)

NOTES

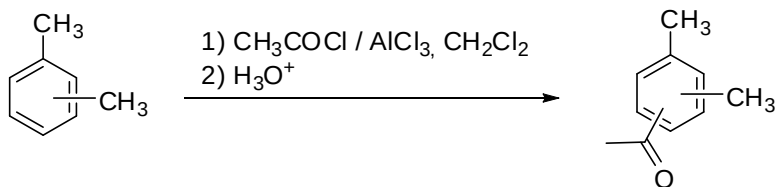
1. La reacció del Na amb el EtOH és exotèrmica i depenent de la velocitat d'addició i de la mida dels trossets de Na pot dur el solvent a reflux.

2.2 Determinació Estructural per RMN

OBJECTIUS

1. Reaccions de substitució electròfila aromàtica (Acilació de Friedel-Crafts)
2. Determinar mitjançant l'anàlisi per RMN de ^1H del producte final quin isòmer del xilè s'ha emprat com a producte de partida.
3. Introduir l'ús de taules per calcular desplaçaments teòrics en RMN de ^1H .

ESQUEMA SINTÈTIC



FONAMENT TEÒRIC

- Reaccions de substitució electròfila aromàtica ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$)
- Grups activadors/desactivadors en la $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$
- Efectes estèrics.
- Desplaçament químic i acoblament spin-spin en RMN de ^1H .

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

AlCl_3 : Produeix cremades.

Clorur d'acetil: Fàcilment inflamable. Reacciona violentament amb l'aigua. Provoca cremades. Irrita les vies respiratòries.

Xilè: Nociu per inhalació i en contacte amb la pell. Irritant, inflamable.

CH_2Cl_2 : Eviteu el contacte amb la pell i els ulls, possibilitat d'efectes irreversibles.

HCl : Provoca cremades greus. Irrita les vies respiratòries.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Acetilació del xilè.

En un matràs rodó de 100 mL proveït d'un adaptador Claisen connectat a un embut d'addició i un refrigerant de reflux (tots dos amb tubs de CaCl_2 acoblats) es disposen 13.5 g (0.1 mol) de triclorur d'alumini anhidre i 25 mL de CH_2Cl_2 . Sobre aquesta suspensió refredada en un bany de gel i sota agitació magnètica s'addicionen, gota a gota durant aprox. 15 minuts, 7.8 g (0.10 mol) de clorur d'acetil en 10 mL de CH_2Cl_2 . A continuació, s'addicionen lentament (aprox. 30 min) una solució de 8 g (75 mmol) d'un dels isòmers del xilè (desconegut, demaneu-lo al professor) en 10 mL de CH_2Cl_2 . Es retira el bany de gel i la mescla de reacció s'agita durant 30 minuts més a temperatura ambient.

El cru de reacció s'aboca sobre 50 g de gel i 25 mL d'àcid clorhídric concentrat. La mescla resultant s'agita durant 10-15 minuts. Es separa la fase orgànica i s'extreu la fase aquosa amb 2 x 20 mL de CH_2Cl_2 . La fase orgànica combinada es renta amb 50 mL de solució saturada de bicarbonat sòdic i s'asseca sobre sulfat magnèsic anhidre. S'elimina el dissolvent al rotavapor i el residu es destil·la a pressió reduïda (entre 114 i 127 °C a 17 mm Hg) mitjançant un compacte de destil·lació.

Un cop aïllat el producte final, mitjançant el seu espectre de RMN de ^1H i amb l'ajut de taules de desplaçaments heu d'esbrinar quin és l'isòmer del xilè de partida.

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN EN LA PRÀCTICA

1. Els residus de destil·lació, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
2. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

OPERACIONS I TÈCNiques DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Destil·lació a pressió reduïda.
2. Extracció líquid-líquid.
3. Determinació estructural per RMN de ^1H .

QÜESTIONS

1. Escriviu el mecanisme detallat per aquesta reacció.
2. Quina és la funció del AlCl_3 en aquesta reacció? Perquè no podem emprar quantitats catalítiques de AlCl_3 ?
3. Quina regió del IR és útil per distingir entre el *o*, *m* i *p*-xilè?
4. Aquesta mateixa regió de l'espectre, és útil per distingir entre els productes d'acilació? Compareu amb l'espectre de RMN de ^1H .

BIBLIOGRAFIA

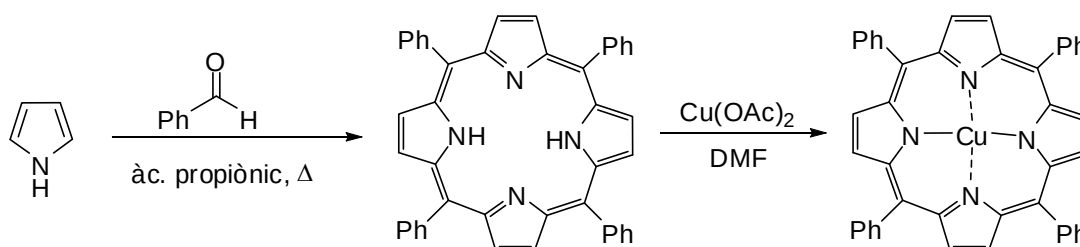
B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, 5^a ed. (1991), p. 1006-1013.

2.3 Espectroscòpia UV-Visible

OBJECTIUS

1. Síntesi d'un macrocicle (tetrafenilporfirina) i del seu complex amb un metall de transició.
2. Caracterització per CCF, RMN de ^1H i UV-VIS.

ESQUEMA SINTÈTIC GENERAL



FONAMENT TEÒRIC

- Reaccions de condensació de compostos heterocíclics
- Aromaticitat, Regla de Hückel
- Espectroscòpia UV-Visible
- Anisotropia en sistemes aromàtics i RMN.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

$\text{Cu}(\text{OAc})_2$: Els compostos de Cu són nocius per inhalació. Evitar el contacte amb els ulls i la pell.

Àc. propiònic: Provoca cremades.

Benzaldehid: Nociu per ingestió.

CH_2Cl_2 : Eviteu el contacte amb la pell i els ulls, possibilitat d'efectes irreversibles.

DMF: Nociu per inhalació i en contacte amb la pell. Irrita els ulls.

Hexà: Fàcilment inflamable. Nociu: perill d'efectes greus per a la salut en cas d'exposició continuada per inhalació

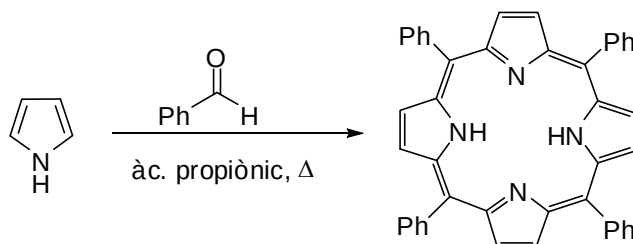
MeOH: Fàcilment inflamable. Tòxic per inhalació i ingestió.

Pirrole: Nociu per ingestió.

Porfirines: Són bons sensibilitzadors de l'oxigen singlet. Procureu no inhalar-ne el polsim.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

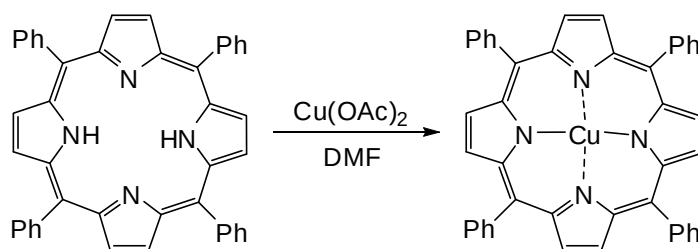
Preparació de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H₂TPP).



S'introdueixen 150 mL d'àcid propiònic en un matràs rodó de 250 mL, se li acobla un refrigerant de tipus Liebig i s'escalfa a reflux amb agitació magnètica. Tot seguit, utilitzant pipetes Pasteur, s'addicionen simultàniament pel refrigerant 2.6 g de Pirrole i 4.2 g de benzaldehid (Nota 1), procurant minimitzar l'excés momentani d'algun dels reactius. Després d'escalfar la mescla a reflux durant 30 minuts, es refreda fins a temperatura ambient, es filtra al buit i es renta el precipitat amb MeOH fins que el solvent del rentat surtin incolor. El producte obtingut s'asseca per succió durant un minuts al mateix Buchner i s'acaba d'assecar al dessecador al buit.

Calculeu el rendiment de la reacció i caracteritzeu el producte per CCF (SiO₂/CH₂Cl₂) i espectroscòpia UV-VIS en CH₂Cl₂. Determineu el valor d' ϵ per a cadascun dels màxims d'adsorció que apareixen entre 350 i 750 nm (per tal de preparar les dissolucions podeu considerar que aproximadament la $\epsilon_{\max} = 5 \times 10^5$). Repetiu l'espectre afegint 1 gota de base (per exemple trietilamina) a una alíquota de la dissolució de porfirina. Si no s'observen diferències respecte del primer espectre, repetiu-ho afegint ara una gota de HCl concentrat a una altra alíquota. (vegeu la qüestió nº 1).

Preparació del complex de coure (II) de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H₂TPP).



S'escalfen a ebullició 10 mL de DMF en un matràs rodó de 50 mL, tot seguit, s'hi afegeixen 100 mg d'H₂TPP i 100 mg d'acetat de coure (II). La mescla es manté a reflux durant 10 minuts. Es refreda en un bany de gel durant 15 minuts, es dilueix amb 10 mL d'aigua freda i tot seguit es filtra al buit. El precipitat es renta amb aigua freda i s'asseca per succió durant 5 min i s'acaba d'assecar al dessecador al buit.

Calculeu el rendiment de la reacció i caracteritzeu el producte per CCF (SiO₂, CH₂Cl₂) i espectroscòpia de UV-VIS en CH₂Cl₂. Determineu el valor d' ϵ per a cadascun dels màxims d'absorció que apareixen entre 350 i 750 nm. Per tal de preparar les dissolucions podeu considerar aproximadament una $\epsilon_{\max} = 8 \times 10^5$. Repetiu l'espectre afegint tres gotes de base (trietilamina) a una alíquota de la dissolució de porfirina. Si no s'observen diferències respecte del primer espectre, repetiu-ho afegint una gota de dissolució diluïda d'H₂SO₄ en CH₂Cl₂ a una altra alíquota (vegeu la qüestió nº 1).

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN EN LA PRÀCTICA

1. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
2. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
4. Els residus que continguin coure s'han d'abocar en un contenidor específic per a metalls pesants.

OPERACIONS I TÈCNiques DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Filtració i purificació per cristal·lització.
2. Caracterització per UV-VIS i RMN de ^1H .

QÜESTIONS

1. Heu observat algun canvi a l'espectre de UV-VIS de la H_2TPP en afegir-hi trietilamina? En cas afirmatiu, a que pot ser degut?
2. Demaneu al professor una còpia de l'espectre de RMN de ^1H (300 MHz) de la H_2TPP i interpreteu-lo.
3. Creieu que el macrocicle de porfirina és un sistema aromàtic? Justifiqueu-ho amb les dades espectroscòpiques de que disposeu.
4. Dibuixeu les dues estructures tautomèriques més importants de la H_2TPP .

BIBLIOGRAFIA

L. M. Harwood, C. J. Moody, *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice*, Blackwell, (1989).

NOTES

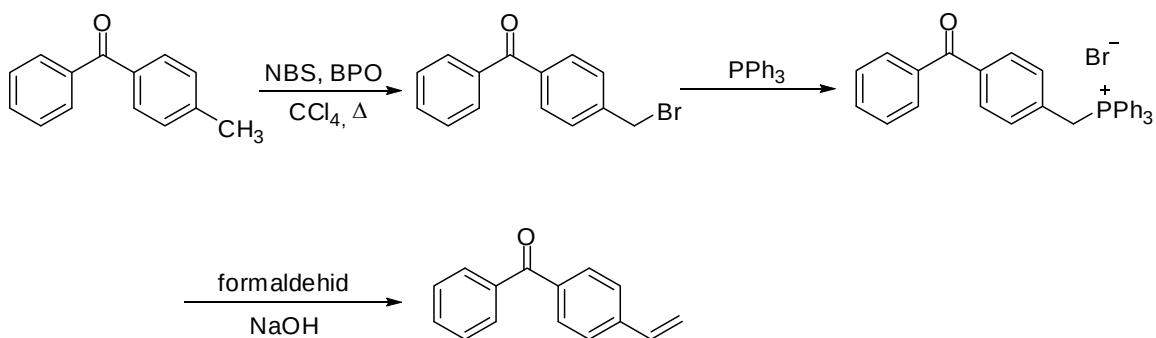
1. El pirrole i el benzaldehid són líquids incoloros que s'oxiden ràpidament a l'aire per contacte amb l'oxigen. El pirrole per oxidació s'enfosqueix. L'oxidació del benzaldehid produeix àc. benzoic que es pot detectar per CCF (SiO_2 , CH_2Cl_2): L'àc. benzoic es posa de manifest per una taca a l'origen. Cal emmagatzemar aquest dos productes a la nevera per prevenir al màxim la seva degradació.

2.4 Radical Benzílic

OBJECTIUS

3. Bromació benzílica i reacció d'olefinació (Wittig).
4. Caracterització per: Punt de fusió, CCF, IR i RMN de ^1H .

ESQUEMA SINTÈTIC GENERAL



FONAMENT TEÒRIC

- Bromacions radicalàries.
- Estabilitat dels radicals.
- Iniciadors radicalaris i fonts de brom.
- Sals de fosfoni, il·lurs de fòsfor i reaccions de Wittig.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

4-bromometilbenzofenona: Lacrimògena, cal treballar a la vitrina.

Benzè: Fàcilment inflamable. Nociu: Perill d'efectes greus en cas d'exposició continuada per inhalació, ingestió o contacte amb la pell.

Ciclohexà: Inflamable (F), Perillós (Xn), Perillós pel mediambient (N), Irrita severament els ulls.

CH_2Cl_2 : Tòxic per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Possibilitat d'efectes irreversibles.

Et_2O : Extremadament inflamable, pot formar peròxids explosius.

Formaldehid: Provoca cremades. Tòxic per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Possibilitat de sensibilització.

Hexà: Fàcilment inflamable. Nociu: perill d'efectes greus per a la salut en cas d'exposició continuada per inhalació.

NaOH: Provoca cremades greus.

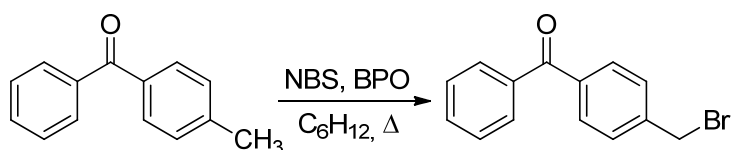
N-Bromosuccinimida: Provoca cremades. Irrita la pell, els ulls i el sistema respiratori.

Peròxid de benzoïl: Irrita la pell, els ulls i el sistema respiratori.

Toluè: Fàcilment inflamable. Nociu per inhalació.

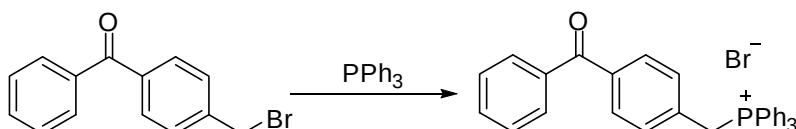
PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Preparació de la 4-bromometilbenzofenona.



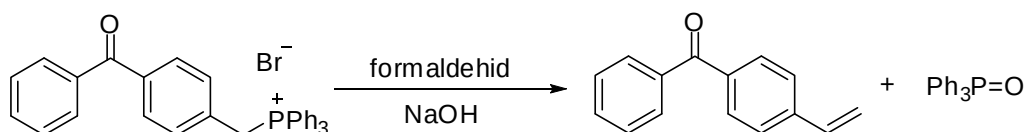
En un matràs de 250 mL proveït amb un refrigerant de tipus Liebig i agitació magnètica es dissolen 10 g de 4-metilbenzofenona en 120 mL de ciclohexà i s'afegeixen 76 mg de peròxid de benzoïl (Nota 1). Es porta a reflux i s'addicionen a poc a poc 9.1 g de NBS cristal·litzada a través del refrigerant (Nota 2) i es manté el reflux durant unes 16-18h (una nit). Un cop fred, es separa el sòlid blanc format i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se un sòlid que es recristal·litza amb hexà/benzè (2:3) en calent. El sòlid recristal·litzat (aprox. 8 g) es filtra i es renta amb hexà. Calculeu el rendiment.

Preparació de la sal de fosfoni.



Es dissolen 6.2 g de trifenilfosfina en 65 mL de Toluè, en un bany d'aigua a 60-70 °C i s'hi afegeixen a poc a poc 6.5 g de 4-bromometilbenzofenona. Després de 10 minuts a la mateixa temperatura, comença a precipitar un sòlid esponjós. Un cop ja no es forma més precipitat, es deixa refredar a temperatura ambient i posteriorment a la nevera (1h). Es filtra el sòlid obtingut (sal de fosfoni). Per tal de recuperar més sal de fosfoni, s'evaporen les aigües mares del filtrat a sequedat i el residu sòlid es digereix amb 35 mL de toluè a reflux. El sòlid resultant de la digestió s'ajunta a la primera fracció de sal de fosfoni i se'n determina el rendiment. Procureu que el sòlid estigui ben sec, molt sovint cal triturar el sòlid per tal d'alliberar-lo del solvent residual (Nota 3). Calculeu el rendiment.

Reacció de Wittig



En un erlenmeyer de 250 mL es suspenen 10.9 g de sal de fosfoni ben sec i finament dividit en 64 mL d'una solució aquosa de formaldehid al 30%. A continuació, s'addicionen 120 mL d'una solució aquosa de NaOH al 50% (p/p), gota a gota des d'un embut d'addició, mantenint l'agitació el més vigorosa

possible i la temperatura sempre per sota dels 25 °C, si cal amb l'ajut d'un bany de gel. Al cap de 2.5h s'observa la presència d'un precipitat voluminós d'òxid de trifenilfosfina (té la textura d'un moc). El sobrenedant es separa per decantació i s'extreu amb 3 x 30 mL d'èter etílic. Les fases etèries es combinen i es renten amb 2 x 25 mL d'aigua, s'assequen sobre sulfat magnèsic anhidre i es filtren i s'evaporen. El precipitat de Ph_3PO , que sol ocluir quantitats importants de producte, es dissol en la mínima quantitat de CH_2Cl_2 , s'indueix de nou la precipitació de l'òxid per addició amb èter etílic. El sobrenedant es filtra i s'evapora.

Les dues fraccions que contenen producte es combinen i es purifiquen per cromatografia en columna. Es fa servir una columna de 40 x 2.5 cm, com a rebliment s'empra SiO_2 fins a $\frac{3}{4}$ de l'alçada de la columna i es compacta amb hexà/ CH_2Cl_2 (1:1). El cru de reacció es dissol en la mínima quantitat de hexà/ CH_2Cl_2 (1:1) (Nota 4), s'aplica a la columna i s'elueix amb aquest mateix eluent, recollint fraccions de 5-6 mL, mantenint el mateix eluent mentre la CCF de les fraccions indiqui la presència del producte desitjat (SiO_2 ; Hexà/ CH_2Cl_2 (1:1), R_f producte = 0.4; R_f Ph_3PO ~ 0). Un cop la CCF indiqui que les fraccions contenen una fracció important d'òxid de fosfina es pot aturar l'elució. Les fraccions pures es combinen, s'evaporen, es determina el rendiment global i el producte es caracteritza per RMN de ^1H .

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN EN LA PRÀCTICA

1. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
2. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
4. El peròxid de benzoïl: Cal tenir precaució perquè els peròxids en contacte amb solvents de tipus èter (Et_2O , THF) poden generar peròxids explosius. Per destruir diacilperòxids dissolem 3.3 g de NaI o 3.6 g de KI en 70 mL d'àcid acètic glacial. Agitem la mescla a temperatura ambient i afegim el peròxid que volem destruir. La mescla s'enfosqueix ràpidament per la presència de iode. Després de 30 minuts es pot diluir la mescla amb aigua i es disposa en el contenidor d'aigües residuals àcides.
5. El sulfat de sodi o magnesi per assecar es disposa al bidó de residus sòlids.

OPERACIONS I TÈCNIQUES DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Filtració i purificació per cristal·lització.
2. Digestió de sòlids.
3. Purificació per cromatografia en columna.
4. Caracterització per RMN de ^1H .

QÜESTIONS

1. Perquè es fa necessari l'ús del peròxid de benzoïl en per dur a terme la bromació benzílica?
2. Perquè s'ha d'afegir lentament la NBS?
3. Escriure el mecanisme de reacció de l'obtenció de la 4-vinilbenzofenona a partir de la 4-bromometilbenzofenona.
4. En que consisteix una digestió? Quan podem purificar un producte per digestió?

5. Perquè elueix abans la 4-vinilbenzofenona en les condicions cromatogràfiques emprades?
6. Que hagués pogut succeir si haguéssim emprat CH_2Cl_2 com a únic eluent?
7. Podria ser útil l'espectroscòpia UV-VIS per a la identificació del producte final?

BIBLIOGRAFIA

T. Itho, H. K. Hall Jr., *Macromolecules*, 23, (1990), 4879.

NOTES

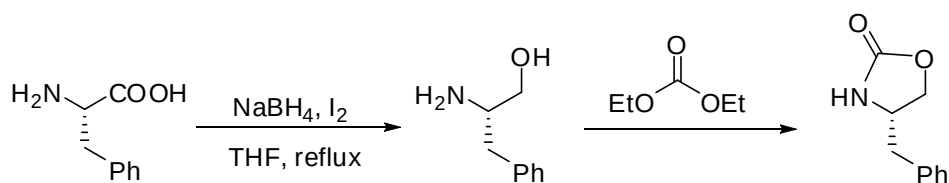
1. No pot quedar peròxid de benzoïl per les juntes esmerilades perquè és explosiu.
2. La NBS es cristal·litza en aigua calenta (10%) i s'asseca al dessecador. En afegir-la cal que no quedi NBS a les parets del refrigerant, per evitar que s'hi acumuli es pot fer baixar amb una vareta de vidre.
3. Cal assecar la sal de fosfoni fins a pes constant.
4. Si encara hi ha òxid de fosfina al cru, pot ser que precipiti en aquest punt. Es pot afegir amb compte un xic més de CH_2Cl_2 per tal de dissoldre l'òxid.

2.5 Síntesi d'un Auxiliar Quiral.

OBJECTIUS

1. Reducció d'un àcid carboxílic i formació d'un carbonat.
2. Treball en condicions anhidres sota atmosfera de nitrogen.
3. Caracterització per: Punt de fusió, CCF, IR, RMN de ^1H , poder rotatori.

ESQUEMA SINTÈTIC GENERAL



FONAMENT TEÒRIC

- Reducció de sistemes carbonílics.
- Transformacions de derivats d'àcid.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

CH_2Cl_2 : Tòxic per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Possibilitat d'efectes irreversibles.

Hexà: Fàcilment inflamable. Nociu: perill d'efectes greus per a la salut en cas d'exposició continuada per inhalació.

THF: Altament inflamable, pot formar peròxids explosius, irritant pels ulls i el sistema respiratori.

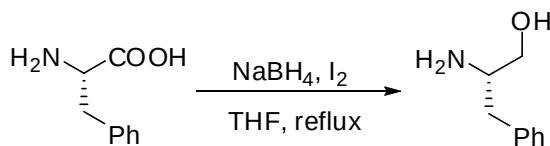
Iode: Nociu per inhalació. Nociu en contacte amb la pell. Molt tòxic per als organismes aquàtics.

NaBH_4 : Reacciona amb l'aigua i allibera gasos extremadament inflamables. Tòxic en contacte amb la pell. Tòxic per ingestió. Provoca cremades.

KOH: Provoca cremades

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Síntesi del (S)-2-amino-3-fenilpropanol.

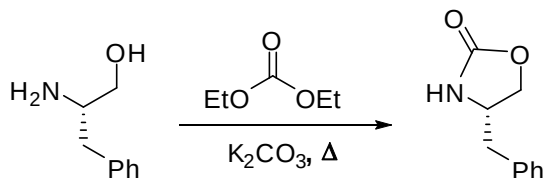


En un matràs de tres boques de 250 mL proveït amb agitació magnètica, s'introdueixen fenilalanina (4.1 g, 25 mmol) i NaBH_4 (2.3 g, 61 mmol). Al matràs s'hi connecta un refrigerant de tipus Dimroth i un embut d'addició de pressió compensada. Es tapen la tercera boca del matràs, el refrigerant de Dimroth i l'embut d'addició amb un sèptum. En un erlenmeyer sec es pesen iode (6.4 g, 25 mmol) i s'hi afegeixen 16 mL de THF anhidre i la solució resultant s'introdueix a l'embut d'addició pel sèptum mitjançant una xeringa i una agulla. (Nota 2). Es purga el sistema amb nitrogen (Nota 1) i s'addicionen mitjançant una xeringa 65 mL de THF anhidre (sobre Na i sota N_2). Es refreda el matràs en una bany de gel i aigua i es deixa la suspensió amb agitació magnètica. La dissolució de iode s'addiciona gota a gota lentament i s'observa el desprendiment d'un gas. Un cop acabada l'addició, es substitueix el sèptum del refrigerant per un tub de clorur càlcic, es retira el bany de gel, i s'escalfa la mescla a reflux durant tota la nit.

L'endemà es refreda el matràs en una bany de gel i aigua i s'addiciona MeOH fins que la suspensió inicial esdevé una solució tèrbola. S'elimina el solvent al rotavapor, i a la pasta resultant, s'hi afegeixen 50 mL d'una solució de KOH al 20%. La mescla s'agita durant 4h a temperatura ambient i s'extreu amb 3 x 50 ml de CH_2Cl_2 . Si es formen interfases es recullen amb les fases orgàniques i es renta la fase orgànica combinada amb una solució saturada de NaCl. S'asseca la fase orgànica amb Na_2SO_4 , es filtra i s'elimina el solvent al rotavapor. El sòlid resultant es recristalitza amb un petit volum de toluè. (Alternativament es pot triturar el sòlid resultant amb hexà un parell o tres vegades).

Calculeu el rendiment i identifica el producte final per punt de fusió i IR.

Síntesi de la (S)-4-benzil-2-oxazolidinona.



En un matràs rodó de 50 mL proveït d'agitació magnètica i d'un refrigerant de tipus Dimroth s'introdueixen 2 g (13 mmol) de (S)-2-amino-3-fenilpropanol, 0.18 g (1.8 mmol) de carbonat potàssic i 3.3 mL (27 mmol) de carbonat de dietil. El sistema es tapa amb un sèptum i es purga amb nitrogen. A continuació, la mescla es du a reflux del carbonat de dietil durant 1.5-2h (Nota 3). Al cap d'aquest temps es pot comprovar la desaparició del producte de partida per CCF ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, 1:1). En fred s'addicionen 25 mL d'acetat d'etil. La fase orgànica resultant es renta amb HCl 1N i seguidament amb una solució saturada de NaCl, s'asseca (MgSO_4) i s'evapora el solvent al rotavapor. L'oli resultant es refreda amb un bany de gel i s'indueix la precipitació del producte rasant amb l'espátula (Nota 4). El producte es recristalitza amb una mescla Hexa/AcOEt (1:2) en calent.

Alternativament: Es pre-escalfa un bloc d'alumini a 135 °C (és important que la temperatura sigui estable). En un matràs rodó de 50 mL proveït d'agitació magnètica s'introdueixen 2 g (13 mmol) de (S)-2-amino-3-fenilpropanol, 0.18 g (1.8 mmol) de carbonat potàssic i 3.3 mL (27 mmol) de carbonat de dietil. El matràs s'equipa amb un compacte de destil·lació i, quan el bloc d'alumini pre-escalfat estigui estable a una temperatura de 135 °C, es comença la destil·lació de l'etanol produït a la reacció. Quan deixi de destilar es refreda el matràs i s'addicionen 25 mL d'acetat d'etil. La fase orgànica resultant es renta amb HCl 1N i seguidament amb una solució saturada de NaCl, s'asseca (MgSO_4) i s'evapora el solvent al rotavapor. L'oli resultant es refreda amb un bany de gel i s'indueix la precipitació del producte rasant amb l'espátula (Nota 4). El producte es recristalitza amb una mescla Hexa/AcOEt (1:2) en calent.

Calculeu el rendiment i identifica el producte per punt de fusió, IR i $[\alpha]_D$ (en CHCl_3 de grau espectroscòpic).

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN EN LA PRÀCTICA

1. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
2. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

OPERACIONS I TÈCNIQUES DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Treball sota condicions anhidres en atmosfera de nitrogen.
2. Purificació per recristal·lització.
3. Caracterització per RMN de ^1H i IR.
4. Puresa òptica i poder rotatori.

QÜESTIONS

1. Quin és el paper del iode? Quin gas es desprèn quan afegim el iode?
2. Quin reductor alternatiu podríem utilitzar per la mateixa transformació?
3. Perquè fem la reacció sota atmosfera de nitrogen?
4. Proposa un mecanisme complet per la formació de l'oxazolidinona.
5. Que és un auxiliar quiral?
6. És important la puresa òptica d'un auxiliar quiral? Com mesurem la puresa òptica?

BIBLIOGRAFIA

- M. McKenon, A. I. Meyers, K. Drauz, M. Schwarm, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3568.
- D. Evans, K. Gage *Org. Synth.* **1989**, 68, 77.

NOTES

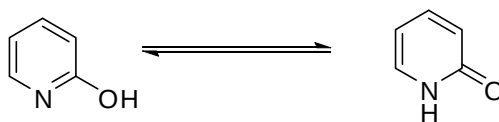
1. Mitjançant un parell d'agulles i un globus ple de nitrogen (Demaneu al professor com procedir).
2. Convé tapar l'ermeneyer amb film de plàstic o parafilm mentre s'agita per dissoldre bé tot el iode. Podem ajudar-nos d'un nucli magnètic.
3. És important escalfar el bloc d'alumini uns 20-30 °C per sobre el punt d'ebullició del carbonat de dietil per assolir un reflux estable.
4. En aquest punt el cru de reacció pot contenir carbonat de dietil (olor a xiclet).

2.6 Tautomeria en Compostos Heterocíclics.

OBJECTIUS

4. Determinar la posició de l'equilibri tautomèric en un compost heterocíclic mitjançant mètodes espectroscòpics.
5. Síntesi de models de cada un dels tautòmers.
6. Caracterització per: CCF, IR, RMN de ^1H , UV-VIS.

ESQUEMA DE LA TAUTOMERIA 2-HIDROXIPIRIDINA / 2-PIRIDONA



FONAMENT TEÒRIC

- Equilibri tautomèric.
- Reaccions de substitució en anells aromàtics.
- Reaccions de substitució nucleòfila.
- Aromaticitat.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

Bromoetà: Fàcilment inflamable. Nociu per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Possibles efectes cancerígens.

Na: Reacciona violentament amb l'aigua. Produeix cremades per contacte amb la pell.

MeOH: Fàcilment inflamable, tòxic per inhalació i per ingestió.

EtOH: Fàcilment inflamable.

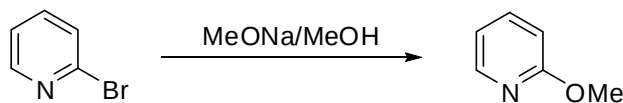
CH₂Cl₂: Tòxic per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Possibilitat d'efectes irreversibles.

HCl: Provoca cremades greus. Irrita les vies respiratòries.

NaOH: Provoca cremades greus.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

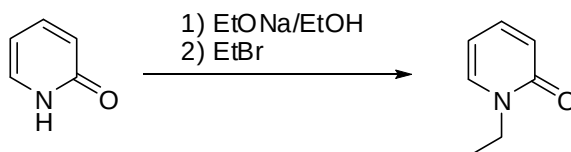
Síntesi de la 2-metoxipiridina.



En matràs rodó de 250 mL equipat amb agitació magnètica, un refrigerant Liebig i un tub de CaCl₂ s'introdueixen 60 mL de MeOH sec i, amb cura, s'hi afegeixen trossets de sodi (4.7 g, 0.2 mol) procurant que la dissolució no s'escalfi massa (Nota 1). Quan tot el sodi és dissolt, s'hi afegeix la 2-bromopiridina (5 mL, 50 mmol) amb una proveta. La mescla s'escalfa a reflux durant tota una nit. L'endemà es refreda amb un bany d'aigua i es filtra el sòlid resultant amb un filtre de plecs, tot recollint el filtrat en un matràs de 250 mL, rentant el sòlid amb EtOH absolut. El filtrat es refreda a 0 °C amb un bany de gel, s'hi addicionen 20 mL d'aigua i amb HCl concentrat s'acidifica (amb cura!!) fins a pH 2-3. Es desprenen uns fums blancs i precipita un sòlid blanc. Tot seguit els alcohols s'eliminen al rotavapor (Nota 2). La suspensió que resta al matràs es refreda en un bany de gel i s'hi afegeix aigua i s'agita fins a la dissolució total del sòlid. A continuació es basifica mitjançant l'addició de lleties de NaOH fins a pH 9-10 (ATENCIÓ: REACCIÓ MOLT EXOTÈRMICA). La mescla resultant es deixa reposar fins a la formació de dues fases, s'extreu amb 3 x 20 mL de CH₂Cl₂. El conjunt de fases orgàniques s'assequen (Na₂SO₄). La solució resultant es destil·la a pressió atmosfèrica amb un compacte de destil·lació. Cal separar primer el CH₂Cl₂, un cop destil·lat aquest, s'augmenta gradualment la temperatura fins que destil·li el producte desitjat. El producte es recull en un vial.

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte final per CCF, IR i RMN de ¹H

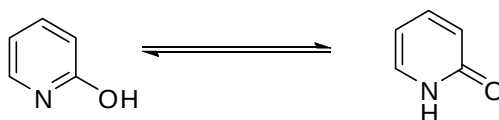
Síntesi de la N-etil-2-piridona.



En matràs rodó de 250 mL equipat amb agitació magnètica, un refrigerant Liebig i un tub de CaCl₂ s'introdueixen 50 mL d'etanol absolut i, amb cura, s'hi afegeix trossets de sodi (1.27 g, 50 mmol). Quan s'ha dissolt tot el Na, a temperatura ambient, s'hi afegeix amb l'ajut d'un embut la 2-hidroxipiridina/2-piridona (4.7 g, 50 mmol). El matràs es tapa amb un septum i es purga el matràs amb nitrogen (Nota 3). S'agita la mescla a temperatura ambient durant 20-30 min i a continuació es refreda la mescla en un bany de gel. A través del septum amb una xeringa s'addiciona el bromoetà (5.59 mL, 8.17 g, 75 mmol). Al cap de 1h s'observa la formació d'un sòlid. Aquest sòlid es separa per filtració a través de llana de vidre tot recollint el filtrat sobre 75 mL d'aigua (Nota 4). La solució aquosa-etanòlica resultant es transvasa a un matràs de 250 mL i es concentra fins a eliminar bona part del EtOH. La solució aquosa resultant es satura amb NaCl i s'extreu amb 2 x 25 mL de CH₂Cl₂. S'ajunten les fases orgàniques, s'assequen (Na₂SO₄) i s'analitza la solució resultant per CCF (Nota 5). Si l'anàlisi per CCF indica que no queda producte de partida, s'evapora solvent orgànic al rotavapor i això ens dona ja el producte final. Si queda producte de partida, aquest es pot eliminar rentant la solució de CH₂Cl₂ amb aigua diverses vegades. Si no s'aconsegueix així, caldrà purificar el producte mitjançant una cromatografia en columna (Nota 6).

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte per CCF, IR, RMN de ¹H.

Estudi de la tautomeria 2-hidroxipiridina / 2-piridona.



L'avaluació quantitativa de la posició de l'equilibri tautomèric es duu a terme per comparació dels espectres de UV-VIS d'aquest producte i dels seus dos tautòmers 'congelats'. En primer lloc cal efectuar la correcció de la línia de base introduint MeOH a les dues cubetes. A continuació s'enregistren els espectres dels tres productes dissolts en MeOH entre 220 i 340 nm (Nota 7).

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN A LA PRÀCTICA

1. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
2. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

OPERACIONS I TÈCNIQUES DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Treball sota condicions anhidres en atmosfera de nitrogen.
2. Purificació per destil·lació a pressió atmosfèrica.
3. Purificació per cromatografia en columna.
4. Caracterització per CCF, IR, RMN de ^1H i UV-VIS.

QÜESTIONS

1. Quin tautòmer és el predominant en solució de MeOH?
2. Què és un tautòmer? Coneixes algun altre tipus de tautomeria?
3. Dibuixa les principals formes ressonants de la piridona, quina creus que serà més important?
4. Quina altra tècnica podríem emprar per saber la posició de l'equilibri tautomèric.
5. Quin tipus de reacció té lloc en la preparació de la 2-metoxipiridina? Escriu el mecanisme de la reacció?
6. Podríem fer aquesta reacció amb el bromobenzè?
7. Quin tipus de reacció té lloc en la preparació de la *N*-etil-2-piridona? Perquè l'alquilació té lloc sobre l'àtom de nitrogen?
8. Dibuixa la interacció per pont d'H entre dues unitats de 2-piridona. En quin sistema biològic té una importància cabdal aquest tipus d'interaccions?

BIBLIOGRAFIA

- T. Grave, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46, 1460.
- N. Kornblum, G. P. Coffey, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3447.

NOTES

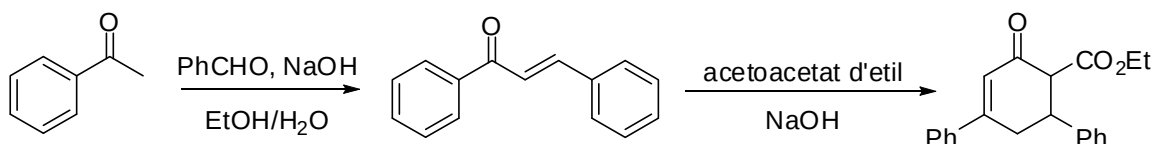
1. La reacció del Na amb el MeOH és força exotèrmica i depenent de la velocitat d'addició i de la mida dels trossets de Na pot dur el solvent a reflux.
2. Es convenient marcar amb una ratlla el volum inicial de solvent per visualitzar quan s'ha acabat d'evaporar el MeOH.
3. Mitjançant un parell d'agulles i un globus ple de nitrogen (Demaneu al professor com procedir).
4. Aquesta filtració és molt lenta. Es pot accelerar adaptant l'embut de forma alemanya a una goma i un kitasatos, el que permet fer el buit.
5. Possibles eluents per la CCF, són: CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (95:5) o AcOEt/MeOH (95:5).
6. Utilitzarem SiO_2 com a fase estacionaria i l'eluent que ens hagi donat més bona separació en l'anàlisi per CCF.
7. Les dissolucions han de tenir una concentració tal que els màxims d'absorció donin una absorbància <1 !!! Cal emprar MeOH de qualitat espectroscòpica (UV/HPLC). Les pipetes Pasteur que s'empren en la manipulació de les solucions dels productes han d'estar netes!!!

2.7 Reactivitat d'Enolats.

OBJECTIUS

7. Realitzar la condensació d'un aldehyd aromàtic amb una cetona.
8. Sintetitzar una ciclohexenona mitjançant una annelació de Robinson.
9. Caracterització per: punt de fusió, CCF, IR, RMN de ^1H .

ESQUEMA SINTÈTIC GENERAL



FONAMENT TEÒRIC

- Reactivitat d'enolats.
- Reaccions de condensació aldòlica.
- Addicions 1,4 a carbonils α,β -insaturats.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

Calcona: IRRITANT, POT PRODUIR ALERGIA, FOTOSENSIBILITZADOR, EVITEU TOT CONTACTE AMB LA PELL !!!

Acetofenona: Nocíu per ingestió. Irrita els ulls, les vies respiratòries i la pell.

Benzaldehid: Nocíu per inhalació. Nocíu per ingestió. Irrita els ulls.

Acetoacetat d'etil: Irrita els ulls, les vies respiratòries i la pell. Risc de lesions oculars greus.

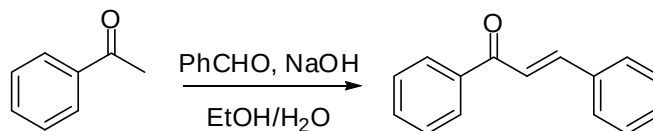
EtOH: Fàcilment inflamable.

CH_2Cl_2 : Tòxic per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Possibilitat d'efectes irreversibles.

NaOH: Provoca cremades greus.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Síntesi de la calcona.

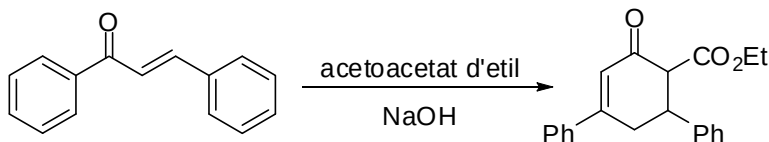


ADVERTÈNCIA: Eviteu tocar la calcona amb la pell!! Pot produir al·lergia i fotosensibilització. Trebal·leu SEMPRE amb guants.

En un erlenmeyer de 100 mL de capacitat es dissolen 6 g (0.05 mol) d'acetofenona en 15 mL de EtOH (Nota 1). Aquesta dissolució es refreda amb un bany de gel i aigua i s'hi afegeix una solució de 3 g de NaOH en 25 mL d'aigua. A continuació, s'hi afegeixen, amb agitació magnètica enèrgica, 5.3 g de benzaldehid, gota a gota, a una velocitat tal que la temperatura de la mescla no pugi de 25 °C (el límit són 30 °C, Nota 2). Un cop s'ha acabat l'addició es tapa l'erlenmeyer i es continua l'agitació a temperatura ambient una hora i mitja més. En la mescla resultant s'observa la presència d'un producte sòlid o bé d'un oli groc. En aquest darrer cas es pot induir la cristal·lització rasant les parets del recipient amb una vareta de vidre o una espàtula. La suspensió resultant es refreda amb una bany de gel i aigua, es filtra al buit i es renta el precipitat amb aigua freda fins que les aigües dels rentats siguin neutres, i finalment es renta amb una mica d'etanol fred. Després d'assecar-lo al Büchner, s'obté un sòlid groc de punt de fusió 52-54 °C. Que cal analitzar per CCF (SiO₂, CH₂Cl₂, R_f = 0.65). Aquest sòlid es purifica per cristal·lització en etanol en calent.

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte final per punt de fusió, CCF, IR.

Síntesi de la 6-etoxicarboxil-3,5-difenil-2-ciclohexenona.



En matràs rodó de 50 mL proveït d'agitació magnètica i un refrigerant tipus Dimroth es disposen 1.2 g de calcona finament dividida, 0.75 g d'acetoacetat d'etil i 25 mL de EtOH (95%). A continuació s'afegeix una lletia de NaOH (Nota 3) i es du la mescla a reflux durant 1h. Durant aquest temps es forma una suspensió de color blanc. Un cop acabat el reflux, s'addicionen 10 mL d'aigua i es refreda la mescla amb un bany de gel durant 30 minuts. Per tal d'induir la precipitació del producte es rasquen les parets del matràs amb una espàtula. El sòlid resultant que conté NaOH i Na₂CO₃ es filtra en un Büchner i es renta amb EtOH fred. Per treure les sals, el sòlid es redisol en CH₂Cl₂ i la fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb sulfat magnèsic anhidre i el solvent s'evapora al rotavapor (Nota 4). El producte així obtingut es recristal·litza en la mínima quantitat d'etanol en calent. Els cristalls s'assequen al dessecador (Nota 5).

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte per CCF, punt de fusió, IR, RMN de ¹H.

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN A LA PRÀCTICA

1. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

2. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

OPERACIONS I TÈCNIQUES DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Filtració al buit.
2. Recristal·lització.
3. Separació per centrifugació.
4. Caracterització per punt de fusió, IR, RMN de ^1H .

QÜESTIONS

1. Formuleu els mecanismes complets per a l'obtenció de la calcona i de la ciclohexenona.
2. Qui paper hi té el NaOH en ambdós casos?
3. Podríem fer aquestes reaccions només en aigua en comptes de mescles aigua-etanol?
4. Compareu els valor de pKa de l'acetofenona, l'acetona i l'aigua. Quina conclusió es pot extreure respecte a la posició de l'equilibri que s'estableix entre la cetona i la seva base conjugada en medi aquós?
5. Quin factor fa que en les reaccions realitzades l'etapa de deshidratació tingui lloc fàcilment?
6. En les reaccions aldòliques mixtes s'obté sovint una mescla de productes; quins altres productes es podrien obtenir en aquest cas i perquè no s'obtenen?
7. Si afegim HCl al sòlid que filtrem inicialment en la síntesi de la ciclohexanona s'observa un bombolleig que indica la presència de carbonat sòdic. Com s'ha format? Proposa una equació química ajustada per a la seva formació.
8. Assigna les bandes característiques en l'espectre de IR de la 6-etoxicarbonyl-3,5-difenil-2-ciclohexenona.

BIBLIOGRAFIA

- L. F. Fieser, K. L. Williamson *Organic Experiments*, 6^a edició, Massachusetts: D. C. Heath and Co., 1987, pag 188.
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, i R. G. Engel, *Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Small Scale Approach*. Harcourt, 1998.
- A. García-Raso, J. García-Raso, J. V. Sinisterra, R. Mestres, *J. Chem. Edu.* **1986**, 63, 443.

NOTES

1. S'utilitza etanol de 95% al llarg de tot l'experiment.
2. Comproveu la temperatura interna de la mescla amb un termòmetre.
3. Una lletia de NaOH pesa entre 0.09 i 0.12 g. Procureu que la NaOH estigui en bones condicions, ja que la sosa en contacte amb l'aire s'hidrata i es carbonata.

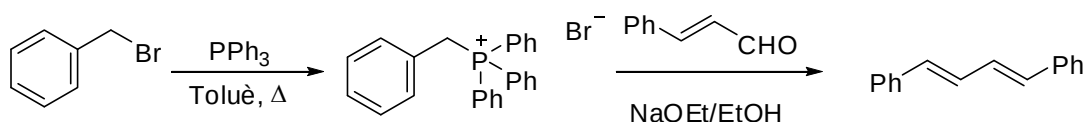
4. Alternativament, les sals es podem eliminar per centrifugació del producte dissolt en acetona.
5. El producte es pot assecar a l'estufa a mirant de no sobrepassar els 80 °C.

2.8 Ilurs de Fòsfor.

OBJECTIUS

1. Preparació d'una sal de fosfoni.
2. Reacció de Wittig: Obtenció del Ilur de fòsfor i reacció amb el cinamaldehyd.
3. Caracterització per: punt de fusió, CCF, i RMN de ^1H .

ESQUEMA SINTÈTIC GENERAL



FONAMENT TEÒRIC

- Reacció de Wittig.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

Bromur de benzil: Tòxic per inhalació, ingestió i adsorció a través de la pell. Irritant dels ulls, del sistema respiratori i de la pell. Lacrimògen. Manegeu-lo únicament a la vitrina i renteu el material sense treure'l de la vitrina. Eviteu-ne la inhalació i el contacte amb la pell i els ulls. El líquid produeix cremades.

Na: Reacciona violentament amb l'aigua. Produeix cremades per contacte amb la pell.

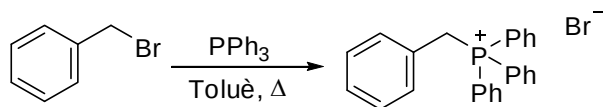
Trifenilfosfina: Eviteu-ne la inhalació i el contacte amb la pell.

Toluè: Fàcilment inflamable. La inhalació dels vapors causa mareig, mal de cap, vòmits i confusió mental.

Etanol: Fàcilment inflamable.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

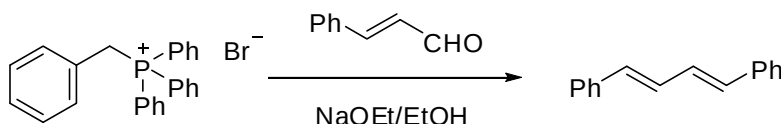
Síntesi del bromur de benziltriphenilfosfoni. (treballeu sempre a la vitrina !!)



En un matràs de 100 mL de capacitat, proveït d'un refrigerant de reflux i agitació magnètica es disposen 10 g de trifenilfosfina en 40 mL de toluè. A continuació s'hi afegeixen 4.75 mL de bromur de benzil i la solució resultant s'escalfa en un bloc d'alumini a 80 °C durant 1h amb agitació constant. A mida que avança la reacció s'observa la formació d'un precipitat de color blanc. Passat aquest temps, per forçar al màxim la precipitació de la sal de fosfoni, la mescla es refreda amb un bany de gel durant 15 minuts. El sòlid es filtra i es renta dos cops amb una mica d'hexà fred. Després d'assecar-lo fins a pes constant, s'obté el bromur de benziltriphenilfosfoni com un sòlid de color blanc.

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte final CCF (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 10:1, R_f = 0.34)

Síntesi del *E,E*-1,4-difenil-1,3-butadiè.



En un matràs de 250 mL, ben sec, proveït d'agitació magnètica es dissol la sal de fosfoni obtinguda prèviament en 150 mL d'etanol absolut, i a continuació s'hi afegeix la quantitat estequiomètrica de cinamaldehyd.

En un altre matràs rodó d'una boca de 100 mL, ben sec, proveït amb una tub de clorur de calci (Nota 1), s'hi disposen 50 mL d'EtOH absolut. Es pesa la quantitat estequiomètrica de sodi (respecte a la sal de fosfoni) en trossets petits sota hexà. Aquests trossets s'afegeixen a poc a poc a l'etanol absolut de tal manera que el despreniment d'hidrogen sigui suau i la reacció no sigui molt exotèrmica (Nota 2).

La dissolució d'etòxid sòdic que hem preparat s'addiciona a la primera solució amb agitació magnètica i la mescla resultant es deixa 45 minuts a temperatura ambient. S'observa l'aparició lenta d'un precipitat cristal·lí. Passats els 45 minuts el sòlid es filtra i es renta amb un xic d'etanol.

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte per CCF, punt de fusió i RMN de ¹H.

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN A LA PRÀCTICA

1. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
2. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

OPERACIONS I TÈCNiques DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Filtració al buit.
2. Recristal·lització.
3. Treball amb lacrimògens.

4. Caracterització per punt de fusió, CCF, RMN de ^1H .

QÜESTIONS

1. Proposeu un mecanisme detallat per a les reaccions que tenen lloc en la pràctica.
2. Perquè hem d'emprar etanol absolut?
3. Perquè el sodi es posa sota hexà?
4. Es poden obtenir sals de fosfoni d'haloalcans secundaris o terciaris?
5. Perquè en la formació de l'etòxid sòdic el matràs es tapa amb un tub de clorur càlcic i no amb un tap?
6. Es podria obtenir etòxid sòdic en presència d'aire humit?
7. Si la formació de la sal de fosfoni es fa a partir del clorur de benzil s'ha d'escalfar a reflux durant 5h. En canvi, si a la dissolució de clorur de benzil afegim una mica de LiI només cal agitació a temperatura ambient. Intenta explicar aquests fets.

BIBLIOGRAFIA

- L. F. Fieser, K. L. Williamson *Organic Experiments*, 6^a edició, Massachusetts: D. C. Heath and Co., 1987, pag 220.
- B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* Longman, 1989, pag 500.
- G. M. Lampman, R. W. Koops, C. C. Olden, *J. Chem. Edu.* **1985**, 62, 267.

NOTES

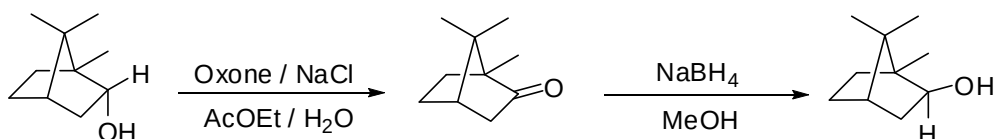
1. Cal comprovar que el tub de clorur càlcic no estigui obturat. Utilitzar un tub de clorur càlcic obturat pot produir una sobrepressió en el muntatge.
2. La reacció del Na amb el EtOH és exotèrmica i depenent de la velocitat d'addició i de la mida dels trossets de Na pot dur el solvent a reflux.

2.9 Productes Naturals i Química Verda.

OBJECTIUS

4. Utilització d'un sistema d'oxidació respectuós amb el medi ambient.
5. Introducció a la transformació estereoselectiva de productes naturals.
6. Caracterització per: punt de fusió, CCF, i RMN de ^1H .

ESQUEMA SINTÈTIC GENERAL



FONAMENT TEÒRIC

- Reaccions d'oxidació d'alcohols.
- Reducció de sistemes carbonílics.
- Reaccions estereoselectives, control del substrat.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

Borneol: Fàcilment inflamable.

Acetal d'etil: Fàcilment inflamable. Irritant.

Oxone (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄): Irritant. Les solucions aquoses d'Oxone són àcides i fortament oxidants. Eviteu tot contacte amb aquestes solucions.

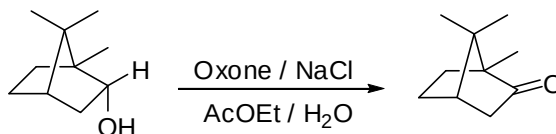
NaCl: Irritant.

Etanol: Fàcilment inflamable.

MeOH: Fàcilment inflamable, tòxic per inhalació i per ingestió.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

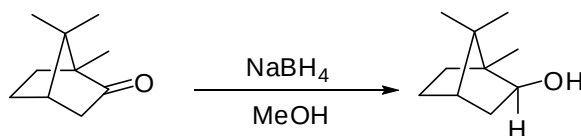
Síntesi de la càmfora:



En un matràs rodó de 50 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica es disposa 1 g (6.5 mmol) de (–)-borneol en 4 mL d'acetat d'etil. Sota agitació, s'addicionen l'Oxone (2.4 g, 3.9 mmol / equiv a 7.8 mmol de KHSO₅) i NaCl molturat (0.08 g, 1.4 mmol) seguits de 1.5 mL d'aigua desionitzada (Nota 1). La mescla bifàsica, que conté un munt de sals sense dissoldre, pren una coloració groc/verdosa indicant la presència de clor. La reacció es deixa agitant durant 50 min a temperatura ambient. Passat aquest temps s'afegeixen 0.03 g (0.5 mmol) més de NaCl. La mescla es deixa en agitació 10 minuts més. A continuació s'afegeixen 15 mL d'aigua per tal de dissoldre les sals i 0.1 g de bisulfit sòdic per tal de reduir l'excés d'oxidant. La mescla s'extreu amb acetat d'etil (3 x 10 mL), les fases orgàniques combinades es renten amb NaCl saturat i s'assequen amb sulfat magnèsic anhidre. El solvent s'evapora al rotavapor (Nota 2). En aquest punt s'avalua la puresa del cru per cromatografia de gasos. Si el cru és prou pur es pot emprar directament en la següent etapa.

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte final per punt de fusió, poder rotatori, IR i RMN de ¹H.

Síntesi del iso-borneol.



En un matràs de 25 mL, ben sec, proveït d'agitació magnètica es dissolen 0.5 g (3.3 mmol) de càmfora en 2 mL de MeOH. Sobre aquesta solució refredada amb un bany de gel s'addicionen 0.3 g (7.9 mmol) de NaBH₄ (Nota 3). Un cop afegit tot el borohidru, es connecta un refrigerant de reflux al matràs i es porta la mescla a reflux durant 5 min. La mescla de reacció encara calenta s'aboca sobre 15 g de gel picat, ajudant-nos de MeOH per transferir la totalitat del producte. Quan el gel fon, recollim el sòlid resultant per filtració en un Büchner, transferim llavors el sòlid a un erlenmeyer, el dissolem amb *tert*-butilmetilèter i assequem la solució resultant amb sulfat magnèsic anhidre. Evaporem el solvent a pressió reduïda per obtenir el producte final que assecarem fins a pes constant.

Calculeu el rendiment i identifiqueu el producte per punt de fusió i determineu el percentatge d'iso-borneol i borneol en el producte final mitjançant cromatografia de gasos / RMN de ¹H.

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN A LA PRÀCTICA

1. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
2. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

OPERACIONS I TÈCNIQUES DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Extracció líquid-líquid.
2. Sublimació.
3. Cromatografia de Gasos.
4. Anàlisi de la selectivitat en una reacció orgànica. Precisió de diferents mètodes d'anàlisi.
5. Caracterització per punt de fusió, CCF, IR, RMN de ^1H .

QÜESTIONS

1. Quin us sembla que és el paper del NaCl en l'oxidació del borneol? Proposa un mecanisme d'oxidació del borneol en presència d'àcid hipoclorós.
2. Quins altres reactius podem utilitzar per oxidar un alcohol? Discuteix-ne les avantatges i els inconvenients.
3. Dibuixa l'estructura de Lewis de l'oxidant actiu en el Oxone.
4. Calcula l'estat d'oxidació del carboni unit a oxigen en el borneol i en la càmfora.
5. Quina selectivitat heu observat en la reducció de la càmfora? Quin mètode d'anàlisi has utilitzat? Valoreu-ne la precisió.
6. Com podríem augmentar la selectivitat en la reducció de la càmfora?
7. Assigneu el major nombre possible de senyals en els espectres de ^1H de la càmfora i l'*iso*-borneol, discuteix-los amb el professor.

BIBLIOGRAFIA

- D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, i R. G. Engel, *Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Small Scale Approach*. Harcourt, 1998, pag 176.
- P. T. Lang, A. M. Harned, J. E. Wissinger, *J. Chem. Edu.* **2011**, 88, 652.

NOTES

1. Cal mesurar amb precisió l'aigua que afegim, un excés d'aigua pot alentir l'avanç de la reacció. Es convenient mesurar i afegir l'aigua amb una xeringa.
2. Cal anar amb compte ja que la càmfora s'evapora/sublima amb facilitat i la podem perdre si escalfem massa el bany del rotavapor.
3. Convé pesar el borohidrur sòdic al darrer moment per tal d'evitar que agafi humitat. Una part del MeOH reacciona amb el borohidrur sòdic el que provoca el despreniment de gas.

2.10 Anàlisi i Determinació Estructural de Compostos

OBJECTIUS

Separar els components d'una mescla i identificar-los per mètodes químics i espectroscòpics.

INTRODUCCIÓ

El treball d'un químic orgànic comporta com a element habitual la caracterització i elucidació estructural de compostos orgànics, tant si provenen de fonts naturals com si són de síntesi. L'elucidació estructural requereix el coneixement de la connectivitat molecular, és a dir, la naturalesa dels grups funcionals així com la seva localització en l'esquelet carbonat, i l'establiment de les relacions estereoquímiques que puguin existir.

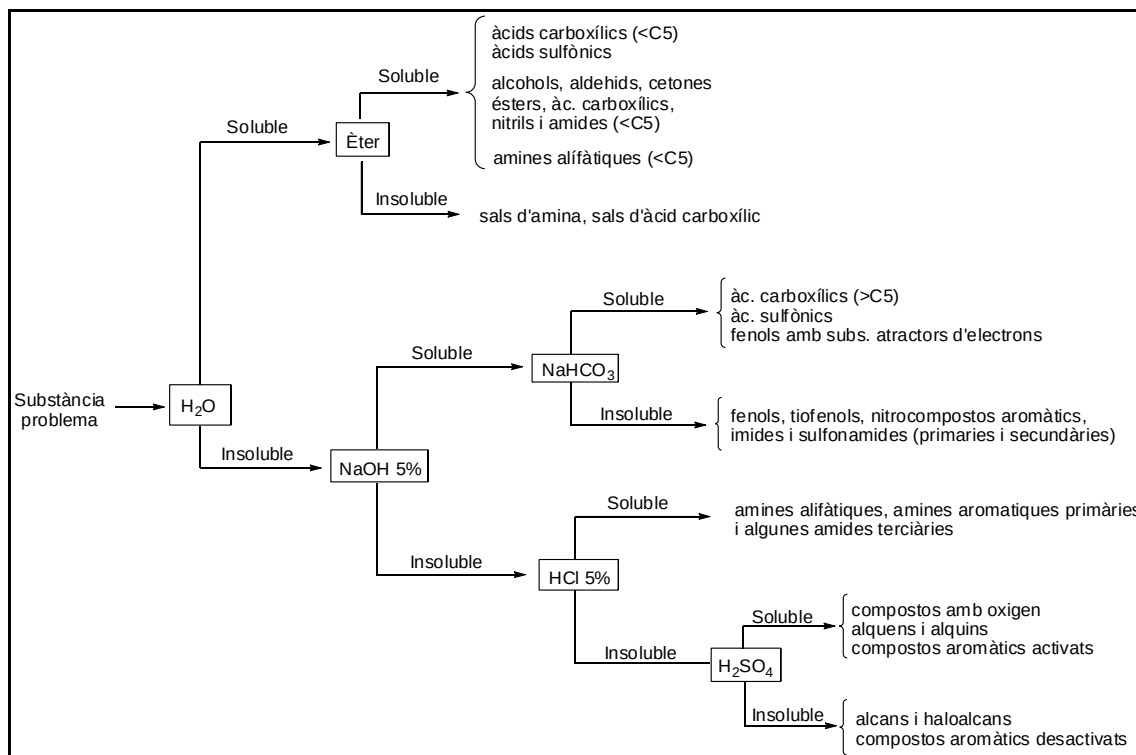
L'anàlisi d'una mostra problema comença per establir si es tracta d'una substància única o d'una mescla i pel coneixement de la seva composició elemental. Per això, és habitual fer ús de la cromatografia en capa fina (CCF) per esbrinar si es tracta o no d'una única substància.

Si la mostra problema és un únic compost la solubilitat d'aquesta substància en diferents solvents ens dóna una idea dels possibles grups funcionals presents. Per a tal fi hom disposa dels **criteris de solubilitat** que permeten una identificació preliminar dels possibles grups funcionals de la molècula. Aquesta "marxa de solubilitats" aporta informació sobre el caràcter àcid, bàsic o neutre del compost, intrínscament lligat a la naturalesa dels grups funcionals presents a la molècula. L'esquema de solubilitats present en aquest guió és aplicable només a compostos monofuncionals. La presència simultània de més d'un grup funcional pot modificar de forma dràstica la seva solubilitat.

En el cas d'una mescla, la separació dels seus components es dissenya també tenint en compte la informació que proporcionen els esmentats criteris de solubilitat. En general, les operacions bàsiques més comuns en un procés de separació són: 1) la dissolució selectiva d'un dels components de la mescla, seguida d'un procés de filtració del/s component/s insoluble/s; 2) l'extracció líquid-líquid, basada en els diferents coeficients de repartició de les substàncies en dissolvents no miscibles entre si; i 3) la separació per cromatografia en columna. Totes aquestes operacions es basen en la diferent polaritat de les substàncies. Altres operacions menys freqüents en la separació d'una mescla són la sublimació i la destil·lació. La CCF és una eina essencial, tant per la detecció dels components de la barreja inicial com per a seguir-ne l'evolució de cadascun al llarg de la seva separació i identificació.

Atenent als resultats de l'estudi de solubilitats de cada substància, es procedeix a realitzar les proves adients d'identificació dels diferents grups funcionals en les substàncies pures aïllades. El punt de fusió o ebullició, mitjançant l'ús de taules, ens indiquen quina és l'estructura del nostre compost. La preparació i caracterització -mitjançant el punt de fusió- d'un derivat analític confirmen l'estructura proposada. A criteri del professor, podem emprar tècniques espectroscòpiques tal com IR i RMN de ^1H per ratificar l'elucidació de la mostra problema.

Figura I: Criteris de solubilitat per a la identificació i separació de grups funcionals



PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

El professor us proporcionarà una mescla (o un únic compost) de substàncies per separar, analitzar i identificar. També us indicarà els elements (C, H, O, etc) presents a la barreja.

Separació d'una mescla de productes orgànics:

La separació dels components de la mostra es fa habitualment en base a la seva solubilitat en aigua.

- Peseu 0.1 g de mostra (el més homogènia possible) i comproveu-ne la solubilitat en 1-2 mL d'aigua. Observeu si algun dels components de la mescla es dissol.

En funció del que heu observat opereu de la forma següent:

Tots dos productes són solubles en aigua: Proveu la solubilitat d'una altra porció de la mescla inicial en èter. Si ambdues substàncies són solubles, haureu de procedir a una separació per cromatografia en columna. Si són insolubles, la seva separació es farà tenint en compte el possible caràcter àcid-base de les substàncies. Si una és soluble i l'altre no, us trobareu en condicions de procedir a la seva separació per filtració o mitjançant una extracció líquid-líquid èter/aigua.

Un component dissolt en aigua i l'altre no: Si en tractar amb aigua no es solubilitza tota la mostra podem separar per filtració el producte insoluble en aigua. Alternativament, també podem fer una extracció líquid-líquid amb un solvent orgànic immiscible en aigua. Per aïllar el producte soluble en la fase aquosa és útil conèixer el pH de la solució aquosa.

Els dos components són insolubles en aigua: Assageu la solubilitat de diferents porcions de la mescla en base forta (NaOH 5%), base feble (NaHCO₃) i medi àcid (HCl 5%). Segons els resultats obtinguts podeu plantejar la separació a escala preparativa per extracció líquid-líquid entre una fase orgànica (CH₂Cl₂,

èter, etc) i una fase aquosa àcida o bàsica. Recordeu que no és aconsellable extreure solucions alcalines amb solvents clorats ja que es formen emulsions i escumes. Un cop extret un dels productes en medi aquós àcid o bàsic per recuperar-lo cal basificar o acidificar la solució aquosa per recuperar la forma neutre del producte. En aquest cas, si precipita el podeu aïllar per filtració i sinó per extracció amb un solvent orgànic.

Un cop aïllats els productes es procedeix a la identificació i anàlisi de cada un d'ells tal i com es descriu en el següent apartat.

Anàlisi i identificació d'un compost orgànic.

Un cop s'ha aïllat el producte i s'ha comprovat la seva puresa per CCF, cal seguir els següents passos:

1. Assignar temptativament el grup funcional que conté la molècula en funció dels criteris de solubilitat (Figura I).
2. Confirmar el grup funcional mitjançant una prova d'identificació (Taula I).
3. Determineu el punt de fusió/ebullició i consulteu el llibre de taules de punts de fusió de compostos orgànics.
4. Estudi de les dades espectroscòpiques (IR i RMN de ^1H)
5. Feu una proposta de l'estructura.
6. Finalment en funció d'aquesta proposta prepareu el derivat corresponent (Taula I), feu-ne el punt de fusió per tal de corroborar l'assignació inicial.

Taula I: Proves qualitatives i derivats d'identificació de grups funcionals.

Grup Funcional	Prova d'identificació	Derivats
Àcid carboxílic	- NaHCO_3	Anilida
Ester	- Àcid hidroxàmic - Hidròlisi a àcid i proves d'àcid	Àc. carboxílic, Anilida
Cetona	- 2,4-dinitrofenilhidrazina	Oxima o semicarbazona
Aldehid	- 2,4-dinitrofenilhidrazina - Tollens - Fehling	Semicarbazona
Amina	- Test del nitrosalicialdehid (Base de Schiff)	Benzamida
Alcohols i fenols	- Jones - FeCl_3 (fenols)	3,5-Dinitrobenzoat
Olefines	- $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ - KMnO_4	

PROVES D'IDENTIFICACIÓ DE GRUPS FUNCIONALS

Àcids carboxílics

Per diferenciar els àcids carboxílics d'altres compostos àcids s'observa la reacció amb hidrogencarbonat de sodi. Per poder veure bé la formació de diòxid de carboni, s'afegeix lentament una dissolució del compost en metanol a una solució saturada d'hidrogencarbonat de sodi. Si la substància és una àcid carboxílic s'observa una forta eferescència a la interfase.

Esters

Test de l'àcid hidroxiàmic: Es mesclen una gota o uns quants cristalls (aprox. 50 mg) del compost problema amb 1 mL d'hidroclorur d'hidroxilamina 0.5 M en etanol del 95% i s'afegeix 0.2 mL de NaOH 6 M. S'escalfa fins a ebullició i, un cop s'ha refredat lleugerament, s'afegeix 2 mL d'HCl. Si la solució queda tèrbola, s'afegeixen 2 mL d'etanol. S'observa coloració al afegir una gota de FeCl₃ al 5%. Si el color resultant no persisteix, hom pot afegir reactiu fins que tota la solució pren una coloració estable. El test surt positiu si s'observa un color vermell o porpra. Sovint és aconsellable fer el test de manera paral·lela amb AcOEt, per exemple, per assegurar que les condicions són les adequades.

Hidròlisi a àcid carboxílic: Es bull 2 g de l'ester amb 30 mL de NaOH 10% a reflux durant 1h (com a mínim). Es deixa refredar i s'acidifica amb HCl fins a pH 1-2, es filtra, es renta amb aigua i s'asseca.

Cetones i aldehids

Test de la 2,4-dinitrofenilhidrazona: La 2,4-dinitrofenilhidrazina per reacció amb compostos carbonílics dóna dinitrofenilhidrazones poc solubles en solvents orgànics. S'afegeix dues gotes o 50-100 mg de substància problema a 3 mL del reactiu de 2,4-dinitrofenilhidrazina i s'agita la solució. L'aparició d'un precipitat cristal·lí indica la presència d'un compost carbonílic (si el precipitat no es forma immediatament, espereu 5-10 minuts).

Preparació del reactiu de 2,4-dinitrofenilhidrazina: Es suspenen 2.0 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 100 mL de metanol; s'afegeix lentament 4 mL d'àcid sulfúric concentrat. La mescla s'escalfa per dissoldre el sòlid. Sinó es dissol del tot filtrar la mescla amb un filtre de plecs.

Tollens (només per aldehids): Els aldehids redueixen el reactiu de Tollens i produeixen una capa de plata a l'interior del tub d'assaig formant un "mirall de plata". S'afegeixen 2-3 gotes (50 mg) del compost problema a 2-3 mL de la solució de Tollens en un tub d'assaig net (rentat preferentment amb àcid nítric calent). Sinó s'observa cap reacció en fred cal escalfar amb un bany d'aigua. (COMPTE: després de l'assaig cal rentar el tub amb àcid nítric diluït).

Preparació del reactiu de Tollens: Es dissolen 1.5 g de nitrat de plata en 30 mL d'aigua (solució A) i 3 g de NaOH en 30 mL d'aigua (solució B). En el moment que s'hagi de d'utilitzar el reactiu es mesclen volums iguals (Ex. 1 mL) de les dues solucions en un tub d'assaig i s'afegeix amoníac diluït gota a gota fins que l'òxid de plata s'hagi dissolt. S'ha d'anar amb compte en la preparació d'aquest reactiu, el qual no es pot escalfar. Només se n'ha de preparar un volum petit just abans d'emprar-lo, qualsevol residu s'ha de rentar amb un gran excés d'aigua i s'ha de passar àcid nítric diluït als tubs d'assaig que s'han utilitzat.

ADVERTÈNCIA:: Un cop preparada la solució del reactiu de Tollens s'ha de fer servir de seguida en la seva totalitat. No es pot guardar!!!! L'evaporació de l'amoniac pot conduir a la formació d'un precipitat fosc de nitrur de plata que és explosiu. Si es detecta la formació de nitrur, no manipular ni rentar el tub.
Tractament: L'addició d'amoniac diluït redissol el precipitat per generar de nou Ag(NH₃)₂OH que no és perillós (J. Chem. Educ., 1991, 68, p A6).

Fehling (només per aldehids): Els aldehids redueixen la solució de Fehling a òxid de coure (I) de color vermell o groc. S'utilitzen 2 gotes (50 mg) del compost problema i 1-2 mL de solució de Fehling, escalfant en un bany d'aigua bullint durant 2-3 minuts. Aquest test sol sortir bé per aldehids alifàtics, però no és decisiu pels aromàtics.

Preparació del reactiu de Fehling: Es dissolen 34.64 g de cristalls de sulfat de coure (II) en aigua, s'afegeixen unes gotes H₂SO₄ diluït i es dilueix la mescla fins a 500 mL (solució 1). Es dissol 60 g de NaOH i 173 g de sal de Rochelle (tartrat de sodi i potassi) en aigua i es dilueix fins a 500 mL, filtrant si és necessari (solució 2). Es mantenen les dues solucions per separat en ampolles tancades i es barregen volums iguals just abans de fer-les servir.

Amines

Test del nitrosalicilaldehid: Aquest test es basa en la formació d'un complex metàl·lic de níquel amb la base de Schiff que es genera entre l'amina i el salicilaldehid. El test és indicat per amines primàries. S'afegeix 1-2 gotes (50 mg) de l'amina a 5 mL d'aigua; si l'amina no es dissol s'afegeix una o dues gotes de HCl conc. S'afegeix 0.5-1 mL d'aquesta solució de l'amina a 2-3 mL del reactiu; un precipitat gairebé immediat indica la presència de d'una amina primària. Les amines aromàtiques necessiten 2-3 minuts pel test. Si la solució queda tèrbola indica la presència d'una amina primària com a impuresa.

Preparació del reactiu de 5-nitrosalicilaldehid: S'afegeix 0.5 g de 5-nitrosalicilaldehid a 15 mL de trietilamina i 25 mL d'aigua, cal agitar fins a la dissolució. Es dissolen 0.5 g de clorur de níquel (II) en uns mL d'aigua que s'afegeixen a la mescla inicial. Finalment, diluïm amb aigua la solució resultant fins a 100 mL. Si la trietilamina conté etilamina (es posa de manifest per l'aparició d'un precipitat), és necessari afegir 0.5 g més d'aldehid i filtrar el precipitat. El reactiu és estable durant llargs períodes de temps.

Alcohols i fenols

Jones (CrO₃): Un alcohol primari és oxidat per l'àcid cròmic al seu corresponent aldehid, mentre que un alcohol secundari dóna una cetona. Els alcohols terciaris no són afectats o bé descomponen. Es dissolen 20 mg o una gota de l'alcohol en 1 mL d'acetona i s'hi afegeix una gota del reactiu de Jones, sota agitació. Els alcohols primaris i secundaris reaccionen en 10 segons per donar una suspensió opaca de color blau-verd. També reaccionen aldehids, fenols i enols.

Preparació del reactiu de Jones: 1 g de CrO₃ en un 1 mL d'H₂SO₄ concentrat, diluïm després la mescla amb 3 mL d'aigua.

Test del FeCl₃ (només per fenols):

Es dissolen 50 mg del compost problema en 5 mL de d'aigua; si és poc soluble es prepara una solució saturada calenta, es filtra i s'utilitza 1 mL del filtrat fred. Es posa la solució en un tub d'assaig i s'afegeix una gota de solució neutre de FeCl₃, tot observant la coloració que apareix. S'afegeix una altra gota al cap de 2-3 segons. Si apareix una coloració transitòria o permanent de color porpra, blava o gris (que no sigui groga o taronja) el test ha sortit positiu. Si no s'observa coloració, cal repetir el test substituint l'aigua per etanol o metanol.

Preparació d'una solució neutre de FeCl₃: S'afegeix NaOH diluït a una solució aquosa al 1% de FeCl₃ fins que s'observa la formació d'un precipitat de Fe(OH)₃. Es filtra i s'utilitza el filtrat pel test. És millor preparar aquesta solució just abans de fer el test.

Hidrocarburs amb insaturacions

Els dos tests que es fan servir per detectar insaturacions aprofiten la decoloració del reactiu.

Test del Br₂: Es dissolen 0.2 g o 0.2 mL del compost problema en 2 mL de tetraclorur de carboni, s'afegeix gota a gota una dissolució al 2% de Br₂ en CCl₄ fins que el color persisteixi.

Test del KMnO₄: Es dissolen 0.2 g o 0.2 mL del compost problema en 2 mL d'aigua o d'acetona i s'hi afegeix gota a gota una dissolució aquosa al 2% de permanganat de potassi. El test és negatiu si no es decoloren més de tres gotes de reactiu.

SÍNTESI DE DERIVATS

Anilides

Primerament es converteix l'àcid carboxílic sec en clorur d'àcid amb excés de clorur de tionil. Els subproductes gasosos (SO_2 i HCl) i el clorur de tionil (pt eb 78°C) són eliminats fent buit i escalfant lleugerament amb un bloc d'alumini. (COMPTE: el clorur de tionil és molt lacrimogen i irritant, cal treballar sempre a la vitrina i netejar tot el material dins de la vitrina.

Es pesen 0.5-1 g de l'àcid sec i finament dividit en un matràs de 25 mL proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, s'afegeix 2.5-5 mL de clorur de tionil i s'escalfa a reflux durant 30 min. Es deixa refredar una mica i s'elimina l'excés de SOCl_2 mitjançant una trompa de buit i una oliva. Es dilueix el clorur d'àcid acabat de preparar en 5 mL de CH_2Cl_2 i s'afegeix amb cura una dissolució de 2 g d'anilina pura en 15-20 mL de CH_2Cl_2 i es deixa reaccionar durant 15-30 min. S'agita amb una excés d'àcid clorhídric diluït per eliminar l'excés d'anilina i les seves sals i es renta la fase orgànica amb 5 mL d'aigua. S'asseca amb MgSO_4 anh., es filtra i s'evapora el solvent al rotavapor. L'anilida resultant es recristal·litza amb aigua o etanol diluït.

Oximes

Es reflueix una mescla de 0.5 g de la cetona, 0,5 g d'hidroclorur d'hidroxilamina, 5 mL d'etanol i 0.5 mL de piridina durant 15-60 minuts. S'evapora l'etanol a pressió reduïda i s'afegeix 5 mL d'aigua al residu fred. Es refreda amb un bany de gel i amb l'espàtula rasquem las parets del matràs per induir la cristal·lització de l'oxima. Es filtra, es renta amb una mica d'aigua freda. Es deixa assecar. La recristal·lització es pot fer amb etanol o etanol diluït.

Semicarbazones

Es dissol 1 g de d'hidroclorur de semicarbazida i 1.5 g d'acetat de sodi en 8-10 mL d'aigua. S'afegeixen 0.5 g de l'aldehid i s'agita. Si la mescla és tèrbola, s'afegeix alcohol o aigua fins a obtenir una dissolució clara. Es reflueix durant 30-60 minuts, es refreda i es deixa que cristal·litzi (si és necessari es refreda amb un bany de gel). Es filtra, es renta amb aigua freda i es recristal·litza d'aigua, de metanol o d'etanol, o d'una barreja d'aquests últims amb aigua.

Benzamides

Tant les amines primàries com les secundàries formen benzamides sota les condicions de reacció de Schotten-Baumann.

Es suspèn 1 g (o 1 mL) d'amina en 20 mL de NaOH al 5% i s'hi afegeix 2 mL de clorur de benzoïl en porcions de 0.5 ml, sota agitació constant i refredant amb un bany de d'aigua si és necessari. S'agita vigorosament durant 5-10 minuts fins que desaparegui l'olor del clorur de benzoïl. Ens assegurem que la mescla té pH bàsic. Es filtra el sòlid format, es renta amb una mica de d'aigua freda i es recristal·litza d'etanol o etanol diluït.

Si el derivat de benzoïl és soluble en medi bàsic, es fa precipitar junt amb l'àcid benzoic derivat del reactiu afegint HCl . Es filtra i s'extreu el producte amb èter fred per separar-lo de l'àcid benzoic.

3,5-dinitrobenzoat

El clorur de 3,5-dinitrobenzoïl reacciona amb fenols i alcohols, preferentment en una solució de piridina, per donar 3,5-dinitrobenzoats. Es dissolen en 4-5 mL de piridina 0.5 g d'alcohol o fenol, s'addicionen 1.3 g de clorur de 3,5-dinitrobenzoïl i es reflueix durant 30-60 minuts. S'aboca la solució sobre 40 mL de HCl 2 M. Si es forma un sòlid, la solució aquosa sobrenedant es decanta i el precipitat es dissol amb CH_2Cl_2 (Si no s'observa la formació d'un sòlid, la solució aquosa es renta amb CH_2Cl_2). Es renta la fase orgànica amb NaOH diluït, s'asseca amb sulfat magnèsic anhidre i s'elimina el solvent a pressió reduïda. El producte així obtingut es recristal·litza d'etanol.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

Acetona: Fàcilment inflamable.

NH₃: Provoca cremades, irrita les vies respiratòries.

Anilina: Nociu per inhalació, ingestió i en contacte amb la pell; perill d'efectes greus per a la salut en cas d'exposició continuada.

Brom: Molt tòxic per inhalació; provoca cremades greus.

Clorur de benzoïl: Provoca cremades.

Clorur de 3,5-dinitrobenzoïl: Nociu per inhalació, ingestió i en contacte amb la pell.

2,4-dinitrofenilhidrazina: Nociu per inhalació, ingestió i en contacte amb la pell.

Piridina: Fàcilment inflamable. Nociu per inhalació, ingestió i en contacte amb la pell.

SOCl₂: Reacciona violentament amb l'aigua. Provoca cremades i irrita el sistema respiratori.

AgNO₃: Provoca cremades.

KMnO₄: Perill de foc en contacte amb matèries combustibles. Nociu per ingestió.

CCl₄: Tòxic per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Possibilitat d'efectes irreversibles.

NaOH: Provoca cremades greus.

HCl: Provoca cremades greus. Irrita les vies respiratòries.

EtOH: Fàcilment inflamable.

MeOH: Fàcilment inflamable, tòxic per inhalació i per ingestió.

CH₂Cl₂: Eviteu el contacte amb la pell i els ulls, possibilitat d'efectes irreversibles.

Et₂O: Forma peròxids explosius en contacte amb l'oxigen. Extremadament inflamable.

NORMES PER AL TRACTAMENT DELS RESIDUS QUE ES GENEREN A LA PRÀCTICA

1. Els residus de dissolvents orgànics cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.
2. Els residus de productes, convenientment dissolts en acetona, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics residuals no clorats.
3. Els solvents evaporats al evaporador rotatiu cal llençar-los al contenidor de solvents orgànics residuals clorats o no clorats depenent del seu contingut en halògens.

BIBLIOGRAFIA

- B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* Longman, 5^a ed, 1985.
- Z. Rappoport (ed.) *CRC Handbook of Tables for Organic Compounds Identification*, CRC Press, 3^a ed., 1985.