



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

LABORATORI BÀSIC DE QUÍMICA ORGÀNICA

Departament de Química Inorgànica i Orgànica
Secció de Química Orgànica



MANUAL DE PRÀCTIQUES

*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 manual l'han escrit els professors següents:

David Andreu, Joaquim Crusats, Joan Anton Farrera, Jaume Garcia, Anna Grandas,
Francisco López Calahorra, Ángel Montaña, Ernesto Nicolás, Pedro Romea,
Alessandro Sorrenti, Fèlix Urpí, Asun Vallès i Dolores Velasco

Correcció i assessorament dels Serveis Lingüístics de la Universitat de Barcelona

Juliol de 2023



Aquesta obra està subjecta a una llicència de Creative Commons
Reconeixement-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Índex

| | | |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| PART 1. | Informació per a l'alumnat | 7 |
| 1.1. | Extracte del Pla docent de l'assignatura | 9 |
| 1.2. | Normes de seguretat | 12 |
| 1.3. | Normes del Laboratori Bàsic de Química Orgànica | 15 |
| 1.4. | Elaboració de la llibreta de laboratori | 18 |
| 1.5. | Planificació del treball de laboratori | 20 |
| 1.6. | Material de l'armariet de pràctiques | 21 |
| PART 2. | Fonaments teòrics | 25 |
| 2.1. | Cromatografia en capa prima | 27 |
| 2.2. | Agents dessecants | 31 |
| 2.3. | Destil·lació per arrossegament de vapor | 34 |
| 2.4. | Destil·lació a pressió reduïda | 34 |
| PART 3. | Pràctiques de laboratori | 37 |
| Pràctica 1 | Separació d'una mescla de compostos orgànics segons les seves propietats àcid-base | 39 |
| Pràctica 2 | Separació d'una mescla de compostos orgànics per cromatografia en columna | 45 |
| Pràctica 3 | Extracció de productes naturals | 51 |
| Pràctica 4 | Química d'alquens i alquins | 54 |
| Pràctica 5 | Reaccions de substitució nucleòfila S_N1 i S_N2 : un estudi per cromatografia de gasos | 57 |
| Pràctica 6 | Reaccions d'eliminació: deshidratació d'un alcohol | 65 |
| Pràctica 7 | Química de compostos organometàl·lics | 69 |
| Pràctica 8 | Preparació d'un colorant azoic | 74 |
| PART 4. | Pla de gestió de residus de la docència pràctica | 81 |
| | Pla de gestió de residus de la docència pràctica | 83 |

PART 1

INFORMACIÓ PER A L'ALUMNAT

1.1. Extracte del Pla docent de l'assignatura

Dades generals de l'assignatura

Nom de l'assignatura: Laboratori Bàsic de Química Orgànica (LBQO)

Codi de l'assignatura: 360806

Titulació: Grau en Química

Tipus d'assignatura: Obligatòria

Impartició: semestral (5è semestre)

Crèdits ECTS de l'assignatura: 4,5 ECTS

Hores estimades de dedicació: 112,5 hores

Hores presencials: 60 hores

Treball tutelat / dirigit: 15 hores

Aprenentatge autònom: 37,5 hores

Departament encarregat de la docència: Química Inorgànica i Orgànica (Secció de Química Orgànica)

Recomanacions per cursar l'assignatura

Es recomana haver superat l'assignatura Química Orgànica I.

Competències que es desenvolupen en l'assignatura

- Capacitat d'aprenentatge i responsabilitat (capacitat d'anàlisi, de síntesi, de visions globals i d'aplicació dels coneixements a la pràctica, capacitat de prendre decisions i d'adaptació a noves situacions).
- Sostenibilitat (capacitat de valorar l'impacte social i mediambiental d'actuacions en el seu àmbit, capacitat de manifestar visions integrades i sistèmiques).
- Capacitat d'anàlisi i síntesi.
- Capacitat de manipular amb seguretat productes químics i de fer una valoració dels riscos a l'hora d'usar-los, i també en els procediments de laboratori i la indústria.
- Capacitat per dur a terme procediments estàndard de laboratoris implicats en tasques de tipus analític o de síntesi en relació amb sistemes químics.
- Capacitat per demostrar el coneixement i comprensió dels fets essencials, conceptes, principis i teories relacionades amb les àrees de la Química.
- Capacitat de conèixer i comprendre les propietats estructurals i la reactivitat dels compostos i els grups funcionals orgànics i aplicar-los a la solució de problemes de síntesi o de determinació estructural.
- Capacitat per comprendre les operacions bàsiques de laboratori de química orgànica i l'ús dels reactius i dissolvents més habituals de manera autònoma, efectiva i segura.
- Capacitat per adquirir coneixements pràctics de reactivitat bàsica en química orgànica de manera guiada a partir de guions preestablerts.
- Capacitat per interpretar els resultats experimentals obtinguts i de transmetre les corresponents conclusions de manera correcta.

Objectius d'aprenentatge de l'assignatura

Referits a coneixements

- Dur a terme correctament les operacions bàsiques de laboratori següents: recristal·lització, destil·lació simple i fraccionada a pressió atmosfèrica, treball en medi anhidre, cromatografia en capa prima, extraccions líquid-líquid, ús d'agents dessecants i assecatge de sòlids i solucions, filtració al buit, determinació del punt de fusió, cromatografia en columna, evaporació a pressió reduïda, destil·lació per arrossegament de vapor i destil·lació al buit.
- Fer muntatges de manera correcta per dur a terme els experiments.
- Conèixer les normes de seguretat adequades per a un laboratori de química orgànica, la neteja correcta del material de laboratori i la gestió de residus.

Referits a habilitats i destreses

- Treballar amb relativa facilitat en un laboratori de química orgànica, utilitzant instruments i utilitatge senzill de manera correcta i segura.
- Saber buscar dades físiques dels compostos orgànics en taules numèriques i deduir la perillositat dels reactius a partir de la informació de l'etiqueta i les fitxes de seguretat.
- Calcular les relacions molars dels reactius i els rendiments obtinguts.
- Interpretar la reactivitat bàsica dels compostos orgànics a partir dels experiments duts a terme.

- Enregistrar de manera efectiva, clara i concisa en un diari de laboratori els experiments, incloent-hi les observacions, les incidències, les dades experimentals, els càlculs, els resultats i les conclusions obtingudes.
- Explicar els resultats experimentals obtinguts i les conclusions de manera correcta.

Referits a actituds, valors i normes

- Conèixer i seguir les condicions de seguretat i higiene en el treball de laboratori i en el tractament i l'eliminació de residus que es generen a les pràctiques.
- Treballar amb ordre i organització, de manera acurada i amb netedat.
- Planificar el treball experimental de manera autònoma, ordenada i meticulosa, gestionant el propi temps, a partir del guió de pràctiques i coneixent el fonament teòric de les operacions de laboratori que cal fer.
- Compartir el lloc de treball de manera efectiva amb altres persones.
- Mantenir una actitud adequada durant el desenvolupament de les pràctiques.

Blocs temàtics o de continguts

Separació d'una mescla de compostos orgànics segons les seves propietats àcid-base

Separació d'una mescla de compostos orgànics per cromatografia en columna

Extracció de productes naturals

Química d'alquens i alquins

Reaccions de substitució nucleòfila S_N1 i S_N2 : un estudi per cromatografia de gasos

Reaccions d'eliminació: deshidratació d'un alcohol

Química de compostos organometàl·lics

Preparació d'un colorant azoic

Metodologia i organització general de l'assignatura

Laboratori Bàsic de Química Orgànica (LBQO) és una assignatura en què les activitats presencials són obligatòries i tenen una durada diària de quatre hores seguides durant un total de quinze sessions.

Les pràctiques de laboratori són el canal fonamental de transmissió de coneixements en aquesta assignatura. A les classes pràctiques, l'alumnat duu a terme una sèrie de procediments experimentals amb l'ajut d'un guió detallat que li ha de permetre sintetitzar i/o aïllar compostos orgànics senzills. El professorat selecciona un seguit de pràctiques del guió que l'alumnat ha de fer consecutivament. Abans de dur-les a terme, els estudiants han d'entendre tots els aspectes teòrics, pràctics i de seguretat relacionats amb el procediment experimental que faran (hores de treball tutelat i treball autònom). També se'ls plantegen diferents preguntes relacionades amb la pràctica que s'estigui duent a terme, que han de poder respondre satisfactòriament. L'alumne ha de deixar constància escrita de tot el que fa i observa a cada pràctica en una llibreta de laboratori. Un cop acabada cadascuna de les pràctiques, s'ha de lliurar el compost sintetitzat i/o aïllat i es discuteixen amb el professorat els resultats obtinguts.

Durant les pràctiques, el professorat pot fer proves curtes que poden contribuir a la qualificació de l'assignatura. En aquest cas, s'informarà l'alumnat d'aquesta possibilitat a l'inici del torn de pràctiques.

Per aconseguir la consolidació dels aprenentatges és necessari que l'alumnat desenvolupi el treball autònom de manera constant i continuada.

Avaluació acreditativa dels aprenentatges

La modalitat d'avaluació d'aquesta assignatura és únicament l'avaluació continuada.

L'assistència a les pràctiques és obligatòria per avaluar l'assignatura. Només s'admeten tres faltes, sempre que siguin justificades i s'acreditin convenientment (per exemple, presentant un certificat del metge) i es valori que l'absència a les pràctiques està justificada. Qualsevol absència no justificada o insuficientment justificada repercutirà en la qualificació de l'assignatura.

El 70 % de la qualificació final de l'assignatura correspon a l'avaluació continuada del treball experimental dut a terme al laboratori i del treball autònom que es demani a l'alumnat durant la realització de les pràctiques. L'avaluació de cada estudiant serà individual. En general es valora l'actitud i la constància, el mètode de treball, l'habilitat manual, l'ordre i l'organització, la neteja, la valoració de riscos i de seguretat, el grau de comprensió, i la maduresa i l'aprenentatge

adquirits. Es valora el grau de comprensió i destresa en la realització de les operacions bàsiques de laboratori, especialment les que ja s'haurien de dominar des de cursos anteriors. Es té molt en compte la preparació prèvia de cada pràctica per part de l'estudiant i la discussió dels resultats obtinguts en cada pràctica amb el professorat. També es tindrà molt en compte tant la quantitat com la qualitat del treball experimental dut a terme. Aquesta part de la qualificació també inclou l'avaluació de la correcta elaboració de la llibreta de laboratori.

El 30 % de la qualificació final de l'assignatura correspon a la prova escrita final que conté preguntes sobre els diferents aspectes teoricopràctics relacionats amb les diferents reaccions i operacions de laboratori treballades durant les pràctiques. Aquesta prova es fa el darrer dia de cada torn de pràctiques. Per superar l'assignatura cal obtenir en la prova escrita una qualificació mínima de 3,5 sobre 10.

Fonts d'informació bàsica

BRUICE, P. Y. *Organic Chemistry Global Edition*. 8a ed., Harlow: Pearson Education Ltd., 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. *Microscale and Macroscale Techniques in the Organic Laboratory*. Belmont: Brooks/Cole, 2002.

FIESER, L. F.; WILLIAMSON, K. L. *Organic Experiments*. 7a ed., Lexington: D. C. Heath & Co., 1992.

MAYO, D. W.; PIKE, R. M.; FORBES, D. C. *Microscale Organic Laboratory with Multistep and Multiscale Syntheses*. 5a ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

1.2. Normes de seguretat

NORMATIVA DE SEGURETAT ALS LABORATORIS DE LA FACULTAT DE QUÍMICA

| NORMES D'OBLIGAT COMPLIMENT |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>PERSONALS</p> <ul style="list-style-type: none">▪ 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 . |
| <p>ORGANITZATIVES</p> <ul style="list-style-type: none">▪ 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. |
| <p>EQUIPAMENT</p> <ul style="list-style-type: none">▪ 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 |
| <p>INDUMENTÀRIA I HIGIENE</p> <ul style="list-style-type: none">▪ 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.

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 lloc del laboratori. No es poden portar lents de contacte.
3. Tothom ha de saber on són els extintors, les mantes per apagar focs, les dutxes de seguretat, els rentauls 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 fer un experiment i abans de sortir del laboratori.
5. No s'ha de córrer ni jugar al laboratori. No camineu de pressa 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 (empreu guants). 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 de seguretat i higiene 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 trencadisses 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 ja que 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 fent servir un bany d'aigua. A més, mai no es pot escalfar un solvent en 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 ni a les papereres sense el permís del professor. Escolteu atentament les seves indicacions el primer dia de laboratori, consulteu el que 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 es 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 i la Normativa de seguretat als laboratoris de la Facultat de Química (pàgines 12-14 d'aquest manual).

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

1. Respectar les normes de seguretat i higiene generals i les específiques de cada pràctica.
2. Fer un ús adequat del material de vidre que té cada armariet i del material i instrumental comuns del laboratori.
3. Complir les normes d'organització, ordre i de neteja del 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. L'alumne és responsable del material del seu armariet. En acabar el torn de pràctiques ha de tenir el material que hi 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 al 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.

ASSECATGE DEL MATERIAL

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

No hi col·loqueu material de plàstic.

Indiqueu el número 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! (sobretot els balons).

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 amb molta cura les aixetes!*
3. No forceu les unions entre diferents peces.
4. Sota cap circumstància no podeu emprar els termòmetres com si fossin varetes per agitar.

Reactius i dissolvents

Un cop s'hagi emprat un reactiu determinat, dissolvent o material comú, s'ha 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'han de col·locar en ordre els reactius, els dissolvents, i el material d'ús comú. Els reactius de toxicitat i/o perillositat elevada (per exemple, el brom) s'han 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 i en el document *Pla de gestió de residus de la docència pràctica* (vegeu les pàgines 83-86 d'aquest manual) pel que fa al tractament i l'eliminació dels residus. S'han classificat els residus en cinc tipus i s'han disposat contenidors adequats per a cadascun d'ells:

1. Dissolvents orgànics no halogenats
2. Dissolvents orgànics halogenats
3. Dissolucions aquoses orgàniques o d'alta demanda química d'oxigen (DQO)
4. Sòlids orgànics halogenats
5. Material contaminat amb productes químics (guants, papers, adsorbents, etc.)

No s'ha de llençar material de vidre o ampolles buides a la brossa. Si heu de llençar material d'aquest tipus, consulteu-ho amb el professor.

Els dissolvents que es destil·len en els rotaevaporadors i que es recullen en els col·lectors han de col·locar-se en els contenidors adients. El baló col·lector dels dissolvents ha de buidar-se al final de cada sessió de pràctiques. En cas d'haver-hi un dissolvent no identificat, cal tractar-lo com a residu halogenat i abocar-lo al contenidor de dissolvents orgànics halogenats.

Els capil·lars emprats en la determinació del punt de fusió, un cop utilitzats, s'han de llençar als pots corresponents i no es poden deixar deslocalitzats en qualsevol lloc del laboratori.

El paper de filtre s'ha de llençar al bidó de material contaminat amb productes químics després de buidar-ne, si cal, el contingut en el contenidor corresponent. 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 del laboratori. |
| 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, tot seguit, fer-hi el buit. |
| BALANCES, RESIDUS I APARELLS DE PUNT DE FUSIÓ | Endreçar, netejar i canviar els papers de la zona de balances, residus i punt de fusió. Mirar que no quedin capil·lars de punt de fusió abandonats al voltant dels aparells de punt de fusió. |
| ROTAEVAPORADORS | Netejar els rotaevaporadors 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 lloc 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 (o parella d'estudiants) diferent (vegeu el calendari de distribució de tasques 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 els resultats dels experiments que es fan 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 utilitzar-les com a índex de continguts. També és convenient posar-hi el nom i l'adreça del propietari o propietària per si es perd. Per evitar que es perdi o es deteriori el material escrit, és aconsellable que sigui una llibreta cosida (cosa que evita la pèrdua dels fulls) i de tapes dures o plastificades (n'evita el deteriorament per l'ús continuat). És important que els fulls estiguin numerats.

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

1. Data

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

2. Títol

El 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 utilitzades. El format en què s'han d'escriure les referències bibliogràfiques és l'utilitzat en aquest manual.

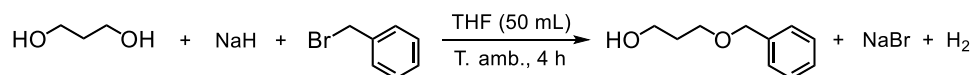
5. Equació química

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, se n'ha d'indicar el 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 pes molecular
- la densitat o altres constants i/o paràmetres físics importants (punt de fusió d'un sòlid, punt d'ebullició i densitat d'un líquid)
- quantitats de cada reactiu en pes (g) o volum (mL, en el cas de líquids)
- quantitat esperada de producte o productes 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, TLC)
- necessitat d'agitació o no

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



| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|---------------------------|
| pes molecular (g/mol) | 76,10 | 24,00 | 171,04 | 166,22 |
| densitat (g/mL) | 1,0053 | - | 1,4380 | |
| puresa (%) | 98 | 60 | 98 | |
| quantitat emprada | 3,6 mL | 2,05 g | 6,2 mL | 7,75 g (rendiment teòric) |
| mil·limols | 46,6 | 51,3 | 51,3 | 46,6 |
| relació molar | 1 | 1,1 | 1,1 | 1 |

6. Diagrama de flux de l'experiment

En aquest apartat l'estudiant ha de fer el diagrama de flux de l'experiment d'acord amb el procediment experimental inclòs en cada pràctica d'aquest manual.

En el diagrama de flux s'han d'indicar els compostos de partida, els subproductes i les operacions de laboratori dutes a terme en cada etapa experimental. Hi ha un exemple model a la pràctica 1 (vegeu la pàgina 41).

7. Observacions experimentals i esquema de muntatges, seguretat i tractament de residus

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 vistiplau 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. S'hi ha d'incloure la informació sobre seguretat i perillositat dels reactius i productes obtinguts. També cal descriure el procediment seguit per al tractament dels residus generats en la pràctica.

8. 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.

També ha de contenir els valors d'aquells paràmetres o constants físiques necessàries (com el punt de fusió, el punt d'ebullició, etc.) determinades per caracteritzar el producte final i els productes intermedis.

9. 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, cal racionalitzar les causes d'aquest resultat o resultats (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 cada dia ha de venir al laboratori amb tot el material d'ús personal necessari: bata, ulleres de seguretat, guants, llibreta de laboratori, espàtula, rotllo o tira de paper de pH, nucli magnètic (es recomana portar-ne dos), baieta o drap per netejar, calculadora, regle i retolador de vidre. Recordeu que no està permesa l'entrada al laboratori amb bosses de mà o roba d'abric.

L'estudiant 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 duent a terme en aquell moment.

L'alumne 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. És un treball personal que s'ha de fer fora del temps de laboratori.

L'alumne 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 cadascuna de les operacions de laboratori que cal fer.

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

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

Els productes finals obtinguts, un cop pesats, s'han de col·locar en vials nets i s'han d'ensenyar al professor en el moment d'entregar la pràctica corresponent.

1.6. Material de l'armariet de pràctiques

| | | |
|-------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|
| Calaix dret | adaptador de termòmetre de buit | 1 |
| | adaptador de Claisen | 1 |
| | càpsula de Petri i/o vidre de rellotge | 4 |
| | embut d'addició de pressió compensada | 1 |
| | oliva petita | 2 |
| | pipeta Pasteur (comptagotes) | agafar-ne 4 de l'armari comú |
| | termòmetre | 2 |
| | tetina | 2 |
| | tub de clorur de calci | 2 (de vidre o de plàstic) |
| | vareta de vidre | 2 |
| | vial gran (color topazi) + tap | 2 |
| | vial petit (incolor) + tap | 4 |
| | reductor | 1 (29/32) + 1 (14/23) |
| Calaix esquerra | cèrcol metàl·lic | 2 |
| | cèrcol de suro | 3 |
| | clip | 2 de grans + 2 de petits |
| | junta Guko | 2 |
| | nou | 4 |
| | pinça | 3 |
| | tap de plàstic | 2 (14/23) + 2 (29/32) |
| Prestatge superior | capçal de destil·lació | 1 |
| | colze de destil·lació | 1 |
| | compacte de destil·lació | 1 |
| | baló de 10 mL | 2 |
| | baló de 50 mL | 2 |
| | baló de 100 mL | 3 |
| | baló de 250 mL | 3 (1 boca) + 1 (3 boques) |
| | porquet | 1 |
| | refrigerant de Dimroth | 1 |
| | refrigerant de Liebig | 1 |
| | embut de Büchner | 1 |
| | columna cromatogràfica | 1 |
| | embut de decantació | 2 |
| | pot de vidre | 1 |
| | gradeta | 1 |
| | kitasato | 1 |
| | tub d'assaig | 30 |
| embut de forma alemanya | 1 de gran + 1 de petit | |
| proveta de 10 mL | 1 | |
| proveta de 100 mL | 1 | |
| Prestatge inferior | agitador magnètic amb calefacció | 2 |
| | bloc d'alumini | 3 |
| | erlenmeyer de 50 mL | 3 |
| | erlenmeyer de 100 mL | 3 |
| | erlenmeyer de 250 mL | 3 |
| | flamera | 1 |
| | flascó rentador d'aigua (tap blanc) | 1 |
| | flascó rentador d'acetona (tap vermell) | 1 |
| | palangana de plàstic | 1 |
| | vas de precipitats de plàstic petit | 3 de 100 mL |
| | vas de precipitats de plàstic gran | 3 de 400 i/o 500 mL |

Calaix dret



Calaix esquerre



Armariet



PART 2

FONAMENTS TEÒRICS

2.1. Cromatografia en capa prima

Cromatografia

La cromatografia (del grec *chroma*, -atos, 'color' i de *graphé*, 'escriptura', és a dir, escriptura en color) va ser utilitzada per primera vegada pel botànic rus Tswett per separar pigments vegetals.

La cromatografia és una tècnica de separació de mescles de compostos dissolts en un mateix dissolvent que es basa en la diferent mobilitat de cada un d'aquests compostos en un medi, anomenat la *fase estacionària*, quan la mescla és arrossegada per un fluid (un líquid o un gas), la *fase mòbil*, que es mou en el si de la fase estacionària. En la cromatografia de Tswett, l'èter de petroli era la fase mòbil i el carbonat de calci, la fase estacionària.

Encara que originalment els compostos que es van separar per cromatografia eren acolorits, aquesta tècnica pot utilitzar-se també per separar substàncies incolores, que poden observar-se per metodologies diverses, com ara l'observació sota llum ultraviolada o la formació d'un compost derivat acolorit en presència dels reactius químics adients.

El camp d'aplicació de la cromatografia és molt ampli. La mescla que s'ha de separar pot estar formada per gasos, líquids o sòlids dissolts en un líquid. El solvent, que constitueix la fase mòbil, pot ser un líquid o un gas. D'acord amb l'estat de la fase mòbil podem distingir els tipus de cromatografia següents:

| cromatografia de gasos | | cromatografia de líquids | |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| fase mòbil: gas | | fase mòbil: líquid | |
| cromatografia gas-sòlid | cromatografia gas-líquid | cromatografia líquid-sòlid | cromatografia líquid-líquid |
| fase estacionària: sòlid | fase estacionària: líquid | fase estacionària: sòlid | fase estacionària: líquid |

Segons el tipus d'acció que produeix la fase estacionària sobre les substàncies que es volen separar podem diferenciar diversos tipus de cromatografia. Considerarem la cromatografia de partició i la cromatografia d'adsorció.

En la cromatografia de partició la fase estacionària és un líquid, normalment aigua, que es troba immòbil en un suport porós, com ara la cel·lulosa. Es basa en la llei de distribució o de repartiment. Les substàncies que es volen separar, que han de tenir diferents solubilitats en la fase estacionària i en la fase mòbil, es distribueixen entre ambdues d'acord amb la seva solubilitat. Les més solubles en la fase mòbil avancen més que les que ho són menys.

La cromatografia d'adsorció es basa en l'adsorció, que és un procés consistent en l'adhesió d'una substància en la superfície de l'altra (l'adsorbent).

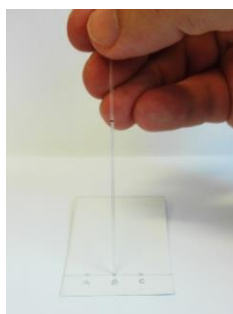
Cromatografia en capa prima (TLC)

Aquesta modalitat de cromatografia es porta a terme en unes plaques de vidre, alumini o polièster (que solen ser quadrats de 20 × 20 cm) sobre les quals s'ha estès la fase estacionària a través de la qual s'ha de moure la fase mòbil, i forma una capa fina d'espessor variable segons els casos, encara que habitualment és de 0,25 mm. La fase estacionària ha d'escollir-se segons les substàncies que s'han de separar i s'hi pot emprar cel·lulosa, alúmina, gel de sílice, etc.

La mostra que s'ha de cromatografiar s'aplica sobre la capa fina sempre en dissolució. Per tant, si es tracta d'un sòlid ha de dissoldre's en el dissolvent adequat.

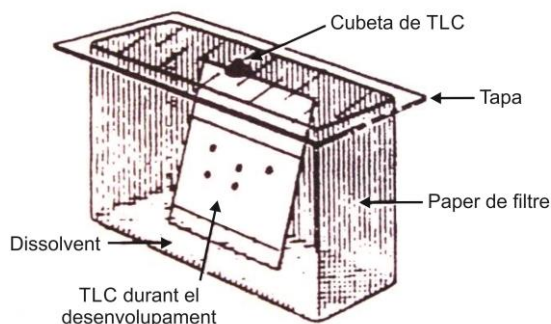
A uns 1-4 cm de l'extrem de la placa (en funció de la mida de la placa) es marca amb un llapis una línia paral·lela (no s'ha d'emprar mai un bolígraf, ploma, o retolador, ja que la tinta pot dissoldre's en el dissolvent i embrutar-lo i també es pot cromatografiar). Sobre aquesta línia, amb una micropipeta o un tub capil·lar, s'hi col·loca una o més gotetes de la dissolució que es vol cromatografiar (vegeu la figura). Les gotes han de ser d'uns 5 mm de diàmetre com a màxim. Per evitar una extensió més gran de les gotes

sobre el paper, un cop s'hi han col·locat han d'assecar-se al més aviat possible. Si cal, per augmentar la quantitat de mostra, es pot fer més d'una aplicació. Normalment sobre la mateixa línia s'hi dipositen més mostres, de la mateixa dissolució o de dissolucions diferents, i entre una mostra i l'altra es deixa 1 cm de separació. Per poder-les diferenciar, a sota de cada mostra s'hi posa un senyal amb llapis.

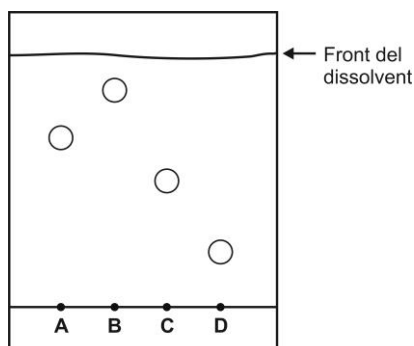


Un cop s'ha preparat la placa de capa prima, es comença el *desenvolupament* (elució), és a dir, el procés en què el dissolvent flueix per capil·laritat a través de la fase estacionària per produir la separació dels components de la mescla. Per fer-ho s'introdueix la placa en una cubeta cromatogràfica de tal manera que l'extrem més pròxim als punts d'aplicació estigui submergit dins del solvent, la fase mòbil, (l'eluent), però sense que aquest arribi a tocar-los. La placa de capa fina no ha de tocar les parets de la cubeta.

Les cubetes cromatogràfiques són recipients de vidre de diferents tipus i mides, generalment de forma cilíndrica o de paral·lelepípede de fins a uns 30-40 cm d'alçada (vegeu la figura). Aquestes cubetes han de tancar perfectament per evitar que durant el desenvolupament de la placa s'evapori el dissolvent que constitueix la fase mòbil. Prèviament ha d'ambientar-se la cubeta, col·locant-hi la quantitat suficient d'aquest solvent en el fons fins a assolir una alçada d'1-2 cm, i mantenint-la tancada durant algunes hores, per saturar l'interior de la cubeta (ara bé, si la cromatografia és de rutina normalment aquest procés s'accelera i es deixa uns minuts).



Els components de la mescla són arrossegats pel dissolvent a diferents velocitats i això permet separar-los. Quan el dissolvent ha arribat a una certa alçada, es treu la placa i amb el llapis es marca la línia on ha arribat el dissolvent. Aquesta línia és el *front del dissolvent*.

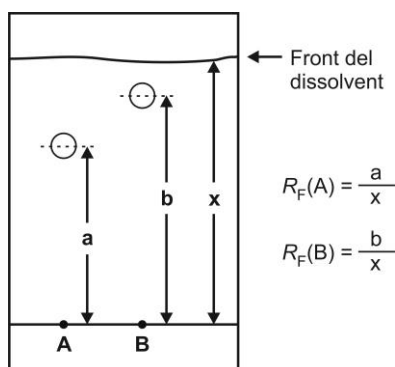


Si els components de la mescla són acolorits, apareixen taques a diferents alçades, però moltes vegades les substàncies no tenen color i s'han d'observar per diferents procediments, en l'anomenat *revelat*. Això pot aconseguir-se, com s'ha comentat abans, per llum ultraviolada o mitjançant reactius químics apropiats capaços de donar un compost acolorit. Aquests reactius químics es poden aplicar sobre la placa mitjançant un polvoritzador. Les taques visibilitzades es marquen amb un llapis, incloent-hi les que tenen color, ja que aquestes minven amb el temps. El resultat és una sèrie de formes arrodonides en la placa, l'anomenat *cromatograma* (vegeu la figura anterior).

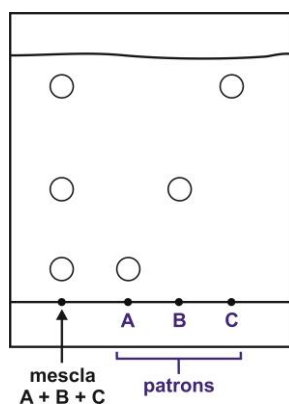
Cada component de la mescla es mou seguint la línia vertical i avança més o menys depenent de la seva polaritat i de la polaritat del dissolvent. En general, com més polar sigui una substància, menys pujarà en la TLC. A més a més, com més polar sigui el dissolvent que s'empra, més pujaran els compostos. La distància que recorre un compost, dividida per la distància que recorre el dissolvent en la placa és l'anomenat *factor de retard*, R_F (de l'anglès *retardation factor*). El R_F es calcula mitjançant l'expressió següent:

$$R_F = \frac{\text{distància recorreguda pel compost}}{\text{distància recorreguda pel dissolvent}}$$

El R_F d'una substància és el quocient entre la distància recorreguda per aquesta (que es mesura des del centre de la taca) i la distància recorreguda pel dissolvent (vegeu la figura). Així, el R_F d'una substància que ha arribat fins a la meitat de la distància recorreguda pel dissolvent és 0,5. El R_F és una característica de cada substància i d'un tipus determinat de dissolvent, però no depèn de la llargada de la placa ni de la distància recorreguda pel dissolvent. Lògicament varia amb la temperatura i en canviar el tipus de fase estacionària i el dissolvent.



Quan es volen investigar els components d'una mescla per cromatografia en capa prima, el que s'acostuma a fer és col·locar mostres de cada una de les substàncies que se suposa que formen part de la mescla. La comparació de cada taca i del seu R_F amb els corresponents a les taques de les substàncies conegudes (els patrons) permet identificar els components de la mescla (vegeu la figura).



Bibliografia

1. ABBOTT, D.; ANDREWS, R. S. *Introducción a la cromatografía*. Madrid: Alhambra, 1973, pàg. 16.
2. LÓPEZ SOLANA, S. V. *Técnicas de laboratorio*. Madrid: Edunsa, 1991, pàg. 171.

DISSOLVENTS PER A CROMATOGRAFIA
(propietats eluotròpiques)

| Dissolvent | Punt d'ebullició (a 760 mmHg, en °C) | Constant dielèctrica ϵ (a 20 °C) |
|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| <i>n</i> -Pentà | 36,1 | 1,844 |
| <i>n</i> -Hexà | 68,7 | 1,890 |
| <i>n</i> -Heptà | 98,4 | 1,924 |
| Ciclohexà | 81,4 | 2,023 |
| Tetraclorur de carboni | 76,8 | 2,238 |
| Benzè | 80,1 | 2,284 |
| Toluè | 111 | 2,379 (25 °C) |
| Tricloroetilè | 87 | 3,42 (16 °C) |
| Èter dietílic | 34,6 | 4,34 |
| Cloroform | 61,3 | 4,806 |
| Acetat d'etil | 77,1 | 6,02 |
| Diclorometà | 40 | 9,08 |
| Piridina | 115,3 | 12,3 |
| <i>n</i> -Propanol (1-propanol) | 97 | 20,1 (25 °C) |
| Acetona | 56,5 | 20,7 |
| Etanol | 78,5 | 24,30 |
| Metanol | 64,6 | 33,62 |
| Aigua | 100 | 80,37 |

- La constant dielèctrica (ϵ) és una mesura de la polaritat del dissolvent.
- El cloroform és més polar que l'èter, però té un poder d'elució menor que el primer.
- La polaritat dels grups funcionals ve donada en l'ordre següent:



Bibliografia

1. STAHL, E. *Thin Layer Chromatography, A Laboratory Handbook*. 1a ed., Berlin: Springer Verlag, 1969, pàg 202.
2. WEAST, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*. 60a ed., Boca Raton: CRC Press, 1986, Taules E50-52.

2.2. Agents dessecants

La importància de l'assecatge

En un laboratori de química orgànica, l'aigua és una font important de problemes. Per exemple, petites quantitats d'humitat inhibeixen la cristallització de molts sòlids. A més a més, molts líquids, quan es destil·len en presència d'aigua, reaccionen (s'hidrolitzen) o es codestil·len amb l'aigua (s'arrosseguen) a temperatura força diferent dels seus punts d'ebullició. Per aquestes raons, el pas final abans de la recristallització d'un sòlid o de la destil·lació d'un líquid és l'eliminació de l'aigua que porta mitjançant algun procediment d'assecatge. En general, quan s'asseca millor una substància orgànica és en solució (generalment en el dissolvent d'una extracció).

Assecatge per procediments mecànics

L'assecatge es pot fer per procediments mecànics o químics. L'aigua que està formant una emulsió es pot eliminar mecànicament per destil·lació, congelació, filtració o centrifugació. L'aigua dissolta en un líquid es pot eliminar per congelació o destil·lació. De vegades, un sòlid humit o un líquid de punt d'ebullició elevat i poc soluble en aigua es pot assecar afegint-hi un dissolvent de punt d'ebullició baix, no miscible amb l'aigua (generalment benzè), i destil·lant la mescla resultant. Quan s'utilitza benzè té lloc una codestil·lació amb l'aigua a 69,2 °C (azeòtrop binari). Aleshores, el producte sec s'acostuma a destil·lar, si és un líquid, o s'aïlla directament, si és un sòlid.

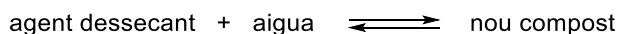
Agents dessecants químics

Els dessecants químics s'empren més que els procediments d'assecatge mecànics. Un bon dessecant o agent d'assecatge químic ha de reunir unes característiques determinades: 1) no ha de reaccionar o ha de ser compatible amb la substància que anem a assecar; 2) ha de tenir un gran poder dessecant (o sigui, una eficàcia elevada), és a dir, ha d'eliminar l'aigua completament o quasi completament; 3) ha de tenir una gran capacitat d'assecatge, és a dir, ha d'eliminar una gran quantitat d'aigua per unitat de pes de dessecant; 4) ha d'assecar ràpidament i 5) ha de ser fàcilment separable de la substància un cop seca.

Els dessecants químics es poden dividir en dos grans grups: 1) els que reaccionen químicament amb l'aigua en un procés no reversible, i que donen lloc a un nou compost i 2) els que es combinen reversiblement amb l'aigua, o per adsorció o bé per formació d'un hidrat. En certs casos, la frontera entre aquests dos grups no és gens clara.

Reaccions d'assecatge no reversibles

El *pentaòxid de fòsfor* (P_4O_{10}), el sodi, l'hidrur de calci i l'òxid de calci (cal viva) pertanyen a la primera classe abans esmentada. La capacitat d'assecatge d'aquestes substàncies depèn de l'estequiometria de la reacció amb l'aigua, i la seva eficàcia del punt d'equilibri de la reacció:

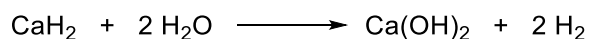


Quan s'empren agents dessecants d'aquest tipus, els productes de la reacció amb aigua són compostos estables a temperatures elevades i el producte sec es pot separar del dessecant generalment per destil·lació.

El pentaòxid de fòsfor reacciona amb l'aigua per formar una de les diferents varietats de l'àcid fosfòric segons la relació del pentaòxid amb l'aigua. Elimina l'aigua amb gran eficàcia i molt ràpidament. Sovint s'empren per assecar hidrocarburs, derivats halogenats senzills, èters i nitrils però mai amb alcohols, cetones, amines i àcids o bases.

El *sodi metall* reacciona amb l'aigua per formar hidròxid de sodi i hidrogen. És un agent molt efectiu, especialment quan s'utilitza en forma d'un fil fi, però es pot utilitzar únicament per assecar èters, alcans i hidrocarburs. La seva utilització sempre ha d'anar precedida d'un assecatge previ amb clorur de calci, sulfat de magnesi o pentaòxid de fòsfor. El sodi ha de manipular-se amb força cura. No s'ha de posar mai en contacte amb l'aigua ja que pot produir explosions violentes. Els residus de sodi han de destruir-se afegint-hi lentament petites quantitats de metanol o etanol.

L'hidrur de calci és un potent dessecant de gran capacitat que reacciona amb l'aigua irreversiblement per formar hidròxid de calci i hidrogen:



Es recomana utilitzar l'hidrur de calci per eliminar traces d'humitat de gasos, d'èter i d'amines terciàries (R_3N).

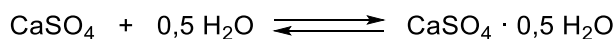
L'òxid de calci s'utilitza habitualment per assecat alcohols de pes molecular baix. L'alcohol s'escalfa a reflux amb l'òxid i al final se separa de la mescla d'òxid-hidròxid de calci per destil·lació.

Assecatge mitjançant la formació d'hidrats

La majoria dels agents dessecants químics actuen combinant-se amb l'aigua per formar hidrats. La seva capacitat depèn de l'estequiometria de la reacció de formació de l'hidrat i la seva eficàcia, de la pressió de vapor en l'equilibri del sistema a la temperatura d'assecatge:

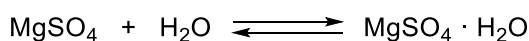


El sulfat de calci en gra, per exemple, utilitzat de manera habitual, forma un hidrat que conté únicament mitja molècula d'aigua per molècula de sulfat:

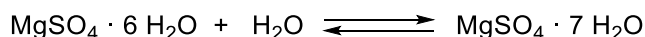


és a dir, tindria una capacitat d'assecatge molt petita: 1 g d'agent dessecant elimina únicament 0,066 g d'aigua. Ara bé, la pressió de vapor del sistema sulfat de calci-sulfat de calci hemihidratat és únicament 0,004 mmHg a 25 °C. Això significa que l'aigua de qualsevol fase líquida en equilibri amb el sistema de sulfat de calci s'elimina fins que la pressió parcial de l'aigua en aquesta fase és només de 0,004 mmHg. Per aquesta raó el sulfat de calci és un sistema dessecant molt efectiu.

La majoria d'agents dessecants d'aquest tipus donen lloc a una sèrie d'hidrats segons la quantitat d'aigua existent en la substància que s'asseca. Així, el sulfat de magnesi anhidre pot addicionar aigua per formar un hidrat amb una, dues, quatre, cinc, sis o set molècules d'aigua per molècula de sulfat. La pressió de vapor en l'equilibri dels diferents sistemes augmenta amb el grau d'hidratació, des d'1 mmHg (25 °C) pel sistema



fins a 11,5 mmHg pel sistema



Per això, amb sulfat de magnesi es poden obtenir assecatges de diferent grau segons la quantitat d'agent dessecant que s'empri respecte a l'aigua existent. Si s'afegeix com a mínim un mol de sulfat de magnesi per mol d'aigua, la capacitat d'assecatge serà baixa, però l'eficàcia relativament alta. Si s'empri un mol de sulfat de magnesi per cada sis o set mols d'aigua, la capacitat serà elevada, però l'eficàcia, baixa. La pressió de vapor del sistema en equilibri augmenta ràpidament amb la temperatura i per això els agents dessecants que actuen formant hidrats són més eficaços a temperatures baixes.

Aquests dessecants se separen sempre de la substància seca per filtració o decantació, ja que per destil·lació una part de l'aigua d'hidratació es destil·laria amb el producte. Així mateix, l'assecatge es fa a temperatures baixes per tal d'aconseguir una màxima eficàcia de l'agent dessecant. Sovint, l'agitació, que permet arribar a l'equilibri més ràpidament, n'accelera la velocitat.

Agents dessecants més utilitzats que actuen per formació d'hidrats

A continuació s'indiquen els agents d'aquest tipus més utilitzats:

- clorur de calci anhidre
- sulfat de sodi anhidre
- sulfat de magnesi anhidre
- sulfat de calci anhidre
- hidròxid de sodi anhidre
- hidròxid de potassi anhidre
- carbonat de potassi anhidre

Agents adsorbents

Deixant de banda aquests dos tipus d'agents dessecants, n'hi ha d'altres que actuen per adsorció en la seva superfície de l'aigua. Quatre d'aquests agents dessecants d'ús molt comú són: el *gel de sílice*, una forma de sílice especialment tractada; els *tamissos moleculars*, una sèrie de silicats de calci i sodi, molt porosos, que han estat prèviament tractats per eliminar l'aigua d'hidratació; el *paper de filtre*, un tramut de fibres de cel·lulosa que adsorbeix aigua per formar ponts d'hidrogen amb les molècules de polisacàrid; i la porcellana porosa, o *plat porós*.

Bibliografia

1. BREWSTER, R. Q.; VANDERWERF, C. A.; McEWEN, W. E. *Curso Práctico de Química Orgánica*. 2a ed., Madrid: Alhambra, 1970, pàg. 35.
2. FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; ROGERS, V.; SMITH, P. W. G.; TATCHELL, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5a ed., Londres: Longman, 1989.

2.3. Destil·lació per arrossegament de vapor

La destil·lació per arrossegament de vapor d'una substància orgànica és una codestil·lació d'aquesta substància amb aigua i es porta a la pràctica generalment fent passar vapor d'aigua a través d'una mescla en calent del compost que s'ha de destil·lar i aigua. En el cas de substàncies immiscibles, com ara el *p*-clorotoluen i l'aigua, la pressió de vapor del sistema és la suma de les pressions parcials dels components considerats independentment, per la qual cosa la mescla es destil·la, a pressió atmosfèrica, a una temperatura inferior a la d'ebullició de qualsevol dels dos components per separat. Per altra banda, la relació dels mols d'aigua respecte als mols de compost en el vapor que destil·la serà la relació de les pressions parcials del vapor d'aigua i del compost a la temperatura a la qual la pressió total del sistema és igual a la pressió atmosfèrica:

$$\frac{w_c}{w_a} = \frac{M_c}{18} \cdot \frac{P_c}{760}$$

on w_c i w_a són els pesos del compost i de l'aigua, respectivament, M_c és el pes molecular del compost orgànic i P_c la seva pressió de vapor a la temperatura de destil·lació de la mescla.

Per als compostos orgànics solubles en aigua no és aplicable la fórmula anterior perquè hi ha altres factors, com ara els ponts d'hidrogen i la solvatació, que sovint inverteixen les relacions basades en la pressió de vapor. Així, per exemple, la butilamina es destil·la uns dos cops més ràpid que l'etilamina.

2.4. Destil·lació a pressió reduïda

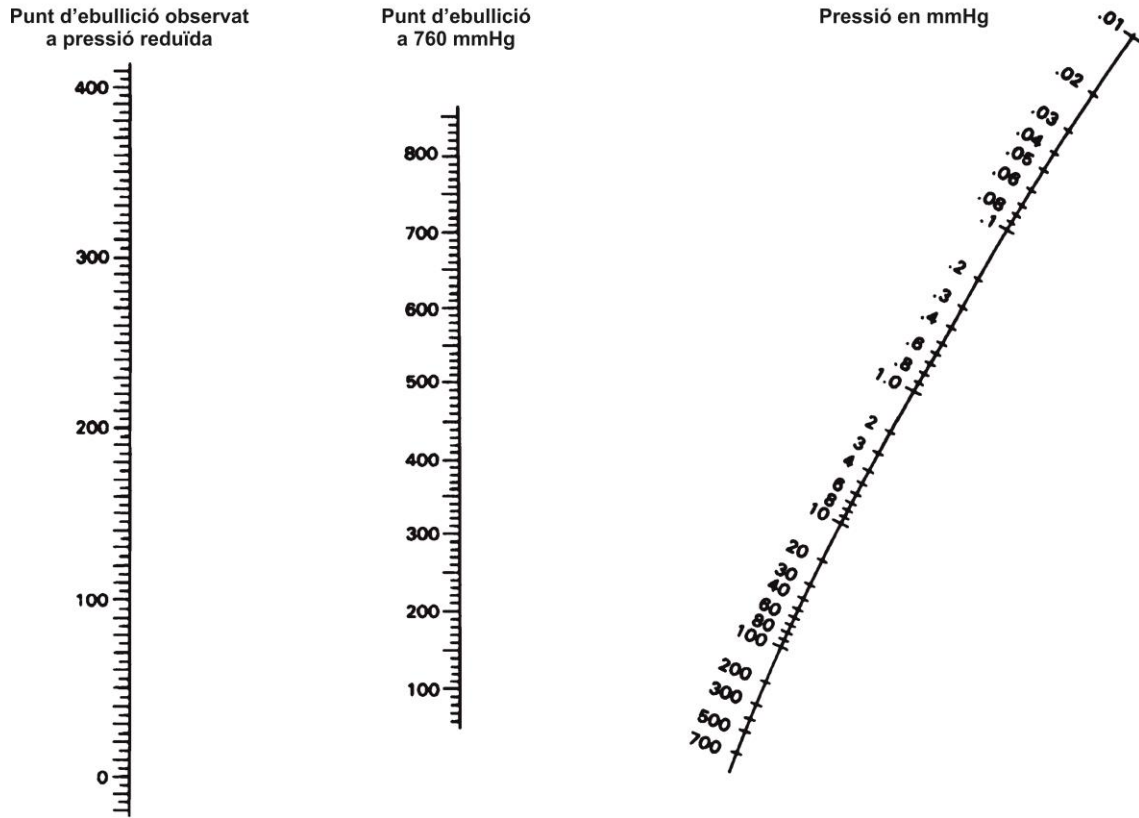
Molts compostos orgànics són tèrmicament inestables, per la qual cosa la seva destil·lació, quan el seu punt d'ebullició a pressió atmosfèrica és elevat, es porta a terme a pressió reduïda. Per entendre el fonament de la destil·lació a pressió reduïda s'han de tenir presents dos fenòmens físics: en primer lloc, que un líquid bull quan la seva pressió de vapor s'iguali a la pressió exterior per a una temperatura determinada; i en segon lloc, que la pressió de vapor d'una substància és funció de la temperatura, de manera que augmenta o disminueix amb aquesta.

Així, podem dur a terme la destil·lació d'una substància orgànica a un interval de temperatures desitjat, inferior al normal, sense res més que disminuir la pressió del sistema adequadament, com es pot deduir de l'equació de Clausius-Clapeyron:

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2,3 R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

on P_1 és la pressió de vapor a la temperatura T_1 , P_2 és la pressió de vapor a la temperatura T_2 , ΔH_v és l'entalpia de vaporització, i R és la constant universal dels gasos. Aquesta equació s'ha emprat amb les aproximacions convenients per elaborar el diagrama de correlació pressió-temperatura d'ebullició que trobareu a la pàgina següent.

DIAGRAMA DE CORRELACIÓ PRESSIÓ-TEMPERATURA D'EBULLICIÓ



NOTA: 1 mmHg = 1,333224 mbar

PART 3

PRÀCTIQUES DE LABORATORI

PRÀCTICA 1. SEPARACIÓ D'UNA MESCLA DE COMPOSTOS ORGÀNICS SEGONS LES SEVES PROPIETATS ÀCID-BASE

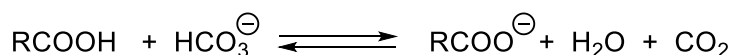
OBJECTIUS

1. Separar dues substàncies orgàniques amb diferent grau d'acidesa (àcid benzoic i 2-naftol) d'una altra de neutra (*p*-dimetoxibenzè), i d'aquelles entre si, mitjançant l'extracció líquid-líquid.
2. Determinar la puresa dels compostos orgànics aïllats emprant el punt de fusió i la cromatografia en capa prima com a criteris d'homogeneïtat i puresa. Calcular el rendiment de recuperació.

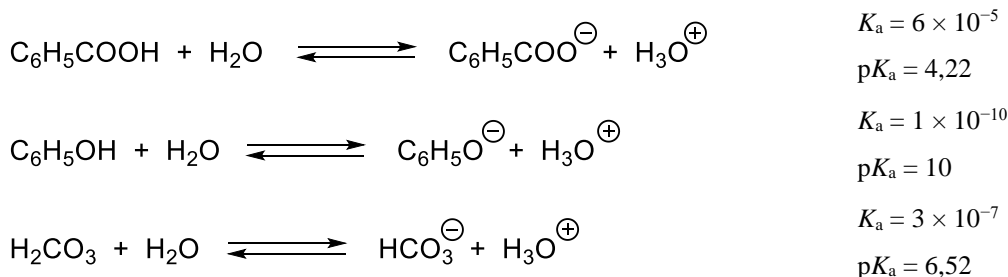
FONAMENT TEÒRIC

Separació per extraccions àcid-base

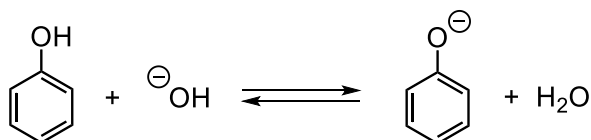
Una solució en èter d'un àcid carboxílic, un fenol, un compost neutre i una base orgànica, com ara una amina, poden ser separats per l'extracció selectiva àcid-base. La diferent solubilitat d'aquests àcids, bases (i de les seves sals) i de substàncies orgàniques neutres, permet separar-los amb facilitat. En efecte, els àcids carboxílics ($pK_a \sim 5$) són àcids més forts que els fenols ($pK_a \sim 10$); per tant, es poden separar d'aquests, com a sals, per la interacció amb una base feble tal com el bicarbonat, que no afectaria els fenols.



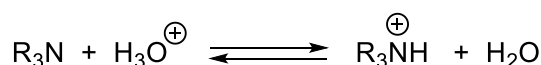
Això és a causa de les diferents constants d'acidesa dels àcids benzoic, carbònic i del fenol:



Per convertir fenols, àcids més dèbils, en les seves sals corresponents, cal emprar una base més forta, com per exemple l'hidròxid:



Les amines, en ser bàsiques, poden convertir-se en les sals corresponents per reacció amb àcids:



En cada una d'aquestes tres reaccions, un compost orgànic covalent, soluble en dissolvents orgànics com l'èter, es transforma en un compost iònic soluble en aigua.

BIBLIOGRAFIA

1. SMITH, B. V.; WALDRON, N. H. *Vogel's Elementary Practical Organic Chemistry Preparations*. 3^a ed., Londres: Longman, 1980, pàg. 120-122.
2. BREWSTER, R. Q.; VANDERWERF, R. Q.; McEWEN, W. E. *Curso Práctico de Química Orgánica*. 2a ed., Madrid: Alhambra, 1970, pàg. 30-38.
3. FIESER, L. F.; WILLIAMSON, K. L. *Organic Experiments*. 6a ed., Massachusetts: D. C. Heath & Co., 1987, pàg. 52.
4. YIP, M. T.; DALTON, D. R. *Organic Chemistry in the Laboratory*. 1a ed., New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1970, pàg. 26-36.
5. O'HARA-MARP, E. P.; YUEN, G. U. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 961.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

A més de les normes de seguretat i higiene generals, a cada pràctica s'han d'adoptar precaucions especials en funció del tipus de reactius emprats i de les condicions de treball.

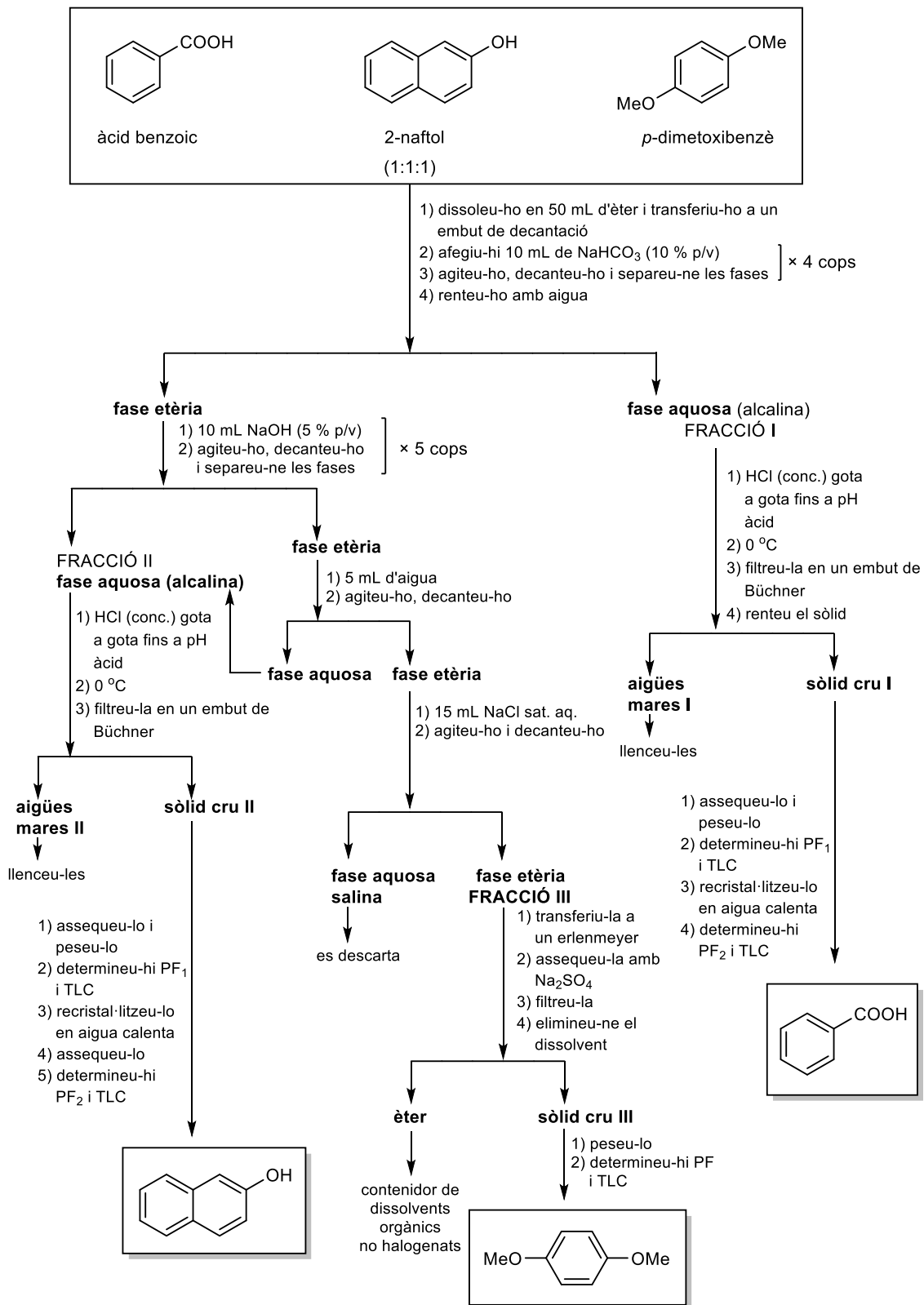
1. ***t*-Butil metil èter**. Inflamable. Tòxic per inhalació. Trebal·leu lluny de flames o focus d'ignició. Elimineu l'èter de les solucions per destil·lació en el rotaevaporador.
2. **Àcid clorhídric**. Irritant del sistema respiratori. Produeix cremades.
3. **Hidròxid de sodi**. En sòlid o en dissolucions aquoses concentrades pot produir cremades greus. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
4. **2-Naftol**. Tòxic per ingestió i inhalació. Irritant de la pell. Pot provocar lesions oculars. Molt tòxic per als organismes aquàtics. No respireu la pols fina. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.

Bibliografia

1. BRETHERICK, L. *Hazards in the Chemical Laboratory*. 3a ed., Londres: The Royal Society of Chemistry, 1981.
2. BRETHERICK, L. *Handbook of Reactive Chemical Hazards*. 2a ed., Londres: Butter Wothe, 1979.
3. IRVING SAX, N. *Dangerous Properties of Industrial Materials*. 6a ed., New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1984.

DIAGRAMA DE FLUX DE L'EXPERIMENT

En aquesta pràctica, com a exemple, us donem el diagrama de flux del procediment. En les pràctiques següents haureu de fer-lo vosaltres, abans d'iniciar el treball experimental, i reflectir-lo al diari de laboratori.



PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Nota d'atenció. Abans de l'experiment, n'heu de llegir detingudament el procediment experimental i entendre el perquè dels reactius emprats, les condicions de treball i les operacions bàsiques de laboratori que heu de dur a terme. A més a més, heu de respondre, també amb anterioritat al treball experimental, el qüestionari (a la part del darrere de la llibreta de laboratori). Pregunteu al professor o consulteu la bibliografia que considereu necessària per resoldre els dubtes.

Procediment. Dissoleu 3 g de la mescla 1:1:1 d'àcid benzoic, 2-naftol i *p*-dimetoxibenzè que està disponible al laboratori en 50 mL de *terc*-butil metil èter i transferiu la solució a un embut de decantació de 250 mL emprant una mica de *terc*-butil metil èter per recuperar totalment els productes. Addicioneu-hi 10 mL d'una solució d'hidrogencarbonat de sodi saturada a l'embut de decantació, tapeu-lo i agiteu-lo vigorosament però amb precaució. Allibereu el CO₂ generat invertint l'embut i obrint la clau, i repetiu l'agitació dues vegades més. Deixeu separar completament les dues fases (identifiqueu quina és la fase aquosa i quina és l'orgànica) i decanteu la fase inferior cap a un erlenmeyer de 100 mL (retolat com a fracció I). Repetiu l'extracció tres cops més i combineu els extractes. Feu un rentat amb aigua (un cop) i ajunteu aquesta fase aquosa amb els extractes bàsics anteriors (fracció I).

Afegiu 10 mL de NaOH aquós al 5 % (p/v) a l'embut de decantació, agiteu-lo vigorosament, deixeu separar les fases i decanteu la fase inferior cap a un erlenmeyer de 50 mL (fracció II). Repetiu l'extracció quatre cops més. Afegiu 5 mL d'aigua addicional a l'embut, agiteu la mescla com abans i afegiu aquesta fase aquosa a la fracció II.

Addicioneu 15 mL d'una solució aquosa saturada de NaCl a l'embut de decantació, agiteu-la vigorosament, deixeu separar les fases i decanteu la fase inferior, que pot llençar-se. A continuació transferiu la fase etèria (fracció III) cap a un erlenmeyer de 50 mL. Afegiu a aquest erlenmeyer la quantitat necessària (pregunteu-ho al professor) de sulfat de sodi anhidre per assecar la solució etèria.

Acidifiqueu la fracció II addicionant, gota a gota, HCl concentrat i controleu l'acidesa amb paper de pH. Tot seguit refredeu aquest erlenmeyer en un bany de gel, a fi que cristal·litzi el 2-naftol.

Afegiu amb cura HCl concentrat gota a gota a la fracció I fins a pH àcid (cal comprovar-ho amb paper indicador) i refredeu la solució resultant en un bany de gel, perquè cristal·litzi l'àcid benzoic.

Separau de la fracció III el sulfat de sodi emprat com a agent dessecant per filtració mitjançant un filtre de plects, renteu amb compte el sòlid amb *terc*-butil metil èter utilitzant un comptagotes a fi de recuperar tot el producte. Recolliu el líquid filtrat en un baló de 100 mL, prèviament tarat, i concentreu la solució orgànica a sequedat en el rotaevaporador. Peseu el *p*-dimetoxibenzè resultant (cru III), determineu-ne el PF i analitzeu el producte obtingut per TLC (SiO₂, CH₂Cl₂).

Aïlleu el 2-naftol de la fracció II, que heu refredat per filtració mitjançant un embut de Büchner i renteu el sòlid del filtre amb una petita quantitat d'aigua de gel. Assequeu (en l'estufa de buit a 35 °C), peseu i determineu el punt de fusió del producte (cru II) i feu l'anàlisi per TLC del producte obtingut (SiO₂, CH₂Cl₂). La recristal·lització del 2-naftol és opcional (pregunteu-ho al professor). De forma similar aïlleu, assequeu, peseu i recristal·litzeu en aigua calenta l'àcid benzoic de la fracció I. El professor us explicarà el procediment que cal seguir per dur a terme una recristal·lització.

Assequeu (en l'estufa de buit a 35 °C) els productes purificats per recristal·lització, determineu-ne els pesos i punts de fusió i calculeu el percentatge de recuperació de cada substància, tenint en compte que la mescla inicial contenia 1 g de cada compost. Comproveu la puresa de tots els productes aïllats, emprant les condicions descrites abans, per TLC, tot calculant els valors de R_F. Guardeu els productes per ensenyar-los al professor en el moment d'entregar la pràctica.

Interpreteu els resultats i traieu-ne les conclusions, que han de quedar reflectides a la llibreta de laboratori.

Guardeu el 2-naftol per fer-lo servir com a reactiu a la pràctica 8!

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSQUES

1. Àcid benzoic: PF = 122,3 °C; $pK_a = 4,17$; solubilitat en aigua: 1,9 g/L a 0 °C i 68 g/L a 95 °C
2. 2-Naftol: PF = 121,5 °C; $pK_a = 9,5$; solubilitat en aigua: 0,74 g/L a 25 °C i 12,5 g/L a 100 °C
3. *p*-Dimetoxibenzè: PF = 59 °C
4. *terc*-Butil metil èter: PE = 55,2 °C (1 atm); $d^{20} = 0,833$ g/mL
5. Hidrogencarbonat de sodi
6. Àcid clorhídric concentrat: 37 % pes, $d^{20} = 1,185$ g/mL
7. Hidròxid de sodi
8. Clorur de sodi
9. Sulfat de sodi anhidre

MATERIAL NECESSARI

1. Embut de decantació de 250 mL
2. Proveta de 10 i 100 mL
3. Dos erlenmeyers de 50 mL i un de 100 mL
4. Tres vasos de precipitats
5. Comptagotes (pipetes Pasteur)
6. Recipient per a bany de gel
7. Embut de Büchner i junta Guko
8. Baló esmerilat de 100 mL
9. Kitasato de 250 mL
10. Refrigerant de reflux

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

1. Les aigües mares I i II (procedents de la separació dels sòlids crus I i II de l'àcid benzoic i del 2-naftol respectivament, després de neutralitzar-se amb NaOH o NaHCO₃, poden llençar-se per la pica amb l'aixeta oberta per diluir-los, ja que contenen fonamentalment clorur de sodi i només traces d'aquells compostos orgànics.
2. La fase aquosa procedent del processament de la fase etèria, i que condueix a la fracció III, pot llençar-se per la pica ja que es tracta fonamentalment de clorur de sodi.
3. El sulfat de sodi que s'utilitza per assecar les fases orgàniques i el paper de filtre es llencen al bidó de material contaminat amb productes químics.
4. El *terc*-butil metil èter destil·lat en el rotaevaporador durant la concentració a sequedat de la fracció III, s'ha d'abocar al contenidor de dissolvents orgànics no halogenats.

Bibliografia

1. LUNN, G.; SANSONE, E. B. *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory*. 1a ed., New York: John Wiley & Sons, 1990.

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

1. Extracció líquid-líquid
2. Filtració per gravetat i al buit
3. Recristal·lització

4. Determinació del punt de fusió
5. Utilització del rotaevaporador
6. Assecatge de sòlids i solucions
7. Anàlisi per TLC

QÜESTIONARI

Responen les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

1. Escriviu les equacions de les reaccions químiques implicades en aquesta pràctica.
 2. *a)* Repasseu en què consisteix l'extracció líquid-líquid i què és el coeficient de repartiment.
b) En una extracció, és necessari treure el tap de l'embut de decantació quan s'està separant per gravetat la fase inferior?
c) Quan es fa una extracció amb èter de solucions aquoses, la fase etèria és la superior o la inferior?
 3. *a)* Per què l'àcid benzoic s'extreu de la solució etèria amb la solució aquosa de NaHCO_3 i el 2-naftol, no?
b) Quina és la raó per la qual s'empra NaOH aquós per separar el 2-naftol del *p*-dimetoxibenzè?
c) Per què es desprèn CO_2 en l'extracció amb NaHCO_3 ?
 4. *a)* Per què s'acidifiquen les fraccions I i II?
b) Per què cal refredar a continuació a $0\text{ }^\circ\text{C}$?
c) Quin sentit té assecat els crus sòlids I, II i III abans de pesar-los?
d) Quin dels dos punts de fusió del producte obtingut de la fracció I ha de ser més gran, el primer (PF_1) o el segon (PF_2)? Per què?
-

PRÀCTICA 2. SEPARACIÓ D'UNA MESCLA DE COMPOSTOS ORGÀNICS PER CROMATOGRAFIA EN COLUMNA

OBJECTIUS

1. Separar dues substàncies orgàniques amb diferent polaritat per cromatografia en columna.
2. Determinar les condicions d'elució d'una columna cromatogràfica.
3. Determinar la puresa dels compostos orgànics aïllats emprant el punt de fusió i la cromatografia en capa prima com a criteris d'homogeneïtat i puresa. Calcular el rendiment de recuperació.

FONAMENT TEÒRIC

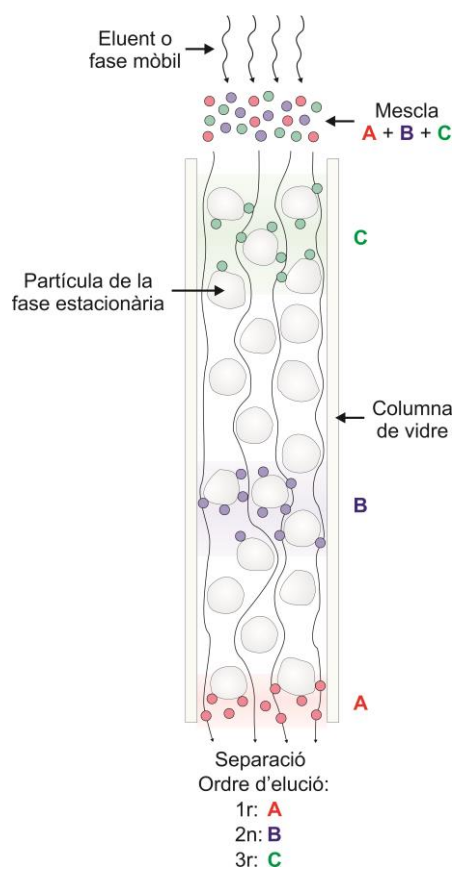
La cromatografia és un mètode físic de separació dels components d'una mescla. Hi ha molts tipus de tècniques cromatogràfiques, i es classifiquen de forma general en funció de l'estat físic de les fases estacionària (llit immòbil de gran àrea superficial) i mòbil (o eluent; fluid inert que travessa el llit estacionari). El tipus més antic i conegut de tècnica cromatogràfica és la cromatografia líquid-sòlid, on la fase mòbil és un líquid, generalment, un dissolvent orgànic, i la fase estacionària és un sòlid.

La cromatografia en columna que utilitzarem a continuació és un tipus de cromatografia sòlid-líquid. La cromatografia en columna es duu a terme en una columna cilíndrica de vidre que s'omple amb un sòlid adsorbent com a fase estacionària (gel de sílice en el nostre cas). La mostra que es vol separar es disposa a la part superior de la fase estacionària. La resta de la columna s'omple amb l'eluent (en el nostre cas, un dissolvent orgànic com l'hexà, el diclorometà, l'acetat d'etil o mescles d'aquests) que, per efecte del seu flux, fa moure la mostra a través de la columna.

Quan l'eluent flueix a través de la fase estacionària, s'estableix un equilibri entre els diferents components de la mostra adsorbida en la fase estacionària i l'eluent. A causa del fet que cadascun dels components de la mostra establirà interaccions diferents amb la fase estacionària i la mòbil, seran transportats a diferents velocitats i se n'aconseguirà la separació. Així, les diferències en les velocitats de desplaçament a través del suport sòlid es corresponen amb diferències en els temps d'elució per la part inferior de la columna per a cadascun dels components de la mostra original, on es recolliran en fraccions diferents. És a dir, aquells compostos amb un R_F major seran els compostos eluïts primer en la columna i viceversa.

La polaritat de l'eluent emprat afecta les velocitats relatives amb què els diferents components de la mescla es mouen en la columna. Els solvents polars competeixen més eficientment amb les molècules polars de la mescla pels llocs polars de l'adsorbent. Per tant, un solvent polar desplaçarà les molècules, incloent-hi les més polars, ràpidament a través de la columna. Si el solvent és molt polar, l'elució serà molt ràpida i generalment hi haurà poca separació dels components de la barreja. Si, al contrari, el solvent és molt apolar, no s'elueixen els compostos de la columna. Per tant, l'elecció de l'eluent és crucial per a l'èxit de la cromatografia en columna.

A vegades els components d'una mescla es poden separar emprant un mateix eluent com a fase mòbil durant tot el procés (elució isocràtica). Sovint, però, és necessari l'ús d'una barreja de dissolvents de composició variable com a eluent. En aquest cas, l'elució es comença amb un dissolvent apolar i s'augmenta la polaritat de la fase mòbil de forma progressiva (gradient d'elució). L'ús



d'un gradient presenta diversos avantatges com ara reduir la quantitat de dissolvent necessari i millorar la separació dels anàlits (tant els polars com els no polars es poden separar bé).

Generalment, els valors de R_F determinats per TLC per als diferents components de la mostra s'utilitzen per determinar i triar les condicions d'elució adequades per a la seva separació. No és convenient augmentar bruscament la polaritat de la fase mòbil durant la separació cromatogràfica ja que això pot alterar l'empaquetament correcte de la fase estacionària dins la columna, cosa que dona lloc a una pitjor separació de les substàncies.

Quan es passa de cromatografia en capa prima a cromatografia en columna, es pot fer servir el concepte de volums de columna, de l'anglès *column volumes* (CV), on s'anomena 1 CV el volum d'eluent requerit per eluir un compost no retingut (amb un valor de $R_F = 1$). El CV correspon al volum de dissolvent retingut per la fase estacionària (en els porus de l'adsorbent i els espais intersticials entre les seves partícules). Conseqüentment, el número de volums de columna necessari per eluir un compost amb un R_F determinat serà $CV = 1/R_F$, que ens dona una estimació aproximada del volum d'eluent que necessitem. Per exemple, per eluir un compost amb un $R_F \approx 0,2$, faran falta ≈ 5 CV. El volum corresponent a 1 CV es pot estimar aproximadament com 1 g de gel de sílice = 2 mL (CV).

La mostra es pot carregar dins de la columna mitjançant dos mètodes depenent de les condicions inicials d'elució:

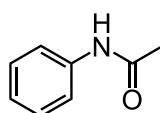
Mètode 1 (càrrega en dissolució). Si la mostra és completament soluble en l'eluent inicial, es dissol la mostra en la mínima quantitat d'aquest dissolvent i la dissolució resultant s'afegeix amb molta cura sobre la fase estacionària per no modificar l'empaquetament.

Mètode 2 (càrrega seca). Sovint l'eluent amb el qual es comença la separació cromatogràfica és apolar i la mostra és insoluble o parcialment soluble en aquest medi. En aquest cas, es dissol completament la mostra en la mínima quantitat d'un dissolvent més polar i s'afegeix a la dissolució resultant una petita quantitat del sòlid adsorbent emprat com a fase estacionària. En evaporar a sequedat el dissolvent al rotaevaporador, els components de la barreja que cal separar queden adsorbits sobre el sòlid. Aquest sòlid s'afegeix a la part superior de la columna que s'ha preparat prèviament.

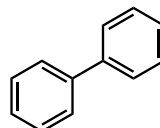
Cal mencionar que, si la mostra és completament soluble en l'eluent amb el qual es comença la separació, també es pot emprar el mètode de càrrega seca substituint el dissolvent més polar per l'eluent inicial.

La velocitat a què la fase mòbil flueix per la columna és un paràmetre important en l'efectivitat de la separació cromatogràfica. En la cromatografia en columna tradicional, l'eluent flueix a través de la fase estacionària per efecte de la gravetat. El 1978 es va introduir una versió modificada anomenada *cromatografia en columna ràpida* o *flash*. En aquesta modalitat, es fa que el solvent travessi la fase estacionària aplicant una pressió positiva (per exemple, amb l'ús d'una pera). Amb aquesta tècnica ràpida es millora significativament la resolució de la separació (es poden separar substàncies amb valors de R_F més similars), permet recuperar més producte (evita cues) amb columnes curtes (*mesh* més petit), i es redueix considerablement el temps d'elució, per la qual cosa constitueix el mètode d'elecció actualment.

En aquesta pràctica portareu a terme la separació d'una barreja d'acetanilida i bifenil, la qual trobareu preparada al laboratori.



acetanilida



bifenil

En els laboratoris de recerca, la cromatografia en columna és una tècnica de purificació rutinària que permet separar el producte desitjat dels reactius i dels possibles subproductes d'una reacció.

BIBLIOGRAFIA

1. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. *Microscale and Macroscale Techniques in the Organic Laboratory*. 1a ed., Belmont (CA): Thomson Brooks/Cole, 2001, pàg. 286-312.
2. ANGURELL, I.; CASAMITJANA, N.; CAUBET, A.; DINARES, I.; LLOR, N.; MUÑOZ-TORRERO, D.; NICOLAS, E.; PEREZ-GARCIA, M. LI.; PUJOL, M. D.; ROSELL, G.; SECO, M.; VELASCO, D.
Operacions bàsiques al laboratori químic
https://www.ub.edu/oblq/oblq%20catala/cromatografia_tipus.html
3. CLARK STILL, W.; KAHN, M.; MITRA, G. S.; ENGEL; A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
4. STEVENS Jr., W. C.; HILL, D. C. *Mol. Divers.* **2009**, *13*, 247.

NORMES DE SEURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

1. **Acetat d'etil**. Molt inflamable. El vapor és irritant del sistema respiratori i dels ulls. La inhalació prolongada pot causar problemes en el fetge i els ronyons. Eviteu respirar-ne el vapor i el contacte amb els ulls.
2. **Hexà**. Altament inflamable. Irritant del sistema respiratori. En concentracions altes té un efecte narcòtic. Eviteu-ne la inhalació.
3. **Diclorometà**. Tòxic per inhalació i ingestió. Hepatotòxic i neurotòxic. Actua a nivell del sistema nerviós central i produeix somnolència i narcosi en dosis elevades.

Les referències bibliogràfiques sobre les normes de seguretat es troben a la pràctica 1.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

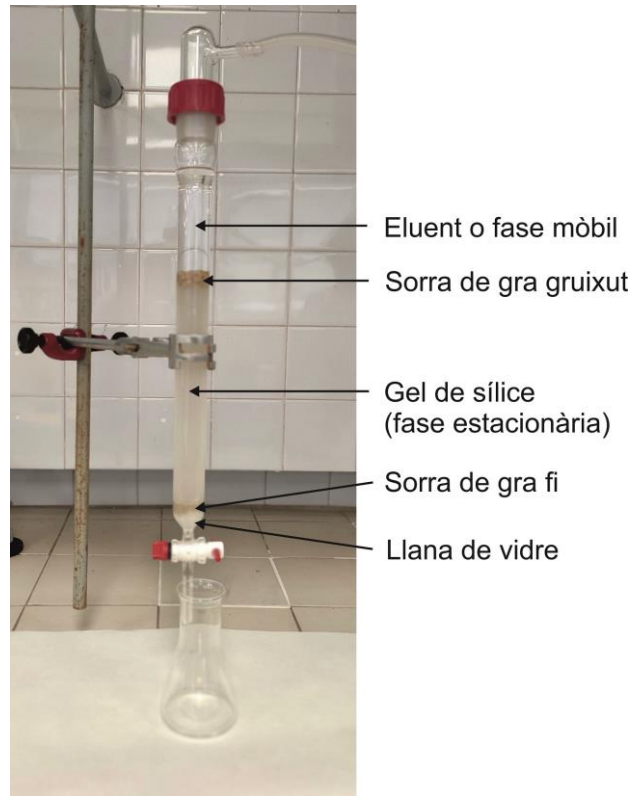
Determinació de les condicions d'elució

Emprant diclorometà, hexà, acetat d'etil o mesclades d'aquests dissolvents heu de fer cromatografies en capa prima (TLC) de la barreja per separar. Veureu que en una d'elles el compost menys polar té un R_F menor de 0,5 mentre que l'altre component queda retingut en el punt d'aplicació de la mostra. En una altra capa fina, el compost més polar té un R_F menor de 0,5 mentre que l'altre component presenta un R_F molt superior. Les condicions corresponents a la primera TLC (*condicions 1*) són les condicions amb les quals compactareu la columna i començareu l'elució. Les condicions corresponents a la segona TLC (*condicions 2*) són les condicions amb les quals l'acabareu. Tingueu present que la polaritat de la fase mòbil no es pot canviar bruscament i cal augmentar-la de forma progressiva seguint un gradient d'elució. Un cop establertes les condicions 1 i 2, comenteu amb el professor com dissenyar aquest gradient.

Preparació de la columna de cromatografia

Disposeu la columna i la gradeta amb els tubs d'assaig de manera que el material estigui net i sec. Aguanteu la columna amb una pinça, col·loqueu llana de vidre en la part inferior de la columna i afegiu-hi amb un embut de sòlids una mica de sorra rentada de gra fi, de manera que es formi una capa d'aproximadament 1 cm sobre la llana de vidre (vegeu la figura). *Tot això no cal fer-ho si la vostra columna té una placa de vidre sinteritzat en la part inferior.*

A la vitrina, peseu uns 20 g de gel de sílice per a cromatografia en columna en un vas de precipitats de 250 mL i afegiu-hi la quantitat de dissolvent necessària (*condicions 1*) per aconseguir una suspensió espessa i homogènia; agiteu-la amb la vareta de vidre per homogeneïtzar-la. Utilitzant un embut, transferiu a la columna de cromatografia la suspensió que heu preparat (si cal, afegiu-hi una mica més del mateix dissolvent per arrossegar el sòlid). Obriu la clau i deixeu que el nivell de líquid baixi, però sense permetre que s'assequi el gel de sílice, col·locant un erlenmeyer a la part inferior per recollir el líquid eluït (vegeu la figura).



Discutiu amb el professor quin és el mètode més adient (1 o 2) de carregar la mostra que cal separar dins de la columna en el vostre cas.

Mètode 1. Peseu 0,30 g (amb una precisió de $\pm 0,01$ g) de la barreja que cal separar en un erlenmeyer de 50 mL i dissolueu-los en la mínima quantitat de dissolvent (*condicions 1*). Aquesta solució s'afegeix (amb cura per les parets de la columna amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur) a la part superior de la columna que s'ha preparat prèviament. Cal fer 1-2 rentats amb el mateix dissolvent per assegurar que s'introdueix totalment la mostra per separar dins de la columna. Obriu la clau i deixeu que el nivell de líquid baixi, però sense permetre que s'assequi el gel de sílice, col·locant un erlenmeyer a la part inferior per recollir el líquid eluït. Afegiu una petita quantitat de sorra de gra gruixut (aprox. 1 cm) sobre la fase estacionària per tal de protegir l'empaquetament de la columna, és a dir, perquè l'addició de l'eluent no modifiqui la part superior de la fase estacionària i segueixi sent horitzontal.

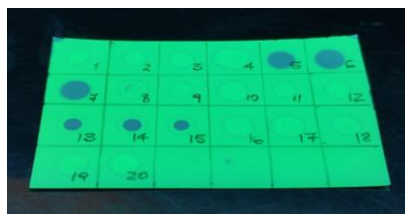
Mètode 2. Peseu 0,30 g (amb una precisió de $\pm 0,01$ g) de la barreja que cal separar en un baló de fons rodó de 100 mL i dissolueu-la en 25 mL d'un dissolvent adient (pregunteu-ho al professor). Afegiu a la solució anterior 2 g de gel de sílice (*peseu-los a la vitrina!*), i agiteu-la fins a aconseguir una dispersió homogènia. Aquesta suspensió s'evapora a sequedat en el rotaevaporador (és convenient emprar un trencacumes, pregunteu-ho al professor) i el sòlid obtingut s'afegeix a la part superior de la columna que s'ha preparat prèviament. Fent uns cops suaus a les parets de la columna amb la mà, assegureu-vos que la part superior de la capa de sòlid afegit és perfectament horitzontal. Afegiu amb cura per les parets de la columna, amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur, uns 5 mL de l'eluent amb què heu compactat la columna per arrossegar el sòlid que hagi pogut quedar per les parets. Aplicant una lleugera pressió amb la pera, feu baixar el nivell de líquid sense permetre que s'assequi el gel de sílice. Afegiu-hi una petita quantitat de sorra de gra gruixut (aprox. 1 cm) per tal de protegir l'empaquetament de la columna, és a dir, perquè l'addició de l'eluent no modifiqui la part superior de la fase estacionària i segueixi sent horitzontal.

Separació cromatogràfica

Un cop preparada la columna procediu a l'elució aplicant el gradient que heu dissenyat, amb què anireu augmentant la polaritat de la fase mòbil progressivament. Realitzeu l'elució fent passar successivament els diferents eluents aplicant una pressió positiva amb l'ajuda d'una *pera*. Per canviar d'un eluent a un altre, feu baixar el nivell de líquid fins a aproximadament 2 cm per sobre de la sorra de gra gruixut que hi ha a la part superior de la fase estacionària i afegiu-hi l'eluent següent. Aquest procediment es repeteix cada vegada que es vol canviar la composició de la fase mòbil.

Recolliu les fraccions en tubs d'assaig (*no cal retolar-los, perquè moltes gradetes tenen numeració per identificar els tubs*), i ompliu aproximadament 2/5 parts o la meitat del tub.

Per identificar en quins tubs hi ha compost orgànic, agafeu un petit tros de placa per TLC i feu tantes caselles amb llapis com fraccions hagueu recollit (vegeu la figura). Amb una micropipeta o tub capil·lar dipositeu una mica del contingut de cada tub en la casella corresponent (en la casella 1 dipositeu una mica del líquid del tub 1, i així successivament). Netegeu el tub capil·lar cada cop. Visualitzeu la cromatoplaca sota la làmpada de llum ultraviolada per saber quines fraccions contenen producte orgànic.



Per avaluar la correcta separació de la barreja inicial analitzeu per TLC les fraccions obtingudes que contenen producte orgànic (en l'exemple anterior, únicament els tubs 5-7 i 13-15). En aquesta anàlisi cal emprar un eluent que permeti diferenciar els dos components de manera que cap d'ells quedi retingut en el punt d'aplicació ($R_F = 0$) o es mogui amb el front del dissolvent ($R_F = 1$). Empreu com a referència una petita quantitat de la barreja inicial.

Observeu quines fraccions contenen el mateix producte, combineu-les en un baló prèviament tarat (amb una precisió de $\pm 0,01$ g) i evaporeu el dissolvent a sequedat en el rotaevaporador. Peseu i feu el balanç de matèria. Determineu el punt de fusió dels productes purificats d'aquesta forma i compareu-los amb els tabulats. Interpreteu els resultats i traieu-ne conclusions.

Cal fer la columna en un mateix dia per evitar la difusió dels productes dins de la columna.

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSIQUES

1. Acetat d'etil: PE = 76,5-77,5 °C (1 atm); $d^{20} = 0,902$ g/mL
2. Hexà: PE = 69 °C (1 atm); $d^{20} = 0,659$ g/mL
3. Diclorometà: PE = 40 °C (1 atm); $d^{20} = 1,3266$ g/mL
4. Acetanilida: PF = 113-115 °C
5. Bifenil: PF = 71 °C
6. Gel de sílice per a cromatografia en columna
7. Sorra rentada de gra fi i gruixut

MATERIAL NECESSARI

1. Columna de cromatografia
2. Gradeta i tubs d'assaig
3. Pera
4. Pinça
5. Embut de sòlids
6. Embut de forma alemanya
7. Vasos de precipitats
8. Vareta de vidre
9. Erlenmeyers
10. Comptagotes o pipeta Pasteur

11. Balons de fons rodó
12. Trencaescumes
13. Proveteta

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

1. L'hexà i l'acetat d'etil emprats en la cromatografia en columna s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics no halogenats.
2. El diclorometà i les mescles emprades en la cromatografia en columna que contenen diclorometà s'han de recollir en el contenidor de dissolvents orgànics halogenats.
3. El gel de sílice emprat en la cromatografia en columna s'ha de llençar al contenidor de sòlids orgànics halogenats que trobareu a la vitrina 6 del laboratori.
4. La llana de vidre (o cotó) s'ha de llençar al bidó de material contaminat amb productes químics.

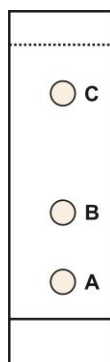
OPERACIONS I TÈCNiques DE LABORATORI QUE S'EMPREN EN LA PRÀCTICA

1. Cromatografia en columna i en capa fina
2. Determinació del punt de fusió
3. Utilització del rotaevaporador

QÜESTIONARI

Responen les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

1. Per què en la cromatografia en columna es posa llana de vidre a la part inferior?
2. Per què s'incrementa la polaritat de l'eluent?
3. Quina influència té en l'eficàcia de la separació el fet de recollir fraccions de 5, 10 o 20 mL?
4. Predieu l'ordre d'elució d'una mescla d'àcid benzoic, 2-naftol i *p*-dimetoxibenzè, sobre gel de sílice com a fase estacionària.
5. En analitzar una mescla de tres productes per TLC, emprant una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ com a eluent, s'observa el resultat següent:



Quin producte s'eluirà en primer lloc en dur a terme la separació de la mescla per cromatografia en columna? Quin serà el segon producte eluït?

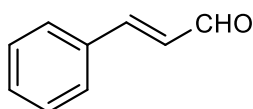
PRÀCTICA 3. EXTRACCIÓ DE PRODUCTES NATURALS

OBJECTIUS

1. Aïllar el cinamaldehyd de la canyella per arrossegament en corrent de vapor.
2. Preparar la semicarbazona del cinamaldehyd.

FONAMENT TEÒRIC

El cinamaldehyd és el compost principal de l'oli essencial de canyella i el compost que li dona l'olor característica.

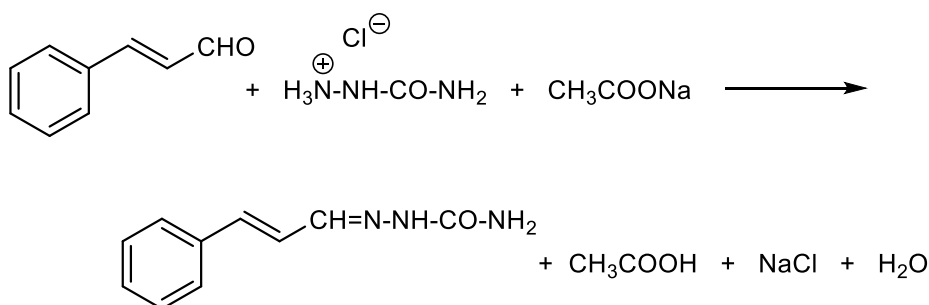


Cinamaldehyd
(E)-3-fenilpropenal

El cinamaldehyd bull a 246 °C (1 atm) i en fer-ho es descompon, per la qual cosa des d'un punt de vista pràctic és convenient aïllar-lo de la canyella per arrossegament en corrent de vapor, ja que amb aquesta tècnica es destil·la juntament amb aigua a una temperatura inferior als 100 °C.

L'oli essencial de canyella s'extreu del destil·lat amb un dissolvent orgànic volàtil (diclorometà) i es concentra posteriorment. Aquest oli també conté eugenol i acetat de cinnamil entre d'altres compostos orgànics (busqueu-ne l'estructura química i adoneu-vos que no són ni aldehids ni cetones).

Del cinamaldehyd aïllat se'n prepara la semicarbazona, que és un sòlid estable, per reacció amb l'hidroclorur de semicarbazida segons l'equació química següent:



BIBLIOGRAFIA

1. FIESER, L. F.; WILLIAMSON, K. L. *Organic Experiments*. 6a ed., Massachusetts: D.C. Heath & Co., 1987, pàg. 96-98.
2. PAVIA, D. L.; LAMPAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Química Experimental*. 1a ed., Barcelona: Eunibar, 1987, pàg. 143-145.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

1. **Diclorometà.** Tòxic per inhalació i ingestió. Hepatotòxic i neurotòxic. Actua a nivell del sistema nerviós central i produeix narcosi en dosis elevades.
2. **Hidroclozur de semicarbazida.** Tòxic per ingestió. Irritant de la pell. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
3. **Semicarbazona del cinamaldehyd.** Tòxic per ingestió. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
4. **Etanol.** Inflamable. Tòxic per inhalació i ingestió en dosis grans.
5. **Metanol.** Inflamable. Tòxic per inhalació i ingestió. La intoxicació aguda, generalment per ingestió, condueix a la ceguesa seguida de mort. Eviteu-ne la inhalació, la ingestió i el contacte amb la pell i els ulls.

Les referències bibliogràfiques sobre les normes de seguretat es troben a la pràctica 1.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Feu el diagrama de flux del procediment seguit en la pràctica en la llibreta de laboratori.

Aïllament de l'oli essencial de canyella per arrossegament de vapor

L'alumne ha de portar 15 g de canyella en branca per fer aquesta pràctica.

Es disposa un muntatge de destil·lació per realitzar un arrossegament en corrent de vapor, proveït d'un baló de 250 mL, en el qual es col·loquen 15 g de canyella en branca tallada a trossets i 150 mL d'aigua. *Empreu un baló de boca ampla ja que així us serà més fàcil treure els trossos de canyella en acabar la destil·lació.* S'escalfa amb agitació magnètica vigorosa i es destil·la fins que es recullen 100 mL de destil·lat en un erlenmeyer de 250 mL. Es transfereix el destil·lat a un embut de decantació de 250 mL i s'extreu dos cops amb diclorometà (amb uns 10 mL cada vegada). Es combinen les fases orgàniques i s'assequen sobre sulfat de sodi anhidre. Es filtra, recollint el filtrat en un baló de 100 mL, i s'evapora part del dissolvent en el rotaevaporador. Quan en queda un volum petit, es transvasa el contingut a un baló de 50 mL prèviament tarat i s'acaba d'evaporar el dissolvent al rotaevaporador. Se n'obté un residu oliós. Es pesa el producte i es determina el rendiment en oli essencial de canyella respecte a la quantitat de canyella de partida.

Preparació de la semicarbazona del cinamaldehyd

En un tub d'assaig, es dissolen 0,20 g d'hidroclozur de semicarbazida i 0,30 g d'acetat de sodi en 2 mL d'aigua i 3 mL d'etanol. S'afegeix aquesta solució al baló que conté l'oli essencial de canyella obtingut prèviament i s'escalfa la mescla amb un bany d'aigua durant 5 minuts amb agitació manual. Es deixa refredar la mescla a temperatura ambient perquè cristal·litzi la semicarbazona del cinamaldehyd. Se separen els cristalls per filtració i es recristal·litzen en metanol. A continuació se'n determina el punt de fusió. Es pesa el producte cristal·lí i es calcula el contingut de cinamaldehyd en la canyella (la reacció del cinamaldehyd amb la semicarbazida es dona per suposat que és quantitativa). Finalment, s'analitza la puresa de la semicarbazona obtinguda per TLC (SiO₂, CH₂Cl₂:CH₃OH 9:1).

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSiques

1. Cinamaldehyd: PE = 246 °C (1 atm) amb descomposició; d²⁰ = 1,0497 g/mL
2. Diclorometà: PE = 40 °C (1 atm); d²⁰ = 1,3266 g/mL
3. Clorhidrat de semicarbazida: PF = 175-177 °C amb descomposició
4. Semicarbazida: PF = 96 °C amb descomposició
5. Etanol: PE = 78 °C (1 atm); d²⁰ = 0,7893 g/mL
6. Metanol: PE = 64,6 °C (1 atm); d²⁰ = 0,791 g/mL
7. Semicarbazona del cinamaldehyd: PF = 215 °C (cristal·litzada de MeOH)
8. Acetat de sodi
9. Canyella en branca (*no utilitzeu canyella en pols*)

MATERIAL NECESSARI

1. Balons de 250 i 50 mL
2. Embut de decantació
3. Sistema compacte de destil·lació
4. Dos erlenmeyers de 100 mL i un de 250 mL
5. Tub d'assaig
6. Kitasato i junta Guko
7. Embut de Büchner

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

1. El residu de canyella, després d'haver-ne destil·lat l'oli essencial, s'ha de decantar i llençar a la paperera (no a la pica!).
2. La solució aquosa que queda després de l'extracció del destil·lat amb diclorometà s'ha de llençar al contenidor de dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO.
3. El diclorometà que s'empra en l'extracció del cinamaldehyd i se separa per destil·lació en el rotaevaporador s'ha de llençar al contenidor de dissolvents orgànics halogenats.
4. El sulfat de sodi que s'utilitza per assecar les fases orgàniques i el paper de filtre es llencen al bidó de material contaminat amb productes químics.
5. Les solucions hidroalcohòliques, un cop separada la semicarbazona del cinamaldehyd per cristal·lització, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics no halogenats.

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

1. Filtració per gravetat
2. Recristal·lització
3. Destil·lació per arrossegament de vapor
4. Extracció líquid-líquid

QÜESTIONARI

Responen les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

1. Quins serien els inconvenients de fer l'aïllament del cinamaldehyd de la canyella per destil·lació simple en lloc de fer-ho per destil·lació per arrossegament de vapor?
2. Quina és la funció de l'acetat de sodi en la preparació de la semicarbazona del cinamaldehyd?
3. Per què s'empra l'hidroclorur de semicarbazida, en la reacció anterior, en lloc de la semicarbazida?
4. Per què s'empra medi hidroalcohòlic en la reacció esmentada anteriorment?

PRÀCTICA 4. QUÍMICA D'ALQUENS I ALQUINS

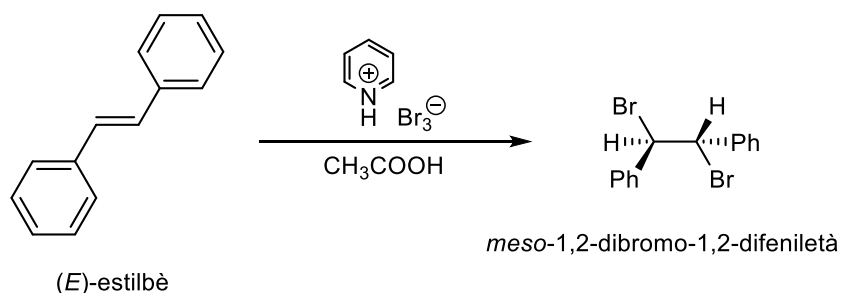
OBJECTIUS

1. Preparar el *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletà per bromació de l'(*E*)-estilbè.
2. Preparar el difenilacetilè per doble eliminació.

FONAMENT TEÒRIC

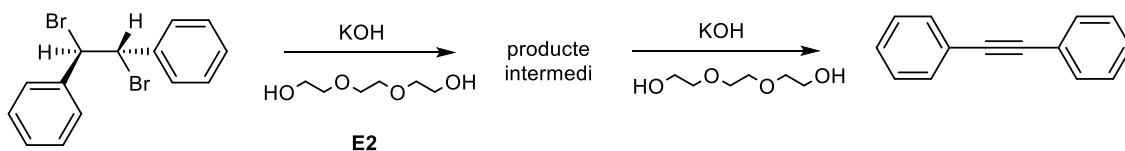
L'experiment consta de dues etapes sintètiques: una reacció d'addició de brom, que condueix a un dibromoalcan, i una doble eliminació de HBr, que genera un alquí.

Per a la bromació, en lloc de brom (líquid molt corrosiu i volàtil), s'utilitza un reactiu sòlid (més fàcil de pesar i menys perillós) com és el complex entre el brom i l'hidrobromur de piridini. Per dissoldre aquesta sal complexa, i al mateix temps l'alquè de partida, cal un solvent d'una polaritat intermèdia. Per això s'empra àcid acètic, ja que és un líquid orgànic (CH_3^-) però bastant polar ($-\text{CO}_2\text{H}$).



El fet que el producte resultant d'aquesta addició de brom sigui el *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletà (PF = 239-241 °C), i que no es formi (\pm)-1,2-dibromo-1,2-difeniletà (PF = 113-114 °C) indica que l'atac global és antiperiplanar amb un mecanisme de reacció en dues etapes. La primera etapa se sap que consisteix en un atac electròfil de la molècula de brom: es forma un ió bromoni i un anió bromur. La segona etapa comença, en aquest cas, havent-hi excés de bromur present i transcorre molt ràpidament.

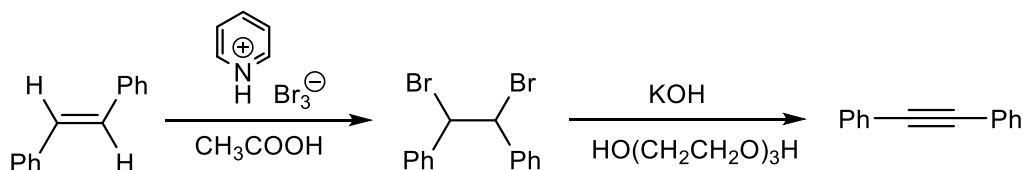
La transformació del *meso*-dibromoestilbè en difenilacetilè requereix dues eliminacions de HBr (doble deshidrohalogenació). La primera d'aquestes eliminacions, realitzades en medi bàsic, transcorre mitjançant un mecanisme bimolecular E2, i es forma un diastereòmer de l'1-bromo-1,2-difeniletè (producte intermedi que no s'aïlla). La segona eliminació es troba amb l'hidrogen i el brom en *cis*, és més lenta i transcorre amb un mecanisme diferent.



BIBLIOGRAFIA

1. FIESER, L. F.; WILLIAMSON, K. L. *Organic Experiments*. 6a ed., D. C. Heath & Co., 1983, pàg. 361-383.
2. FIESER, L. F.; FIESER, H. *Reagents for Organic Synthesis*. Vol. 1, New York: John Wiley & Sons, 1967, pàg. 967.

EQUACIÓ QUÍMICA



NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

1. **Àcid acètic.** Inflamable. Pot causar cremades. Té una olor forta. És irritant dels ulls i del tracte respiratori. Eviteu-ne la inhalació, la ingestió i el contacte amb la pell i els ulls.
2. **Metanol.** Inflamable. Tòxic per inhalació i ingestió. La intoxicació aguda, generalment per ingestió, condueix a la ceguesa seguida de mort. Eviteu-ne la inhalació, la ingestió i el contacte amb la pell i els ulls.
3. **Hidròxid de sodi.** En sòlid o en dissolucions aquoses concentrades pot produir cremades càustiques importants. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
4. **Complex de brom-hidrobromur de piridini** (o hidrobromur de piridini perbromur). Sòlid estable. Molt menys tòxic que el brom, però és molt recomanable utilitzar guants.
5. **Trietilenglicol.** Degut a la seva baixa pressió de vapor no és tòxic per inhalació. El líquid pur o en solució d'elevada concentració és irritant i afecta el sistema nerviós central.
6. **(E)-Estilbè.** Té una olor desagradable. És recomanable treballar a la vitrina i amb guants.

Les referències bibliogràfiques sobre les normes de seguretat es troben a la pràctica 1.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Feu el diagrama de flux del procediment seguit en la pràctica en la llibreta de laboratori.

Obtenció del *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletà

En un erlenmeyer de 100 mL, proveït d'agitació, es dissolen 1,5 g de (*E*)-estilbè en 30 mL d'àcid acètic (60 °C, 10 minuts, escalfeu l'erlenmeyer amb un bany d'aigua). S'hi addicionen 3 g de complex de brom-hidrobromur de piridini i s'escalfa durant 5 minuts més. Passada una estona, es refreda l'erlenmeyer (si empreu un bany de gel aneu amb compte perquè l'àcid acètic es pot congelar) i se'n filtra al buit el contingut. S'obté un sòlid groc, que quan es neteja amb metanol queda de color blanc. Se'n determina el punt de fusió i el rendiment. Busqueu un eluent de TLC que us permeti diferenciar el producte de partida i el producte final. Tingueu en compte les polaritats dels productes.

Obtenció del difenilacetilè

Es col·loquen 1,5 g de *meso*-dibromoestilbè, 9 lleties de KOH i 6 mL de trietilenglicol en un baló de 50 mL amb refrigerant de reflux. *Cal preescalfar el bloc d'alumini a 160-170 °C abans d'introduir-hi el baló que conté la mescla de reacció per minimitzar la descomposició del meso-dibromoestilbè (pregunteu-ho al professor).* La barreja de reacció s'escalfa durant 10 minuts a 160-170 °C i s'observa la separació de KBr de color blanc; la temperatura es manté a 160-170 °C durant 5 minuts més.

Es deixa refredar el baló i s'hi afegixen 30 mL d'aigua. Es filtra al buit la suspensió resultant. El sòlid es pot recristal·litzar amb etanol al 95 %. Es determina el punt de fusió abans i després de la recristal·lització. Se'n calcula el rendiment. És convenient analitzar el producte per TLC (determineu quin eluent és l'adequat) per veure si l'eliminació ha estat completa i comprovar l'eficàcia de la recristal·lització.

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSIQUES

1. (*E*)-Estilbè: PF = 124,2 °C; PE = 307 °C (1 atm)
2. Àcid acètic: PF = 16,64 °C; PE = 117,9 °C (1 atm); d²⁵ = 1,0446 g/mL

3. Complex de brom-hidrobromur de piridini: PF = 132-134 °C
4. *meso*-Dibromoestilbè (o *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletà): PF = 241 °C amb descomposició
5. Hidròxid de potassi
6. Trietilenglicol: PF = -7 °C; PE = 285 °C (1 atm); $d^{15} = 1,1274$ g/mL
7. Difenilacetilè: PF = 62,5 °C; PE = 300 °C (1 atm)

MATERIAL NECESSARI

1. Erlenmeyer de 100 mL
2. Baló de 50 mL
3. Agitador magnètic
4. Refrigerant de reflux
5. Embut de Büchner i junta Guko
6. Kítasato

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

1. Els possibles residus d'hidrobromur de piridina perbromur s'han de dissoldre amb una solució d'un agent reductor, com ara sulfit o tiosulfat de sodi o de potassi, abans de llençar-los al contenidor de dissolvents orgànics halogenats.
2. Les aigües mares de l'obtenció del *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletà s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics halogenats.
3. El metanol que es fa servir per rentar el *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletà i el que s'utilitza en la recristal·lització del difenilacetilè, s'ha de llençar al contenidor de dissolvents orgànics halogenats.
4. Les aigües mares de l'obtenció del difenilacetilè s'han de llençar en el contenidor de dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO.

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

1. Filtració al buit
2. Recristal·lització
3. Reflux

QÜESTIONARI

Responen les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

1. Proposeu un mecanisme per a la reacció del (*E*)-estilbè amb brom, en presència de bromur, per obtenir el dibromur corresponent.
2. Es podria haver dut a terme la reacció anterior en una barreja d'aigua i etanol?
3. Presenta algun avantatge la utilització del complex brom-hidrobromur de piridini en la reacció de bromació?
4. Per què és necessari utilitzar trietilenglicol per dur a terme la síntesi del difenilacetilè?
5. Quins productes intermedis es poden formar en la preparació del difenilacetilè?

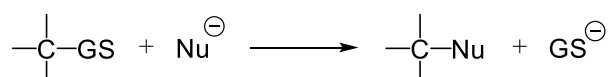
PRÀCTICA 5. REACCIONS DE SUBSTITUCIÓ NUCLEÒFILA S_N1 I S_N2: UN ESTUDI PER CROMATOGRÀFIA DE GASOS

OBJECTIUS

1. Estudiar la reacció de substitució nucleòfila de l'1-hexanol i del 2-metil-2-hexanol.
2. Analitzar els productes obtinguts mitjançant cromatografia de gasos (GC).

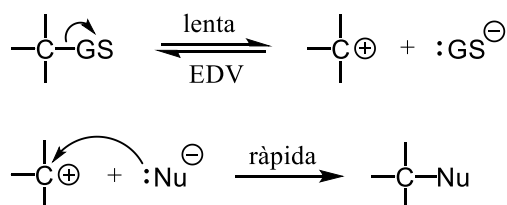
FONAMENT TEÒRIC

Les substitucions nucleòfiles són transformacions orgàniques molt versàtils des del punt de vista sintètic ja que permeten la interconversió entre diferents grups funcionals. En aquest tipus de reaccions, un nucleòfil (Nu⁻) desplaça un àtom electronegatiu o grup atraient d'electrons present en el reactiu, el grup sortint (GS). En aquestes reaccions, generalment, el grup sortint ha d'estar enllaçat a un carboni amb hibridació sp³.



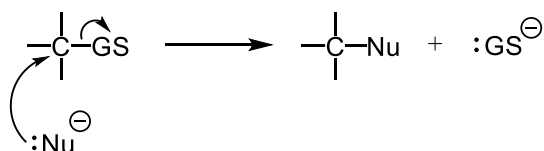
Les reaccions de substitució nucleòfila poden tenir lloc mitjançant dos mecanismes: S_N1 o S_N2. En aquesta terminologia, els nombres 1 o 2 indiquen la molecularitat de l'etapa determinant de la velocitat (EDV) de la reacció en cada cas.

Una reacció de substitució nucleòfila unimolecular (S_N1) té dues etapes. En la primera, es produeix el trencament de l'enllaç covalent polar C-GS, i es genera un intermediari carbocatiònic. En la segona, el nucleòfil que es troba present en el medi de reacció ataca el carboni electròfil que suporta la càrrega positiva. En aquest mecanisme, l'EDV correspon a la formació del carbocatió. El mecanisme d'una reacció S_N1 es pot escriure de forma general com:

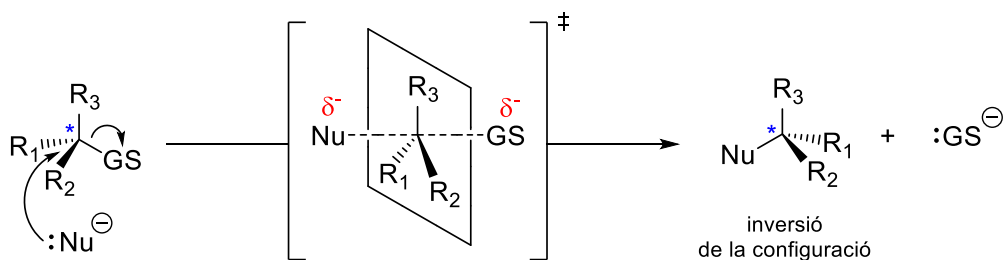


Cal tenir en compte que en el mecanisme S_N1, degut a la presència d'intermediaris carbocatiònics, poden tenir lloc transposicions (o migracions).

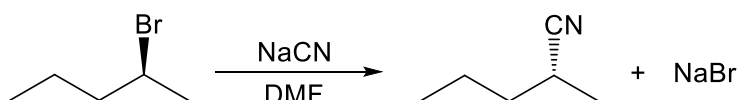
Una reacció de substitució nucleòfila bimolecular (S_N2) té una única etapa. En aquesta reacció, el nucleòfil ataca el carboni electròfil (aquell al qual està enllaçat el GS) i desplaça el GS de manera simultània. El mecanisme d'una reacció S_N2 es pot escriure com:



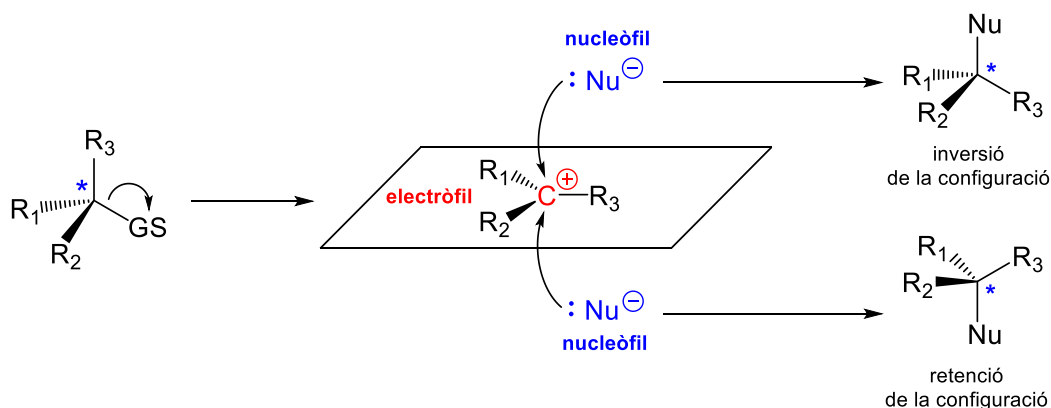
El mecanisme a través del qual té lloc la reacció de substitució nucleòfila determina l'estereoquímica dels productes obtinguts. En la reacció S_N2, el nucleòfil ataca el carboni electròfil pel costat oposat pel qual sortirà el grup sortint (atac dorsal). Degut a això, si es duu a terme una reacció S_N2 sobre un substrat en què el GS està enllaçat a un carboni asimètric, el producte de la reacció presentarà una configuració relativa oposada a la del reactiu (compte perquè la configuració absoluta R/S no té per què canviar obligatòriament!).



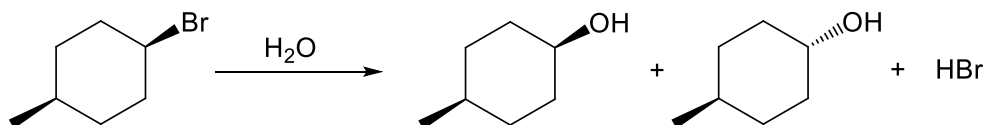
Per exemple:



En canvi, si es fa una reacció S_N1 sobre un substrat en què el GS està enllaçat a un carboni asimètric, part del producte retindrà la configuració del reactiu i l'altra part la invertirà (racemització). Això és degut al fet que aquesta reacció té lloc via un intermediari carbocatiònic pla, en el qual l'àtom de carboni que suporta la càrrega positiva té hibridació sp^2 . En aquest punt de la reacció, el nucleòfil pot atacar el carboni electròfil per ambdues cares del carbocatió. Cal mencionar que, sovint, aquesta racemització és parcial ja que durant la sortida del GS, aquest bloqueja una de les cares del carbocatió i això fa que el producte que inverteix la configuració predomini lleugerament (fins a un 20 %) sobre el que la reté.



Per exemple:



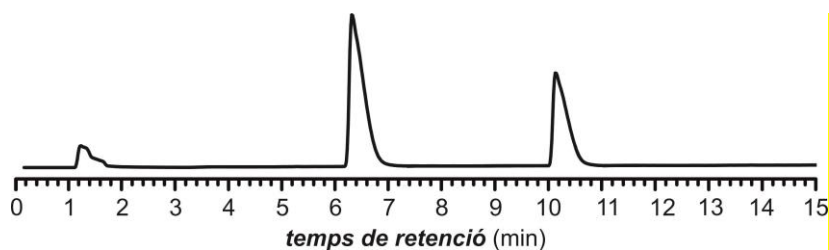
Són diversos els grups funcionals sobre els quals es poden fer reaccions de substitució nucleòfila com, per exemple, els halurs d'alquil (també anomenats *haloalcans*), els alcohols o els èters. En aquesta pràctica portareu a terme l'estudi de reaccions S_N1 i S_N2 en alcohols. Més concretament, emprareu com a substrat un alcohol primari, l'1-hexanol, i un alcohol terciari, el 2-metil-2-hexanol.

Els productes obtinguts en cada cas i la proporció en què s'obté cadascun d'ells es determinarà mitjançant cromatografia de gasos. De fet, en els laboratoris de recerca, la cromatografia de gasos és una tècnica d'anàlisi rutinària que és molt útil per monitoritzar el progrés de reaccions químiques i quantificar les proporcions en què s'obtenen els diferents productes.

El fonament de la cromatografia de gasos és semblant al de la cromatografia en columna (vegeu la pràctica 2). En aquesta tècnica, els diferents components de la mostra són arrossegats per un gas inert (fase mòbil; en el nostre cas, heli) a través de la columna cromatogràfica on són separats per la combinació de diverses interaccions físiques i/o químiques entre els components de la mostra i la fase

estacionària. Generalment, la columna cromatogràfica emprada consisteix en un tub de coure o acer inoxidable, el qual està ple de la fase estacionària (un líquid, una resina o un sòlid de baix punt de fusió).

Per fer la mesura, es punxa la mostra al cromatògraf amb una microxeringa (el cromatògraf del laboratori de pràctiques disposa d'un injector automàtic). En la injecció, la mostra entra a una cambra calenta (port d'injecció) on és vaporitzada i es barreja amb el gas portador. Tot seguit, la mostra entra a la columna i flueix a través de la fase estacionària (vegeu les fotografies de la pàgina 62). El temps que requereix un component per arribar al final de la columna depèn del temps que aquest passa a la fase gas i a la fase líquida. Concretament, com més temps passi una substància a la fase gas, més ràpidament sortirà de la columna i viceversa. Els diferents components de la mostra són detectats en arribar al final de la columna. El resultat de la cromatografia es dona en forma de cromatograma, un gràfic bidimensional on es representa la concentració de cada component, en termes de la resposta del detector, en funció del temps de retenció (vegeu la figura següent). L'àrea de cada pic està directament relacionada amb la concentració de l'espècie corresponent a la mostra analitzada.



BIBLIOGRAFIA

1. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. *Microscale and Macroscale Techniques in the Organic Laboratory*. 1a ed., Belmont (CA): Thomson Brooks/Cole, 2001, pàg. 333-354.
2. GRANDAS, A.; LÓPEZ CALAHORRA, F.; ROMEA, P. *Experimentació Avançada en Química Orgànica (A i B)*. Manual de pràctiques. Universitat de Barcelona. 1999.

NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

1. **Àcid sulfúric**. Pot provocar cremades greus. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls. Mai no addicioneu aigua sobre l'àcid sulfúric per diluir-lo ja que la reacció és extremadament exotèrmica i pot projectar l'àcid sulfúric cap a fora a causa de l'evaporació sobtada de l'aigua. Sempre heu d'addicionar el sulfúric sobre l'aigua, molt lentament i amb agitació.
2. **1-Hexanol**. Inflamable. Treballeu lluny de flames o focus d'ignició. Tòxic per inhalació. Eviteu-ne la inhalació. Nociu en cas d'ingestió i en contacte amb la pell. Pot provocar irritació ocular greu. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
3. **2-Metil-2-hexanol**. Inflamable. Treballeu lluny de flames o focus d'ignició.
4. **terc-Butil metil èter**. Inflamable. Tòxic per inhalació. Treballeu lluny de flames o focus d'ignició.
5. **Àcid clorhídric**. Irritant del sistema respiratori. Produeix cremades.
6. **Àcid bromhídric**. Irritant del sistema respiratori. Produeix cremades.

Les referències bibliogràfiques sobre les normes de seguretat es troben a la pràctica 1.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Feu el diagrama de flux del procediment seguit en la pràctica en la llibreta de laboratori.

Part I. Transformació de l'1-hexanol

S'afegeixen amb cura 20 mL d'àcid sulfúric concentrat sobre 30 mL d'aigua-gel continguts en un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'un nucli magnètic. S'hi addicionen tot seguit 1,35 g de clorur d'amoni i 2,45 g de bromur d'amoni. S'hi col·loca un refrigerant de Liebig i s'agita, i al mateix temps s'escalfa suaument fins aconseguir la dissolució de les sals. Tot seguit, s'afegeixen 1,73 g d'1-hexanol amb una

pipeta Pasteur a través del refrigerant. La mescla resultant s'escalfa a reflux durant 2,5 h. *Els productes que s'obtenen són volàtils. Cal, doncs, assegurar que la refrigeració és adient i que no es produeixen pèrdues de producte per la part superior del refrigerant.*

Es deixa que la mescla es refredi a temperatura ambient, es dilueix amb *terc*-butil metil èter (30 mL) i es transfereix a un embut de decantació. Es decanta la fase aquosa i la fase orgànica es renta amb aigua (50 mL), una dissolució saturada de bicarbonat de sodi (3×30 mL) i una dissolució saturada de clorur de sodi (50 mL). L'extracte orgànic s'asseca sobre sulfat de magnesi anhidre i es filtra.

La solució resultant s'analitza mitjançant cromatografia de gasos. Condicions: gradient de 40 °C a 200 °C a 10 °C/min. Les condicions de la cromatografia de gasos s'han de carregar en el programa que controla l'aparell tal com s'indica al PNT corresponent. El mètode per fer les mesures és: METODE_PRACTICA_SUBSTITUCIO (està guardat a la carpeta LBQO). Mostra a injectar: preneu una alíquota de la fase etèria i diluïu-la 10 cops amb *terc*-butil metil èter. *Sobretot, netegeu molt bé el vial on posareu la mostra amb terc-butil metil èter per evitar que aquesta es contaminei! (pregunteu-ho al professor).* Trobareu els cromatogrames dels diferents productes de la reacció a la pàgina 63 del manual de pràctiques.

Part II. Transformació del 2-metil-2-hexanol

Es prepara una mescla de 8 mL de HCl concentrat i 12 mL de HBr del 48 % en un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'un nucli magnètic, i es refreda en un bany de gel. Amb molta cura, s'hi addicionen 1,62 g de 2-metil-2-hexanol i tot seguit 10 mL d'àcid sulfúric concentrat. Passats 10 minuts (i sempre amb el bany de gel) la mescla es dilueix primer amb aigua (15 mL) i després amb *terc*-butil metil èter (30 mL), i s'observa la formació de dues fases.

La mescla es transfereix a un embut de decantació. Es decanta la fase aquosa i la fase orgànica es renta amb aigua (50 mL), una dissolució saturada de bicarbonat de sodi (3×30 mL) i una dissolució saturada de clorur de sodi (50 mL). L'extracte orgànic s'asseca sobre sulfat de magnesi anhidre i es filtra.

La solució resultant s'analitza mitjançant cromatografia de gasos. Condicions: les mateixes que a la part I. Mostra a injectar: cal seguir les indicacions i recomanacions donades a la part I. Trobareu els cromatogrames dels diferents productes de la reacció a la pàgina 64 del manual de pràctiques.

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSQUES

1. Àcid sulfúric concentrat: 95 % en pes $d^{20} = 1,833$ g/mL; 98 % en pes $d^{20} = 1,84$ g/mL
2. Clorur d'amoni
3. Bromur d'amoni
4. 1-Hexanol: PE = 156-157 °C (1 atm); $d^{25} = 0,814$ g/mL
5. *terc*-Butil metil èter: PE = 55,2° (1 atm); $d^{20} = 0,833$ g/mL
6. Hidrogencarbonat de sodi
7. Clorur de sodi
8. Àcid clorhídric concentrat: 37 % en pes $d^{20} = 1,185$ g/mL; 35 % en pes $d^{20} = 1,175$ g/mL
9. Àcid bromhídric: 48 % en pes $d^{25} = 1,49$ g/mL
10. 2-Metil-2-hexanol: PE = 141-142 °C (1 atm); $d^{25} = 0,812$ g/mL
11. Sulfat de magnesi anhidre

MATERIAL NECESSARI

1. Matràs de 100 mL
2. Agitador magnètic
3. Refrigerant de Liebig
4. Embut de decantació
5. Erlenmeyers

6. Comptagotes o pipeta Pasteur
7. Embut de forma alemanya

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

1. Totes les fases etèries que contenen els haloalcans s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics halogenats.
2. Totes les fases aquoses s'han de llençar al contenidor de dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO.
3. El sulfat de magnesi que s'utilitza per assecar les fases orgàniques i el paper de filtre es llencen al bidó de material contaminat amb productes químics.

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

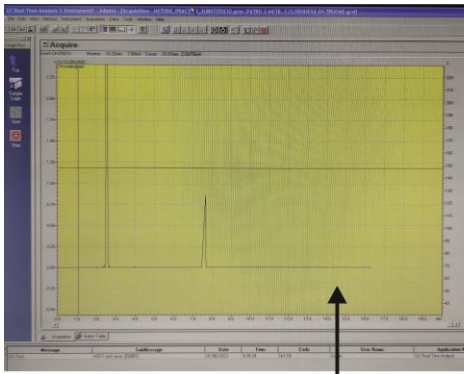
1. Extracció líquid-líquid
2. Filtració per gravetat
3. Cromatografia de gasos

QÜESTIONARI

Responen les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

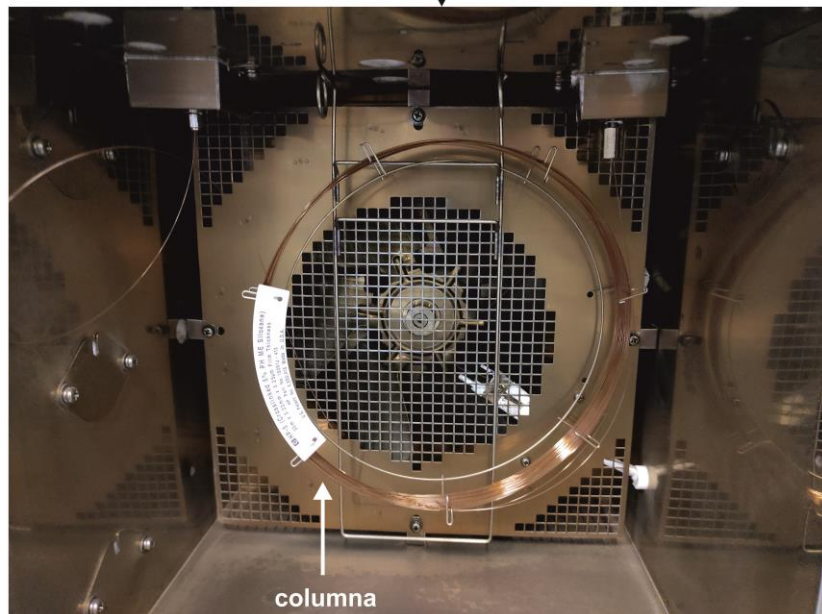
1. Per què el grup OH d'un alcohol no és un bon grup sortint? Mencioneu diferents estratègies per convertir el grup OH en un bon grup sortint.
2. Quin mecanisme (S_N1 o S_N2) opera en cada reacció que heu fet durant la pràctica?
3. Escriviu un mecanisme detallat (amb fletxes corbes) per a ambdues transformacions.
4. Determineu la proporció dels productes obtinguts a partir dels cromatogrames. Justifiqueu els diferents percentatges en funció del mecanisme que opera i de les condicions de reacció.

Cromatògraf de gasos

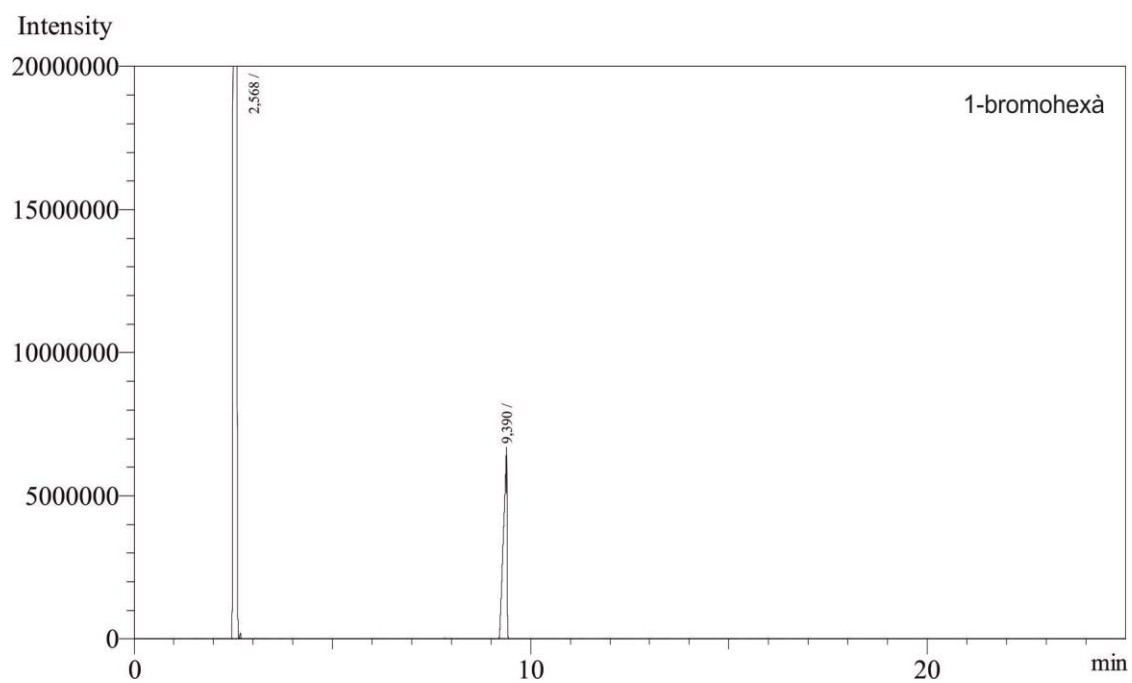
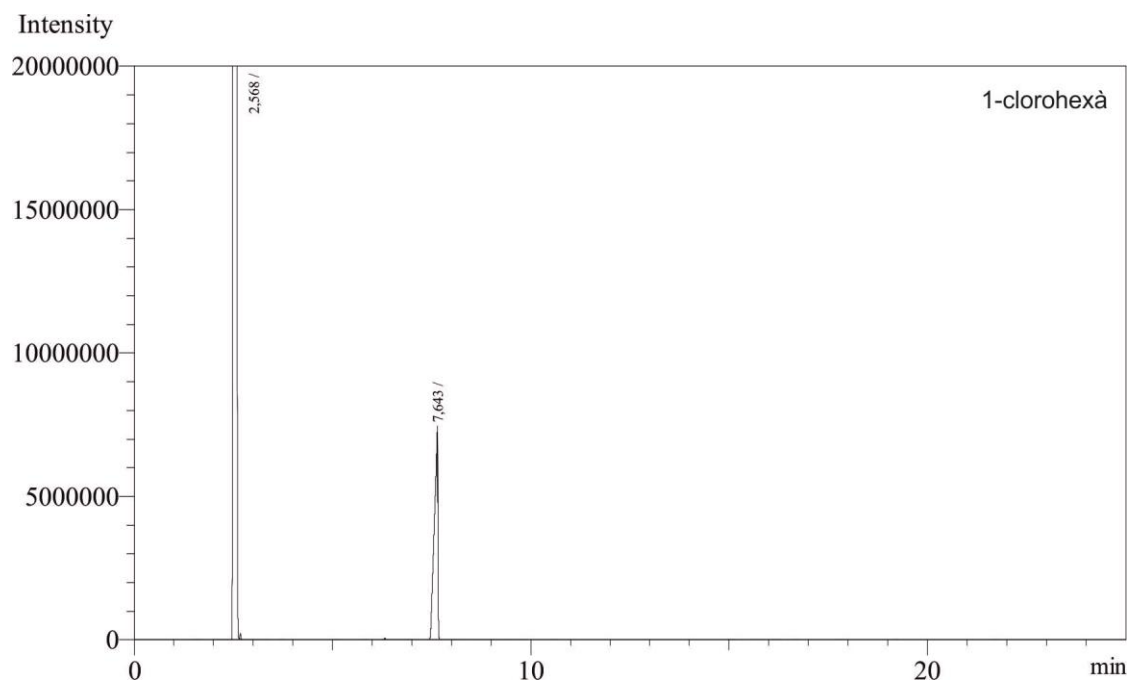


cromatograma

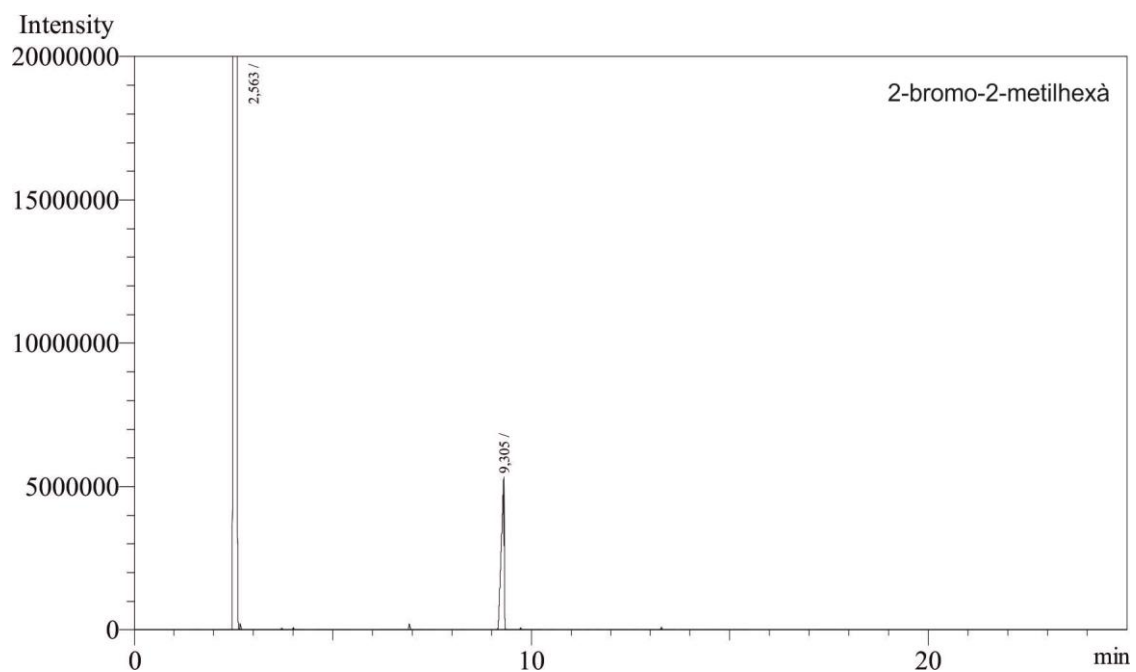
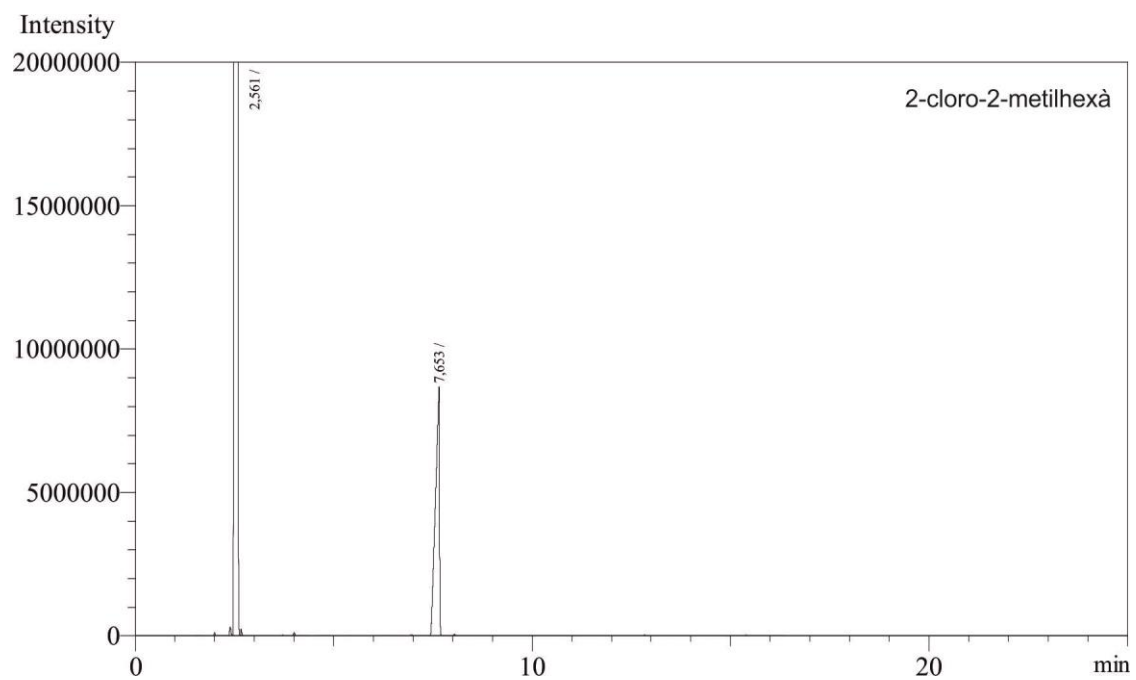
injector
automàtic



Cromatogrames dels patrons de la reacció amb 1-hexanol



Cromatogrames dels patrons de la reacció amb 2-metil-2-hexanol



PRÀCTICA 6. REACCIONS D'ELIMINACIÓ: DESHIDRATACIÓ D'UN ALCOHOL

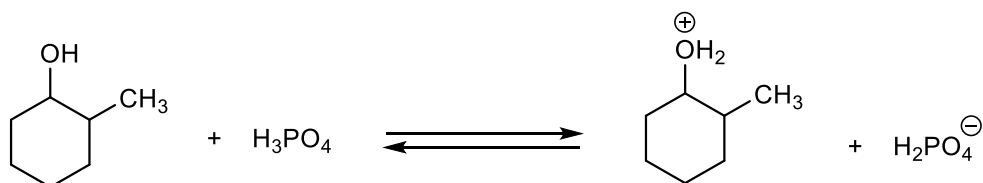
OBJECTIUS

1. Estudiar la reacció d'eliminació del 2-metilciclohexanol per reacció amb àcid fosfòric.
2. Fer proves analítiques de la presència de doble enllaç en el producte de la reacció.

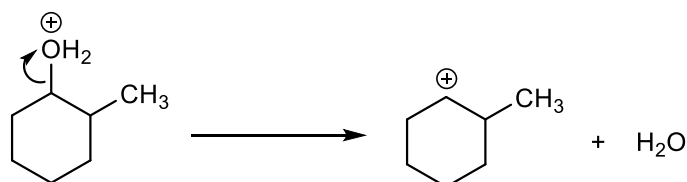
FONAMENT TEÒRIC

La deshidratació del 2-metilciclohexanol, en medi àcid, es dona seguint el mecanisme següent de reacció unimolecular E1 (via carbocatió).

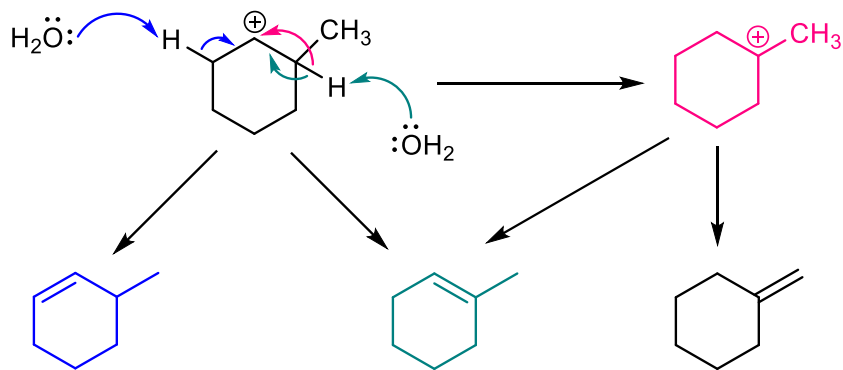
En una etapa inicial ràpida l'àcid fosfòric protona el grup hidroxil:



Es perd a continuació una molècula d'aigua per donar lloc al carbocatió secundari corresponent:



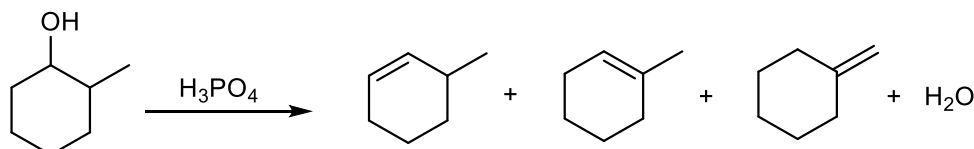
Aquest carbocatió secundari pot perdre ràpidament un protó, que se cedeix a la molècula d'aigua o a una altra espècie acceptora del medi, per originar un doble enllaç, o bé es transposa prèviament per donar un carbocatió terciari més estable, que originarà un doble enllaç exocíclic (juntament amb altres productes de transposició):



BIBLIOGRAFIA

1. FIESER, L. F.; WILLIAMSON, K. L. *Organic Experiments*. 6a ed., Massachusetts: D. C. Heath & Co., 1987, pàg. 108-112.
2. TABER, R. L.; CHAMPION, W. C. *J. Chem. Educ.* **1967**, *44*, 620.
3. FRIGENBAUM, A. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 273.

EQUACIÓ QUÍMICA



NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

1. **2-Metilciclohexanol.** Irritant de la pell i els ulls (conjuntivitis), com també del sistema respiratori. És hepatotòxic. Eviteu-ne la inhalació, la ingestió i el contacte amb la pell i els ulls.
2. **Àcid fosfòric.** Pot produir cremades greus. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls. La ingestió produeix una irritació greu i cremades internes.
3. **1-Metilciclohexè i 3-metilciclohexè.** Altament inflamables. Irritants del sistema respiratori. Eviteu respirar-ne els vapors i el contacte amb la pell i els ulls.
4. **Brom.** Molt tòxic per inhalació. Provoca cremades greus. Eviteu respirar-ne els vapors i el contacte amb la pell i els ulls. Trebal·leu amb guants.
5. **Permanganat de potassi.** En contacte amb material combustible pot provocar foc o explosions. Tòxic per ingestió. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
6. **1,4-Dioxà.** Altament inflamable. Hepatotòxic i nefrotòxic. Ha esdevingut carcinogen en animals d'experimentació. Tòxic per inhalació i ingestió. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
7. **Diclorometà.** Tòxic per inhalació i ingestió. Hepatotòxic i neurotòxic. Actua a nivell del sistema nerviós central produint somnolència i narcosi en dosis elevades.

Les referències bibliogràfiques sobre les normes de seguretat es troben a la pràctica 1.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Feu el diagrama de flux del procediment seguit en la pràctica en la llibreta de laboratori.

Deshidratació del 2-metilciclohexanol

S'afegeixen 10 mL de 2-metilciclohexanol a un baló de 50 mL proveït d'agitació magnètica. S'hi addicionen amb precaució 3 mL d'àcid fosfòric concentrat (85 % en pes) i la mescla es destil·la amb un muntatge de destil·lació simple, tenint en compte que la temperatura no sobrepassi els 96 °C (per evitar que es destil·li el metilciclohexanol). El destil·lat es recull en un baló de 50 mL refredat en un bany de gel. La destil·lació s'atura quan s'han recollit de 6 a 9 mL de destil·lat. Abans de netejar el material emprat en la destil·lació amb aigua i sabó, netegeu-lo amb acetona a la vitrina degut a l'olor penetrant dels alquens obtinguts (pregunteu-ho al professor).

El destil·lat es renta amb una dissolució aquosa saturada d'hidrogencarbonat de sodi en un embut de decantació de 100 mL. Es decanta la fase orgànica i s'asseca amb clorur de calci anhidre. El producte es filtra i es recull en un baló, el qual és convenient mantenir tapat en tot moment. Com que el producte

obtingut pot ser una mescla complexa no se n'ha de calcular el rendiment. Una part al·líquota del producte s'analitza posteriorment.

Proves d'insaturació

Es disposen 4 tubs d'assaig i s'hi afegeixen en dos d'ells 10 gotes de 2-metilciclohexanol i en els altres dos, 10 gotes de metilciclohexè. S'addiciona gota a gota la dissolució de brom en diclorometà (~3 % en pes, aquesta solució es troba al laboratori i en cap cas NO L'HEU DE PREPARAR VOSALTRES) a un tub de cada parell, fins que es mantingui el color i es comparen els resultats. *Agafeu directament la solució de brom de l'ampolla (amb un comptagotes net) sense transvasar-la a un altre recipient.* S'addiciona sobre els altres dos 0,5 mL de dioxà i una solució de permanganat de potassi (1 % en pes), gota a gota, se n'observen els resultats i se'n treuen conclusions.

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSiques

1. 2-Metilciclohexanol (mescla de *cis* i *trans*): PE = 163-166 °C (1 atm); $d^{20} = 0,930$ g/mL
2. 1-Metilciclohexè: PE = 110-111 °C (1 atm); $d^{20} = 0,813$ g/mL
3. Metilenciclohexà: PE = 102-103 °C (1 atm)
4. Àcid fosfòric (ortofosfòric) concentrat: solució aquosa al 85 % en pes; $d^{20} = 1,685$ g/mL
5. Hidrogencarbonat de sodi: solució aquosa saturada
6. Clorur de calci anhidre
7. (\pm)-3-Metilciclohexè: PE = 104 °C (1 atm); $d^{20} = 0,7990$ g/mL
8. Brom (solució en CH_2Cl_2 , 3 % en pes)
9. Permanganat de potassi (solució aquosa a l'1 % en pes)
10. 1,4-Dioxà: PF = 11,85 °C; PE = 101,5 °C (1 atm); $d^{20} = 1,0337$ g/mL

MATERIAL NECESSARI

1. Baló de 50 mL
2. Embut de decantació
3. Muntatge de destil·lació simple: compacte de destil·lació, termòmetre de 0-200 °C, colze col·lector
4. Erlenmeyer de 100 mL
5. Recipient per a bany de gel
6. Gradeta amb 4 tubs d'assaig
7. Comptagotes (pipetes Pasteur)

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

1. El residu de destil·lació, convenientment dissolt en acetona, s'ha de llençar al contenidor de dissolvents orgànics no halogenats.
2. Les aigües mares del rentat del destil·lat, amb solució aquosa d'hidrogencarbonat de sodi, s'han de diluir i llençar a la pica, ja que només contenen sals inorgàniques de sodi innòcues.
3. El clorur de calci que s'utilitza per assecat les fases orgàniques i el paper de filtre es llencen al bidó de material contaminat amb productes químics.
4. Les solucions de bromació dels tests d'anàlisi, convenientment neutralitzades amb una solució aquosa de tiosulfat de sodi, s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics halogenats.
5. Les solucions del test d'anàlisi que contenen manganès dissolt en 1,4-dioxà s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics no halogenats.

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

1. Filtració per gravetat
2. Destil·lació simple
3. Extracció líquid-líquid

QÜESTIONARI

Responen les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

1. Per què es renta el destil·lat que conté metilciclohexè amb hidrogencarbonat de sodi aquós?
 2. Quines reaccions tenen lloc en els tubs d'assaig de les proves d'insaturació. Escriviu les equacions químiques corresponents (recordeu que teniu més d'un alquè i tingueu en compte els aspectes relacionats amb l'estereoquímica).
-

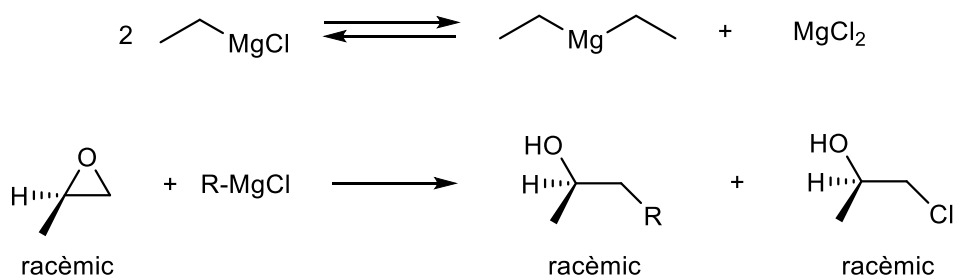
PRÀCTICA 7. QUÍMICA DE COMPOSTOS ORGANOMETÀL·LICS

OBJECTIUS

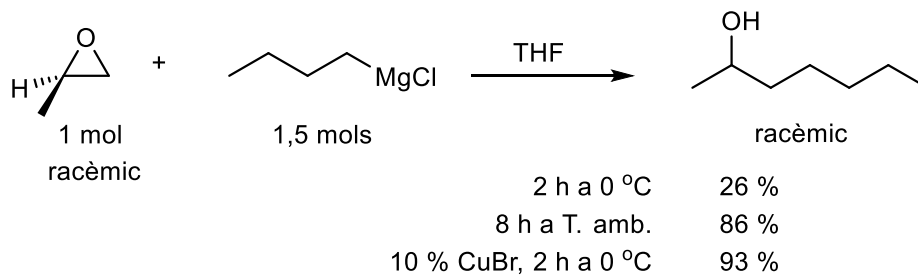
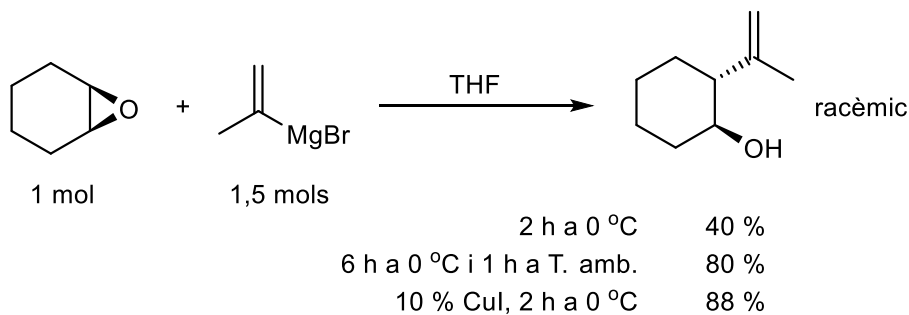
1. Dur a terme l'obertura d'un epòxid mitjançant l'ús de magnesiàns amb catàlisi de Cu(I).
2. Preparar el *trans*-2-fenilciclohexanol. Caracteritzar-lo pel punt de fusió.

FONAMENT TEÒRIC

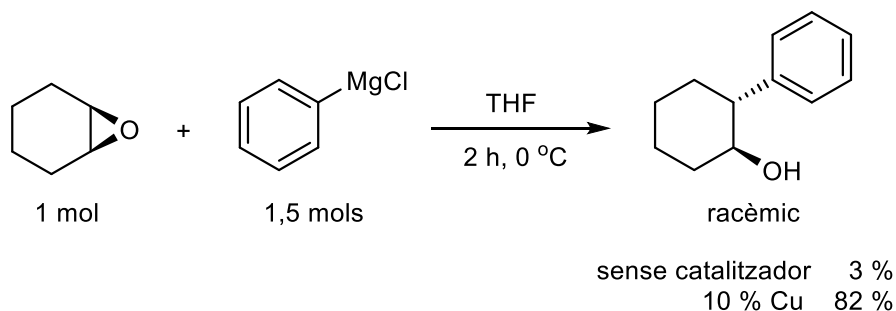
L'obertura d'epòxids en medi neutre, o bàsic, amb la creació de nous enllaços C-C, es pot aconseguir amb reactius de Grignard, a través d'un mecanisme S_N2, i és un procediment reconegut als llibres de text. No obstant, poden aparèixer subproductes, com per exemple la formació d'halohidrines, a causa de la presència elevada d'halurs (bons nucleòfils), resultat de l'equilibri següent:



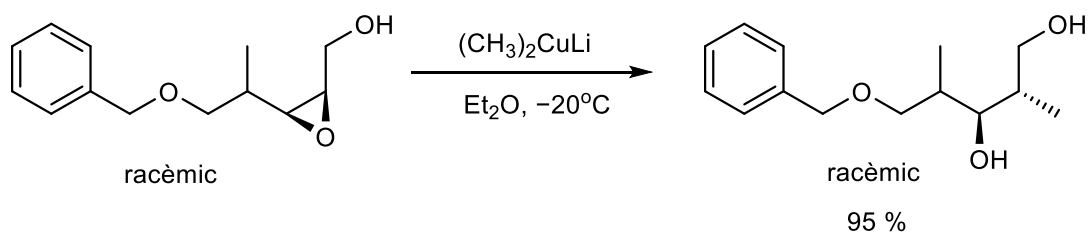
o la formació de cetones, per transposició en el compost de partida. També pot passar que l'oxaciclopropà no sigui prou reactiu en les condicions de reacció dels magnesiàns.



Tant la manca de reactivitat com l'existència de reaccions secundàries es poden suprimir de manera molt notòria si l'obertura de l'oxirà, per part del magnesià, es fa en presència d'un catalitzador de Cu(I). Aquest catalitzador augmenta l'electrofilia de l'àtom de carboni oxirànic en medi apròtic, de manera similar, encara que no idèntica, a la catàlisi àcida produïda per un H⁺ en medi pròtic.



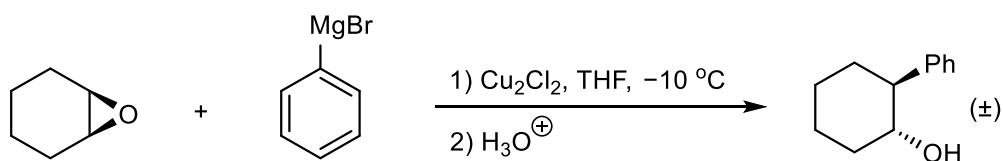
És sabut que, en les reaccions catalítiques, l'ordre en què s'afegeixen els reactius pot alterar profundament el resultat de la reacció. També hi ha molts exemples en els quals l'obertura de l'epòxid s'aconsegueix emprant un compost orgànic de coure(I) en quantitats estequiomètriques, compost que es pot aconseguir tant a partir d'un magnesià com d'un compost orgànic de liti.



BIBLIOGRAFIA

1. WHITESELL, J. K.; LAWRENCE, R. M. *Chimia*, **1986**, *40*, 318.
2. DREGER, E. E. *Org. Synth. Coll.* Vol. 1, 2a ed., 1947, pàg. 306.
3. FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; ROGERS, V.; SMITH, P. W. G.; TATCHELL, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. London: Longman, 4a ed., 1978, pàg. 367.
4. PARKER, R. E.; ISAACS, N. S. *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 737.
5. HUYNH, C.; DERGUINI-BOUMECHAL, F.; LINSTRUMELLE, G. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *17*, 1503.
6. POSNER, G. H. *Org. Reactions* **1972**, *19*, 1.
7. LIPCHUTZ, B. H.; SENGUPTA, S. *Org. Reactions* **1992**, *41*, 135.

EQUACIÓ QUÍMICA



NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

1. **Bromobenzè.** Inflamable i irritant. No l'inhaleu, ni el poseu en contacte amb la pell ni els ulls.
2. **Compostos de coure.** Nocius per inhalació, per ingestió i per contacte amb la pell.
3. **Hexà.** Fàcilment inflamable. Nociu. Perill d'efectes greus per a la salut en cas d'exposició continuada per inhalació.
4. **Iode.** Nociu per inhalació i per contacte amb la pell.
5. **Magnesi.** Pot reaccionar en medi àcid aquós alliberant un gas fàcilment inflamable.
6. **Tetrahidrofurà.** Fàcilment inflamable. Forma peròxids explosius en contacte amb l'oxigen. Irrita els ulls i les vies respiratòries.
7. **Magnesià.** Pot reaccionar en medi aquós alliberant gasos fàcilment inflamables (hidrocarburs).

Les referències bibliogràfiques sobre les normes de seguretat es troben a la pràctica 1.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Feu el diagrama de flux del procediment seguit en la pràctica en la llibreta de laboratori.

Tasques preliminars

El dia abans de començar la pràctica s'ha de deixar tot el material de vidre net a l'estufa perquè s'assequi. El muntatge del material s'ha de fer el dia següent, quan el material encara està calent, ja que quan es refreda agafa humitat.

Assegureu-vos que hi ha THF (tetrahidrofurà) anhidre (demaneu-lo al professor). Per extreure'l de l'ampolla, utilitzeu una xeringa amb cànula llarga (demaneu la cànula al professor) i introduïu a través del sèptum una altra agulla connectada a un globus de nitrogen. Abans de començar, purgeu exhaustivament el sistema de reacció utilitzant un globus (pregunteu-ho al professor).

Procediment

A un baló de 100 mL s'hi acobla un adaptador de Claisen amb un refrigerant de reflux a la branca principal i sèptums a totes dues sortides. A la sortida del refrigerant s'hi adapta una agulla connectada a un globus de nitrogen. En el baló es disposen 2 g de Mg, 5 mL de THF anhidre i una punta d'espàtula de iode. El sistema es purga fent-hi passar nitrogen (no oblideu inserir una agulla de sortida a l'altre sèptum!). Amb ajuda d'una xeringa connectada al sistema a través del sèptum inferior s'addiciona una dissolució de 4,5 mL de bromobenzè en 7 mL de THF anhidre, gota a gota, amb agitació magnètica i durant un període d'aproximadament 15 minuts. Durant tot aquest procediment, el globus de nitrogen ha d'estar connectat al sistema, amb la clau oberta. Si després d'addicionar un volum petit de dissolució de bromobenzè no s'observa l'inici de la reacció, cal escalfar lleugerament el baló amb un bany d'aigua (també es pot activar la reacció fregant-se les mans i apropant-les a les parets del baló per escalfar-lo).

Un cop finalitzada l'addició, s'espera que es refredi el baló i s'hi afegeixen 30 mL de THF anhidre a través del sèptum. Es refreda el baló en un bany de gel i sal ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) durant 10 minuts i s'hi addicionen 0,20 g de Cu_2Cl_2 . Es deixa la mescla en agitació durant 10 minuts en el bany de gel i sal i se li addicionen a través del sèptum 2,7 mL d'òxid de ciclohexè dissolts en 3 mL de THF anhidre, gota a gota durant 15 minuts.

Una vegada finalitzada l'addició, es deixa el baló durant 1 hora en un bany de gel a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, i després a temperatura ambient i amb agitació durant 30 minuts. Tot seguit s'atura la reacció afegint-hi 30 mL d'una dissolució saturada de NH_4Cl (*molt a poc a poc!*) i refredant-ho amb un bany d'aigua, si és necessari.

La dissolució resultant es filtra a través de llana de vidre o cotó, emprant més dissolució de clorur d'amoni per tal d'arrossegar les restes de producte que puguin haver quedat en el baló, i s'extreu amb 2×15 mL de *terc*-butil metil èter. Els extractes orgànics combinats s'assequen sobre sulfat de magnesi anhidre, es filtren i s'evaporen a sequedat. L'oli de color groc que se n'obté se suspèn en 4 mL d'hexà i s'escalfa amb un bany d'aigua a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ fins a dissolució. Per induir la cristallització, la solució es refreda en un bany de gel i sal (aprox $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$). El sobrenedant se separa per decantació i els cristalls es renten dues vegades més amb hexà fred i s'assequen per filtració. Calculeu el rendiment de la reacció i caracteritzeu el producte pel seu punt de fusió.

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSQUES

1. Tetrahidrofurà: PE = 65-67 °C (1 atm); $d^{20} = 0,8892$ g/mL
2. Magnesi
3. Iode: PF = 113,7 °C (1 atm); $d^{20} = 0,9718$ g/mL
4. Clorur de coure(I)
5. Òxid de ciclohexè
6. Clorur d'amoni
7. *terc*-Butil metil èter: PE = 55,0 °C (1 atm); $d^{25} = 0,7353$ g/mL
8. Sulfat de magnesi anhidre
9. Hexà: PE = 68 °C (1 atm); $d^{25} = 0,6606$ g/mL
10. *trans*-2-Fenilciclohexanol: PF = 55-57 °C

MATERIAL NECESSARI

1. Xeringa amb cànula llarga
2. Sèptums
3. Globus per a gasos
4. Baló de 100 mL
5. Adaptador de Claisen
6. Refrigerant de reflux
7. Bany d'aigua
8. Bany de gel i sal
9. Embut de forma alemanya
10. Embut de decantació
11. Kitasato i junta Guko
12. Embut de Büchner
13. Agitador magnètic

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

1. El sulfat de magnesi i el paper de filtre es llencen al bidó de material contaminat amb productes químics.
2. La llana de vidre (o cotó) s'ha de llençar al bidó de material contaminat amb productes químics.
3. La fase aquosa de la decantació es llença al contenidor de dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO.
4. El *terc*-butil metil èter i l'hexà utilitzats es llencen al contenidor de dissolvents orgànics no halogenats.

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

1. Treball en atmosfera inerta
2. Treball en condicions anhidres
3. Filtració per gravetat
4. Extracció líquid-líquid

5. Filtració al buit

6. Cristal·lització

QÜESTIONARI

Responen les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

1. Per què s'utilitza solució saturada de NH_4Cl per aturar la reacció?
 2. Proposeu un mecanisme per a la reacció d'obertura de l'epòxid.
 3. Quants estereocentres té el producte final? Presenta activitat òptica aquest producte? Per què?
 4. L'obertura de l'epòxid és estereoespecífica. Quina estereoquímica té el producte final i per què?
 5. Per què es fa servir un èter com a dissolvent?
 6. Quin producte secundari pot esperar-se que es formi durant la generació del compost organomagnesià?
 7. Per què l'òxid de ciclohexè reacciona amb compostos organometàl·lics, mentre que el THF, que és un altre èter, no ho fa?
-

PRÀCTICA 8. PREPARACIÓ D'UN COLORANT AZOIC

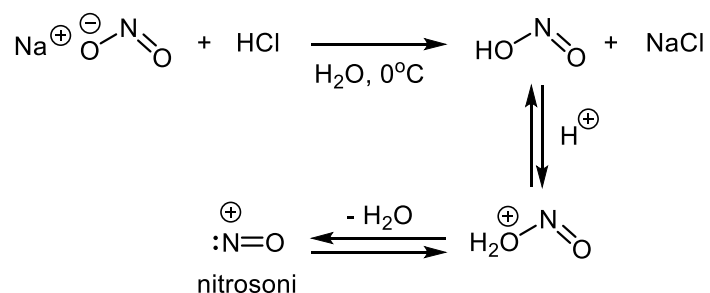
OBJECTIUS

1. Dur a terme la diazotació d'una amina aromàtica primària. Preparar la sal de diazoni de la *p*-metilanilina (*p*-toluïdina).
2. Emprar la sal de diazoni produïda per a la síntesi del colorant azoic 1-[(4-metilfenil)diazenil]naftalen-2-ol via substitució electròfila aromàtica.
3. Purificar el colorant azoic mitjançant recristal·lització.
4. Analitzar la puresa del producte per TLC.

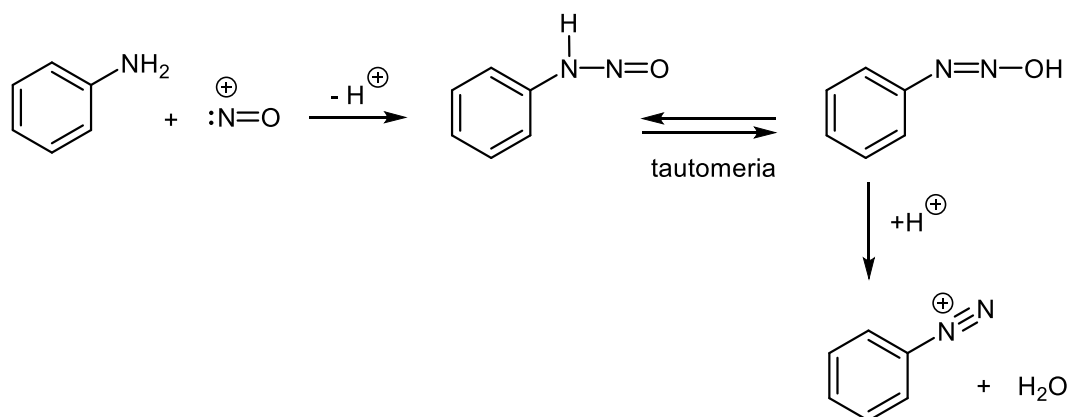
FONAMENT TEÒRIC

Les amines primàries reaccionen amb àcid nítrós en presència d'àcid clorhídric a 0 °C per donar lloc a les sals de diazoni corresponents. Les sals de diazoni derivades de les amines primàries alifàtiques es descomponen fàcilment, fins i tot a baixa temperatura, per donar alcohols i alquens, tot alliberant nitrogen. D'altra banda, les sals de diazoni derivades de les amines primàries aromàtiques són relativament més estables i es poden fer servir com a substrats versàtils en síntesi orgànica.

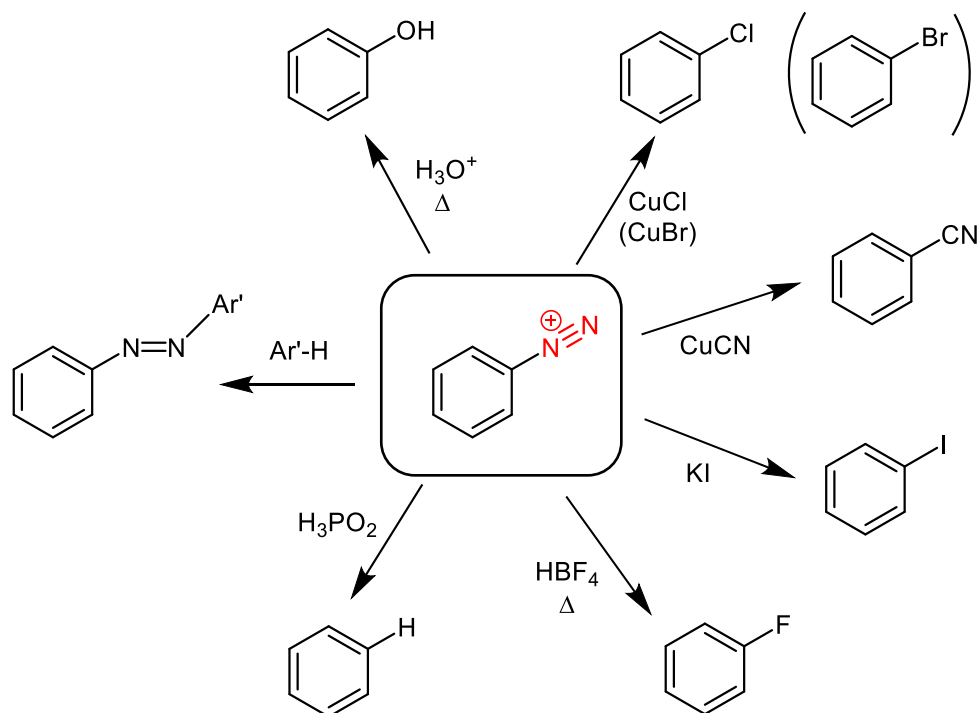
La formació de la sal de diazoni requereix com a reactiu el catió nitroso (un bon electròfil), que es pot generar *in situ* per acidificació d'una solució de nitrit sòdic:



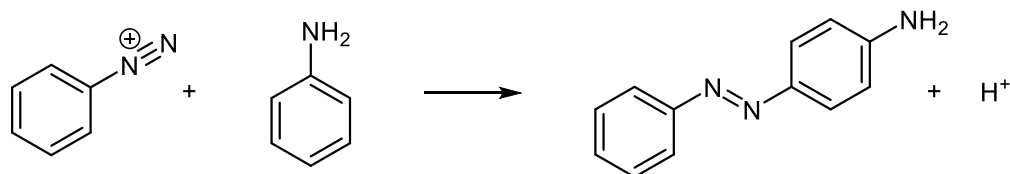
El catió nitroso s'acobra al grup amino, desplaça un protó i forma una nitrosamina, que està en equilibri tautomèric amb la forma hidroxiazo. Aquesta darrera estructura pot perdre una molècula d'aigua en condicions àcides, i dona lloc a la sal de diazoni corresponent:



Tal com s'ha anticipat, les sals de diazoni aromàtiques són compostos orgànics molt versàtils que poden experimentar un gran nombre de reaccions, i donar lloc així a tota una varietat de compostos aromàtics diferents a partir de l'amina corresponent. En moltes d'aquestes reaccions, el grup diazo es perd com a nitrogen molecular i queda substituït per altres grups funcionals.



Tanmateix, les sals de diazoni poden actuar també com a electròfils en reaccions de substitució electròfila aromàtica (S_EAr) amb anells aromàtics activats (bons nucleòfils), com ara les anilines i els fenols. Aquesta reacció, anomenada *d'acoblament azoic*, és important per a la síntesi de colorants azoics. En una reacció de S_EAr , un àtom d'hidrogen unit al sistema aromàtic és substituït per un electròfil (en aquest cas la sal de diazoni).



groc d'anilina

(primer colorant azoic en 1861)

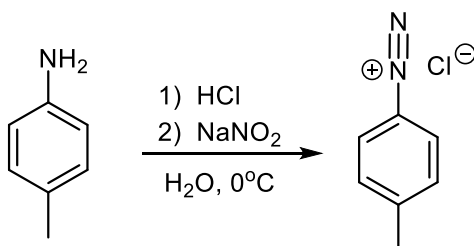
Un azocompost, o compost azo, conté el grup funcional azo $-N=N-$ i pot presentar dos isòmers geomètrics *trans* i *cis* (*E/Z*). Tanmateix, la barrera energètica entre ambdós isòmers és normalment baixa i, a temperatura ambient, és present només l'isòmer *trans* que és el més estable (el *cis* es pot formar a partir del *trans* mitjançant irradiació amb llum ultraviolada). Els colorants azoics, amb estructura general $Ar-N=N-Ar'$ (on Ar i Ar' són dos grups aromàtics), representen una de les classes més importants de colorants orgànics. El tipus de substituents presents en els dos anells aromàtics determina el color del compost azo. Aquests compostos s'utilitzen com a indicadors de pH, com a pigments en la indústria tèxtil i farmacèutica, i també com a colorants en cosmètics, paper, plàstics i aliments.

BIBLIOGRAFIA

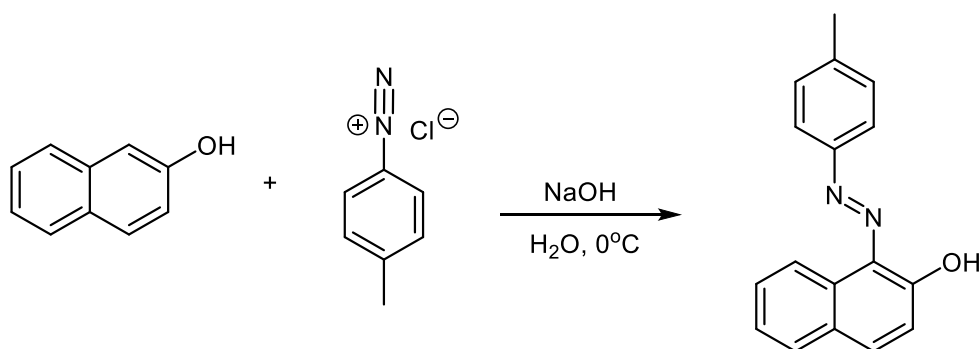
1. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. *A Small Scale Approach to Organic Laboratory Techniques*, 3a ed.; Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, CA, 2011.
2. CONANT, J. B.; LUTZ, R. E.; CORSON, B. B. *Organic Syntheses, Collective Volume I*, 49. John Wiley & Sons, New York, 1941.

EQUACIÓ QUÍMICA

1. Preparació de la sal de diazoni:



2. Preparació del colorant azoic:



NORMES DE SEGURETAT I HIGIENE D'IMPORTÀNCIA EN AQUESTA PRÀCTICA

1. **Hidròxid de sodi.** En sòlid o en dissolucions aquoses concentrades pot causar cremades greus. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
2. **Àcid clorhídric.** Irritant del sistema respiratori. Produeix cremades.
3. **p-Metilanilina (p-toluidina).** Tòxica per inhalació i ingestió, i per contacte amb la pell. S'absorbeix fàcilment a través de la pell i pot ocasionar cianosi, cefalàlgies, debilitament i confusió mental.
4. **Nitrit de sodi.** Tòxic per ingestió. No l'escalfeu. En presència de materials combustibles pot ocasionar foc o explosions.
5. **2-Naftol.** Tòxic per ingestió i inhalació. Irritant de la pell. Pot provocar lesions oculars. Molt tòxic per als organismes aquàtics. No en respireu la pols fina. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.
6. **Sals de diazoni.** Tòxiques per ingestió. Eviteu-ne el contacte amb la pell, poden ser irritants. No les escalfeu, ja que es poden descompondre de manera explosiva.
7. **1-[(4-Metilfenil)diazenil]naftalen-2-ol.** El producte és un colorant azoic. Tots els colorants azoics són mitjanament tòxics. Manipuleu el producte amb cura, eviteu-ne el contacte amb la pell.

Les referències bibliogràfiques sobre les normes de seguretat es troben a la pràctica 1.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Feu el diagrama de flux del procediment seguit en la pràctica en la llibreta de laboratori.

Per a aquesta pràctica podeu fer servir el 2-naftol que heu aïllat i purificat a la pràctica 1. Discutiu-ho amb el professor.

Tasques preliminars

- Empleneu la taula de sota per tal de determinar la quantitat (grams i mols) dels reactius que s'han d'utilitzar i les relacions molars de tots els compostos emprats.
- Prepareu 40 mL d'una solució de 1 M de NaOH.

| Compost / dissolvent | Massa molar (g/mol) | Densitat (g/mL) | Puresa / concentració | Quantitat (g o mL) | Nombre de mols (mmol) | Relació molar |
|------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|---------------|
| <i>p</i> -Metilanilina | | | | | | 1,1 |
| HCl | | 1,185 | 37 % en pes | 5 mL | | |
| NaNO ₂ | | | | | 11 | 1,1 |
| 2-Naftol | | | | | | 1 |
| NaOH _(aq.) | | | 1 M | 40 mL | | |

Preparació de la sal de diazoni

En un erlenmeyer de 50 mL es pesen (...) g de *p*-metilanilina i s'hi afegeixen 10 mL d'aigua i 5 mL de HCl concentrat (lentament). La mescla resultant, proveïda d'agitació magnètica, s'escalfa amb un bany d'aigua a 50 °C i s'hi manté fins que tota l'amina s'hagi dissolt a causa de la seva conversió completa al hidroclorur corresponent. Tot seguit es deixa refredar aquesta solució en un bany de gel. Mentrestant, es dissolen (...) g de NaNO₂ en 3 mL d'aigua. Aquesta solució de nitrit de sodi s'addiciona lentament amb una pipeta a la dissolució d'hydroclorur, mantinguda sota agitació en un bany de gel (per assegurar que la temperatura de la mescla es mantingui al voltant de 0-5 °C durant la diazotació, es poden afegir trossets de gel picat dins l'erlenmeyer). En acabar l'addició, ha de quedar una solució homogènia sense sòlid. Després de 5-10 minuts, es pot dur a terme la reacció d'acoblament azoic (s'ha de tenir en compte que la sal de diazoni és força inestable; per tant, la seva solució sempre ha de mantenir-se per sota de 5 °C i s'ha d'utilitzar tan aviat com es generi).

Preparació del colorant azoic

En un erlenmeyer de 250 mL proveït d'agitació magnètica es dissolen (...) g de 2-naftol en 40 mL de la solució 1 M de NaOH preparada anteriorment. Es refreda la solució que conté el fenolat en un bany de gel i s'hi afegeix, en porcions petites, la solució freda de la sal de diazoni sota agitació forta tot mantenint l'erlenmeyer en el bany de gel. Durant l'addició es forma una gran quantitat d'un precipitat vermellós. L'addició s'hauria de completar en uns 5 minuts.

El 2-naftol és poc soluble en solucions aquoses àcides. Per evitar-ne la precipitació en la mescla de reacció, l'addició de la solució àcida de la sal de diazoni ha de ser lenta. Cap al final de l'addició convé controlar el pH de la solució resultant. Si és necessari, es poden afegir unes gotes de solució 1 M d'hidròxid sòdic amb un comptagotes per mantenir la solució bàsica.

Acabada l'addició, la mescla de reacció es deixa agitant en el bany de gel durant 30 minuts més. S'aïlla el producte precipitat mitjançant filtració al buit i es renta diverses vegades amb aigua freda. Un cop sec el producte, es pesa, se'n calcula el rendiment i se'n determina el punt de fusió.

El colorant azoic es pot recristal·litzar d'etanol, si cal. Per saber si heu de recristal·litzar-lo, comproveu la puresa del producte per TLC comparant-lo amb el reactiu inicial, el 2-naftol (determineu quin eluent és l'adequat).

REACTIUS, PRODUCTES I LES SEVES CONSTANTS FÍSQUES

1. *p*-Metilnilina (*p*-toluïdina): PF = 44-45 °C; PE = 200,5 °C (1 atm); $d^{20} = 0,9619$ g/mL
2. 2-Naftol: PF = 121,5 °C; $pK_a = 9,5$
3. Àcid clorhídric concentrat: 37 % pes; $d^{20} = 1,185$ g/mL
4. Hidròxid de sodi
5. Nitrit de sodi

MATERIAL NECESSARI

1. Erlenmeyer de 50 i 250 mL
2. Provetes de 10 i 100 mL
3. Bany de gel i aigua
4. Agitador magnètic
5. Comptagotes (pipetes Pasteur)
6. Agitador magnètic
7. Embut de Büchner, junta Guko i kitasato de 250 mL
8. Baló esmerilat de 100 mL i refrigerant de reflux

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

1. Les aigües mares generades en filtrar el producte precipitat durant la reacció s'han de llençar al contenidor de dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO.
2. Les aigües mares de la recristal·lització s'han de llençar al contenidor de dissolvents orgànics no halogenats.

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

1. Filtració al buit
2. Recristal·lització
3. Cromatografia en capa prima

QÜESTIONARI

Responeu les preguntes següents a la part posterior de la llibreta de laboratori:

1. Per què la reacció de diazotació s'ha de dur a terme a 0 °C?
2. Si la diazotació de la *p*-toluïdina es fa a 30 °C en lloc de 0-5 °C s'obté un subproducte amb un rendiment elevat. Digueu de quin subproducte es tracta.
3. Es disposa al laboratori d'una barreja de 2-naftol i *p*-toluïdina. Proposeu un procediment experimental, en forma de diagrama de flux, per separar aquests dos compostos en funció de les seves propietats àcid-base. Per respondre aquesta pregunta repasseu allò que heu après a la pràctica 1.
4. Dibuixeu les estructures de Lewis de l'azocompost i de la *p*-toluïdina quan es troben en solució aquosa a pH = 7.

PART 4

PLA DE GESTIÓ DE RESIDUS DE LA DOCÈNCIA PRÀCTICA

PLA DE GESTIÓ DE RESIDUS DE LA DOCÈNCIA PRÀCTICA

| | |
|-------------|---------------------------------------------|
| Ensenyament | Grau en Química |
| Secció | Química Orgànica |
| Assignatura | Laboratori Bàsic de Química Orgànica |

Edició: **Unitat de Qualitat, Medi Ambient i Seguretat**

Facultat de Química

Juny de 2023

Introducció

La Facultat de Química reconeix en la política de qualitat el compromís amb la preservació del medi ambient i amb el desenvolupament sostenible de la societat. En el cas particular de la Facultat, es dedica un esforç especial a la minimització de les quantitats de residus de laboratori generats i a la reducció de la seva perillositat i el seu impacte ambiental.

En aquest sentit, cal gestionar els residus de laboratori de manera separada, igual com es fa amb els residus domèstics, atenent criteris ambientals i de seguretat, sent conscients en tot moment que es tracta de residus especialment contaminants i perillosos per a la salut i el medi ambient.

Aquesta guia presenta d'una manera clara i esquemàtica la gestió dels diferents residus que generareu a través de les pràctiques d'aquesta assignatura, atenent criteris d'eficiència, seguretat i respecte pel medi ambient. Per a cada pràctica disposareu d'una fitxa amb la relació de residus que es generen i la indicació de com gestionar-los i el contenidor de destí que correspon a cadascun d'ells.

Finalment, recordeu que no està permès abocar cap residu per l'aigüera, excepte en els casos en què us ho indiqui aquesta guia o el vostre professor. Per a qualsevol dubte, consulteu sempre al vostre professor responsable com heu de gestionar correctament el residu.

Tots els cromatofolis emprats per fer cromatografia en capa prima s'han d'abocar al bidó ballesta destinat a material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc.

Pràctica 1. Separació d'una mescla de compostos orgànics segons les seves propietats àcid-base

| Residu | Contenidor de destí | Etiqueta |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Aigües mares fraccions I i II | Abocar per l'aigüera amb aigua abundant | — |
| Fase aquosa de la fracció III | Abocar per l'aigüera amb aigua abundant | — |
| Sulfat de sodi d'assecar i el paper de filtre | Bidó ballesta | Material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc. |
| <i>tert</i> -Butil metil èter | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics no halogenats |

Pràctica 2. Separació d'una mescla de compostos orgànics per cromatografia en columna

| Residu | Contenidor de destí | Etiqueta |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Hexà i acetat d'etil | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics no halogenats |
| Diclorometà o mescles on estigui present | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics halogenats |
| Gel de sílice (columna) | Recipient de boca ampla per a sòlids | Sòlids orgànics halogenats |
| Llana de vidre (o cotó) | Bidó ballesta | Material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc. |

Pràctica 3. Extracció de productes naturals

| Residu | Contenidor de destí | Etiqueta |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Residu de canyella | Paperera | — |
| Fase aquosa de l'extracció amb diclorometà | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO |
| Diclorometà | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics halogenats |
| Sulfat de sodi d'assecar i el paper de filtre | Bidó ballesta | Material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc. |
| Solucions hidroalcohòliques | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics no halogenats |

| Pràctica 4. Química d'alquens i alquins | | |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Residu | Contenedor de destí | Etiqueta |
| Hidrobromur de piridini perbromur residual (reduït) | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics halogenats |
| Aigües mares de l'obtenció del meso-1,2-dibromo-1,2-difeniletà | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics halogenats |
| Metanol de rentar i de la recristal·lització | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics halogenats |
| Aigües mares de l'obtenció del difenilacetilè | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO |

| Pràctica 5. Reaccions de substitució nucleòfila S_N1 i S_N2: un estudi per cromatografia de gasos | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Residu | Contenedor de destí | Etiqueta |
| Fases etèries que contenen haloalcans | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics halogenats |
| Fases aquoses de les extraccions | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO |
| Sulfat de magnesi d'assecar i el paper de filtre | Bidó ballesta | Material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc. |

| Pràctica 6. Reaccions d'eliminació: deshidratació d'un alcohol | | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Residu | Contenedor de destí | Etiqueta |
| Residu de destil·lació (dissolt en acetona) | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics no halogenats |
| Aigües mares del rentat + solució aquosa de NaHCO_3 | Abocar per l'aigüera amb aigua abundant | — |
| Clorur de calci d'assecar i el paper de filtre | Bidó ballesta | Material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc. |
| Solucions de bromació neutralitzades amb HCO_3^- | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics halogenats |
| Solucions amb Mn(IV) | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics no halogenats |

| Pràctica 7. Química de compostos organometàl·lics | | |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Residu | Contenedor de destí | Etiqueta |
| Sulfat de magnesi d'assecar i el paper de filtre | Bidó ballesta | Material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc. |
| Llana de vidre (o cotó) | Bidó ballesta | Material contaminat amb productes químics: guants, papers, absorbents, etc. |
| Fase aquosa de la decantació | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO |
| <i>tert</i> -Butil metil èter i hexà | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics no halogenats |

| Pràctica 8. Preparació d'un colorant azoic | | |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Residu | Contenedor de destí | Etiqueta |
| Aigües mares de filtrar el precipitat format en la reacció | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolucions aquoses orgàniques o d'alta DQO |
| Aigües mares de la recristal·lització | Recipient de boca estreta per a líquids | Dissolvents orgànics no halogenats |

