

Química Orgânica I

Componente laboratorial: protocolos e questionários

DQB

2021/2022

Regras de funcionamento

- Aulas práticas são obrigatórias (presença mínima de 2/3)
- A realização dos testes da componente prática é obrigatória
- Bata e óculos de proteção/viseira (obrigatório)
- Preparação antecipada das aulas (técnicas e trabalhos laboratoriais)
- Para todos os trabalhos experimentais deve consultar no Moodle o módulo “Segurança DQB (2021/22)” com informação sobre Segurança no Laboratório Químico (Rótulos, Pictogramas de Perigo, Advertências de perigo (Frases H) e Recomendações de prudência (Frases P) e Fichas de dados de segurança (FDS).
- Caderno de laboratório (obrigatório e individual)

Aula PL1

Destilação simples e fracionada. Evaporador Rotativo. Refluxo

Ver os seguintes vídeos e responder às seguintes questões:

Vídeo sobre a destilação simples e a destilação fracionada

<https://www.youtube.com/watch?v=GtuMIWMajtw> (MIT)

Vídeos sobre a utilização do evaporador rotativo

<https://www.youtube.com/watch?v=7c0XL-ZQn5I&feature=relmfu> (MIT)

<https://www.youtube.com/watch?v=113V95Hf8gw> (Univ de Bath)

Vídeo sobre o refluxo simples e com tubo de cloreto de cálcio. Refluxo com adição simultânea de reagente

<https://www.youtube.com/watch?reload=9&v=fHEk2WFgmXQ> (MIT)

Questões PL1

- 1- a) Que técnica utilizaria se precisasse de realizar uma reação com aquecimento e cujo solvente fosse a acetona (p.e. 56°C) durante 10 min.?
b) Apresente a montagem, indicando o nome de todos os componentes necessário para a montagem (vidro, metal, etc.).

- 2- Considere que tem 50 mL de cada uma das seguintes misturas:
Mistura 1: éter dietílico p.e. 35 °C e dimetilformamida p.e. 153 °C
Mistura 2: éter dietílico p.e. 35 °C e acetato de etilo p.e. 77 °C
a) Qual seria a técnica adequada para a separação de cada mistura?
b) Se pretender recolher apenas o éter dietílico diga em que altura/temperatura pode terminar o processo?

- 3- a) Qual a vantagem da utilização do evaporador rotativo/rotavapor?
b) Indique quais são as 6 regras enumeradas no vídeo para usar o rotavapor?

“Organikum – Química Orgânica Experimental”, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997.

- Destilação simples, Evaporador rotativo pp. 49-57
- Refluxo pp. 3-15

Aula PL2

Extração / Secagem / Filtração simples e a vácuo

Ver os seguintes vídeos e responder às seguintes questões:

Vídeo sobre extração líquido-líquido, secagem e filtração simples (gravimétrica):

<https://www.youtube.com/watch?v=ciWpS6SetdY>

Filtração simples e a vácuo: <https://www.youtube.com/watch?v=P-UBuAFxJiA> (MIT)

Filtração simples: <https://www.youtube.com/watch?v=-De2VCoLEcc> (Univ. Bath)

Filtração a vácuo: <https://vimeo.com/243641172> (Univ. Bath)

Questões PL2

- 1- Indique em que tipo de filtração deve usar o papel de filtro dobrado em pregas. Qual a vantagem deste tipo de dobragem relativamente à dobragem simples? (justifique).
- 2- Indique qual é a principal vantagem de fazer uma filtração a vácuo relativamente a uma filtração simples
- 3- Relativamente ao vídeo da extração líquido/líquido indique:
 - a) Quais os agentes secantes mencionados e quais as vantagens/características de cada um.
 - b) Como se pode evitar a formação de emulsões?
 - c) Em caso de se formar uma emulsão quais são as 4 formas indicadas para resolver a situação.
 - d) Pretendeu-se fazer uma extração líquido/líquido com água e um solvente orgânico (éter dietílico, acetona ou clorofórmio). Indique para cada uma das situações anteriores se o solvente orgânico se encontra na fase superior ou inferior. Justifique com base nos dados da Tabela 1.
 - e) Se durante uma extração líquido/líquido tiver dúvidas de qual é a fase orgânica e a fase aquosa, que teste rápido poderá efetuar para proceder à correta identificação das fases?
 - f) Se numa extração líquido/líquido usar como fase aquosa uma solução saturada de NaHCO_3 para remover os vestígios de um ácido, que cuidados deve ter na manipulação da ampola. Justifique indicando a respetiva reação química envolvida.
 - g) Como procederia para separar uma mistura de ácido benzóico e tolueno através de uma extração líquido/líquido.
 - h) Como procederia para separar uma mistura de anilina e tolueno através de uma extração líquido/líquido.

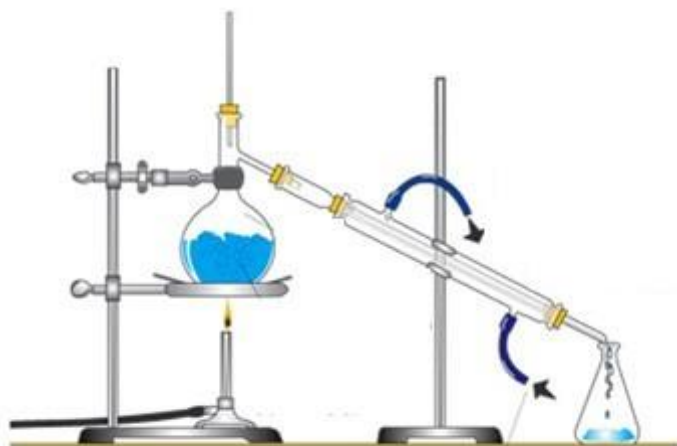
Tabela 1 – Propriedades físicas de solventes comuns em Química Orgânica

Solvente	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Densidade (mg/mL)	Miscibilidade em água
Éter dietílico	35	-117	0,713	Não
Acetona	56	-95	0,788	Sim
Diclorometano	40	-95	1,326	Não
Tolueno	111	-96	0,867	Não
Clorofórmio	61	-64	1,489	Não
Acetato de etilo	77	-84	0,901	Não
Etanol	78	-114	0,789	Sim
Água	100	0	0,998	-

“Organikum – Química Orgânica Experimental”, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997 (Secagem de sólidos 37-40).

Aula PL3

Síntese de 2-cloro-2-metilbutano e sua purificação por destilação simples



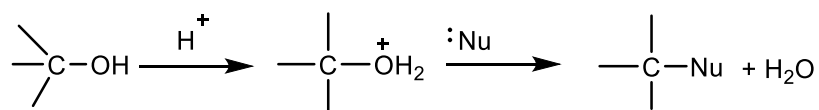
Objetivo

Síntese de 2-cloro-2-metilbutano por reação de substituição nucleófila (S_N1) do álcool 2-metilbutan-2-ol com o ácido clorídrico.

Introdução teórica

O método laboratorial mais vulgar para a síntese de halogenetos de alquilo consiste na substituição do grupo hidroxilo dos álcoois por um átomo de halogéneo.

As reacções de substituição nucleófila S_N com álcoois podem ser representadas através do seguinte esquema geral:



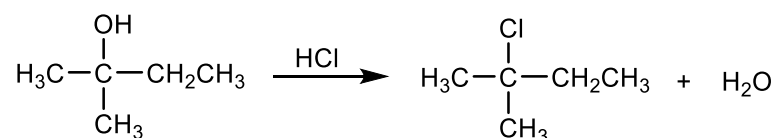
Esquema 1 – Reação de substituição nucleófila

O nucleófilo é representado por :Nu e deve ter um par de electrões não partilhado para formar uma nova ligação covalente. O grupo OH forma uma ligação polarizada com o carbono a que está ligado, pelo que necessita de ser activado para se tornar um bom grupo rejeitado.

A velocidade de reação varia marcadamente consoante o álcool. Assim os álcoois terciários reagem quase instantaneamente à temperatura ambiente, enquanto que os álcoois primários necessitam

de mais tempo e temperaturas mais elevadas. Este resultado indica que o mecanismo envolvido nestas reacções deve ser diferente. Está comprovado que a reacção com os álcoois terciários se dá por um mecanismo S_N1 , que envolve a formação de um carbocatião terciário que é altamente favorecida devido à sua estabilidade. Os álcoois primários reagem por um mecanismo S_N2 , uma vez que não se formam carbocatiões primários.

Esquema Reacional



Material e reagentes

Material: 1 ampola de decantação de 200 cm³, 2 copos de 150 cm³, 2 copos de 100 cm³, 1 proveta de 100 cm³, 1 funil de vidro, papel de filtro, 1 balão de fundo redondo de 100 cm³, 1 cabeça de destilação, 1 adaptador de termómetro, 1 termómetro, 1 refrigerante de *Liebig*, 1 alonga, 1 *Erlenmeyer* de 100 cm³, 1 tubo de ensaio, pipetas de *Pasteur*, manta de aquecimento.

Reagentes: 2-Metilbutan-2-ol, ácido clorídrico concentrado, solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio, sulfato de magnésio anidro.

Procedimento

1. Misture cuidadosamente 2-metilbutan-2-ol (30 g, 0.34 mol) em ácido clorídrico concentrado (100 cm³) numa ampola de decantação. Após 4 minutos de agitação, separe as duas fases.
2. Lave cuidadosamente o extracto orgânico com uma solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio.
3. Lave o composto com água (2x20 cm³). Seque-o com sulfato de magnésio anidro.
4. Purifique o produto final por destilação simples.
5. Faça o teste do nitrato de prata. Adicione num tubo de ensaio umas gotas de solução de nitrato de prata a um pequeno volume do composto obtido.

Questões PL3

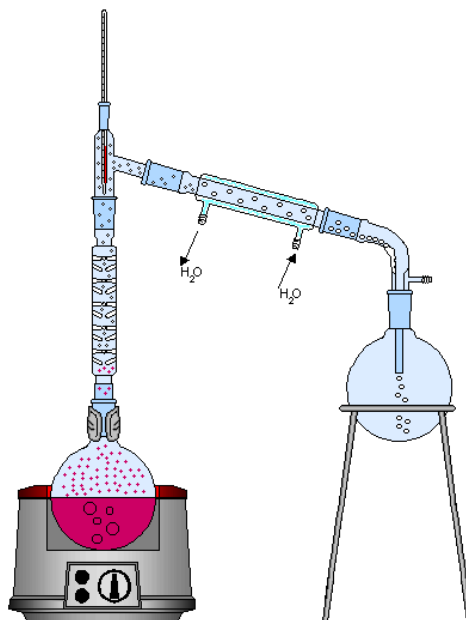
1. Para conhecimento das medidas de segurança no laboratório a adotar na manipulação dos reagentes consulte as fichas de dados de segurança (FDS) disponíveis no Moodle e responda às questões:
 - a) Relativamente ao frasco que contém o reagente 2-metilbutan-2-ol indique a **palavra sinal** bem como os **pictogramas de perigo** que espera encontrar no seu rótulo. Explique o seu significado.
 - b) Relativamente ao reagente ácido clorídrico indique as suas **advertências de perigo** e **recomendações de prudência**.
 - c) Nos laboratórios do DQB há o cuidado de não eliminar diretamente para o ambiente os resíduos de solventes orgânicos, mas antes fazer a sua recolha em recipientes próprios para posterior inceneração. Para este efeito estão disponíveis dois contentores: **contentor A** para recolha de solventes orgânicos halogenados; **contentor B** para recolha de solventes orgânicos não halogenados. Indique se no final do trabalho laboratorial poderá usar algum destes contentores para recolha do produto de substituição formado? Em caso afirmativo, qual o contentor a escolher?
2. Escreva o mecanismo da reação.
3. Que produtos secundários poderá obter nesta reação?
4. No passo 2 do trabalho tem que lavar o produto formado com uma solução de hidrogenocarbonato de sódio. Indique para que serve esta lavagem e escreva a reação química que traduz o processo.
5. O produto da reação deve ser purificado por destilação simples. Dada a natureza dos possíveis contaminantes, acha que este processo é adequado? Explique.
6. Indique por que razão uma destilação simples deve sempre ter uma abertura para a atmosfera e diga por que razão é mais vantajoso fazer entrar a água de refrigeração pela parte inferior do condensador e sair pela extremidade oposta, do que em sentido contrário.
7. Calcule o rendimento da reação.
8. O que espera observar no teste de nitrato de prata.

Bibliografia

“Organikum – Química Orgânica Experimental”, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997.

Aula PL4

Síntese de 2-metilbut-2-eno (amileno)

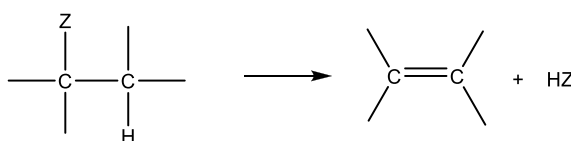


Objetivo

Síntese de amileno a partir de 2-metilbutan-2-ol por reação de eliminação E1. Utilização de destilação fracionada para separar o amileno da mistura reacional.

Introdução teórica

As reações de eliminação são geralmente usadas para preparar alcenos. Estas reações ocorrem com compostos orgânicos funcionalizados (Esquema 1), através da perda do grupo funcional (grupo rejeitado, -Z) e do protão ligado ao carbono adjacente (β) àquele que está ligado ao grupo rejeitado. A este tipo de reação, no qual o substrato perde HZ dando origem a uma ligação dupla carbono-carbono, dá-se o nome de reação de eliminação 1,2 ou eliminação β :

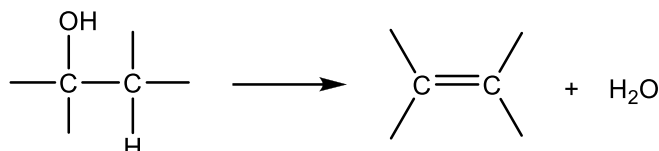


Esquema 1 – Esquema geral da reação de eliminação

Embora existam diversos compostos orgânicos com grupos funcionais diferentes, que sofrem este tipo de reação em condições apropriadas, os dois tipos de compostos orgânicos mais utilizados para

a preparação de alcenos são os halogenetos de alquilo e os álcoois, envolvendo a perda de halogeneto de hidrogénio e de água, respectivamente.

Quando se utilizam álcoois como compostos de partida para a preparação de alcenos, dá-se a esta reação de eliminação o nome de desidratação. A referida reação requer aquecimento e a presença de ácido forte como catalisador, dando origem a um alceno ou a uma mistura de alcenos (Esquema 2).

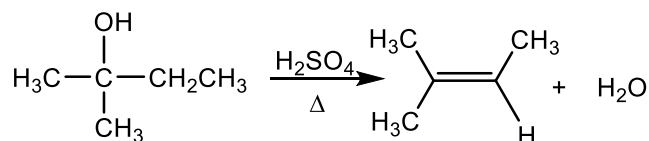


Esquema 2 – Esquema geral da reação de desidratação

O ácido é essencial pois converte o grupo OH, que é dificilmente rejeitado, num bom grupo rejeitado (R-OH_2^+). A desidratação com álcoois terciários dá-se por um mecanismo E1, que envolve a formação de um carbocátion terciário altamente favorecida devido à elevada estabilidade do mesmo. Neste tipo de reações utilizam-se como catalisadores ácido sulfúrico ou fosfórico, e não ácido clorídrico ou bromídrico, porque as suas bases conjugadas são nucleófilos e podem dar origem ao produto de substituição nucleófila.

Neste trabalho é preparado 2-metilbut-2-eno (amileno) a partir da desidratação de 2-metilbutan-2-ol, catalisada por ácido sulfúrico.

Esquema Reacional



Material e reagentes

Material: 1 ampola de decantação de 200 cm³, 2 copos de 150 cm³, 2 copos de 100 cm³, 2 provetas de 50 cm³, 1 pipeta graduada de 20 cm³, 1 pipeta graduada de 10 cm³, 1 funil de vidro, papel de filtro, 1 balão de fundo redondo de 200 cm³, 1 cabeça de destilação, 1 adaptador de termómetro, 1 termómetro, 1 refrigerante de *Liebig*, 1 refrigerante de *Vigreux*, 1 longa, 2 *Erlenmeyers* de 100 cm³, 1 tubo de ensaio, pipetas de *Pasteur*, manta de aquecimento.

Reagentes: 2-metilbutan-2-ol, ácido sulfúrico concentrado, solução de hidróxido de sódio a 10%, sulfato de magnésio ou de sódio anidro e água de bromo.

Procedimento

1. Prepare num balão de fundo redondo, uma solução de ácido sulfúrico (14 cm^3) em água (28 cm^3); adicione cuidadosamente, em pequenas porções, o ácido sobre a água fria. Arrefeça o balão e adicione, sob agitação, 2-metilbutan-2-ol (27 cm^3 , 21,7 g, 0,25 mol).
2. Monte uma destilação fraccionada colocando o balão receptor numa tina de gelo.¹
3. Mantenha a destilação enquanto for recolhendo alceno.
4. Lave o destilado com solução de hidróxido de sódio a 10% (10 cm^3) e seguidamente, com água.
5. Seque a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro.²
6. Pese o produto obtido.
7. Faça o teste de insaturação adicionando algumas gotas de água de bromo a uma pequena quantidade de composto contida num tubo de ensaio.
8. Elabore o relatório desta experiência que deve incluir as respostas às questões abaixo indicadas.

Questões PL4

1. Escreva o mecanismo da reação.
2. Que outro isómero do amileno se pode formar nesta reação?
3. Diga, **para esta experiência**, qual o objectivo de efectuar cada uma das destilações indicadas no protocolo.
4. Desenhe a montagem correspondente à primeira destilação que deve efectuar e escreva o nome de todos os componentes (vidro, metal, etc.).
5. Como se designam e qual a função dos pedaços de porcelana que se utilizam nas destilações?
6. Explique porque se lava o primeiro destilado com uma solução de hidróxido de sódio.

¹ O amileno tem um ponto de ebulição muito baixo ($38,5 \text{ }^\circ\text{C}$), portanto uma condensação eficiente é muito importante.

² Não adicione demasiado agente exsiccante. A adsorção da água no líquido faz-se gradualmente, por isso espere algum tempo agitando de vez em quando. Se o líquido perder a turvação é porque adicionou suficiente agente exsiccante; se isso não acontecer, repita a operação de secagem.

7. O que espera observar experimentalmente quando se adiciona água de bromo ao amileno? Apresente o mecanismo da reacção.
8. Calcule o rendimento da reacção.

Bibliografia

J. R. Mohrig, C. N. Hammond, T. C. Morril, D. C. Neckers *Experimental Organic Chemistry*, 1st ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 1998.

“Organikum – Química Orgânica Experimental”, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997.

- Destilação simples e rectificação pp. 48-72
- Extracção pp.76-79

L. M. Harwood, C. J. Moody *Experimental Organic Chemistry*, 1st ed.; Blackwell Scientific Publications: London, 1989.

P. Michael Doyle, William S. Mungall *Experimental Organic Chemistry*, John Wiley & sons: New York, 1982.

Aula PL5

Técnicas de recristalização e determinação do ponto de fusão

Ver os seguintes vídeos:

Recristalização:

- Vídeo nº 1 <https://www.youtube.com/watch?v=7LBGQHjgHEw> (
- Vídeo nº 2 <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=genmtAjsDzA>

Determinação do ponto de fusão (p.f.):

- Vídeo nº3 <https://www.youtube.com/watch?v=iinr4-OCOYc> (MIT)
- Vídeo nº 4 <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=zMjl9MzpySU>

Questões PL5

1. Qual o objetivo da recristalização?
2. Escreva quais os passos que deve seguir para efetuar uma recristalização.
3. Descreva os procedimentos que o vídeo nº1 apresenta para a escolha do melhor solvente de recristalização para o naftaleno.
4. O benzoato de fenilo é um composto que também se pode recristalizar de etanol, assim como o naftaleno apresentado no vídeo. Caso haja uma ruptura no fornecimento de etanol no seu laboratório, como deve proceder para recristalizar o benzoato de fenilo? (sugestão: inspire-se na segunda parte do vídeo nº1).
5. Comente o grau de pureza de um composto quando ao determinar o respectivo p.f. se encontrou perante uma das seguintes situações:
 - a) O p.f. determinado estava 5 °C abaixo do valor tabelado e um intervalo de fusão de 4°C
 - b) O p.f. determinado era 0,5 °C inferior ao tabelado e o intervalo de fusão de 1 °C.
6. Após a realização de uma síntese, diga como pode confirmar, utilizando a determinação do ponto de fusão, que conseguiu obter o composto pretendido.

“Organikum – Química Orgânica Experimental”, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997. (Determinação do ponto de fusão 97-101; Recristalização pp. 44-47).

Aulas PL6 e PL7

Síntese de difenilmetanol pelo método de GRIGNARD



Victor Grignard³

Objetivo

Síntese de difenilmetanol a partir de bromobenzeno *via* formação intermediária de um reagente de GRIGNARD.

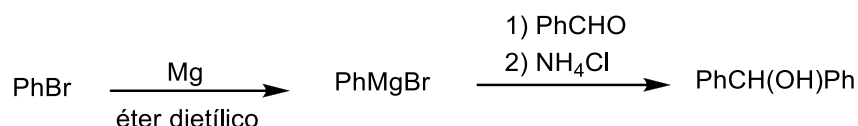
Introdução teórica

Os reagentes de GRIGNARD (R-MgX) são compostos organomagnesianos intermediários, recativos, largamente usados em síntese orgânica. Comportam-se como bases muito fortes e excelentes nucleófilos devido ao carácter aniónico do átomo de carbono do grupo alquilo (R) ligado ao magnésio, em consequência da diferença de eletronegatividades deste átomo e do magnésio. Assim, estes reagentes são utilizados em reações de adição e de substituição nucleófila, permitindo

³ **Victor Grignard** nasceu em Cherbourg, França, a 6 de Maio de 1871, e faleceu em Lyon, França, a 13 de Dezembro de 1935. A sua descoberta mais importante foi a dos compostos organomagnesianos, chamados “reagentes de Grignard”. O novo método de síntese orgânica desenvolvido foi denominado “reação de Grignard”. Por esta descoberta foi-lhe atribuído o Prémio Nobel de Química em 1912.

a formação de novas ligações carbono-carbono. Por exemplo, a reação de reagentes de GRIGNARD com aldeídos dá origem a álcoois, tal como se vai verificar neste trabalho. A preparação do reagente de GRIGNARD requer condições completamente anidras, devido ao seu carácter fortemente básico.

Esquema Reacional



Procedimento

A. Preparação do reagente de GRIGNARD

Todo o material deve ser previamente seco na estufa.

1. A um balão de 250 mL com duas tubuladuras adapte um funil de adição e um condensador de refluxo. No topo do condensador de refluxo e do funil de adição adapte tubos de cloreto de cálcio. Coloque no balão limalha de magnésio (1,6 g) e uma barra de agitação magnética.⁴
2. Prepare uma solução de bromobenzeno seco (7,1 mL; 10,6 g; 67,5 mmol) em éter dietílico anidro (32 mL).
3. Coloque esta solução no funil de adição e deixe gotejar cerca de 1/3 do seu volume, lentamente, sobre o magnésio, mantido sob agitação magnética. A formação do reagente de GRIGNARD é indicada pela turvação da solução contida no balão. Se houver dificuldade em iniciar a reação adicione um cristal de iodo.
4. Depois da reação se ter iniciado, adicione a restante solução de bromobenzeno a uma velocidade tal que o éter dietílico fique em ebulição suave.
5. Lave o funil de adição com um pouco de éter dietílico anidro e adicione-o ao balão.
6. Aqueça a mistura em refluxo durante 15 min.

⁴ Utilize como base uma placa de agitação

B. Preparação de difenilmetanol

1. Prepare uma solução de benzaldeído (6,1 mL; 6,4 g, 60 mmol) em éter dietílico anidro (16 mL).
2. Coloque esta solução dentro do funil de adição e goteje-a para a mistura reacional.
3. Aqueça a mistura reacional em refluxo durante 15 min.
4. Deixe arrefecer.
5. Adicione lentamente uma solução saturada de cloreto de amónio, mantendo a mistura sob agitação magnética, até coalescência dos sais de magnésio.
6. Decante a fase etérea.
7. Lave o sólido que permaneceu no balão com éter dietílico e adicione a solução à fase etérea.
8. Destrua o sólido no balão com ácido clorídrico diluído.
9. Lave a fase etérea com água, seque-a com sulfato de magnésio anidro, filtre e evapore a solução à secura no evaporador rotativo.
10. Recristalize o resíduo com éter de petróleo 40-60 °C.
11. Pese o composto obtido e calcule o rendimento. Após secagem no exsiccador, volte a pesar o composto e a determinar o rendimento obtido.
12. Determine o ponto de fusão.

Questões PL6 e PL7

1. Escreva as equações químicas que traduzem o processo.
2. Calcule o rendimento da reação global.
3. Durante a formação do reagente de GRIGNARD é necessário evitar o seu contacto com humidade ou dióxido de carbono, razão pela qual utiliza material seco e coloca o tubo de

cloreto de cálcio no topo do refrigerante. Explique, através de reações químicas, por que razão teve de tomar esses cuidados.

4. Por que razão adicionou a solução de cloreto de amónio no passo 5 da parte B relativa à técnica que conduz à formação de difenilmetanol? Escreva a equação química que traduz a reação que ocorre neste passo.

5. No passo 7 da Parte B do protocolo, relativa à formação de difenilmetanol, lavou o sólido do balão com éter dietílico. Por que razão este éter já não necessitou de ser anidro.

Bibliografia

T. W. G. Solomons, G. B. Fryhle Organic Chemistry, 9th edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 2008.

J. R. Mohrig, C. N. Hammond, T. C. Morril, D. C. Neckers Experimental Organic Chemistry, 1st ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 1998.

“Organikum – Química Orgânica Experimental”, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997.

- Destilação simples, Evaporador rotativo pp. 49-57
- Extração pp.76-79
- Refluxo pp. 3-15
- Recristalização pp. 44-47
- Secagem de sólidos 37-40
- Determinação do ponto de fusão 97-101

Aulas PL8 e PL9

Extração de trimiristina a partir da noz-moscada



Objetivo

Isolamento da trimiristina existente na noz-moscada, através de extração sólido/líquido.

Introdução teórica

A noz-moscada é uma especiaria proveniente da espécie *Myristica fragans*, pertencente à família das *Myristicaceae*. A sua composição química é bastante complexa, contendo entre outros componentes, água, compostos azotados, gorduras, óleos essenciais, amido e celulose. O óleo essencial, muito utilizado em perfumaria e na indústria farmacêutica, tem na sua composição “miristicina” ($C_{11}H_{12}O_3$) (Figura 1), que atua como narcótico e é tóxica quando ingerida em grandes quantidades. O constituinte maioritário das gorduras é a trimiristina, um triacilglicerol (lípidio saponificável), de cuja hidrólise se obtém ácido mirístico (ácido gordo saturado, $C_{14}H_{28}O_2$), que pode ser utilizado como substituto da manteiga de cacau.

Neste trabalho vai ser extraída a trimiristina da noz-moscada através de uma extração sólido/líquido usando um solvente tão seletivo quanto possível para o composto desejado. A eficiência do processo de separação utilizado depende da solubilidade do composto desejado no solvente de extração, do volume de solvente, do número de vezes que o processo é repetido e do grau de pulverização da amostra.

A eficiência da extração é determinada do seguinte modo:

$$\text{Eficiência da Extração} = \frac{\text{Peso de composto isolado}}{\text{Peso da matéria-prima}} \times 100$$

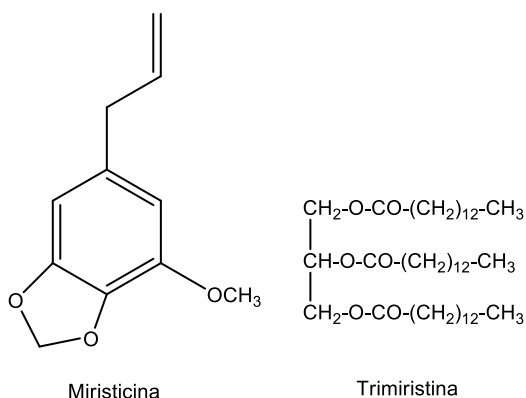


Figura 1 – Estrutura da miristicina e da trimiristina

Material e reagentes

Material: 2 *Erlenmeyer* de 250 mL; 3 *Erlenmeyer* de 100 mL; 2 *Erlenmeyer* de 25 mL; provetas (1 de 100 mL; 2 de 50 mL e 1 de 20 mL); 2 vidros de relógio; 1 funil de vidro médio; papel de filtro para o funil de vidro; 1 *Kitasato*; 1 funil de *Buchner*; papel de filtro para este funil. Placa e barra de agitação.

Reagentes: Noz-moscada; éter dietílico; metanol

A. Extração da trimiristina

Procedimento:

1. Coloque noz-moscada moída (7,5 g) num *Erlenmeyer* de 100 mL e adicione cuidadosamente éter dietílico (25 mL).
2. Coloque uma barra de agitação, tape o *Erlenmeyer* com um vidro de relógio, e deixe em agitação durante 15 min à temperatura ambiente. Pare a agitação e deixe repousar até à deposição do sólido.
3. Prepare um papel de filtro, coloque-o no respetivo funil de vidro, e decante a mistura obtida em 2. para esse funil, recolhendo o filtrado num *Erlenmeyer* de 250 mL. Guarde esta solução.
4. Adicione uma segunda porção de 25 mL de éter dietílico ao resíduo de noz-moscada que ficou no primeiro *Erlenmeyer* e repita o processo de extração.
5. Decante o segundo extrato e filtre-o através do funil usado em 3 para o *Erlenmeyer* de recolha.
6. Lave o papel de filtro com éter dietílico (15 mL) e adicione aos filtrados obtidos anteriormente.

7. Adicione lentamente metanol (65 mL) ao extrato etéreo, agitando continuamente o *Erlenmeyer*. Coloque em gelo e deixe assentar o precipitado formado.
8. Filtre por sucção o precipitado de trimiristina obtido em 7. e lave-o com uma pequena porção de uma solução de éter dietílico-metanol (1:1)..
9. Pese a quantidade de composto obtido e calcule o rendimento da extração.
10. Determine o ponto de fusão do composto extraído (p. f. tabelado: 56 °C).⁵

B. Saponificação da trimiristina

Procedimento:

11. Adicione num balão de 50 mL, trimiristina (0.3g), uma solução de hidróxido de sódio 6M (10 mL) e etanol (10 mL).
12. Adapte um condensador de refluxo e deixe a mistura em refluxo durante cerca de 1 hora.
13. Deite o conteúdo do balão em água (100 mL) e misture gradualmente, mexendo com uma vareta, ácido clorídrico concentrado (20 mL).
14. Filtre num funil de *Büchner* o precipitado branco obtido e lave com água (5 mL).
15. Deixe secar no exsiccador com sílica gel e sob vácuo e determine o ponto de fusão.

C. Identificação da trimiristina e do ácido mirístico por cromatografia em camada fina

Procedimento:

Como a trimiristina e o ácido mirístico têm pontos de fusão semelhantes, é necessário recorrer a outros métodos que permitam identificar aqueles compostos e suas misturas.

1. Em dois *Erlenmeyers* de 25 mL dissolva alguns cristais dos dois compostos em diclorometano.

⁵ A trimiristina pode existir em mais do que uma forma cristalina (composto polimórfico). As duas outras formas sólidas fundem a 32 e 44 °C, não são tão estáveis como a que funde a 56 °C e convertem-se nela lentamente.

2. Sobre uma placa cromatográfica de sílica-gel aplique com uma pipeta de *Pasteur* uma gota das soluções de trimiristina e ácido mirístico. Esta aplicação deve ser feita a cerca de 1 cm de cada uma das extremidades da placa. Deixe secar as gotas.
3. Introduza a placa cromatográfica numa câmara de eluição contendo o eluente (*n*-hexano/acetato de etilo 6:4). A quantidade de eluente a usar não deve atingir os pontos da placa onde se fez a aplicação dos dois solutos a analisar.
4. Deixe eluir até cerca de 1 cm do topo da placa.
5. Seque a placa ao ar, e revele-a numa câmara de iodo (frasco contendo algumas palhetas de iodo).

Questões PL8 e PL9

1. Calcule a eficiência da extração.
2. Que características possui o éter dietílico para poder ser utilizado como solvente de extração da trimiristina? Acha que poderia utilizar água em vez de éter dietílico? Justifique.
3. Explique por que razão ocorre precipitação de trimiristina após a adição de metanol?
4. Critique o grau de pureza da trimiristina extraída com base no ponto de fusão obtido.
5. A trimiristina pode ser recristalizada em etanol. Explique como procederia para efetuar a sua purificação por recristalização.
6. Escreva a equação química que traduz a reação de hidrólise da trimiristina.
7. Calcule os factores de retenção (R_f) na cromatografia em camada fina e comente os resultados obtidos.

Bibliografia

Natural Products, a laboratory guide, Raphael Ikan, 2nd ed., Academic Press, Inc.; London, 1991.

100 Experiências de química orgânica, Carlos A.M. Afonso, Dulce P. Simão, Luísa E.S. Serro, Maria M. M. Raposo, IST Press; Lisboa, 2011.