

LABORATORI DE QUÍMICA ORGÀNICA II

3r Curs

GRAU EN QUÍMICA

MÒDUL 34207

Curs 2019-2020

OBJECTIUS

1. Reforçar els coneixements de l'estudiant sobre les normes de seguretat, maneig de material i reactius, tractament de residus en un laboratori de química orgànica, cerca bibliogràfica i anàlisi de dades.
2. Reforçar els coneixements de l'estudiant en la preparació, el desenvolupament i el registre del treball experimental en química orgànica (quadern de laboratori).
3. Aïllar productes orgànics de les fonts naturals.
4. Realitzar diferents síntesis de productes orgànics.
5. Iniciar l'estudiant en la síntesi per passos.
6. Iniciar l'estudiant en el disseny d'una síntesi.

PROGRAMA

| Sessió | Contingut |
|--------|--|
| 0 | Introducció. Seminari 1: Estudi i maneig de diferents fonts bibliogràfiques |
| 1 | Reacció de Diels-Alder. Reactivitat relativa de diens - a) Reacció de Diels-Alder entre anhídrid maleic i ciclopentadiè - b) Reacció de Diels-Alder entre anhídrid maleic i antracè |
| 2,3,4 | Reaccions de substitució electrofílica aromàtica. Obtenció de la <i>p</i> -nitroanilina - Nitració d'un compost aromàtic. Obtenció de <i>p</i> -nitroacetanilida - Desprotecció del grup amino. Obtenció de <i>p</i> -nitroanilina. - Purificació mitjançant cromatografia de columna. Separació de <i>p</i> -nitroanilina i <i>o</i> -nitroanilina |
| 5,6,7 | Reacció de Wittig. Síntesi de l'àcid 4-vinilbenzoic: - Preparació d'àcid 4-(bromometil)benzoic - Preparació de bromur de 4-carboxibenziltrifenilfosfoni - Preparació de l'àcid 4-vinilbenzoic |
| 8 | Arrossegament de vapor. Aïllament del cinamaldehyd de la canella - Aïllament del cinamaldehyd - Preparació d'un derivat |
| 9,10 | Reactius de Grignard. Síntesi de trifenilmetanol: - Obtenció del bromur de fenilmagnesi - Reacció del bromur de fenilmagnesi amb benzofenona |
| 11,12 | Estudi del control cinètic i termodinàmic en les reaccions: - Formació competitiva de les semicarbazones de ciclohexanona i 2-furaldehyd sota control cinètic - Formació competitiva de les semicarbazones de ciclohexanona i 2-furaldehyd sota control termodinàmic - Reacció d'interconversió entre una semicarbazona i un compost carbonílic en condicions de control termodinàmic |
| 13 | - Finalització de treballs pràctics - Realització d'un examen escrit i un examen pràctic (opcional) |

Les sessions pràctiques (sessions 1-13, amb 4 hores i mitja de durada cada una) es duran a terme al LABORATORI DE QUÍMICA ORGÀNICA (FACULTAT DE QUÍMICA. BLOC F Planta baixa)

La sessió de seminari (sessió 0, amb 1 hora i mitja de durada) es durà a terme a les aules informàtiques PCI, PCII, PCIII o PCIV (FACULTAT DE QUÍMICA. BLOC F) en l'hora i l'aula que el professor o la professora indicarà prèviament.

AVALUACIÓ

El professor o la professora avaluarà l'aprenentatge, atès l'estret contacte que mantindrà amb els estudiants al llarg del curs. Els apartats que s'avaluen són els que segueixen:

a) TREBALL DE LABORATORI I RESULTATS (40%). Es tindrà en compte l'observació de les normes de seguretat, l'actitud, la preparació, el treball al laboratori i els resultats obtinguts, i també la seua anàlisi.

La durada de cada sessió experimental serà de 4 hores i mitja i les sessions no es recuperen, per tant les faltes d'assistència i puntualitat han de ser degudament justificades. **La no assistència a més de dues sessions de pràctiques suposa la pèrdua de la qualificació corresponent al treball de laboratori i resultats.**

Per a començar una sessió és indispensable que l'estudiant dispose del quadern de laboratori **degudament emplenat**. Els quaderns poden ser revisats pel professor o la professora en qualsevol moment.

Tant al començament com al final de la sessió de pràctiques s'han de fer les tasques generals assignades per al bon funcionament del laboratori i efectuar un recompte del material per lloc de treball.

b) SEMINARIS (10%). Hi ha dos tipus de seminaris:

1- Abans de cada sessió es fa un seminari que consisteix en una exposició sobre la pràctica que es realitzarà. Es tindrà en compte tant la preparació i l'exposició com les respostes a les preguntes que es facen.

2- Seminaris 1 (sessió 0) i 2 (sessions 12 i 13): En aquests seminaris de cerca bibliogràfica i disseny i posada a punt d'un procés sintètic, es tindrà en compte tant el treball elaborat com la seua presentació i exposició.

c) EXÀMENS (50%). En aquest apartat cal obtenir un mínim de 4 punts sobre 10 per a poder sumar la resta de percentatges. Es considerarà l'examen final i els possibles exàmens i/o qüestions plantejats al llarg del curs.

En l'avaluació de la segona convocatòria es mantindrà la qualificació obtinguda en l'avaluació contínua (punt a)-"Treball de laboratori i resultats" i (punt b)-"Seminaris" de la primera convocatòria i es tornarà a avaluar la part corresponent al (punt c) -"Exàmens".

NORMES DE SEGURETAT

Les normes següents són de compliment obligat i estricte. **L'INCOMPLIMENT DE QUALEVOL D'AQUESTES NORMES POT IMPLICAR L'EXPULSIÓ DEL LABORATORI**

1) En entrar per primera vegada al laboratori, **localitzeu les eixides d'emergència, les dutxes d'emergència, els rentaüls, els extintors i la manta ignífuga.**

2) **Abans de dur a terme la pràctica, heu de conèixer les característiques i la perillositat dels compostos que s'hi utilitzaran i dels compostos que es poden formar durant l'experiment.**

3) Queda terminantment **prohibit fumar o consumir aliments** al laboratori.

4) **Porteu la bata i les ulleres de seguretat** mentre estigueu al laboratori. Les **lents de contacte** poden resultar molt perilloses en cas d'esguitades accidentals als ulls. Per tant, useu ulleres graduades i ulleres de seguretat adequades.

5) Useu **guants** durant la manipulació dels productes o del material que els continga. A fi d'evitar contaminacions, **no eixiu del laboratori amb els guants posats.**

6) Reviseu el material de vidre per a **comprovar possibles fissures**, especialment abans d'usar-lo al buit o a pressió.

7) **Tanqueu els flascons de reactius i dissolvents immediatament després d'usar-los. Eviteu la inhalació** de vapors de sòlids i de líquids, i de partícules sòlides. Si algun producte desprèn vapors tòxics, manegeu-lo en vitrina.

8) **Si algun líquid o sòlid es vessa**, netegeu-ho immediatament de la manera adequada. **Si es trenca algun termòmetre**, aviseu el professor o la professora per tal d'eliminar el mercuri adequadament.

9) Feu servir embuts de vidre per a **transvasar líquids**. Si heu d'usar pipetes, utilitzeu les peres de goma apropiades o les pipetes automàtiques. No pipetegeu líquids amb la boca.

10) Separeu els residus o el material d'un sol ús de la manera següent:

a) **Dissolvents orgànics:** aboqueu-los als bidons corresponents tenint en compte que s'han de separar, segons la composició, en **clorats** (p. ex. CHCl_3 i CH_2Cl_2) i **no clorats**. En el cas de mescles de clorats i no clorats, aboqueu la mescla al bidó de clorats.

b) **Residus sòlids no tòxics:** a les papereres, **no a les piques**. En el cas de **residus sòlids tòxics**, depositau-los en el recipient assignat corresponent a cada pràctica.

c) **Depositeu el material de vidre trencat i els capil-lars utilitzats** en els recipients habilitats amb aquesta finalitat. Recordeu que, si es trenca un termòmetre, ho heu de comunicar als professors per a eliminar el mercuri.

d) Dissolucions de metalls pesants: aboqueu-los als bidons apropiats, **no a les piques**.

e) Compostos obtinguts en les sessions de pràctiques: aboqueu-los en els recipients disposats a aquest efecte pel professor o la professora quan ho indique.

11) Manteniu perfectament net i sec el lloc de treball i el material que heu de fer servir, ja que s'usa material elèctric. Qualsevol element d'aquest material, l'heu de manipular amb l'aparell en qüestió desconnectat de la xarxa.

12) En les calefaccions amb manta calefactora o agitador, utilitzeu un gat (dispositiu elevador) o un bloc de fusta davall per poder retirar-lo i refredar-lo ràpidament si cal.

13) No calfeu directament els dissolvents orgànics, feu-ho en banys d'aigua, i manipuleu-los sempre en matrassos d'Erlenmeyer o tubs d'assaig, **MAI EN VASOS DE PRECIPITATS**.

14) No manipuleu productes o dissolvents inflamables prop de mantes i plaques calefactores que no estiguen a temperatura ambient. No utilitzeu els reguladors elèctrics a més de mitja potència sense consultar el professor o la professora.

15) No tingueu en funcionament mantes o plaques calefactores buides, és a dir, sense un recipient (vas, matràs, etc.) per a calfar.

16) En els muntatges de reflux i destil·lacions en què no utilitzeu agitació magnètica, afegiu-hi **germen d'ebullició** ("plat porós") **en fred**. Abans de començar la calefacció, **verifiqueu el muntatge**, particularment si les juntes esmerilades estan ben ajustades.

17) No abandoneu el lloc de treball mentre dueu a terme alguna reacció o destil·lació!

BIBLIOGRAFIA GENERAL

A) **Característiques dels compostos (propietats fisicoquímiques, manipulació, toxicitat) i bases de dades d'interès per a productes orgànics (síntesis i reaccions):**

- 1) **Chemical Safety Cards** (versió en espanyol) de l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball, que es troben disponibles en l'adreça <http://www.insht.es> (Aneu a Documentación. En Colecciones de INSHT busqueu Fichas Internacionales de Seguridad Química).
- 2) <http://www.chemnetbase.com>. Base de dades de química, accessible electrònicament mitjançant connexió des del Servei de Bibliografia i Documentació de la Universitat de València o des del servidor de la Universitat de València. Conté, entre altres: **Properties of Organic Compounds, Dictionary of Organic Compounds, Handbook of Chemistry and Physics** i **Dictionary of Drugs**.
- 3) **Merck Index** disponible al laboratori en l'edició en paper o en l'adreça <http://themerckindex.cambridgesoft.com/>. L'accés és realitza amb nom d'usuari i contrasenya.
- 4) **Scifinder Scholar Database** (<http://www.cas.org/products/scifinder>). Base de dades de química, accessible mitjançant connexió des del Servei de Bibliografia i Documentació de la Universitat de València. Accés molt restringit.
- 5) **Organic Synthesis: www.orgsyn.org**. Procediments experimentals *molt detallats* per a la preparació de compostos orgànics en un o més passos. L'accés electrònic es fa mitjançant connexió des del servidor de la Universitat de València.
- 6) <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Base de dades de lliure accés que permet buscar propietats i dades espectroscòpiques de nombrosos compostos orgànics.
- 7) organic-chemistry.org/reactions.htm. Portal de química orgànica de lliure accés on es poden trobar les principals reaccions orgàniques i els seus mecanismes, a més de les seues aplicacions a la síntesi orgànica publicades en les diferents revistes especialitzades.
- 8) <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>. Catàleg comercial de la casa Sigma Aldrich, disponible també al laboratori.

B) **Llibres de text sobre tècniques de laboratori i experiments de laboratori de química orgànica:**

- "TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN SÍNTESIS ORGÁNICA" A. G. Csáky, M. A. Martínez Grau , Editorial Síntesis, Madrid, 2a edició, febrer 2012, ISBN: 84-7738-605-6.
- "EXPERIMENTAL ORGANIC CHEMISTRY" L. M. Harwood i C.J. Moody, Editorial Blackwell Science, 2a edició (1999), ISBN: 978-0-6320-4819-9.
- "VOGEL's TEXTBOOK OF PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY". B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, editorial Longman (1989).
- "ORGANIC CHEMISTRY LAB EXPERIMENTS", S.F. Martin, J. C. Gilbert, 5a edició (2011), Editorial Cengage Learning, ISBN: 978-1-4390-4916-7.

Seminaris: Estudi i maneig de diferents fonts bibliogràfiques

ESTUDI COMPARATIU DE DIFERENTS PROCEDIMENTS DE SÍNTESI

***Seminari 1**

Introducció

En el desenvolupament de les pràctiques de laboratori, l'estudiant disposa d'un guió en què s'especifica el procediment experimental que permetrà dur a terme la transformació química desitjada. Aquesta situació no és la que es presenta en la vida professional, ja que en general cal buscar el procediment experimental per a efectuar la síntesi. Aquesta cerca es fa mitjançant llibres, revistes científiques i bases de dades. En aquest seminari es farà la cerca bibliogràfica de la síntesi del trifenilmetanol en diferents revistes científiques.

Desenvolupament del seminari

En el seminari s'aprendrà a buscar referències científiques en revistes electròniques disponibles a la Universitat de València.

Les referències que es buscaran són aquestes:

- ❖ G. Cravotto, A. Procopio, M. Oliverio, L. Orio, D. Carnaroglio, *Green Chemistry*, **2011**, *13*, 2806-2809.
- ❖ C. Berini, O. Navarro, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 1538-1540.
- ❖ M. A. G. Berg, R. D. Pointer, *J. Chem. Edu.* **2007**, *84*, 483-484.

En cada una de les publicacions (en la mateixa revista o en el material suplementari) es buscarà el procediment de síntesi del trifenilmetanol.

Proposta de treball

Una vegada familiaritzats amb les bases de dades, es proposarà un treball sobre una molècula d'interès comercial que caldrà presentar al final del període de pràctiques. Per a elaborar-lo s'haurà de buscar la informació necessària, organitzar-la, analitzar-la i redactar l'informe corresponent, recollint en diferents apartats aspectes relacionats amb les seues característiques, aplicacions, , mètodes de síntesi, mètodes d'anàlisi, etc. El professor o la professora donarà les instruccions adequades sobre el model i la manera en què cal realitzar aquest informe.

***Seminari 2** (tindrà lloc en les últimes sessions de laboratori)

En aquest segon seminari, els estudiants posaran en comú el treball realitzat i es discutiran els avantatges i inconvenients de cada un dels procediments experimentals.

Pràctica 1. Reacció de Diels-Alder. Reactivitat relativa de diens

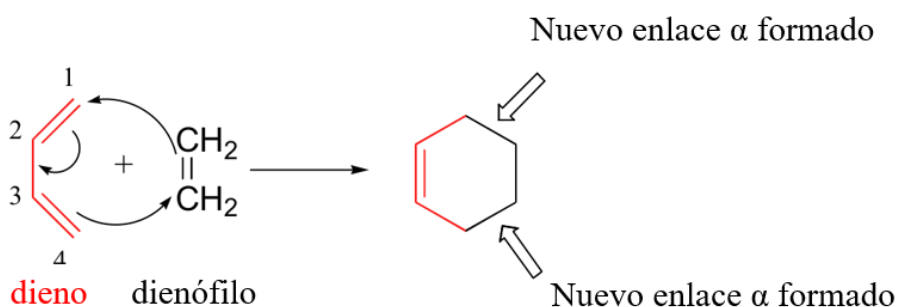
Introducció

L'any 1950, els químics Otto Paul Hermann Diels i Kurt Alder, originalment nascuts a Prússia i traslladats a Alemanya després de la Primera Guerra Mundial, van rebre el premi Nobel de química pel descobriment d'una nova reacció per a sintetitzar molècules cícliques. En honor dels seus descobridors, aquesta reacció es coneix actualment com a reacció de Diels-Alder.

En una reacció de Diels-Alder, un "diè" conjugat reacciona amb un "dienòfil" per produir un anell de ciclohexè. El "diè" és activat pels substituents donadors d'electrons, mentre que el "dienòfil" és activat pels substituents atraients d'electrons (per exemple, carbonils). Per a poder reaccionar, el diè ha de poder adoptar una conformació "cisoide" o *s-cis*.

Objectius

En aquesta pràctica es du a terme la reacció de Diels-Alder de l'anhídrid maleic, un dienòfil molt activat i per tant molt reactiu, amb dos diens amb diferent grau d'activació. D'una banda, el ciclopentadiè, un diè cíclic molt reactiu que reacciona exotèrmicament amb l'anhídrid maleic, i, d'altra banda, l'antracè, un diè aromàtic poc reactiu que requereix condicions bastant enèrgiques per a reaccionar amb l'anhídrid maleic.*

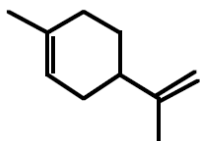


❖ Qüestions prèvies a l'inici de la pràctica

1. L'anhídrid maleic és un dienòfil excepcionalment reactiu. Per què?
2. Quines característiques presenta el ciclopentadiè que el fan tan reactiu en les reaccions de Diels-Alder?
3. L'antracè és un diè inusualment no reactiu. Expliqueu per què.
4. Per quin motiu cal extreure les condicions anhidres en la reacció de l'anhídrid maleic amb l'antracè?
5. Com es pot explicar la regioselectivitat de la reacció de l'antracè en la reacció de Diels-Alder?

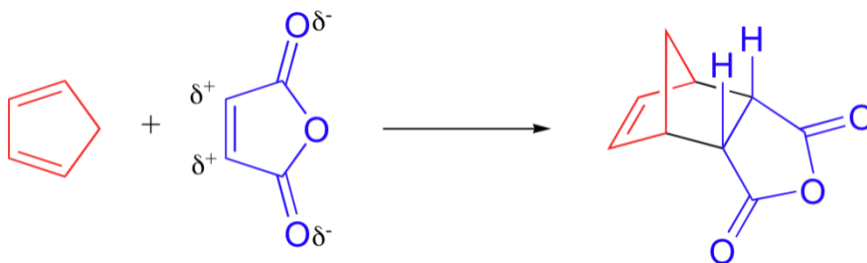
* En principi, no tots els estudiants han de dur a terme els dos experiments que es descriuen tot seguit. El professor o la professora indicarà a cada parella quin dels dos experiments ha de realitzar. En les sessions següents es farà una posada en comú dels resultats obtinguts en cada experiment per traure les conclusions que se'n deriven.

6. Quins materials de partida usaríeu per a preparar el compost següent per reacció de Diels-Alder?



1) Reacció de Diels-Alder entre anhídrid maleic i ciclopentadiè

En aquest experiment es du a terme una reacció de cicloaddició Diels-Alder entre el diè conjugat ciclopentadiè i l'anhídrid maleic, que actua com a dienòfil, per formar anhídrid *cis*-norboren-5,6-endo-dicarboxílic.



Procediment experimental

a) Desintegració o craqueig del dicitropentadiè

Quan s'emmagatzema el ciclopentadiè pur sofreix també una reacció de cicloaddició de Diels-Alder i forma dicitropentadiè. Aquest nou compost s'ha de descompondre a ciclopentadiè per mitjà d'un procés invers (reacció de retro Diels-Alder) abans que es pugui usar el compost desitjat. El procés de separació es du a terme mitjançant un sistema de destil·lació. Posteriorment, el producte es pot emmagatzemar en fred ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) per a prolongar-ne l'estat i evitar que la dimerització es torne a produir o, preferiblement, és utilitzat immediatament en la reacció posterior de Diels-Alder.

Abans de començar la pràctica, un tècnic de laboratori prepararà el ciclopentadiè "craquejant" el dicitropentadiè o bé deixarà muntat el sistema de destil·lació perquè cada estudiant pugui destil·lar la quantitat requerida per a realitzar la pràctica. Els 2 mL de ciclopentadiè s'arreglaràn en un matràs de fons redó que es tancarà abans de traure-lo de la vitrina on es troba el muntatge de destil·lació i es manté en bany de gel fins que s'haja de utilitzar.

b) Reacció del ciclopentadiè amb anhídrid maleic

Per començar la reacció, es pesen 2,0 g d'anhídrid maleic en un erlenmeyer de 50 mL. A continuació, s'aboquen separatament al mateix matràs 8,0 mL d'acetat d'etil i 8,0 mL de ligroïna (èter de petroli). Finalment, s'agita la mescla anterior i s'hi afegien acuradament gota a gota 2,0 mL de ciclopentadiè recentment destil·lat. L'addició d'aquest compost final produeix una ebullició

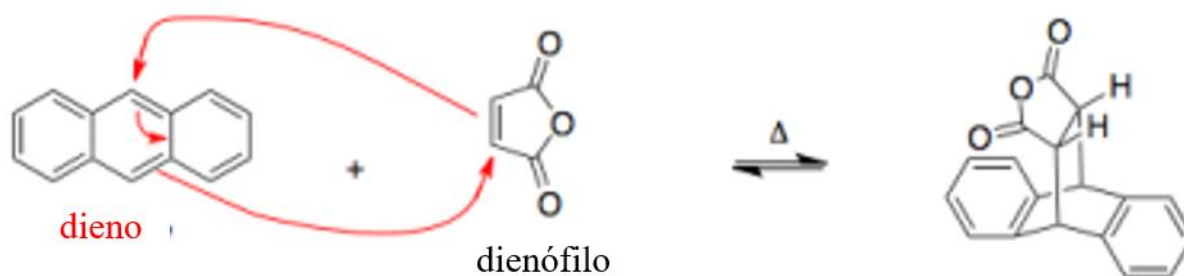
immediata però breu, i també l'alliberament de calor poc temps després. Es formarà un sòlid blanc, la qual cosa indica que la cristal·lització de l'adducte de Diels-Alder format ha començat. Després d'uns quants minuts d'agitació suau, s'atura l'agitació i es deixa refredar el matràs a temperatura ambient per permetre que el procés de cristal·lització continue. Després d'uns 15 minuts, la mescla es transforma en un líquid blanquinós tèrbol amb precipitat. Finalment, el matràs es refreda en un bany de gel per completar la cristal·lització.

Una vegada acabada la cristal·lització es filtren els cristalls obtinguts al buit, utilitzant AcOEt fred per a recollir i rentar els cristalls. S'assequen els cristalls al buit i es pesen per calcular el rendiment de la reacció.

Es determina el punt de fusió del producte final obtingut i es caracteritza mitjançant la realització dels espectres d'IR i RMN de ^1H .[†] Es comparen les dades obtingudes amb les que descriu la bibliografia per a aquest compost.

2) Reacció de Diels-Alder entre anhídrid maleic i antracè

Al contrari que el ciclopentadiè, l'antracè és un compost molt poc olorós que es pot utilitzar també com a diè en reaccions de Diels-Alder.



En aquesta reacció es fa servir el xilè (dimetilbenzè) com a dissolvent d'alt punt d'ebullició, de manera que la reacció anirà prou ràpida per a completar-se convenientment en un temps raonable. En termes d'activació, ja s'ha esmentat que l'anhídrid maleic és un dienòfil altament reactiu, per la presència de dos grups carbonil com a substituents que retiren els electrons del doble enllaç. L'antracè, però, és un diè inusualment poc reactiu. Tot i que això és degut en part a factors estèrics, el més important és que el "diè" forma realment part d'un sistema aromàtic i, per consegüent, està fortament estabilitzat. Aquesta estabilització en el reactiu redueix la reactivitat (principi d'estabilitat/reactivitat).

[†] Com a norma general per a aquesta pràctica i les que segueixen, totes les parelles han de realitzar l'espectre d'IR dels productes indicats en el quadern. Amb la realització de l'espectre d'RMN de ^1H només es fa referència a la preparació del tub d'RMN. En principi, només una o dues parelles (a indicació del professor o la professora) prepararan el tub d'RMN per a cada producte que s'indica. Una vegada preparat el tub es lliurarà al docent perquè els tècnics el porten al servei d'espectroscòpia. Una vegada realitzat l'espectre, el docent el processarà i en donarà una còpia a cada parella perquè l'analitzen i el puguin discutir durant la posada en comú dels resultats.

Procediment experimental

En un matràs de fons redó de 25 mL perfectament sec (estufa) s'afigen 800 mg d'antracè i 400 mg d'anhídrid maleic. Es col·loca el refrigerant sec a la boca del matràs i s'acobla un tub de clorur càlcic a l'esmerilat superior per evitar l'entrada d'aire humit (un sistema anàleg es farà servir en la pràctica en què es prepara un reactiu de Grignard).

Es retira el condensador de reflux amb el tub de clorur càlcic i s'agreguen ràpidament 10 mL de xilè al matràs de fons redó, i immediatament es torna a col·locar el condensador de reflux a la boca del matràs.

Es calfa la mescla de reacció a reflux (138-140 °C) amb agitació, utilitzant un agitador magnètic amb calefacció i un bloc d'alumini de dimensions adequades. Si la grandària del matràs no s'ajusta bé al bloc, s'ompli el buit amb arena per a una transmissió de calor més eficaç. És recomanable començar a calfar el bloc metàl·lic amb l'arena en entrar al laboratori perquè la temperatura s'estabilitze mentre es duen a terme els preparatius de la reacció; probablement, perquè s'aconsegueix un reflux enèrgic de la mescla de reacció caldrà calfar el bloc a una temperatura d'almenys 180 °C.

Una vegada iniciat el reflux, es manté durant 30 minuts, temps durant el qual el color groc de la mescla de reacció hauria de desaparèixer gradualment (aprofitem l'espera per a completar el quadern de laboratori!). Es deixa que la solució es refrede a temperatura ambient i després es col·loca en un bany de gel durant 10 minuts per completar la cristallització del producte format.

Es recullen els cristalls per filtració al buit utilitzant un embut de Büchner. Es renta dues vegades seguint la seqüència següent: desconectar el buit, mullar els cristalls amb uns 3 mL d'acetat d'etil fred i tornar a connectar el buit fins que els cristalls es veguen secs. Uns pocs mil·ligrams del producte es passen a un vial i s'assequen completament en l'estufa de buit per fer-ne l'espectre d'IR i preparar el tub d'RMN de ^1H .[‡] La resta del producte es deixa assecar a l'aire durant almenys un dia abans de determinar el punt de fusió i pesar el producte per al càlcul del rendiment.

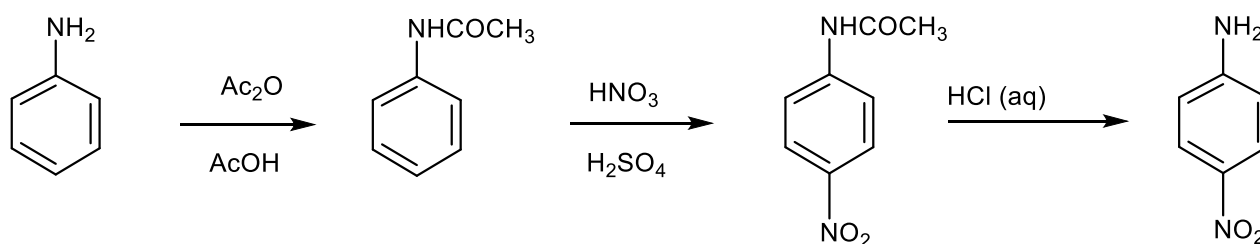
[‡] Vegeu la nota de la pàgina anterior relativa a la preparació de les mostres per a la realització dels espectres d'RMN.

Pràctica 2. Reaccions de substitució electrofílica aromàtica. Obtenció de *p*-nitroanilina

Objectius

La síntesi orgànica porta a la preparació de substrats més o menys complexos seguint seqüències que poden ser més o menys llargues. A vegades cal manipular els grups funcionals per a minimitzar reaccions secundàries o per a dirigir les reaccions quimio-, regio- o estereoselectivament en el sentit adequat, quan hi ha diverses possibilitats de reacció. Aquesta manipulació, la protecció dels grups funcionals, és una de les estratègies més usades en els treballs sintètics. En l'experiència que comencem ara farem reaccionar un substrat aromàtic prèviament funcionalitzat. Concretament, durem a terme la nitració de l'anell de l'anilina. Tenint en compte les característiques del substrat, esperàriem en primer lloc trobar problemes de quimioselectivitat i, en segon lloc, es podria donar la substitució en posicions estratègicament no convenients. Per minimitzar tot això i dur a terme la reacció en la direcció que es desitja, s'ha dissenyat aquesta petita ruta de síntesi. Finalment, es procedirà a la purificació mitjançant cromatografia de columna.

❖ Qüestions prèvies a l'inici de la pràctica



1. És possible dur a terme la nitració directament amb l'anilina? Quin producte s'obtingria en aquest cas?
2. Quina missió té la introducció del grup acetamida? Quin tipus de reacció permet transformar l'anilina en l'acetanilida?
3. Per què en la nitració de l'acetanilida predomina el producte de SEAr en *para*?
4. Després de la hidròlisi de la *p*-nitroacetanilida amb àcid clorhídric, quin compost s'obté inicialment?
5. Es pot fer la hidròlisi de la *p*-nitroacetamida en medi alcalí?

1. Nitració d'un compost aromàtic. Obtenció de *p*-nitroacetanilida.

Procediment experimental: (Nota: es parteix directament de l'acetanilida). En un matràs d'Erlenmeyer s'aboquen 7,5 mL d'àcid sulfúric concentrat i s'hi afigen, en petites porcions i amb agitació constant, 3,5 g d'acetanilida. Quan tot el producte estiga dissolt, s'introdueix l'erlenmeyer

en un bany de gel on es deixa refredar mentre es prepara en un vial una dissolució de 3 mL d'àcid nítric concentrat en 3 mL d'àcid sulfúric concentrat.

La mescla d'àcids s'afeg gota a gota (ATENCIÓ, molt lentament!!!) sobre el matràs de reacció, amb agitació constant i controlant amb un bany de gel que la temperatura de la mescla de reacció no sobrepassi els 35 °C. Acabada l'addició, es deixa reposar durant 10 minuts a temperatura ambient. Aleshores, la mescla de reacció s'aboca en un vas de 250 mL, amb uns 15 g de gel i 50 mL d'aigua, agitant bé fins a la completa fusió del gel. El sòlid que es forma es recull per filtració en un embut de Büchner, es renta bé amb aigua freda i s'asseca tant com siga possible a l'aire o, preferiblement, al buit.

Una vegada sec, es pesa per calcular el rendiment brut de la reacció i se'n separa una petita quantitat per realitzar els espectres d'IR i RMN de ¹H.

2. Desprotecció del grup amino. Obtenció de *p*-nitroanilina.

Procediment experimental: una mescla de la *p*-nitroacetanilida humida obtinguda en el pas anterior, 50 mL d'aigua i 15 mL d'àcid clorhídric concentrat es calfa a reflux durant 30-35 minuts i posteriorment es refreda el matràs amb aigua de l'aixeta.

(Per a facilitar la introducció de l'amida en el matràs es pot formar una pasta fina amb part del dissolvent i servir-se de la resta de líquid per a recollir bé el producte).

El contingut del matràs s'aboca en un vas de precipitats, s'hi afeg uns 30 mL de gel picat i posteriorment s'alcalinitza amb amoníac. El sòlid obtingut es recull en un embut de Büchner i es renta acuradament amb petites porcions d'aigua eliminant al buit la major quantitat possible d'aigua i després en dessecador al buit. Es calcula el rendiment de la seqüència. Es realitza una CCF (hexà:AcOEt, 1:1) del producte amb patrons dels isòmers *orto*- i *para*-nitroanilina.

3. Separació dels isòmers *orto/para* mitjançant cromatografia de columna.

Es fa la cromatografia de columna amb 50-75 mg de la mescla d'isòmers *orto*- i *para*-nitroanilina.

a) Sembrat de la mescla a separar: adsorció de la mescla en l'adsorbent (gel de sílice)

La mescla de 50-75 mg d'isòmers *orto/para* nitroanilina continguda en un vial petit es dissol en 0,5 mL d'acetona, vigilat que la dissolució no pugi per les parets. Sobre aquesta dissolució s'addiciona gel de sílice fins que no quede líquid. El vial es tapa amb un paper de filtre i se subjecta amb una goma elàstica. El vial s'introdueix en un dessecador o l'estufa de buit per evaporar l'acetona i es fa buit fins que la mescla quede com una pols solta. Aquesta mescla l'anomenem "pastilla". És molt important eliminar totalment l'acetona, ja que és un dissolvent molt polar que podria interferir en la separació.

c) Preparació i farciment de la columna

Se subjecta la columna a un suport i s'ompli amb gel sílice fins a una altura de 15-20 cm. Es buida la columna en un erlenmeyer de 100 mL i s'ompli la columna amb hexà. Addicionem lentament el gel de sílice sobre l'hexà, tenint la clau de la columna oberta, donant colpets suaus perquè es compacte bé i isca tot l'aire. Es deixa eixir líquid fins que queden aproximadament 3 cm sobre la superfície de la sílice i, amb l'ajuda d'un embut de sòlids, hi afegim la "pastilla" prèviament preparada, colpejant suaument perquè isca l'aire.

d) Elució de les fraccions

Hi afegim l'eluent (50 mL d'una mescla d'hexà-acetat d'etil 9:1) amb cura amb una pipeta Pasteur fent lliscar el líquid per la paret de la columna, per no modificar l'horitzontalitat del front. Quan ja hi haja aproximadament 3 cm de líquid sobre la sílice, es continua omplint la columna addicionant des de l'erlenmeyer que conté la mescla de dissolvents preparada.

El líquid que ix de la columna es va recollint en fraccions d'uns 10 mL en tubs d'assaig i es col·loquen de forma ordenada en una gradeta. No es necessari retolar els tubs. Una vegada passats 50 mL de la mescla de dissolvents anterior, es canvia l'eluent a una mescla hexà-acetat d'etil 8:2 i es continuen recollint fraccions. Si passats 100 mL d'aquesta mescla no s'han eluït els productes, es canvia l'eluent a hexà-acetat d'etil 7:3 i es continuen recollint fraccions.

e) Anàlisi de les fraccions

En una placa de CCF es posa ordenadament un toc del patró (mescla de *orto*- i *para*-nitroanilina) i tocs de les fraccions que contenen producte (seguint el ordre de elució) i s'analitza a la vista de les plaques la marxa de la separació.

f) Reunió de fraccions

Les fraccions que contenen el mateix producte es reuneixen en un matràs de fons redó prèviament pesat. Les fraccions reunides es concentren en el rotavapor a sequedat i es pesen els productes separats.

Els productes separats es caracteritzen per IR i RMN de ^1H .

g) Resultats

Es resumeix en el diari de laboratori el nombre de fraccions obtingudes, l'agrupació de fraccions, l'assignació de les agrupacions al compost separat, les quantitats obtingudes i l'aspecte dels productes.

Es valora la qualitat de la separació.

Pràctica 3. Reacció de Wittig. Síntesi de l'àcid 4-vinilbenzoic

En general, els reactius orgànics els podem classificar en dues categories: electròfils (o deficients en electrons) i nucleòfils (o rics en electrons). Dins de la segona categoria hi ha una gran diversitat de substrats útils en la preparació de molècules orgàniques.

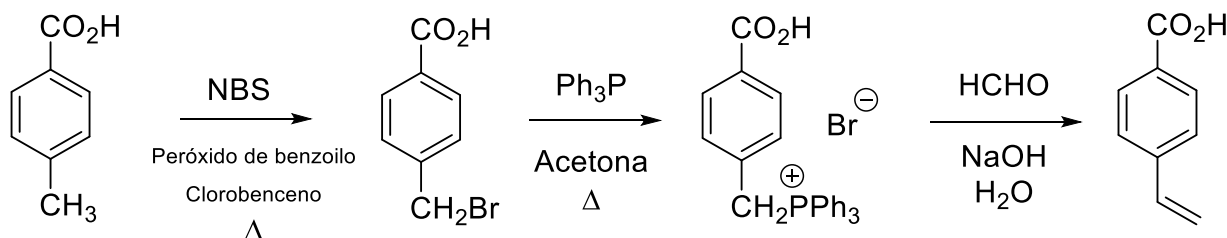
Una de les reaccions més utilitzades en síntesi orgànica per a formar nous enllaços C-C és la reacció de Wittig i les seues variants. La reacció de Wittig permet formar un enllaç doble C=C per addició nucleofílica d'un carbanió estabilitzat per l'heteroàtom fòsfor al carboni carbonílic electrofílic d'aldehids i cetones.

En aquesta pràctica es du a terme la preparació d'àcid 4-vinilbenzoic en tres etapes:

1) Preparació d'àcid 4-(bromometil)benzoic mitjançant una reacció de bromació benzílica radicalària amb *N*-bromosuccinimida (NBS) d'àcid 4-metilbenzoic.

2) Preparació de bromur de 4-carboxibenziltriphenilfosfoni per reacció de S_N2 de tripfenilfosfina amb el bromur obtingut en la primera etapa.

3) Generació de l'ilur de fòsfor en medi bàsic, que en presència de formaldehid portarà a la formació de la base conjugada de l'àcid 4-vinilbenzoic; la successiva acidificació de la mescla de reacció permetrà obtenir el producte final.



❖ Qüestions prèvies a l'inici de la pràctica

1. Quin és paper del peròxid de benzoil en la reacció de bromació de l'àcid *p*-metilbenzoic?
2. Descriu el mecanisme detallat per a la formació de l'àcid 4-bromometilbenzoic.
3. Descriu el mecanisme per a la formació de bromur de 4-carboxibenziltriphenilfosfoni a partir de l'àcid 4-bromometilbenzoic.
4. Descriu el mecanisme per a la formació de l'àcid 4-vinilbenzoic a partir de bromur de 4-carboxibenziltriphenilfosfoni.
5. Què té de particular la reacció de Wittig que es fa servir en aquesta pràctica? Seria possible realitzar la reacció de Wittig en les mateixes condicions experimentals amb una sal de fosfoni equivalent no aromàtica [bromur de ((4-carboxiciclohexil)metil)triphenilfosfoni]?

6. Escriviu l'estructura i el mecanisme de formació del poli(4-vinilbenzoic) (vegeu la nota 7). ????

1. Preparació d'àcid 4-(bromometil)benzoic

S'introdueixen 2,7 g d'àcid 4-metilbenzoic i 3,6 g de N-bromosuccinimida en un matràs esfèric de 100 mL. S'hi afig el peròxid de benzoil (l'equivalent a 0,20 g de producte pur) vigilant que no s'adherísca a l'esmerilat del matràs. Finalment, s'hi afig 25 mL de clorobenzè, arrossegant el sòlid que pugua haver quedat a les parets interiors del matràs. Tot seguit, es calfa la mescla suaument a reflux durant 1 hora amb agitació magnètica. Després d'aquest temps, es refreda el matràs en un bany de gel durant 10 minuts i es filtra el precipitat al buit. El residu sòlid obtingut es renta amb hexà (3 x 10 mL) i es transfereix a un vas de precipitats. S'hi afigen 50 mL d'aigua i s'agita durant 10 minuts per dissoldre la succinimida. Es filtra de nou per succió i el precipitat es renta amb aigua (2 x 10 mL). S'asseca el producte una estona a l'embut de Büchner i se'n guarda una petita quantitat per a la determinació del punt de fusió, quan estiga perfectament sec (Cal utilitzar guants per a manejar aquest producte).

Amb aquest procediment, el producte cru obtingut pot tenir fins a un 10% d'impuresa, que és compost de partida sense reaccionar. Es fa una CCF (hexà:AcOEt; 1:1) per verificar la puresa. Si cal (si queda compost de partida sense reaccionar), es pot cristal·litzar el producte cru per a obtenir l'àcid desitjat pur: es dissol en la mínima quantitat de MeOH a ebullició, es deixa refredar a temperatura ambient i després amb bany de gel. Es filtra i, una vegada sec el compost desitjat, es pesa per calcular el rendiment i se'n guarda una mostra per a la realització dels espectres IR i RMN de ^1H i la determinació del punt de fusió.

En el pas següent es faran servir 5 mmol de l'àcid, per això es lliurarà el compost sobrant al professor o la professora, de manera que, si hi ha estudiants que no n'hagen obtingut prou per al pas següent, puguen fer-ho a l'escala indicada.

2. Preparació de bromur de 4-carboxibenziltrifenilfosfoni

En un matràs de 100 mL es dissolen 5 mmol d'àcid 4-bromometilbenzoic (cal utilitzar guants per a manejar aquest producte) i 5 mmol de trifenilfosfina en 15 mL d'acetona grau reactiu. El matràs de reacció es connecta amb un refrigerant de reflux i la mescla de reacció es calfa a reflux durant 45 min.[§] A continuació es deixa refredar i la sal de fosfoni es filtra al buit. El sòlid es renta en l'embut amb èter dietílic (2 x 10 mL) i s'asseca. Es pesa, es calcula el rendiment i se'n mesura el punt de fusió. El producte és prou pur per a ser utilitzat en l'etapa següent.

3. Preparació de l'àcid 4-vinilbenzoic

En un matràs d'Erlenmeyer es disposen 1,9 g del bromur de 4-carboxibenziltrifenilfosfoni, 16 mL de formaldehid aquós, 8 mL d'aigua i una vareta agitadora.^{**} El matràs es tapa lleugerament i

[§] A causa de l'aparició d'abundant precipitat és aconsellable muntar el reflux amb agitació magnètica i usar el bloc d'alumini i la placa calefactora amb agitador.

^{**} En cas de no tenir-ne prou quantitat, cal utilitzar la disponible i recalculer les quantitats de reactius i dissolvents que s'han d'usar.

s'addiciona, en porcions i amb agitació, una dissolució d'1,3 g d'hidròxid sòdic en 7 mL d'aigua. L'addició es fa durant uns 10 min. La mescla de reacció s'agita durant 45 min i a continuació es filtra el precipitat al buit, i es renta amb petits volums d'aigua,^{††} recollint junts el filtrat i l'aigua dels rentats que queden al matràs de Kitasato. La dissolució aquosa anterior s'acidifica amb àcid clorhídric concentrat i el precipitat format es filtra al buit. El producte es cristal·litza d'etanol aquós.^{‡‡} El producte es pesa quan estiga sec, es calcula el rendiment de la reacció, es fan els espectres IR i RMN de ¹H i se'n registra el punt de fusió.^{§§}

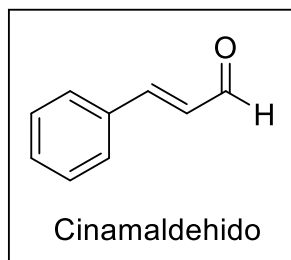
^{††} Si es fa servir molta aigua, el producte es perd en la posterior etapa d'acidificació.

^{‡‡} El producte és molt soluble en etanol, per tant és millor en aquest cas procedir suspenent el producte en un volum d'aigua calenta (uns 30 mL a uns 70 °C) i després una mica d'etanol per a solubilitzar-lo (4-5 mL).

^{§§} L'àcid vinilbenzoic pot polimeritzar en fondre, donant un polímer d'estructura similar al poliestirè, ja que la mateixa molècula porta ja un grup carboxil, que pot actuar com a catalitzador àcid de la polimerització. Per aquest motiu, és freqüent que es veja bé el començament de la fusió, a uns 148 °C, però no el final. En pujar la temperatura per damunt del punt de fusió, el producte es descompon clarament (potser a causa de la polimerització).

Pràctica 4. Aïllament del cinamaldehyd de la canella per arrossegament de vapor

La **canella** és un condiment que s'obté a partir de l'escorça de diferents arbres de fulla perenne de la família *Cinnamomum*. L'**oli essencial** de la canella constitueix un 0,5-2,5% de la composició.



Està compost majoritàriament per cinamaldehyd, eugenol i alcohol cinàmic.

El **cinamaldehyd** és un líquid groc pàl·lid i viscos que compon el 90% de l'oli essencial de la canella.

La destil·lació per arrossegament amb vapor és un mètode efectiu per a separar substàncies orgàniques insolubles en aigua i lleugerament volàtils, d'altres de no volàtils que es troben en la mescla, com ara resines o sals inorgàniques, o altres compostos orgànics no arrossegables.

❖ Qüestions prèvies a l'inici de la pràctica

1. Busqueu en la bibliografia les propietats físiques del cinamaldehyd.
2. Què s'entén per "oli essencial"?
3. Escriviu les estructures de l'eugenol i de l'alcohol cinàmic.
4. Escriviu la reacció de formació de la semicarbazona del cinamaldehyd.

Procediment experimental

Es prepara un muntatge de destil·lació per arrossegament de vapor (consulteu la bibliografia) utilitzant un matràs de fons redó de 250 mL i 2 boques. Sobre la boca vertical es munta una destil·lació convencional i la boca lateral s'uneix a un altre matràs de 100 mL amb aigua (uns 50 mL) que, una vegada en ebullició, permetrà bombollear el vapor d'aigua al segon matràs. En el matràs central s'introdueixen 5 g de canella en brut (trossejada) i 40 mL d'aigua. Es manté el sistema destil·lant fins a recollir uns 100 mL (en un matràs refredat).

Es transvasa el destil·lat a un embut de decantació i s'extrau amb tres porcions de diclorometà (3x15 mL). Es reuneixen les fases orgàniques, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent en rotavapor (no s'ha de calfar a penes). Es calcula el percentatge de cinamaldehyd que conté la canella.

El cinamaldehyd obtingut es caracteritza per IR i RMN de ^1H i a través de la formació d'un derivat (semicarbazona) de punt de fusió conegut.

Preparació d'un derivat

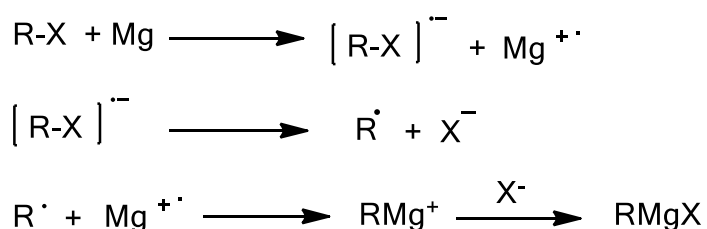
Es dissolen 30 mg d'hidroclorur de semicarbazida i 170 mg d'acetat sòdic anhidre en 1 mL d'aigua. S'afeg a aquesta mescla 1 mL d'etanol. Aquesta dissolució s'afeg a 0,3 mmol de l'oli de

la canella obtingut i es calfa en un bany d'aigua (90-100 °C) durant 5 minuts. Es refreda la mescla i es deixa cristal·litzar la semicarbazona del cinamaldehyd. Es filtra i es pesa. El producte es pot recristal·litzar de metanol.

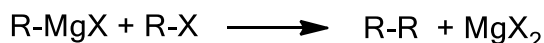
<https://es.scribd.com/doc/113509945/composicion-quimica-de-aceites-esenciales>

Pràctica 5. Reactius de Grignard. Síntesi de trifenilmetanol

Els reactius de Grignard (halogenurs d'organomagnesi) constitueixen una de les classes de reactius més versàtils en síntesi orgànica. Es tracta de compostos que presenten un enllaç carboni-metall polaritzat, amb l'àtom de carboni amb un marcat caràcter de carbanió. Es preparen per reacció d'un halogenur d'alquil o aril amb magnesi metall en un dissolvent estable a les bases, com ara Et₂O o THF (tetrahidrofuran), i que siga també capaç de dissoldre el compost organometàl·lic. La reacció de formació del reactiu de Grignard és una reacció d'oxidació reducció que té lloc sobre la superfície del metall en la interfase sòlid-líquid en què el magnesi s'oxida i el carboni de l'halogenur d'alquil es redueix. El mecanisme de formació del reactiu organomagnesià transcorre a través d'una transferència monoelèctrica inicial del metall al carboni electrofílic de R-X i consta de les etapes següents:

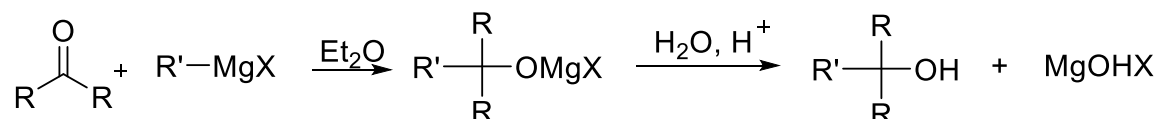


Es pot considerar una reacció col·lateral que disminueix el rendiment en reactiu de Grignard i que consisteix en la reacció d'aquest amb l'halogenur que encara no s'ha consumit per donar el producte d'acoblament dels grups alquil o aril.



D'altra banda, l'àtom de carboni amb caràcter de carbanió és alhora un nucleòfil i una base forta, per tant reacciona ràpidament amb diferents electròfils i àcids. Per exemple, els reactius de Grignard reaccionen ràpidament i de forma exotèrmica amb aigua, alcohols, amines, anhídrid carbònic i oxigen, per això s'hauria de preparar en atmosfera seca i en absència d'aire.

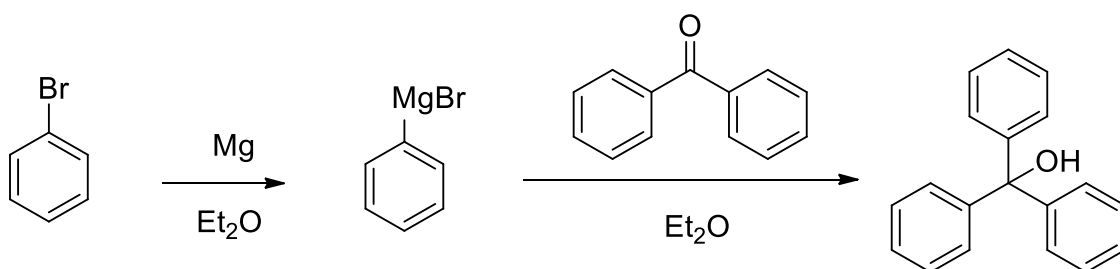
Una de les reaccions sintèticament més útils dels reactius organomagnesiàns és l'addició al carboni carbonílic d'aldehids i cetones per a donar els corresponents alcohols secundaris i terciaris amb formació d'un nou enllaç C-C.



Aquesta pràctica consisteix en la preparació d'una dissolució en èter dietílic de bromur de fenilmagnesi i en la successiva reacció d'addició d'aquest a benzofenona. La posterior acidificació de l'alcòxid format permet obtenir l'alcohol terciari junt amb els productes secundaris formats, que se separaran del producte principal per cromatografia en columna de sílica-gel.

❖ Qüestions prèvies a l'inici de la pràctica

1. Quins productes secundaris es poden formar en la reacció de formació de l'organomagnesià?
2. Quina és la funció del iode en aquesta reacció?
3. Per què cal addicionar lentament la dissolució etèria de bromobenzè sobre els encenalls de magnesi?
4. Escriviu el mecanisme detallat de la reacció entre l'organomagnesià i la benzofenona.
5. Per què les condicions han de ser anhidres per a ambdues reaccions?
6. Pot la presència d'aire, que conté oxigen i CO₂, causar algun problema en aquestes reaccions?
7. Proposeu un altre organometàl·lic que es pugui utilitzar per a obtenir el mateix producte i indiqueu com duríeu a terme la seua preparació.
8. És estable el trifenilmetanol en medis àcids no aquosos? Expliqueu què podria passar si es tracta el trifenilmetanol amb clorur d'hidrogen en èter etílic.



1. Preparació de bromur de fenilmagnesi

En un matràs sec de fons redó de 50 mL amb dues boques que conté els encenalls de magnesi (0,41 g, 17 mmol) i un cristall de iode, s'adapten un embut d'addició i un refrigerant amb sengles tubs de clorur càlcic. S'hi addicionen successivament des de l'embut 2 mL d'èter anhidre i una dissolució formada per 1,6 mL de bromobenzè (15 mmol) i 2 mL d'èter anhidre (aquesta última s'addiciona lentament).

Posteriorment, s'hi afigen 4 mL més d'èter anhidre en dues porcions per recollir el que haja quedat en l'embut. Una vegada conclòs aquest procés, es manté un reflux suau durant 10-20 min^{***} i s'observen els canvis de coloració en la dissolució (taronja a gris, el magnesi no es consumeix del tot). En aquest punt és opcional fer una cromatografia de capa fina per a comprovar que la reacció no genera productes secundaris.

2. Preparació de trifenilmetanol per reacció del bromur de fenilmagnesi amb benzofenona

*** Aquest reflux suau a vegades s'automanté, ja que la reacció de formació de l'organomagnesià és exotèrmica. Es recomana tenir un bany d'aigua-gel preparat per si de cas hi ha una ebullició molt violenta i es requereix refredar la reacció ràpidament.

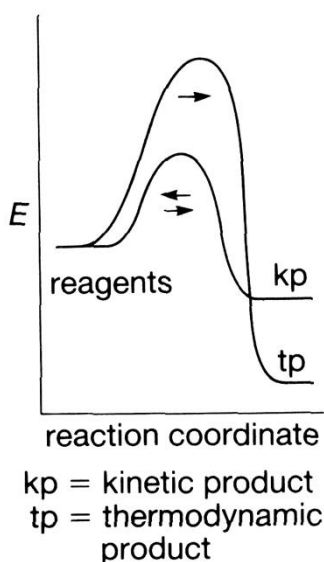
A continuació, es deixa refredar el matràs i des de l'embut s'addiciona una dissolució de 0,93 g de benzofenona (5,1 mmol) en 1 mL d'èter i després 1 mL més d'èter per a recollir. (Dissolució de color roig). Es deixa la mescla de reacció amb agitació constant a temperatura ambient durant 30 min. S'observa l'aparició d'un sòlid blanc. Transcorregut aquest temps, s'hi afig H_2SO_4 aquós al 5% fins a pH àcid,^{†††} i 2 mL d'èter, i s'agita fins a dissolució del precipitat blanc. La mescla es transfereix a un embut de decantació afegint més aigua per a recollir, i a continuació se separen les fases (es podrien formar emulsions; en aquest cas, cal afegir-hi més èter). La fase aquosa s'extrau amb èter i les fases orgàniques reunides es renten amb salmorra i assequen sobre MgSO_4 . Al residu obtingut després d'evaporar el dissolvent en el rotavapor se li fa una CCF (*n*-hexà:dietilèter, 8:2) i una part (aproximadament 100 mg) es purifica per cromatografia de columna utilitzant hexà:dietilèter com a eluent (9:1-8:2). La resta es pot cristal·litzar de AcOEt filtrant en calent per retirar impureses insolubles.

El producte obtingut purificat, per cromatografia o cristal·lització, es caracteritza per IR i RMN de ^1H .

^{†††} Alternativament, s'hi podrien addicionar 4 mL de NH_4Cl 5%.

Pràctica 6. Estudi del control cinètic i termodinàmic en les reaccions

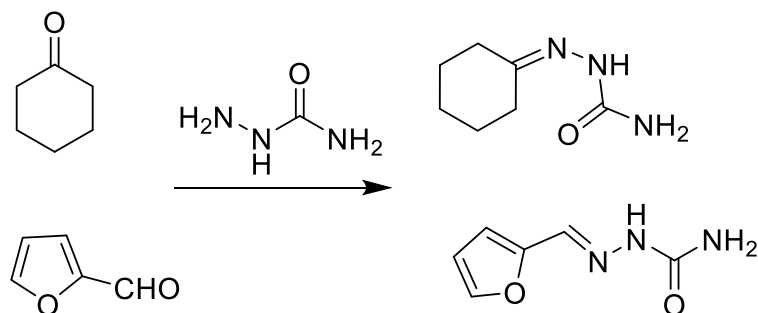
Hi ha reaccions orgàniques en què un producte de partida es pot transformar en dos productes amb diferent estabilitat termodinàmica a través de dos camins de reacció que impliquen diferents energies d'activació i, per tant, velocitats diferents. El producte que es forma més ràpidament s'anomena *producte cinètic* i el producte més estable termodinàmicament rep el nom de *producte termodinàmic*. Les reaccions que donen lloc al producte cinètic es diu que es troben sota *control cinètic* i les que donen lloc principalment al producte més estable es diu que estan sota *control termodinàmic*. En el primer cas, la quantitat relativa dels productes *depèn de la velocitat* a què es formen. En el segon cas, *depèn de la seua estabilitat relativa*. Un exemple d'aquest tipus és la reacció d'addició de HBr a 1,3-butadiè, en la qual el producte cinètic és diferent del termodinàmic, o l'addició d'un nucleòfil a un compost carbonílic α,β -insaturat.



En aquests casos, el producte que predomina dependrà de les condicions de reacció. Temperatures baixes i temps curts de reacció afavoreixen la formació del producte cinètic, mentre que temperatures altes i temps llargs de reacció afavoreixen la formació del producte termodinàmic. *Quan la reacció es du a terme en condicions de control cinètic, s'obté majoritàriament el producte amb energia d'activació més baixa (cinètic)*, ja que les condicions de reacció suaus no permeten que es done a penes la reacció inversa. *Quan la reacció es du a terme a temperatura elevada o després de temps molt llargs de reacció, es pot superar amb més facilitat la barrera de la reacció inversa per tornar arrere.* En aquestes condicions, la relació de productes formats dependrà de la seua estabilitat relativa, ja que la reacció està en condicions d'equilibri.

El principi del control cinètic i termodinàmic en química orgànica es pot il·lustrar en la reacció competitiva de semicarbazida amb dos compostos carbonílics, ciclohexanona i furfural (2-furaldehid), per donar dues semicarbazones diferents i aigua.

La reacció de condensació d'un compost carbonílic amb semicarbazida és un procés reversible, en què una molècula d'aigua pot provocar la hidròlisi per donar els productes de partida. Els dos compostos carbonílics utilitzats en aquest experiment s'han triat per les seues diferents velocitats de reacció amb semicarbazida i les diferents estabilitats de les semicarbazones resultants. L'experiment implica la formació inicial d'ambdues semicarbazones com a productes purs, seguits d'experiments competitius de formació de les semicarbazones en condicions cinètiques (temperatura baixa i temps de reacció curt) i termodinàmiques (temperatures altes i temps de reacció llarg). L'anàlisi per CCF (cromatografia de capa fina) sobre sílice de les carbazones pures i de les obtingudes dels experiments de competició indicarà quina semicarbazona es forma principalment en condicions de control cinètic i en condicions de control termodinàmic.



❖ Qüestions prèvies a l'inici de la pràctica

1. Descriu el mecanisme de formació d'una semicarbazona.
2. En general, quina diferència de reactivitat hi ha entre un carbonil de cetona i un d'aldehid? Com influeix la reactivitat en la velocitat de reacció?
3. Quin carbonil és més reactiu, el de la ciclohexanona o el del 2-furaldehid? Expliqueu la resposta.
4. Què influeix en l'estabilitat de les dues semicarbazones preparades en aquesta pràctica?
5. Per què en condicions termodinàmiques és més fàcil que el producte de reacció revertisca al producte de partida?

Part A: Formació competitiva de les semicarbazones de ciclohexanona i 2-furaldehid sota control termodinàmic

En un matràs esfèric de 25 o 50 mL s'introdueixen 10 mmol del clorhidrat de semicarbazida, juntament amb 23,8 mmol de bicarbonat sòdic. S'hi addicionen 25 mL d'aigua desionitzada. Es forma una forta efervescència i s'agita fins que aquesta cessa i tots els sòlids estan dissolts. Seguidament s'hi afigen 10 mmol de ciclohexanona i 10 mmol de 2-furaldehid i es calfa en un bany d'aigua a uns 60 °C durant 30 minuts. Cal observar que en la mescla de reacció està tot dissolt. Es retira el matràs de la font de calor i es deixa refredar lentament fins a temperatura ambient i tot seguit es refreda en un bany de gel. El sòlid obtingut es recull per filtració, es renta amb aigua freda i es guarda en un sobre de paper de filtre fins que estiga totalment sec.

Part B: Formació competitiva de les semicarbazones de ciclohexanona i 2-furaldehid sota control cinètic

En un matràs esfèric de 100 mL s'introdueixen 10 mmol del clorhidrat de semicarbazida i 23,8 mmol de bicarbonat sòdic. S'hi addicionen 25 mL d'aigua desionitzada. Hi ha una forta efervescència i s'agita fins que aquesta cessa i tots els sòlids estan dissolts. El matràs s'introdueix en un bany a 0 °C, s'espera aproximadament 10 minuts i s'hi afigen 10 mmol de ciclohexanona i 10 mmol de 2-furaldehid. La mescla s'agita a aquesta temperatura uns 30 minuts. El sòlid obtingut es recull per

filtració, es renta amb aigua freda i es guarda en un sobre de paper de filtre fins que estiga totalment sec.

Es prepara en uns vials una petita quantitat de cada un dels sòlids obtinguts dissolts en acetona i es comparen per cromatografia de capa fina amb patrons [eluent cloroform:metanol (9:1)].

Part C: Reacció d'interconversió entre una semicarbazona i un compost carbonílic en condicions de control termodinàmic.

En un matràs esfèric de 50 mL s'introdueixen 2 mmol de la semicarbazona de ciclohexanona i 2 mmol de 2-furaldehid en 4 mL d'aigua. La mescla es calfa a reflux durant 1 hora. Es refreda, s'aboca sobre uns 25 mL d'aigua i s'extrau amb AcOEt (3x10 mL). Els extractes orgànics s'assequen amb Na₂SO₄ anhidre, es filtren i es concentren en el rotavapor. Es fa una cromatografia de capa fina amb patrons [eluent cloroform:metanol (9:1)]. Comenteu els resultats obtinguts.

❖ **Responeu a les qüestions següents**

1. Quin producte s'ha obtingut quan, partint d'una mescla de ciclohexanona i 2-furaldehid, en presència de semicarbazida, s'ha treballat en condicions cinètiques?
2. Quin producte s'ha obtingut quan, partint d'una mescla de ciclohexanona i 2-furaldehid, en presència de semicarbazida, s'ha treballat en condicions termodinàmiques?
3. Com s'explica que en cada cas s'obtinga majoritàriament una semicarbazona de les dues possibles?
4. Què passaria si es calfara a reflux durant 1 hora una dissolució aquosa bàsica amb quantitats equimoleculares de la semicarbazona de 2-furaldehid i ciclohexanona?