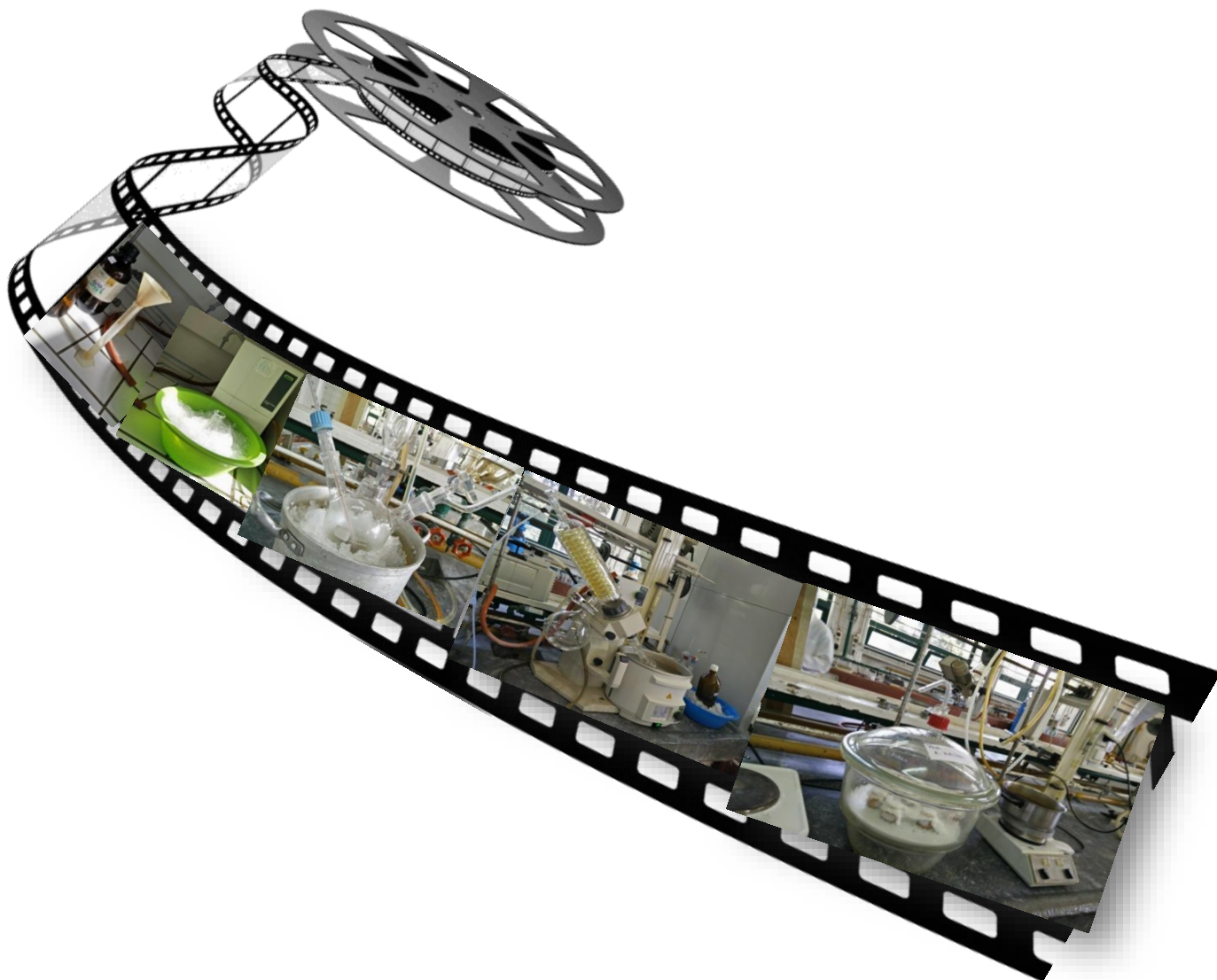


Química Orgânica

Síntese do 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno



79613 | Ana Rafaela Saraiva

78680 | Luís Rita

Lisboa, 12 de Março de 2015

Considerações Gerais

Aquando da enumeração dos materiais utilizados em cada um dos passos, apenas foram tidos em conta, os mais importantes.

Objetivos

O objetivo central deste trabalho laboratorial foi a síntese de 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno. Para além disto, pretendia-se também que os alunos se familiarizassem com diversas técnicas laboratoriais: filtração a vácuo; purificação por recristalização...

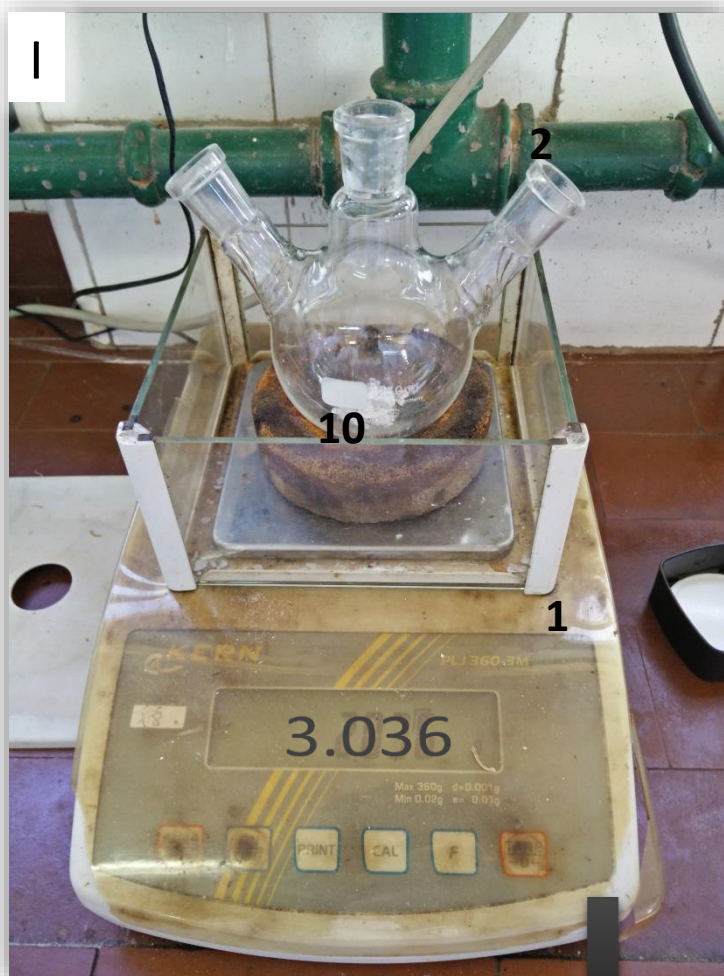
O objetivo final passou por ser avaliar a pureza do composto obtido, tendo por base o seu ponto de fusão.

Procedimento Experimental

Materiais Utilizados

1. Balança digital;
2. Balão de 3 tubuladuras (250 ml);
3. Condensador de refluxo;
4. Termómetro;
5. Barra agitação magnética;
6. Placa de agitação magnética;
7. Vaselina;
8. Mangueiras;
9. Fúnil plástico;
10. Suporte de cortiça;
11. Proveta graduada;
12. Ampola de carga.

Esta atividade experimental teve início com a pesagem de 3 g de 1,4-dimetoxibenzeno, diretamente colocado no interior de um balão de 3 tubuladuras. Para tal, utilizou-se uma balança digital com uma precisão de 0,001 g e uma espátula, que viria a tornar possível a colocação do composto no interior do balão (Fig. I).



II

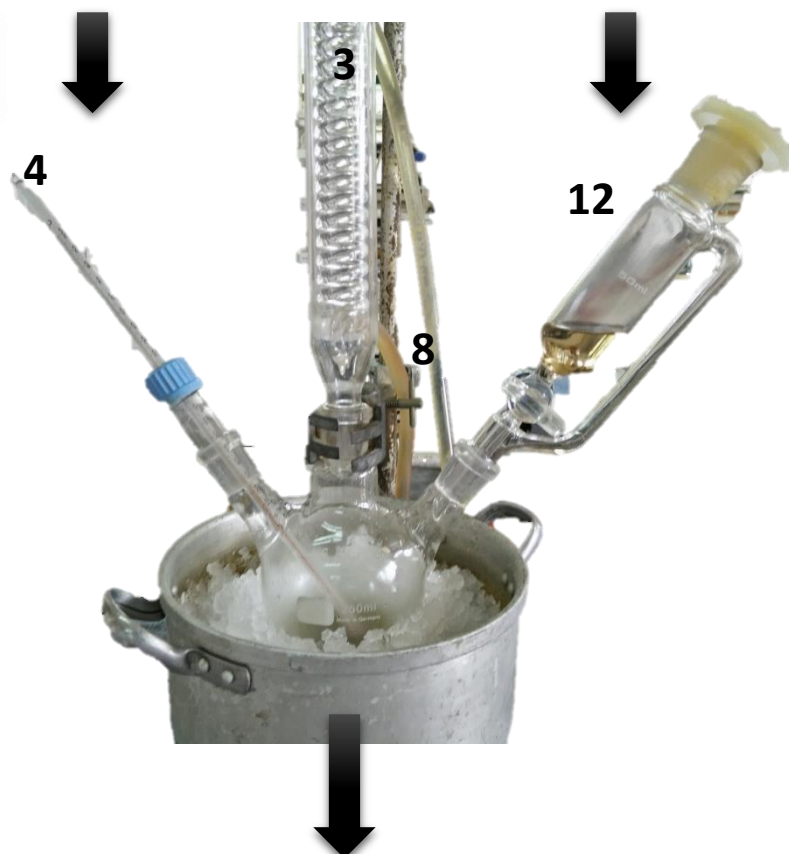


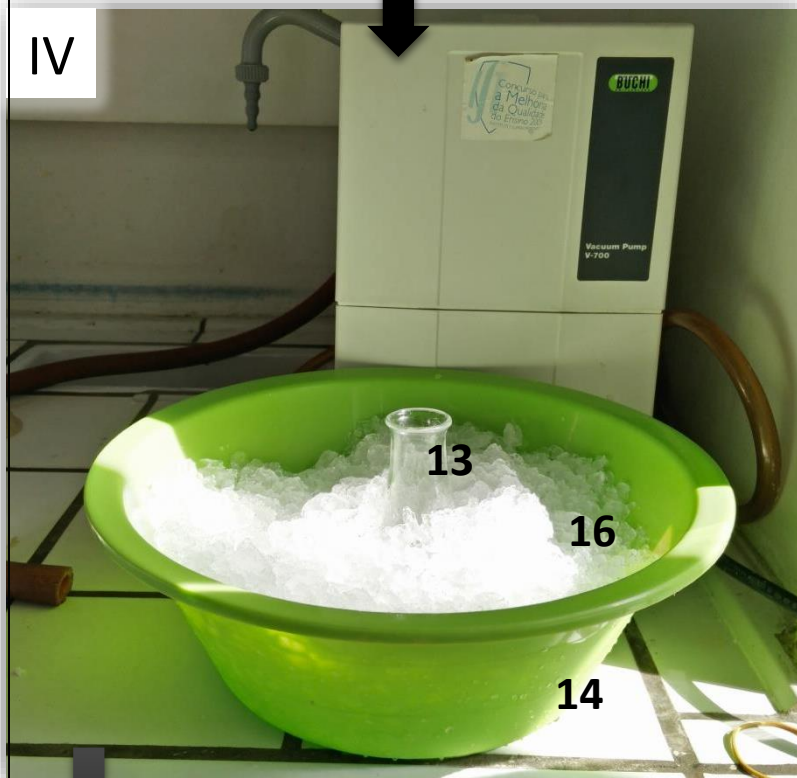
Posteriormente, adicionou-se na *hotte* 5 ml de t-butanol e 10 ml de ácido acético ao composto que se encontrava depositado no balão. Feito isto, procedeu-se à montagem dos restantes componentes: inseriu-se o condensador na abertura que se situa no topo do balão (tendo em atenção que a passagem de água fria no interior deste, era importante, para evitar a libertação de vapores); numa das aberturas laterais colocou-se um termómetro, de modo a conseguir-se controlar a variação da temperatura com o evoluir das reações químicas; e por fim, na terceira abertura inseriu-se uma ampola de carga (Fig. II). Este foi um instrumento absolutamente crucial para o trabalho laboratorial (explicar-se-á mais à frente porquê).

Em todas as junções entre o balão e os diferentes instrumentos laboratoriais colocou-se vaselina, de modo a garantir um encaixe superior entre todas as peças e consequentemente um aumento da segurança.

Finalmente, colocou-se o balão de 3 tubuladuras numa panela cheia de gelo e aguardou-se até que a temperatura no interior atingi-se os 0-3 °C. De forma a acelerar o processo agitou-se a solução, recorrendo a um agitador magnético e respetiva placa.

III





Materiais Utilizados

- 13. *Erlenmeyer* (25 ml);
- 14. Alguidar;
- 15. Panela;
- 16. Gelo;
- 17. Fúnil plástico.

Seguidamente, deitou-se num

Erlenmeyer de 25 ml:

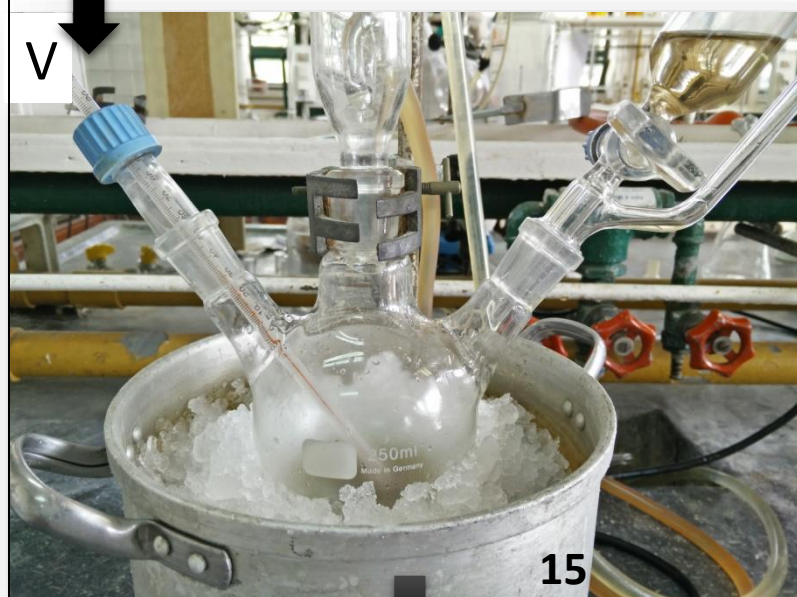
- 5 ml de H_2SO_4 fumante;
- 15 ml H_2SO_4 concentrado.

Após a adição destes 2 compostos colocou-se o *erlenmeyer* num balde cheio de gelo, de modo a arrefecer a

solução que se encontrava no interior (Fig. IV).

Feito isto, verteu-se a solução de H_2SO_4 para o interior da ampola de carga. Este foi, provavelmente, um dos processos mais perigosos de todo o trabalho laboratorial.

Relembrando: o ácido sulfúrico é um composto que exige medidas de precaução muito apertadas, devido ao seu alto poder corrosivo e irritante.



Após o enchimento da ampola e depois da solução ter atingido os valores de temperatura propostos ($0-3^\circ\text{C}$), prosseguiu-se para a adição gota-a-gota da solução de H_2SO_4 (Fig. VI). Este foi um processo extremamente demorado, uma vez que a inserção de ácido sulfúrico teve de ser realizada a um ritmo, realmente, baixo. Isto devido, única e exclusivamente, ao facto das reações extremamente exotérmicas que terão lugar,

logo após a referida adição. Assim, torna-se clara a importância da ampola de carga, que para além de permitir a inserção de um reagente muito perigoso gota-a-gota, permite manter o recipiente em questão, permanentemente fechado, de modo a prevenir quaisquer incidentes.

A importância do termómetro torna-se, também, bem evidente nesta fase. Isto porque, será fundamental manter a temperatura da solução a valores mais ou menos constantes durante a adição de H_2SO_4 (15°C - 20°C).

Dado por terminado este último passo, removeu-se a panela com gelo (ou seja, colocou-se a solução à temperatura ambiente) e mantendo a agitação magnética, aguardaram-se 5 min.

Por último, voltou-se a arrefecer a solução em gelo e, posteriormente, inseriram-se primeiro 5-10 pedras de gelo no interior do balão e em segundo lugar, 50 ml H_2O .

VI



VII



Materiais Utilizados

- 18. Fúnil de *Büchner*;
- 19. Papel de filtro;
- 20. Bomba de vácuo;
- 21. *Kitasato*;
- 22. *Erlenmeyer*.

Começou-se por humedecer a superfície do fúnil de *Büchner* com água e posteriormente fixar o filtro à superfície do mesmo (o mais centralizado possível). De seguida, verteu-se a solução preparada anteriormente para o fúnil, ligou-se a bomba de vácuo e esperou-se até que a fase líquida escorresse na totalidade para o *kitasato* (Fig. VII). Realizou-se um passo adicional para retirar alguns

cristais que permaneceram nas paredes do balão de 3 tubuladuras. Isto foi conseguido adicionando alguma água fria que se acumulara no fundo do balde ao balão e através de um processo de agitação manual foi possível minimizar este tipo de perdas e, portanto, aumentar o rendimento do processo.

Para além disto, lavou-se várias vezes com água o composto que se acumulara no filtro e, posteriormente, com 3 porções de 15 ml de metanol.

Invariavelmente, os cristais de produto que se acumularam no filtro foram removidos com o auxílio de uma espátula, para um pequeno *erlenmeyer* (Fig. VIII).

VIII



Materiais Utilizados

- 23. Papel de filtro pregueado;
- 24. Balança digital;
- 25. Frasco comum;
- 26. Fúnil plástico;
- 27. Balão de fundo redondo.

IX



X



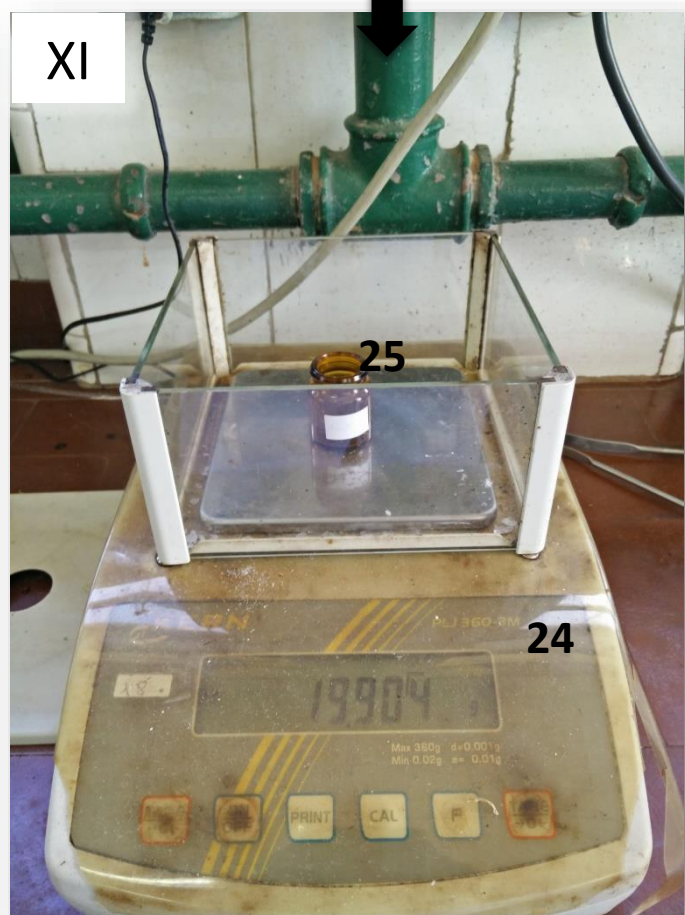
A primeira fase do trabalho laboratorial está concluída. Agora, o objetivo passa a ser recrystalizar o composto obtido (uma medida tomada, com o intuito de obter um composto mais puro, ou seja, cujo ponto de fusão se encontrasse mais próximo do teórico).

Começou-se por dissolver o produto (Fig. IX) em 16 mL de diclorometano. Para que logo de seguida, mediante a adição de cloreto de cálcio anidro, fosse possível extrair alguma água que pudesse ainda existir no composto. Posteriormente, recorreu-se a uma

filtração simples, para eliminar a parte sólida que ficou presente na solução (cloreto de cálcio). Para tal, recorreu-se não só a um funil plástico, mas também a um filtro pregueado e a um balão de fundo redondo, para onde foi extraída a solução anterior (Fig. X).

Paralelamente a estas 2 operações, pesou-se um frasco vazio, que servirá de recipiente ao 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno (Fig.XI).

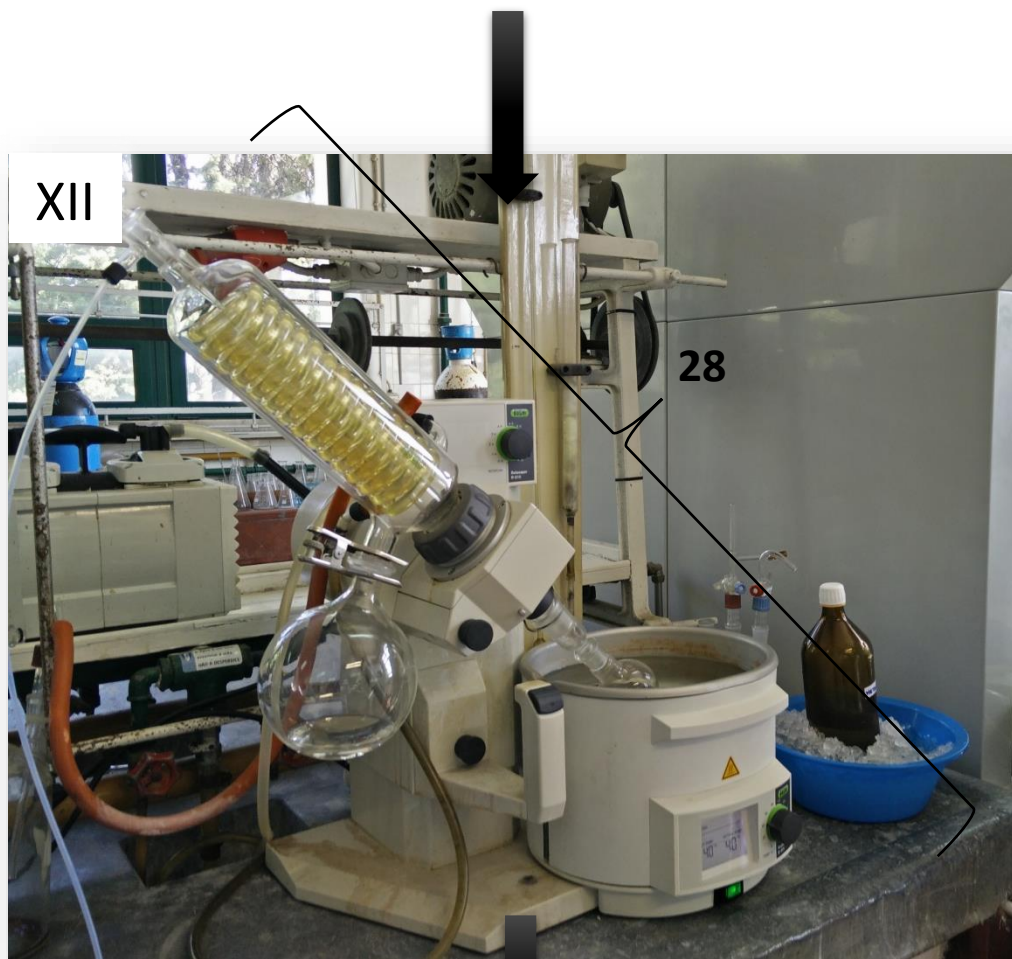
XI



Materiais Utilizados

28. Evaporador rotativo.

Esta fase foi realizada por uma assistente de laboratório, que amavelmente destilou a solução de 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno. Isto deveu-se, essencialmente, ao facto de se encontrar disponível um número muito limitado de aparelhos e, por isso mesmo, acabou por representar uma medida de economização de tempo. Esta destilação apenas foi possível devido a uma diferença acentuada entre os pontos de ebulição dos compostos presentes na amostra. O procedimento foi o seguinte: prendeu-se o balão com a mistura de substâncias ao aparelho; ligou-se o mesmo; ajustou-se a velocidade de rotação, para os níveis desejados; paralelamente a bomba de vácuo esteve a funcionar para acelerar o processo; água à temperatura ambiente encontrava-se a circular no condensador, com o intuito de passar o composto com menor ponto de ebulição do estado gasoso ao líquido. As elevadas temperaturas iniciais que asseguraram a passagem ao estado gasoso da água foram conseguidas recorrendo a um compartimento cheio de água quente, onde o balão se encontrou parcialmente mergulhado. Pormenor importante, as altas rotações a que o balão esteve sujeito permitiram evaporar mais rapidamente o composto, muito graças a um aumento da área de superfície da mistura. Montagem encontra-se na figura abaixo.



XIII



Materiais Utilizados

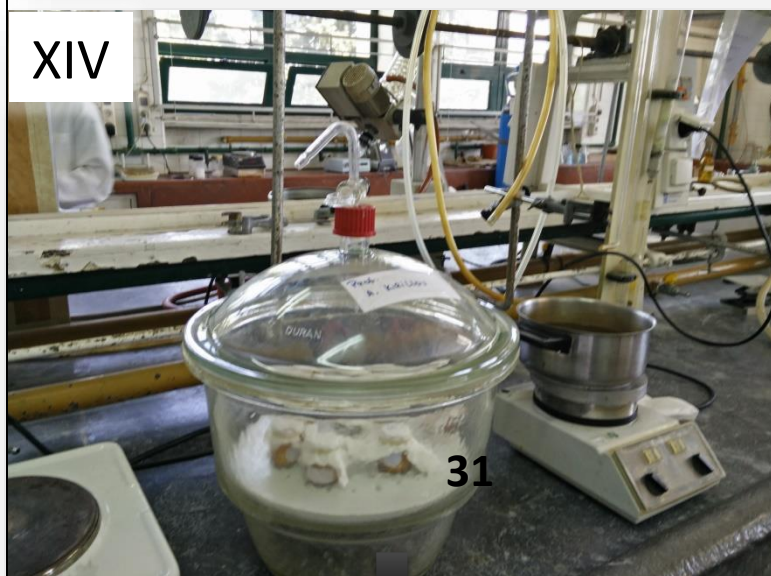
- 29. Panela;
- 30. Gelo;
- 31. Exsicador.

Por fim, para que a filtração a vácuo (decreta na pág. 6) fosse sustentável e, simultaneamente, eficiente, arrefeceu-se em gelo a solução obtida anteriormente, durante alguns minutos (Fig. XIII).

Feita a filtração e rotulado o frasco com o 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno purificado no interior, colocou-se o mesmo no interior de um exsicador durante 1 semana (Fig. XIV). A função deste aparelho será, única e exclusivamente, a desidratação do composto anteriormente obtido (isto é possível devido à camada de

sílica existente na base do mesmo).

XIV



XV



Materiais Utilizados

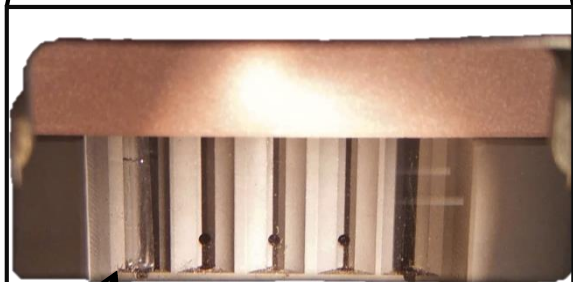
8. Capilar;
9. Balança digital;
10. Tubo plástico comprido;
11. Medidor ponto de fusão.

O último passo deste trabalho laboratorial (realizado 1 semana após a conclusão do último procedimento descrito, consistiu, invariavelmente, na pesagem final do frasco contendo 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno e na posterior determinação do ponto de fusão do composto. Uma vez que logo após a conclusão da recristalização, o composto ainda se apresentava bastante hidratado, foi necessário aguardar 1 semana até que a concentração de H₂O se encontrasse a níveis aceitáveis para continuar/concluir a experiência levada a cabo.

Pesagem

Pesou-se o frasco e calculou-se a massa de produto presente no interior do mesmo.

Utilizando a seguinte fórmula: $m_{\text{Composto}} = m_{\text{Frasco+Composto}} - m_{\text{Frasco}}$



A partir destes dados e dos disponíveis inicialmente, pôde-se calcular o rendimento da experiência.

Medição do ponto de fusão

Retirou-se um pouco de amostra para o interior de um capilar, e com o auxílio de um tubo plástico comprido, fez-se a amostra progredir no sentido de cima para baixo. Passou-se então, à medição do ponto de fusão. Colocou-se o capilar, com a amostra no interior, no medidor de pontos de fusão e ajustou-se a escala do aparelho para um aumento gradual da temperatura. Obteve-se um valor, provavelmente, sem um grande grau de precisão, uma vez que a medição assentou na observação humana. Na Fig. XV pode-se observar o capilar no interior do medidor de pontos de fusão. A amostra já se encontrava no estado líquido, no momento da captura da fotografia.

1 Semana Depois

Tabela de Resultados

Produto	Massa obtida (g)	η (%)	pf _{tab} (°C) [2]	pf _{exp} (°C)
1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno	4.816	87	102-104	99

Rendimento

Para se calcular o rendimento da reação, determinou-se a massa do 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno obtida. Para isso fez-se a diferença entre a massa do recipiente com a composto (depois de ter sido colocado 1 semana no exsicador para remover a fase aquosa que restava) e a massa do recipiente vazio.

$$\text{Massa obtida(g)} = \text{Massa total(g)} - \text{Massa recipiente(g)} \quad (1)$$

Assim, a fórmula do rendimento é dada por:

$$\eta(\text{rendimento}) = \frac{\text{massa obtida(g)}}{\text{massa teórica(g)}} * 100 \quad (2)$$

Para se decidir qual a massa teórica utilizada, tem que se ver qual o reagente limitante da reação e utilizar o valor da massa desse reagente para o cálculo do rendimento.

Ao calcular-se o número de moles dos reagentes, pode-se decidir qual o reagente limitante, isto é, aquele que tiver um número de moles inferior.

- 1,4-dimetoxibenzeno

$$n(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2) = \frac{m}{M} = \frac{3}{138.16[3]} = 0.022 \text{ mol}$$

- t-butanol

No caso do t-butanol como apenas se conhece o volume utilizado (5ml), calcula-se a massa através da densidade, sendo que a densidade do t-butanol é de 0.7809 g/cm³[3].

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow m = \rho \cdot V = 0.7809 \cdot 5 = 3.90 \text{ g}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{3.90}{74.122[4]} = 0.053 \text{ mol}$$

Verifica-se que o reagente limitante é o 1,4-dimetoxibenzeno.

- 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno

$$\text{Massa obtida(g)} = \text{Massa total(g)} - \text{Massa recipiente(g)} = 24.720 - 19.904 = 4.816 \text{ g}$$

Quantidade prevista de 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno produzida:

$$M(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2) = 250.376 \text{ g/mol}[2]$$

$$\text{massa}_{\text{teórica}}(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2) = M(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2) \cdot 0.022 = 5.508 \text{ g}$$

$$\eta(\text{rendimento}) = \frac{\text{massa}_{\text{obtida}}(\text{g})}{\text{massa}_{\text{teórica}}(\text{g})} \cdot 100 = \frac{4.816}{5.508} \cdot 100 \approx 87\%$$

Analisando o valor do rendimento obtido, cerca de 87%, consideramos que é um rendimento bastante satisfatório, no entanto existem vários fatores que podem ter levado à diminuição do rendimento:

- Aquando da passagem do ácido sulfúrico para a ampola de carga, uma quantidade considerável de ácido sulfúrico caiu na amostra e elevou a temperatura a valores superiores a 20°C (esta deveria manter-se sempre entre 15-20°C).
- Na filtração a vácuo pode ter-se perdido alguma quantidade de composto nas paredes do balão de 3 tubuladuras (apesar deste ter sido limpo com água fria e com metanol (3 vezes) para tentar remover-se o máximo de fase orgânica possível) e também pode ter ficado alguma quantidade no filtro após a realização da filtração, na passagem da fase orgânica para o frasco.
- O rendimento da filtração a vácuo foi inferior a 100%.
- Na recristalização, foi adicionado diclorometano e cloreto de cálcio anidro e posteriormente recorreu-se a uma filtração simples para remover o cloreto de cálcio anidro. Nessa filtração, alguma parte da solução ficou retida no filtro junto com o cloreto de cálcio.
- Foi ainda realizada outra filtração a vácuo, onde também se pode ter perdido parte do composto, tal como foi mencionado anteriormente.

6

Pontos de Fusão

A temperatura de fusão de uma substância pura a uma determinada pressão é um valor característico dessa substância, pelo que constitui um método de avaliação (qualitativo) do seu grau de pureza.

Para o 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno a temperatura de fusão varia entre 102-104°C[2].

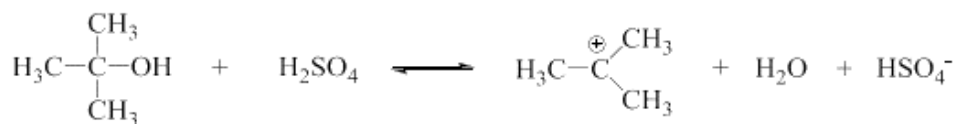
O valor que obtivemos foi de aproximadamente 99°C. Este valor não é absoluto e corresponde ao momento em que se visualizou o início da passagem do estado sólido do 1,4-di-t-butil-2,5-dimetoxibenzeno para o estado líquido, pelo que pode estar associado a um erro de leitura. Calculando o valor do erro do ponto de fusão obtido verifica-se que se situa num intervalo de valores entre 3% e 5%, pelo que o composto obtido possui poucas impurezas.

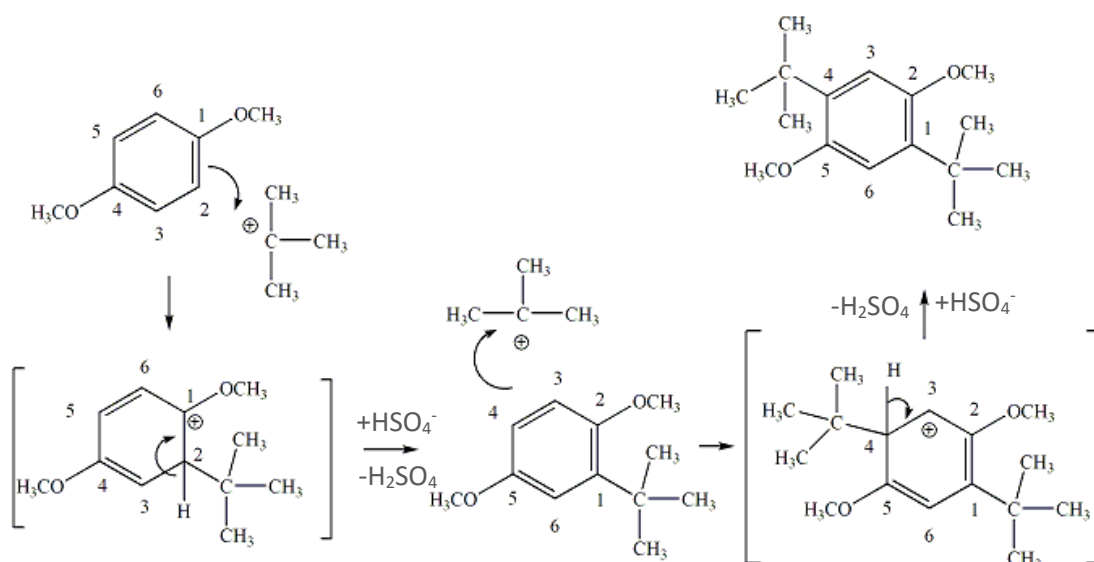
7

Nome e mecanismo da reação

Nome: Adição eletrofílica

O mecanismo de ação encontra-se representado de seguida:



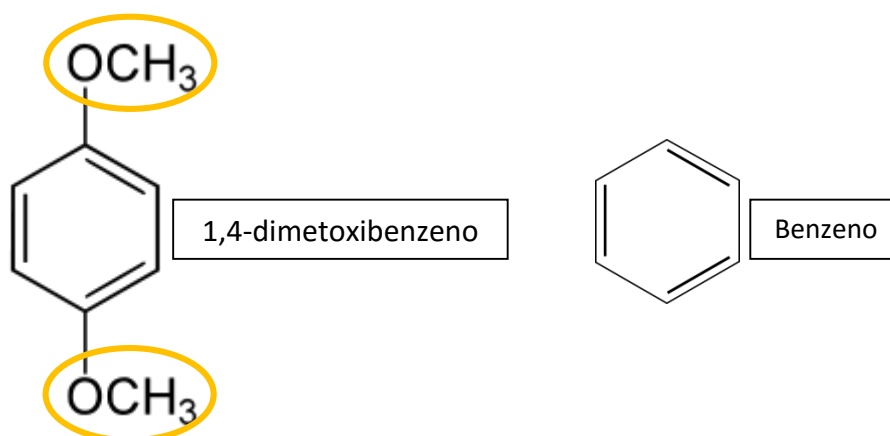


8

Efeito da velocidade da reação se se utilizasse benzeno em vez de 1,4-dimetoxibenzeno

O benzeno tal como os compostos aromáticos em geral são pouco reativos, uma vez que possuem grande estabilidade.

O 1,4-dimetoxibenzeno, que se encontra representado de seguida tem dois grupos $-O-CH_3$ que correspondem a grupos $+R$ pois são dadores de eletrões por ressonância.



Pelo que tornam o composto 1,4-dimetoxibenzeno mais reativo que o benzeno e por isso a velocidade da reação se tivesse sido usado o benzeno em vez do 1,4-dimetoxibenzeno seria inferior.

Bibliografia

[1] Simão D et al., 2º semestre 2014/2015, Química Orgânica-Guia de Laboratórios, IST
Departamento de Engenharia Química

[2] <http://www.guidechem.com/dictionary/7323-63-9.html>

[3] <http://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Dimethoxybenzene>

[4] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Terc-Butanol>