

INTRODUCCIÓ A L'EXPERIMENTACIÓ EN QUÍMICA ORGÁNICA

Manual de pratiques

Ángel Montaña Pedrero
Fèlix Urpí Tubella

Departament de Química Orgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



INTRODUCCIÓ A L'EXPERIMENTACIÓ EN QUÍMICA ORGÀNICA

Manual de pràctiques

Ángel Montaña Pedrero
Fèlix Urpí Tubella

Departament de Química Orgànica

Publicacions i Edicions



UNIVERSITAT DE BARCELONA



ÍNDEX

INTRODUCCIÓ	III
NORMES DE TREBALL EN EL LABORATORI	V
NORMES DE SEURETAT EN EL LABORATORI	IX
PRÀCTIQUES	
Pràctica 1. Separació d'una mescla de compostos orgànics en funció de les seves propietats àcid-base	13
Pràctica 2. Condensació aldòlica: síntesi de la 1,3-difenil-2-propen-1-ona	25
Pràctica 3. Reacció de Diels-Alder: reaccions del ciclopentadiè amb anhídrid maleic i amb <i>p</i> -benzoquinona	31
Pràctica 4. Reacció de Grignard: obtenció del trifenilmetanol i la seva purificació per cromatografia en columna	39
Pràctica 5. Reacció de Sandmeyer: preparació del <i>p</i> -clorotoluen i purificació per destil·lació al buit	49
Pràctica 6. Reacció de Wittig: síntesi de l' <i>E,E</i> -1,4-difenil-1,3-butadiè	57
Pràctica 7. Extracció del cinamaldehyd de la canyella. Preparació de la semicarbazona derivada	63
Pràctica 8. Reacció d'eliminació: deshidratació del 2-metilciclohexanol	67
Pràctica 9. Substitució electròfila aromàtica: preparació de la <i>p</i> -bromoanilina	71
Pràctica 10. Oxidació del ciclohexanol amb $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	75
Pràctica 11. Reducció del <i>m</i> -nitrobenzaldehyd amb NaBH_4	81
Pràctica 12. Obtenció de derivats de l'àcid acètic: preparació del clorur d'acetyl, de la <i>N</i> -ciclohexilacetamida i de l'acetat d'isoamil	87
ANNEXOS	95

INTRODUCCIÓ

1. DEFINICIÓ DE L'ASSIGNATURA

Introducció a l'Experimentació en Química Orgànica (IEQO) és una assignatura del primer cicle de la llicenciatura de Química del Pla d'estudis de 1992 de la Universitat de Barcelona. Té assignats 7,5 crèdits. Un pre-requisit per cursar IEQO és haver superat les assignatures de *Química Orgànica I* (QO-I) i d'*Operacions Bàsiques de Laboratori* (OBL).

2. CONSIDERACIONS GENERALS

Pel que fa a l'organització d'aquesta assignatura pràctica, cal considerar tres aspectes que tenen importància:

- a) Com en tota assignatura, l'alumne serà qualificat individualment i per tant la part pràctica, és a dir, la realització de les pràctiques, serà també individual.
- b) Aquesta és una assignatura amb la mateixa importància que qualsevol assignatura teòrica; per tant, s'examinarà i es qualificarà amb el mateix rigor que una assignatura de tipus teòric.
- c) *Introducció a l'Experimentació en Química Orgànica* (IEQO) s'imparteix després de les assignatures d'*Operacions Bàsiques de Laboratori* (OBL) i *Química Orgànica I* (QO-I). Així, els alumnes han de tenir, d'una banda, els suficients coneixements teòrics de química orgànica i, d'altra banda, els coneixements pràctics adequats de les operacions bàsiques de laboratori. D'aquesta manera podran afrontar amb èxit la realització experimental de les pràctiques que es proposen en aquest manual.

3. OBJECTIUS I CONSIDERACIONS DIDÀCTIQUES

Si bé l'objectiu final d'una assignatura de pràctiques és que l'alumne sigui capaç de treballar amb facilitat dins d'un laboratori, el seus propòsits immediats són molt més concrets. Per això en aquesta assignatura ens hem proposat els objectius següents:

- a) Que l'alumne experimenti en el laboratori algunes de les reaccions que ha vist escrites en les pissarres i llibres en forma d'equacions químiques i/o mecanismes de reacció, per tal de reforçar i complementar les idees i reaccions que s'han introduït prèviament, i que s'adoni que la química orgànica és més complexa del que es pot pensar quan únicament s'ha estat dins d'una classe o estudiant un llibre. Per això, s'han dissenyat 12 pràctiques que recullen algunes de les reaccions descrites (les més importants i usuals) en QO-I i en les quals s'empren totes les operacions bàsiques de laboratori. En general, aquestes pràctiques inclouen transformacions químiques d'una o dues etapes sintètiques. Es posposa la realització de seqüències sintètiques múltiples i complexes per a assignatures experimentals de cursos posteriors.

b) Es pretén que l'alumne conegui, **abans** de la realització experimental de la pràctica, els objectius, l'estructura i les propietats dels compostos de partida i dels productes (com també la seva perillositat), el fonament teòric, el mecanisme de la reacció i el perquè de totes i cada una de les operacions de laboratori que ha de realitzar. D'aquesta manera, s'espera que l'alumne aconsegueixi el màxim aprofitament possible del seu treball experimental i s'eviti que es treballi en el laboratori de forma automàtica, sense reflexionar, seguint una "recepta de cuina".

c) És important que l'alumne sàpiga, en qualsevol moment, el que està fent i sigui capaç de situar-se amb facilitat dins de la seqüència sintètica o del *work up* (el tractament de la mescla de reacció). Per tal d'aconseguir aquest objectiu, l'alumne ha de realitzar el diagrama de flux (*flow sheet*) del procediment experimental i comprendre totes les operacions implicades.

d) Es vol inculcar a l'alumne el mètode científic de treball: que conegui l'objectiu de l'experiment, que planifiqui el temps i el treball, que treballi de forma ordenada i meticulosa, que observi els canvis que es produeixen en el procés químic, que prengui dades (pesi, calculi i quantifiqui) i sobretot que interpreti els resultats i en tregui conclusions. En funció de tot això, s'ha dissenyat l'estructura de cada pràctica. Els diferents apartats estan ordenats de manera estratègica, aspecte que té una importància didàctica, per tal que l'alumne vagi rebent la informació que necessita de manera organitzada i per ordre de prioritat.

e) Es farà un èmfasi especial a mentalitzar l'alumne sobre la seguretat i la higiene en el treball de laboratori, i en el tractament i l'eliminació dels residus que es generen en les pràctiques. Per aconseguir això s'inclouen apartats relatius a aquests aspectes en cada pràctica.

f) Així mateix, es pretén habitar l'alumne a treballar amb ordre i organització, de manera acurada i amb netedat. També es vol ensenyar a emprar i a manipular el material de laboratori adequadament (tenint en compte que és molt car).

4. CRITERIS D'AVALUACIÓ

Els alumnes seran avaluats en dos nivells:

a) Avalució contínua. Es tindrà en compte l'actitud general, la productivitat i/o l'eficàcia, l'aprenentatge, la comprensió, la forma com es faci la llibreta de laboratori i la qualitat (més que la quantitat) del treball experimental.

b) Avalució final. Examen final teòric i/o teòrico-pràctic.

5. CONSIDERACIONS FINALS

S'ha posat un gran esforç i il·lusió en el disseny i en la preparació d'aquest manual per a l'assignatura d'IEQO. Sabem que aquest treball és millorable i per això sol·licitem la col·laboració dels professors i alumnes per tal de superar possibles deficiències i millorar-ne el contingut i l'estructura.

Barcelona, setembre del 1994

Dr. Àngel Montaña

Dr. Fèlix Urpí

NORMES DE TREBALL EN EL LABORATORI

1. ORDRE, ORGANITZACIÓ I NETEJA DEL LABORATORI

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

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

1.1 Neteja del material del laboratori

El material del laboratori s'ha de netejar, si es pot, immediatament després de cada operació, ja que aleshores és més fàcil i, a més a més, es coneix la natura dels residus que conté.

Per netejar el material del laboratori, en primer lloc es treuen (si n'hi ha) els residus sòlids amb una espàtula i després s'hi passa el dissolvent adequat per acabar-los d'eliminar. A vegades, cal emprar àcids o bases per acabar d'eliminar tots els residus. A continuació, es renta amb aigua i sabó. Finalment s'aclareix tot el material amb aigua desionitzada. El material net s'asseca normalment a l'aire. Ara bé, quan es necessita amb urgència material sec, després de seguir el procediment descrit abans, es renta amb acetona (de rentar, no reactiu pur) i s'asseca amb aire a pressió; també es pot utilitzar una estufa (a 120 °C). En aquest últim cas el material s'hi ha d'introduir sense taps ni claus. Com és evident, el material de plàstic no es pot posar a l'estufa. Mai s'hi ha de posar tampoc material volumètric.

Hi ha altres mètodes per netejar el material que comporten la utilització d'agents més agressius com ara l'aigua règia, la mescla cròmica o la potassa alcohòlica. En el cas que aparegui en un reacció un residu intractable, consulteu el professor.

1.2 Neteja de vitrines i d'espais d'ús comú del laboratori

Per raons de seguretat, les vitrines són uns espais d'utilització comuna i freqüent de tots els alumnes que treballen en un laboratori de pràctiques. Per tant, en acabar el treball cal deixar-les en el mateix estat en què agradaria trobar-les, recollir tot el material emprat i netejar-les.

Cada dia quan s'acabin les pràctiques, d'acord amb uns torns prèviament establerts, s'hauran de netejar les vitrines i les zones d'ús comú (com ara els entorns de les balances, rotavapors, aparells de punt de fusió, les taules de consulta, l'estufa, etc.). De manera similar, cal recollir, abans de marxar del laboratori, tot el material de les taules de treball i netejar-les.

1.3. Reactius i dissolvents

Un cop s'hagi emprat un reactiu determinat, dissolvent o material comú s'haurà de tornar al seu lloc tan aviat com sigui possible. Si en queda molt poc, és una bona idea avisar el professor.

Cada dia, i per torns, s'hauran de col·locar en ordre els reactius, dissolvents i material d'ús comú.

Els reactius de toxicitat i/o perillositat elevada, com ara el brom, s'hauran de col·locar sempre a la vitrina.

1.4 Els residus generats en el laboratori

S'han de seguir, en tot moment, les indicacions i els procediments inclosos en cada pràctica pel que fa al tractament i a l'eliminació dels residus.

S'han classificat el residus en sis tipus i s'han disposat contenidors adequats per a cadascun:

- *Dissolvents residuals no-halogenats
- *Dissolvents residuals halogenats
- *Residus que contenen metalls pesants
- *Residus orgànics solubles en aigua
- *Residus químics sòlids (alúmina, gel de sílice, etc.)
- *Material de vidre

No s'ha de llençar material de vidre o ampolles buides a la brossa. Pel que fa a les ampolles buides, abans de llençar-les cal assegurar-se que estiguin completament buides, neutralitzar les traces de reactius i rentar-les amb força aigua. D'altra banda, abans de llençar dins d'aquest contenidor material trencat, cal que es consulti el professor. De fet, algunes vegades les peces poden arreglar-se i en cas que no es pugui, s'ha de tenir constància de la peça trencada per substituir-la.

Els dissolvents que es destillen en els rotavapors i que es recullen en els col·lectors han de col·locar-se en els contenidors esmentats abans. El baló col·lector dels dissolvents ha de buidar-se immediatament després de la utilització del rotavapor.

El capil·lar emprats en la determinació del punt de fusió, un cop utilitzats, s'han de llençar a les escombraries (no a terra ni a les piques, etc.).

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

2. ELABORACIÓ DE LA LLIBRETA DE LABORATORI

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

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

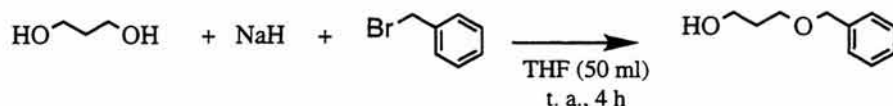
L'estructura que ha de tenir el registre de cada experiment en la llibreta de laboratori és la següent:

- 1. Data.** Per localitzar l'experiment en el temps.
- 2. Títol.** L'existència d'un títol permet trobar ràpidament un experiment.
- 3. Objectius.** És important tenir molt clars els objectius que es persegueixen per planificar l'experiment. Han de ser concisos i clars.
- 4. Bibliografia.** S'hi ha d'incloure tota la bibliografia consultada sobre la pràctica, sigui sobre la part teòrica, el procediment experimental o les tècniques especials utilitzades. El format en què s'han d'escriure les referències bibliogràfiques és l'utilitzat en aquest manual.
- 5. Equació química.** S'hi han d'escriure les equacions químiques de totes les reaccions que s'assagin, ja que això permet un ràpid reconeixement visual dels reactius implicats, la seva estructura química i l'estequiometria del procés.

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

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

Tot això s'il·lustra a continuació amb un exemple:



pes molecular (g/mol)	76.10	24.00	171.04	166.22
densitat (g/ml) / puresa %	1.0053	50 % (sòlid)	1.4380	
volum (ml) / massa (g)	3.6 ml	2.64 g	6.5 ml	8.31 g (Rendiment teòric)
mil·limols (mmol)	50 mmol	55 mmol	55 mmol	50 mmol
relació molar	1	1.1	1.1	1

2.1 Procediment experimental: diagrama de flux de l'experiment

En aquest apartat, l'alumne/a ha de realitzar el diagrama de flux de l'experiment d'acord amb el procediment experimental inclòs en cada pràctica d'aquest manual.

En el diagrama de flux s'han d'indicar els compostos de partida, els subproductes i les operacions de laboratori realitzades en cada etapa experimental. Hi ha un exemple model en la Pràctica 1.

2.1 Observacions experimentals i esquema de muntatges

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

2.3 Resultats, càlculs i rendiments

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

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

2.4 Conclusions

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

3. PLANIFICACIÓ DEL TREBALL DE LABORATORI

1. L'alumne/a cada dia ha de venir al laboratori amb tot el material d'ús personal necessari: ulleres de seguretat, bata, espàtula, retolador de vidre, calculadora i un drap.

2. L'alumne/a ha de conèixer amb una antelació suficient la pràctica que ha de fer d'acord amb la programació de pràctiques que se li donarà. En cas de dubte s'ha de preguntar al professor.

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

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

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

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

3. Els productes finals obtinguts, un cop pesats, s'han de col·locar en vials nets i etiquetats i s'han de lliurar al professor. A l'etiqueta s'ha de deixar constància de: número d'armariet, número de pràctica, fórmula estructural del producte, pes, rendiment i punt de fusió o punt d'ebullició, quan sigui procedent.

NORMES DE SEGURETAT EN EL LABORATORI

1. NORMES GENERALS

Un laboratori de química (i potser més si es treballa amb substàncies orgàniques) és un lloc perillós en potència, però aquest perill d'accidents pot reduir-se a nivells acceptables si es prenen les mesures de seguretat adients. Així doncs, un aspecte important en la formació d'un professional de la química és aprendre a detectar els perills i prendre consciència que el fet d'adoptar uns certs hàbits de conducta pot millorar les condicions de seguretat d'un mateix i dels que ens envolten.

Aquí ens limitarem a donar una sèrie de normes raonables per aplicar a aquestes pràctiques, però és obvi que la majoria són d'aplicació general.

1) **Tots els alumnes heu de portar durant les pràctiques una bata de laboratori** que sigui fàcil de descordar i treure's un mateix (convé que es pugui treure amb rapidesa si un producte químic ens cau per sobre). Millor si és de cotó.

2) **Es obligatori dur ulleres de seguretat** quan s'està en el laboratori. Recordeu que la radiació UV irrita els ulls i per tant cal mirar les plaques de CCF amb ulleres i sense encantar-s'hi. **No es poden portar lents de contacte** (ja que no permeten un rentat ràpid i eficient d'ulls en cas necessari).

3) Tothom ha de saber on es troben els extintors, les mantes per apagar focs, les dutxes de seguretat, els rentalls i les sortides d'emergència del laboratori i de la planta.

4) **Es del tot prohibit menjar, beure o fumar en el laboratori.** Penseu que el laboratori és un espai contaminat d'una multitud de substàncies químiques tòxiques, teratògenes, cancerígenes (de vegades en concentracions molt baixes), etc., i hem de limitar tant com es pugui les seves entrades al nostre organisme. Com és obvi, cal rentar-se sempre les mans després de realitzar un experiment i abans de sortir del laboratori. Tampoc és saludable posar a la nevera dels productes químics menjar o beure.

5) No s'ha de córrer o jugar en el laboratori. A part que és un lloc de feina, **és perillós**. No camineu de pressa o empenyeu un company en passar: podeu fer-li vessar algun producte químic o provocar un accident.

6) És millor portar el cabell llarg recollit.

7) Sempre que s'hagin de fer servir substàncies especialment tòxiques, irritants per via respiratòria o simplement molestes **s'han d'utilitzar les vitrines** (amb l'aspirador funcionant).

8) **No es pot fer cap experiment que no sigui en el manual de pràctiques, ni modificar-ne les quantitats** sense permís del professor.

9) Cal **evitar el contacte de qualsevol producte o dissolvent amb la pell**. En cas que per accident us taqueu, renteu-vos immediatament amb aigua i sabó. La majoria de dissolvents són desgreixants, la qual cosa afavoreix l'aparició de dermatosi; d'altres provoquen al·lèrgies (piridina) i alguns afavoreixen la penetració cutània de substàncies tòxiques (dimetil sulfòxid). Heu de llegir atentament els comentaris sobre la perillositat dels productes que es troben en l'apartat sobre normes d'higiene i seguretat en el treball de cada pràctica i manipular-los en conseqüència.

10) Mantigueu la vostra taula de treball i vitrines netes i desembarassades: treballareu més a gust i evitareu trencadisses i vessaments que poden ser perillosos.

11) Mai no heu d'escalfar una substància inflamable (èter, hexà, acetona, dioxà, etc.) en un recipient obert damunt d'una manta o placa calefactora (els vapors calents, més densos que l'aire, poden inflamar-se en contacte amb la resistència de la manta o la placa calenta). La forma més segura d'escalfar és amb un bany d'aigua o d'oli (depenent de la temperatura que calgui). A més **mai es pot escalfar un recipient tancat**.

12) Si arribeu al laboratori abans d'hora, espereu que hi arribi un professor abans de fer res. D'igual manera no podeu romandre al laboratori quan els professors marxin. Una regla important de seguretat és **no treballar mai sol**.

13) **Els residus s'han d'emmagatzemar en els recipients** disposats a aquest efecte i no s'han de llençar a les piques o a les papereres sense el permís del professor. **En cap cas s'han de llençar materials sòlids a les piques**. Llegiu atentament l'apartat dedicat al tractament dels residus de cada pràctica i actueu en conseqüència.

14) **No retorneu mai l'excés de reactiu dins del recipient originari.**

2. PERILLOSITAT DELS COMPOSTOS ORGÀNICS

Com a regla general, heu de considerar tots els compostos com a potencialment nocius tret que tingueu una forta evidència del contrari. Els productes amb els quals tractareu més sovint són els dissolvents. Llevat de l'aigua, no n'hi ha cap de completament inofensiu, però uns requereixen més cura que d'altres:

-Tots els que utilitzareu són combustibles menys els clorats (clorur de metilè) que no cremen amb facilitat.

- Els hidrocarburs alifàtics (hexà, pentà) presenten toxicitat a llarg termini (inhalació de petites dosis durant anys) i afecten el sistema nerviós perifèric. El menys nociu sembla ser el ciclohexà. Dels dissolvents aromàtics cal saber que el més perillós de llarg és el benzè, que pot arribar a provocar diferents tipus de càncer (leucèmia). Bastant més segurs (però no innocus) són el toluè i els xilens.

-Entre els dissolvents clorats, el clorur de metilè és més segur que el cloroform i tetraclorur de carboni (que són hepatotòxics i possiblement carcinògens).

-De tots els alcohols, el metanol és el més nociu: és un verí acumulatiu que exerceix una acció selectiva sobre el nervi òptic, i que provoca fins i tot la ceguesa. Com que pot absorbir-se per la pell, cal evitar-ne el contacte.

-El dioxà és hepato- i nefrotòxic. S'ha demostrat que provoca càncer en animals.

En conclusió, cal tractar els productes químics amb respecte i ser conscients de la seva acció, però cal tenir en compte que els efectes més greus són per exposició acumulativa crònica (o **per ingestió**) i aquest no ha de ser el cas en les pràctiques ni en la tasca normal d'un químic.

3. EN CAS D'ACCIDENT

Aviseu immediatament el professor en cas de qualsevol accident (tall, ferida, cremada, etc.) per insignificant que us sembli.

Si s'encén un foc doneu l'alarma amb un crit mentre allunyeu (si és possible) el material combustible de les rodalies (sobretot dissolvents). Els focs petits en matrassos o vasos de precipitats sovint es poden apagar simplement tapant-los amb un vidre de rellotge. Si així no es pot, s'ha de fer servir l'extintor, i aplicar-lo amb compte a la base de les flames. **No s'ha de fer servir mai aigua**. No cal ser valents: **si no ho veieu clar sortiu corrent**.

Si us feu una **cremada**, renteu l'àrea afectada amb aigua i un detergent suau i tingueu-la sota l'aigua corrent 15 minuts, abans de posar-hi la pomada que hi ha a la farmaciola. Si la cremada és important cal anar a un centre mèdic (i, en aquest cas, és millor no utilitzar cremes i pomades greixoses).

Si un líquid corrosiu o tòxic us cau al damunt en una quantitat considerable, aneu ràpidament sota la dutxa de seguretat i estireu l'anella.

Si un exquix us va a parar a l'ull, passeu-hi aigua abundant (emprant els rentauils que hi ha en el laboratori) durant 15 minuts, mantenint l'ull ben obert per tal de rentar per darrera la parpella. Tot seguit es renten els ulls amb una dissolució de bicarbonat de sodi a l'1 % en el cas d'àcids o amb àcid bòric si es tracta de líquids alcalins. En tots els casos, independentment de la gravetat aparent, s'ha d'anar a un centre mèdic.

Si us feu un tall (fet freqüent en el laboratori on es treballa amb termomètres, tubs de vidre, etc.) s'ha de rentar bé, amb força aigua corrent (5-10 minuts). Si aviat deixa de sagnar, es tapa amb un apòsit adequat. Si és gran i no para de sagnar es requereix assistència mèdica immediata. Una bona idea per evitar talls és protegir les mans amb un drap quan manipuleu vidre o quan col·loqueu una goma a un refrigerant (és millor en aquest darrer cas lubricar la goma amb una mica d'aigua o amb una dissolució sabonosa).

4. TELÈFONS PER A CASOS D'EMERGÈNCIES

Ambulàncies i urgències mèdiques	061
Dispensari de la Universitat (Fac. de Biologia, soterrani)	411 24 67
Mútua General (c/Balmes, 17)	484 84 84
Hospital Clínic	454 60 00
	454 70 00
	454 24 43
Hospital de Bellvitge	335 90 11
	335 70 11
Ciutat Sanitària de la Vall d'Hebron	427 20 00
Instituto Nacional de Toxicología (Servei 24 h, Madrid)	(91) 562 04 20

5. BIBLIOGRAFIA SOBRE SEGURETAT EN ELS LABORATORIS QUÍMICS

1. *Safety in Academic Chemistry Laboratories*, American Chemical Society, Committee on Chemical Safety, 3ª edició, Washington DC, 1979.
2. *Riesgos y Etiquetado de los Productos Químicos* (Legislació Espanyola fins a l'1 de maig de 1993). Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball, Madrid, 1993.
3. *Seguretat al Laboratori*. Comissió d'Higiene i Seguretat de la Universitat de Barcelona. Barcelona, 1993.
4. Montplet i Esteban, *Seguridad en Laboratorios Químicos*, 2ª edició, Barcelona, 1988.

PRÀCTICA 1

SEPARACIÓ D'UNA MESCLA DE COMPOSTOS ORGÀNICS EN FUNCIO DE LES SEVES PROPIETATS ÀCID-BASE

1. Objectius

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

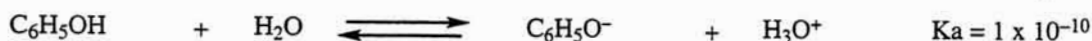
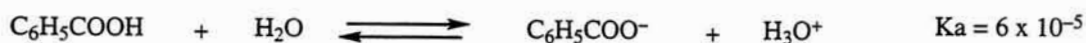
2. Fonament teòric

A. Separació per extraccions àcid-base

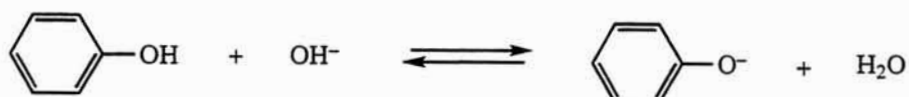
Una solució en èter d'un àcid carboxílic, un fenol, un compost neutre i una base orgànica, com ara una amina, poden ser separats per l'extracció selectiva àcid-base. La diferent solubilitat d'aquests àcids, bases (i de les seves sals) i de substàncies orgàniques neutres, permet separar-los amb facilitat.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



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



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



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



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

B. Cromatografia

Introducció

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

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

Encara que originalment els compostos que es van separar per cromatografia eren acolorits, aquesta tècnica pot utilitzar-se també per separar substàncies incolores, que poden observar-se per metodologies diverses, com ara la llum ultraviolada en alguns casos o formant un compost acolorit mitjançant un reactiu químic en d'altres.

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

Cromatografia de gasos

fase mòbil: gas

*Cromatografia
gas-sòlid*

Fase estacionària:
sòlid

*Cromatografia
gas-líquid*

Fase estacionària:
líquid

Cromatografia de líquids

fase mòbil: líquid

*Cromatografia
líquid-sòlid*

Fase estacionària:
sòlid

*Cromatografia
líquid-líquid*

Fase estacionària:
líquid

Cromatografia de partició i d'adsorció

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

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

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

Cromatografia en capa fina

Aquesta modalitat de cromatografia es porta a terme en unes plaques de vidre, alumini o políester (que solen ser quadrats de 20 x 20 cm) sobre les quals s'ha estès la fase estacionària sobre la qual s'ha de moure la fase mòbil, i forma una capa fina d'espessor variable segons el cas, encara que habitualment és de 0.25 mm. Aquesta fase estacionària ha d'escollir-se segons les substàncies que s'han de separar i es pot emprar cel·lulosa, alumina, gel de sílice, etc.

Aplicació de la mostra

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

A uns 3-4 cm de l'extrem de la placa es marca amb un llapis una línia paral·lela (no s'ha d'emprar mai un bolígraf, una ploma o un retolador, ja que la tinta pot dissoldre's en el dissolvent i embrutar-lo i també es pot cromatografiar). Sobre aquesta línia, amb una micropipeta o un tub capil·lar, s'hi col·loca una o més gotes de la dissolució que es vol cromatografiar (Fig. 1). Les gotes han de ser d'uns 5 mm de diàmetre. Per evitar una extensió més gran de les gotes sobre el paper, un cop s'hi han col·locat han d'assecar-se al més aviat possible. Si cal es pot fer més d'una aplicació. Normalment sobre la mateixa línia, s'hi disposen diferents mostres, de la mateixa dissolució o de dissolucions diferents i entre una mostra i l'altra es deixa 1 cm de separació. Per poder-les diferenciar, a sota de cada mostra s'hi posa un senyal amb llapis.

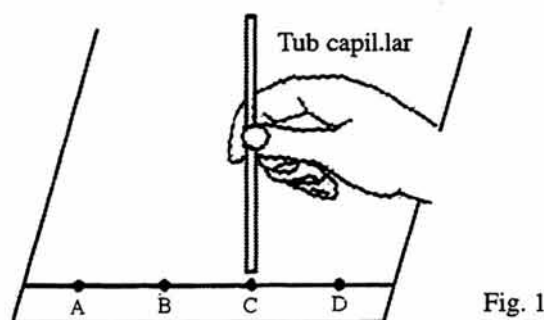


Fig. 1

Desenvolupament de la cromatografia de capa fina

Un cop s'ha preparat la placa de capa fina es comença el seu desenvolupament, és a dir, el procés en què el dissolvent flueix per capil·laritat a través de la fase estacionària per produir la separació dels components de la mescla. Per fer-ho s'introdueix la placa en una cubeta cromatogràfica de tal manera que l'extrem més pròxim als punts d'aplicació estigui submergit dins del solvent (la fase mòbil).

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

La placa de capa fina no ha de tocar les parets de la cubeta. A més a més, la part inferior ha de submergir-se en el dissolvent, però sense que el nivell del líquid arribi fins a la línia on s'han col·locat les mostres. El dissolvent puja per la placa per capil·laritat.

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

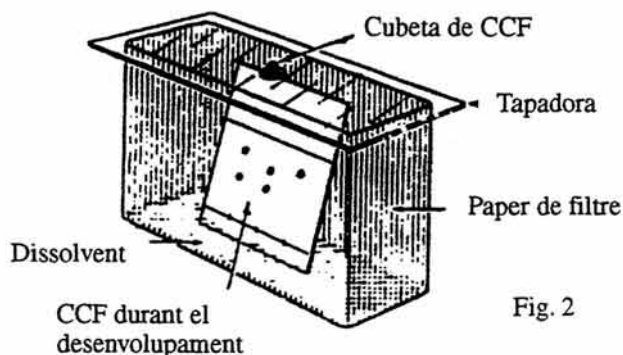


Fig. 2

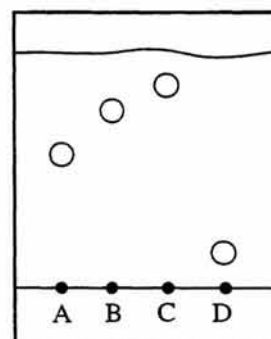


Fig. 3

Revelat

Si els components de la mescla són acolorits apareixen taques a diferents alçades, però moltes vegades les substàncies no tenen color i s'han d'observar per diferents procediments, en l'anomenat **revelat**. Això pot aconseguir-se, com s'ha comentat abans, per llum ultraviolada o mitjançant reactius químics apropiats capaços de donar un compost acolorit. Aquest reactiu químic es poden aplicar sobre la placa mitjançant un polvoritzador. Les taques acolorides es marquen amb un llapis. El resultat és una sèrie de rodones en la placa, l'anomenat **cromatograma** (Fig. 3).

Factor de retenció (Rf)

Cada component de la mescla es mou seguint la línia vertical i avança més o menys depenent de la seva polaritat i de la polaritat del dissolvent. En general, com més polar sigui una substància menys pujarà en la CCF. A més a més, com més polar sigui el dissolvent que s'empren pujaran els compostos. La distància que recorre un compost dividida per la distància que recorre el dissolvent en la placa es l'anomenat Rf (de l'anglès "retention factor"):

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

Es a dir, l'Rf d'una substància és el quocient entre la distància recorreguda per aquesta (que es mesura des del centre de la taca) i la distància recorreguda pel dissolvent (Fig. 4). Així, l'Rf d'una substància que ha arribat fins a la meitat que el front de dissolvent és 0.5. L'Rf és una característica de cada substància i d'un tipus determinat de dissolvent, però no depèn de la llargada de la placa ni de la distància recorreguda pel dissolvent. Lògicament varia amb la temperatura, en canviar el tipus de fase estacionària i el dissolvent.

Quan es volen investigar els components d'una mescla per cromatografia de capa fina, el que s'acostuma a fer es col·locar mostres de cada una de les substàncies que se suposa que formen part de la mescla. La comparació de cada taca i del seu Rf amb els corresponents a les taques de les substàncies conegudes (els patrons) permet identificar els components de la mescla (Fig. 5).

$$R_f(A) = a/x$$

$$R_f(B) = b/x$$

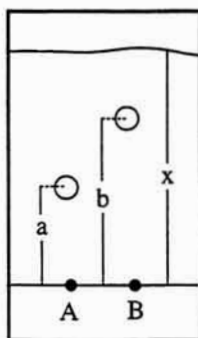
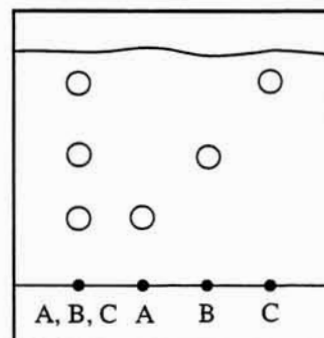


Fig 4



Patrons

Fig 5

Bibliografia

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

C. Agents dessecants

1. Importància de l'assecat

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

2. Assecat per procediment mecànics

L'assecat es pot realitzar per procediments mecànics o químics. L'aigua que està formant una emulsió es pot eliminar mecànicament per destil·lació, congelació, filtració o centrifugació. L'aigua dissolta en un líquid es pot eliminar per congelació o destil·lació. Algunes vegades, un sòlid humit o un líquid de punt d'ebullició elevat i poc soluble en aigua es pot assecar afegint un dissolvent de punt d'ebullició baix, no miscible amb l'aigua (generalment, benzè) i destil·lant la mescla resultant. Quan s'utilitza benzè té lloc una codestil·lació amb l'aigua a 69.3 °C. Aleshores, el producte sec s'acostuma a destil·lar si és un líquid o s'aïlla directament si és un sòlid.

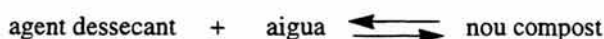
3. Agents dessecants químics

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

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

4. Reaccions d'assecat no reversibles

L'anhídrid fosfòric (P_4O_{10}), el sodi, l'hidrur de calci i l'òxid de calci (calç viva) pertanyen a la primera classe abans esmentada. La capacitat d'assecat d'aquestes substàncies depèn de l'estequiometria de la reacció amb l'aigua i la seva eficàcia del punt d'equilibri de la reacció.

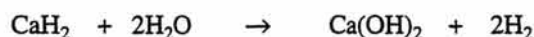


Quan s'empren agents dessecants d'aquest tipus, els productes de la reacció amb aigua són compostos estables a temperatures elevades i el producte sec es pot separar del dessecant generalment per destil·lació.

L'anhídrid fosfòric (P_4O_{10}) reacciona amb l'aigua per formar una de les diferents varietats de l'àcid fosfòric segons la relació de l'anhídrid amb l'aigua. Elimina l'aigua amb gran eficàcia i molt ràpidament. Sovint s'empren per assecar hidrocarburs, derivats halogenats senzills, èters i nitrils però mai amb alcohols, cetones, amines i àcids.

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

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

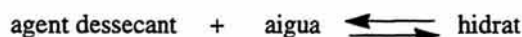


L'hidrur de calci es recomana per eliminar traces d'humitat de gasos, d'èter i d'amines terciàries (R_3N).

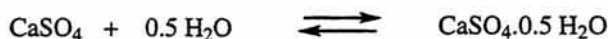
L'òxid de calci s'utilitza habitualment per assecat alcohols de pes molecular baix. L'alcohol s'escalfa a reflux amb l'òxid i al final se separa de la mescla d'òxid-hidròxid de calci per destil·lació.

5. Assecat mitjançant la formació d'hidrats

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



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



És a dir, tindria una capacitat d'assecat molt petita: 1 g d'agent dessecant elimina únicament 0.066 g d'aigua. Ara bé, la pressió de vapor del sistema sulfat de calci-sulfat de calci hemihidratat és únicament 0.004 mm de Hg a 25 °C i això significa que l'aigua de qualsevol fase líquida en equilibri amb el sistema de sulfat de calci s'elimina fins que la pressió parcial de l'aigua en aquesta fase és només de 0.004 mm de Hg. Per aquesta raó, el sulfat de calci és un agent dessecant molt efectiu.

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



a 11.5 mm pel sistema



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

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

6. Agents dessecants més utilitzats que actuen per formació d'hidrats

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

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

7. Agents adsorbents

Deixant de banda aquests dos tipus d'agents dessecants, n'hi ha d'altres que actuen per adsorció en la seva superfície de l'aigua. Dos d'aquests agents dessecants d'ús molt comú són el **gel de sílice**, una forma de sílice especialment tractada, i els **tamissos moleculars**, una sèrie de silicats de calci i de sodi, molt porosos, que han estat prèviament tractats per eliminar l'aigua d'hidratació.

8. Bibliografia

1. BREWSTER, R. Q.; VANDERWERF, C. A. i McEWEN, W. E., *Curso Práctico de Química Orgánica*. 2ª edició. Madrid: Alhambra, 1970, pàg 35.

3. Bibliografia

1. SMITH, B. V. i WALDRON, N. H., *Vogel's Elementary Practical Organic Chemistry Preparations*. 3ª edició. Londres: Longman, 1980, pàg 120-122.

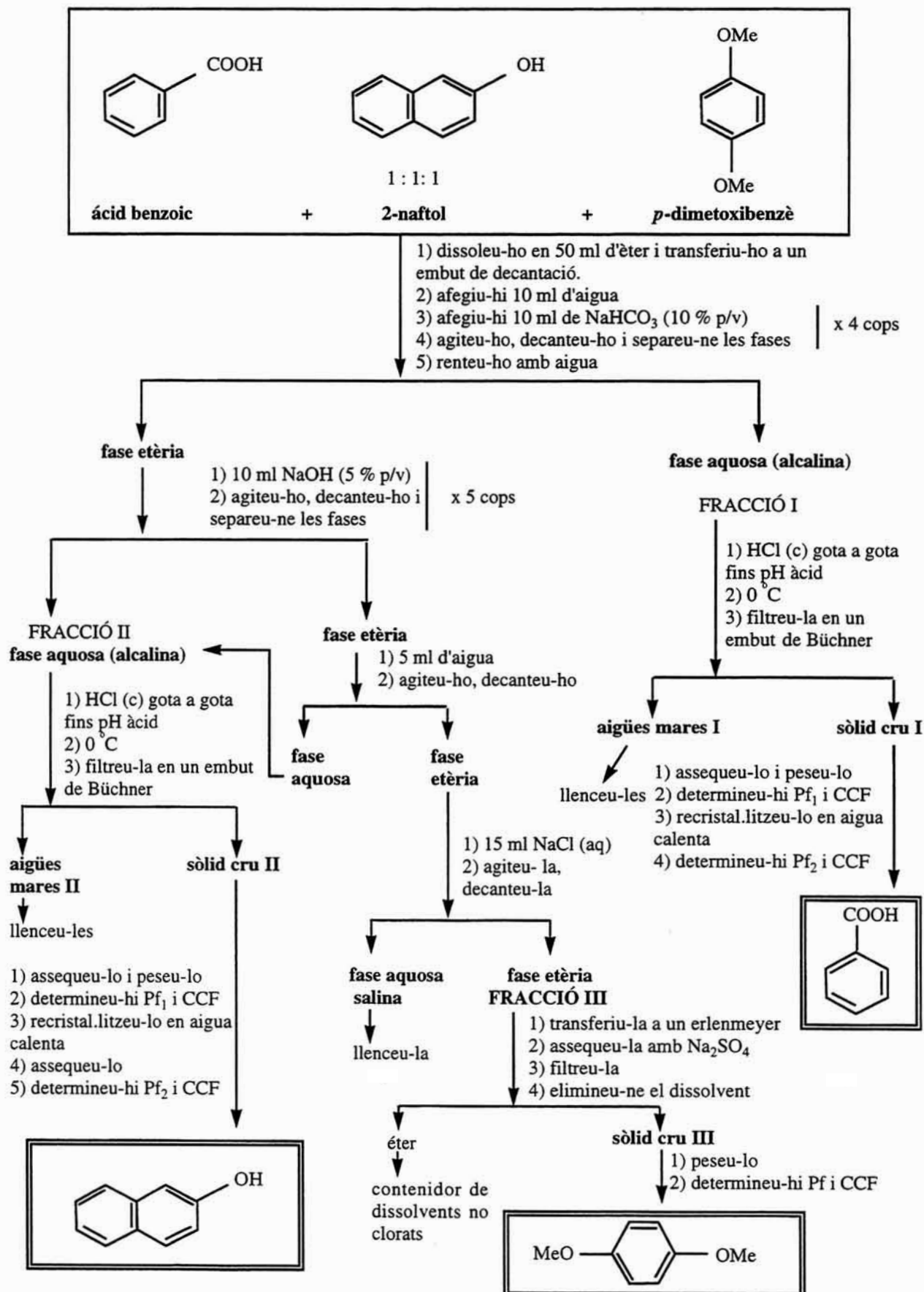
2. BREWSTER, R. Q.; VANDERWERF, R. Q. i McEWEN, W. E., *Curso Práctico de Química Orgánica*. 2ª edició. Madrid: Alhambra, 1970, pàg 30-38.

3. FIESER, L. F. i WILLIAMSON, K. L., *Organic Experiments*. 6ª edició. Massachusetts: D.C. Heath and Co., 1987, pàg 52.

4. YIP, M. T. i DALTON, D. R., *Organic Chemistry in the Laboratory*. 1ª edició. Nova York: D. Van Nostrand Co., 1970., pàg 26-36.

5. O'HARA-MARP, E. P. i YUEN, G. U., *J. Chem. Educ.*, **66**, 961 (1989).

4. Diagrama de l'experiment



5. Normes de seguretat i higiene d'importància en aquesta pràctica

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

1. ***t*-Butil metil èter.** Inflamable. Tòxic per inhalació. Trebal·leu lluny de flames o focus d'ignició. Elimineu l'èter de les solucions per destil·lació en el rotavapor.
2. **Àcid clorhídric.** Irritant del sistema respiratori. Produeix cremades.
3. **Hidròxid de sodi.** Sòlid o en dissolucions aquoses concentrades pot produir cremades càustiques importants. Eviteu-ne el contacte amb la pell i els ulls.

Bibliografia

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

6. Procediment experimental

Nota d'atenció. Abans de dur a terme l'experiment, heu de llegir detingudament i entendre el perquè dels reactius emprats, les condicions de treball i les operacions bàsiques de laboratori que heu de realitzar. A més a més, heu de respondre, també amb anterioritat al treball experimental, les qüestions de l'apartat següent (en fulls a part, no al diari de laboratori). Pregunteu al professor o consulteu la bibliografia que considereu necessària per resoldre els dubtes.

Procediment. Dissoleu 3 g d'una mescla 1:1:1 d'àcid benzoic, 2-naftol i *p*-metoxiben-zè (que us lliuraran els professors) en 50 ml de *t*-butil metil èter i transferiu la solució a un embut de decantació de 250 ml emprant un mica de *t*-butil metil èter per recuperar totalment els productes. Afegiu-hi 10 ml d'aigua i observeu quina és la fase aquosa i quina l'orgànica. Addicioneu-hi 10 ml d'una solució de bicarbonat de sodi saturada a l'embut de decantació, tapeu-lo i agiteu-lo vigorosament però amb precaució. Allibereu el CO₂ generat invertint l'embut i obrint la clau, i repetiu l'operació dues vegades més. Deixeu separar completament les dues fases i decanteu la fase inferior cap a un erlenmeyer de 100 ml (retolat com a fracció I). Repetiu l'extracció tres cops més i combineu els extractes. Feu un rentat amb aigua (un cop) i ajunteu aquesta fase aquosa amb els extractes bàsics anteriors (fracció I).

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

Addicioneu 15 ml d'una solució aquosa saturada de NaCl a l'embut de decantació, agiteu-la vigorosament, deixeu separar les fases i decanteu la fase inferior, que pot llençar-se. A continuació transferiu la fase etèria (fracció III) cap a un erlenmeyer de 50 ml. Afegiu a aquest erlenmeyer sulfat de sodi anhidre (aprox. 4 g) per assecar la solució etèria.

Acidifiqueu la fracció II addicionant, gota a gota, HCl concentrat i controleu l'acidesa amb paper de pH. Seguidament refredeu aquest erlenmeyer en un bany de gel.

De forma acurada afegiu HCl concentrat gota a gota a la fracció I fins a pH àcid (cal comprovar-ho amb paper indicador) i refredeu la solució resultant en un bany de gel.

Separeu de la fracció III el sulfat de sodi emprat com a agent dessecant per filtració mitjançant un filtre de plecs, renteu amb compte el sòlid amb *t*-butil metil èter utilitzant un comptagotes a fi de recuperar tot el producte. Recolliu el líquid filtrat en un matràs de 100 ml, prèviament tarat, i concentreu la solució orgànica a sequedat en el rotavapor. Peseu el *p*-dimetoxibenzè resultant (cru III), determineu el seu P_f i analitzeu el producte obtingut per CCF (gel de sílice, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, 98:2).

Aïlleu el 2-naftol de la fracció II que heu refredat per filtració mitjançant un embut de Büchner i renteu el sòlid del filtre amb una petita quantitat d'aigua de gel. Assequeu (en un dessecador), peseu i determineu el punt de fusió del producte (cru II) i feu l'anàlisi per CCF del producte obtingut (gel de sílice, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, 98:2). Recristal·litzeu-lo en aigua calenta. De forma similar aïlleu, peseu i recristal·litzeu en aigua calenta l'àcid benzoic de la fracció I (la solubilitat de l'àcid benzoic en aigua és 1,9 g/l a 0 °C i 68 g/l a 95 °C).

Assequeu els productes purificats per cristallització, determineu els seus pesos i punts de fusió i calculeu el percentatge de recuperació de cada substància, tenint en compte que la mescla inicial contenia 1 g de cada compost. Comproveu la puresa de tots els productes aïllats, emprant les condicions descrites abans, per cromatografia de CCF, tot calculant-ne els R_fs. Guardeu els productes en vials nets i degudament etiquetats (amb l'estructura del compost, P_f , pes i número d'armariet).

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

7. Qüestions

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

2. Responen les qüestions següents, abans de començar el treball experimental, en fulls a part (no, a la llibreta de laboratori):

- 2.1 Escriviu les equacions de les reaccions químiques implicades en aquesta pràctica.
- 2.2
 - a) Repasseu en què consisteix l'extracció (que heu vist a OBL) i què és el coeficient de repartiment.
 - b) En una extracció, és necessari treure el tap de l'embut de decantació quan s'està separant per gravetat la fase inferior?
 - c) Quan es fa una extracció amb èter de solucions aquoses, la fase etèria és la superior o la inferior?
- 2.3
 - a) Per què l'àcid benzoic s'extreu de la solució etèria amb solució aquosa de NaHCO_3 i el 2-naftol, no?
 - b) Quina és la raó per la qual s'empra NaOH aquós per separar el 2-naftol del *p*-dimetoxibenzè?
 - c) Per què es desprèn CO_2 en l'extracció amb NaHCO_3 ?
- 2.4
 - a) Per què s'acidifiquen les fraccions I i II?
 - b) Per què cal refredar a continuació a 0 °C?
 - c) Quin sentit té assecar els crús sòlids I, II i III abans de pesar-los?
 - d) Quin dels dos punts de fusió del producte obtingut de la fracció I ha de ser més gran, el primer (P_{f1}) o el segon (P_{f2})? Per què?

- 2.5. a) Per què la fase etèria que se separa de la fracció II s'ha de rentar amb aigua? Per què l'aigua de rentatge ha d'afegir-se a la fracció II?
- b) Per què aquesta fase etèria es renta a continuació amb NaCl aquós saturat i per què es des carta la solució salina?
- c) Per què la fracció III (solució etèria) es tracta amb Na_2SO_4 ?
- d) Quina és la composició de les fraccions I, II i III?

7. Reactius, productes i les seves constants físiques

1. Àcid benzoic: p.f.= 123 °C; $\text{pK}_a = 4.17$
2. 2-Naftol: p.f.= 123 °C; $\text{pK}_a = 9.5$
3. *p*-Dimetoxibenzè: p.f. = 57 °C
4. *t*-Butil metil èter: p.e.= 55.2 °C (1 atm); $d^{20} = 0.833 \text{ g/ml}$
5. Bicarbonat de sodi
6. Àcid clorhídric concentrat: 37 % en pes, $d^{20} = 1.185 \text{ g/ml}$; 35 % en pes, $d^{20} = 1.175 \text{ g/ml}$
7. Hidròxid de sodi
8. Clorur de sodi
9. Sulfat de sodi anhidre

9. Material necessari

1. Embut de decantació de 250 ml
2. Provena de 10 i 100 ml
3. 2 erlenmeyers de 50 ml i 1 de 100 ml
4. 3 vasos de precipitats
5. Comptagotes (pipetes Pasteur)
6. Recipient per a bany de gel
7. Embut de Büchner i adaptador de goma
8. Matràs esmerilat de 100 ml
9. Matràs de Kitasato de 250 ml

10. Normes per al tractament dels residus que es generen en la pràctica

1. Les aigües mares I i II (procedents de la separació dels sòlids crus I i II de l'àcid benzoic i del 2-naftol respectivament), després de neutralitzar-se amb NaOH o NaHCO_3 , poden llençar-se per la pica amb l'aixeta oberta per diluir-los, ja que contenen fonamentalment clorur de sodi i només traces d'aquells compostos orgànics.
2. La fase aquosa, procedent del processament de la fase etèria, i que condueix a la fracció III, pot llençar-se per la pica ja que es tracta fonamentalment de clorur de sodi.
3. El sulfat de sodi que s'utilitza per assecar les fases orgàniques, juntament amb el paper de filtre emprat, s'han de dipositar en el contenidor de la brossa i no llençar-se a la pica.

4. El *t*-butil metil èter destil·lat en el rotavapor durant la concentració a sequedat de la fracció III, s'ha de recollir en un contenidor de dissolvents orgànics residuals **no** clorats.

Bibliografia

1. LUNN, G. i SANSONE, E. B., *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory*. 1ª edició. Nova York: John Wiley and Sons, 1990.

11. Operacions i tècniques de laboratori que s'empren en la pràctica

1. Extracció líquid-líquid
2. Filtració per gravetat i al buit
3. Recristal·lització
4. Determinació del punt de fusió
5. Utilització del rotavapor
6. Assecat de sòlids i solucions