

## **Química Orgânica I**

### **Bloco II - trabalho laboratorial**

#### **Cenário**

O vosso grupo foi recentemente contratado pela XPTO Consultoria Empresarial, uma empresa de topo de consultoria de química que se tem especializado em técnicas e procedimentos químicos ambientalmente benignos.

Foi-vos atribuído o trabalho no seguinte:

Encontrar para uma empresa de valorização de desperdícios a forma de escoar a produção de lignina e outros subprodutos da fábrica de papel local. Vivendo com o lema "O lixo de um homem é o tesouro de outro homem", esta empresa tem procurado os conhecimentos da XPTO Consultoria Empresarial.

O tratamento químico de lenhina produz grandes quantidades de vanilina, um pó branco responsável pelo aroma de baunilha. A empresa de valorização de resíduos está à procura de novas aplicações de síntese para a vanilina será produzida.

Álcool vanílico, que é obtido pela redução de vanilina, mostra-se um material partida renovável e promissor para a síntese de moléculas biologicamente activas e ingredientes aromatizantes.

#### **Introdução**

A vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído), um composto aromático com cheiro agradável, ocorre naturalmente nas vagens da planta da baunilha (*Vanilla planifolia*), que é nativa do México. Embora a melhor baunilha aromatizante continue a ser obtida a partir de baunilha natural e corresponda a uma mistura de compostos, a baunilha sintética (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído puro) é muito menos dispendiosa. Ele é amplamente usada como um aditivo de bebidas, alimentos, e como aditivo aromático para velas, incenso, perfumes, e purificadores de ar. É também usada como um material de partida para a síntese de medicamentos como a L-dopa, que é utilizada para o tratamento da doença de Parkinson.

Ao mesmo a vanilina tanto pode ser preparada a partir de isoeugenol, um produto natural e amplamente utilizado ingrediente de perfume, como a partir de lignina derivada de polpa de madeira. A lignina é um polímero complexo que dá rigidez à árvores e outras plantas lenhosas. Depois da celulose, a lignina é o segundo produto orgânico mais abundante na Terra.

#### **As reacções de redução**

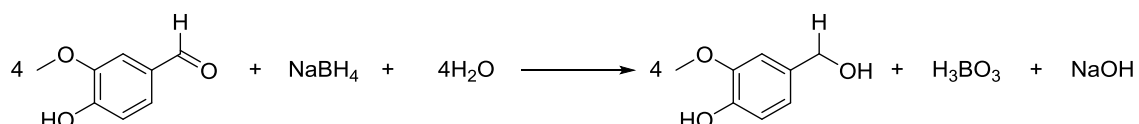
Em química, redução refere-se ao ganho de electrões. Isso geralmente manifesta-se através do ganho de átomos de hidrogénio ou de uma perda de átomos de oxigénio, ou ambas. Por exemplo, um composto é carbonilo reduzido a um álcool quando o seu grupo carbonilo ganha um hidreto e um protão.

## Agentes Redutores

Quando o hidreto de alumínio e lítio ( $\text{LiAlH}_4$ ) foi introduzido como um agente redutor no final de 1940, foi apresentado uma revolução na preparação de álcoois por redução. Naquele tempo, os reagentes mais populares para a redução de compostos de carbonílicos eram o sódio metálico e o hidrogénio gasoso sob pressão. A maior simplicidade e conveniência da redução por hidreto tornou esta reacção no método preferido num grande número de reduções químicas. O hidreto de alumínio e lítio é um poderoso agente redutor cuja elevada reactividade representa uma grande desvantagem em algumas aplicações. Este reagente reage violentamente com a água, álcoois e fenóis com libertação de hidrogénio gasoso, pelo que pode ser utilizado apenas em solventes apróticos, tais como éter sob condições estritamente anidras. Sempre que possível é substituído por boro-hidreto de sódio.

## Estequiometria da reacção

A estequiometria total da redução com boro-hidreto de sódio de vanilina é dada pela seguinte equação:



Na prática, é melhor usar um excesso de 50-100% de boro-hidreto de sódio, para compensar o que reage com o solvente ou se decompõe por outros motivos. Uma vez que a reacção é de primeira ordem em boro-hidreto de sódio (assim como no composto carbonilo), a utilização um excesso também vai aumentar a velocidade da reacção.

## Solventes da reacção

As reduções por boro-hidreto de sódio são geralmente realizadas em soluções diluídas (~ 1 M) de NaOH aquoso ou de um álcool. O reagente não é estável a pH baixo, e mesmo numa solução aquosa neutra, na qual se se decompõe a uma taxa de cerca de 4,5% por hora a 25 ° C. Grupos funcionais ácidos, tais como COOH e o grupo OH de um fenol, pode provocar a decomposição rápida do boro-hidreto de sódio. O boro-hidreto de sódio reage lentamente com álcoois, mas o etanol e o metanol são solventes geralmente adequados quando não existem grupos funcionais ácidos e o tempo da reacção não é superior a 30 minutos a 25°C.

## Condições de Reacção

Na maior parte das reacções com boro-hidreto de sódio, o aldeído ou cetona são dissolvidos no solvente da reacção e uma solução de boro-hidreto de sódio é adicionado, com arrefecimento externo, se necessário, a uma velocidade lenta o suficiente para manter a temperatura da reacção abaixo de 25 ° C. Temperaturas mais altas podem decompor o hidreto, e adicionar o composto de carbonilo à solução alcalina boro-hidreto de sódio pode causar reacções secundárias em substratos sensíveis a base. A quantidade de solvente não é fundamental, mas deve ser usado suficiente para dissolver completamente o reagentes.

### O “work-up” da mistura reaccional

O tempo necessário para completar a reacção depende da temperatura de reacção e da reactividade do substrato. A maioria das reacções de aldeídos e cetonas alifáticos completam-se em 30 minutos à temperatura ambiente.

Depois de a reacção estar completa, o excesso de boro-hidreto de sódio é decomposto por acidificação da mistura reaccional até um pH de 6 ou abaixo (lentamente e enquanto a mistura é agitada) utilizando HCl aquoso. A destruição do excesso de boro-hidreto de sódio provoca a libertação de hidrogénio gasoso.

Dependendo das propriedades do produto e solvente da reacção usado, o produto pode ser isolado a partir da mistura reaccional, por filtração, extracção, ou evaporação ou parcial do solvente, seguido de extracção.

Cada equipa terá à sua disposição 5 g de Vanilina,  $\text{NaBH}_4$ , NaOH,  $\text{H}_2\text{O}$  e Etanol. Deverá realizar pelo menos duas sínteses independentes com estes materiais e entregar no final a maior quantidade possível do produto da melhor qualidade possível (critério de pureza: ponto de fusão) e uma página onde explicam as opções tomadas.