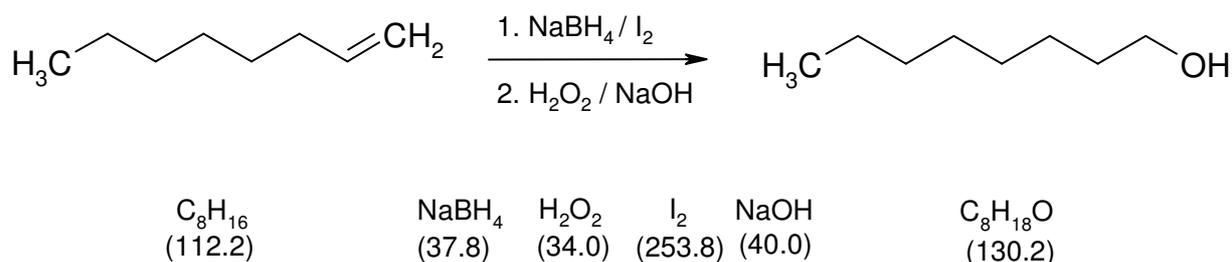


**3001 Idroborazione-ossidazione dell' 1-ottene a 1-ottanolo****Riferimento in letteratura:**

✓ A.S. Bhanu Prasad, J.V. Bhaskar Kanth, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, 48, 4623;

- **Classificazione**

**Tipo di reazione e classi di sostanze**

Addizione agli alcheni, idroborazione, ossidazione;

Alcol, alchene;

**Tecniche usate**

Reazione da condurre in ambiente anidro, agitazione con ancoretta magnetica, aggiunta di reagenti con imbuto gocciolatore, estrazione con imbuto separatore, filtrazione, concentrazione con evaporatore rotante, distillazione a pressione ridotta, bagno di raffreddamento, bagno riscaldante ad olio;

- **Istruzioni (scala dell'esperimento: 100 mmol)**

**Attrezzatura**

Pallone a tre colli da 500 mL, valvola essiccante, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, termometro interno, imbuto gocciolatore con compensatore di pressione, imbuto separatore, evaporatore rotante, apparato per distillazione, pompa da vuoto, bagno di ghiaccio, bagno refrigerante con ghiaccio e sale, bagno ad olio;

**Sostanze**

|   |                            |
|---|----------------------------|
| 1-ottene (pe 121 °C)                          | 11,2 g (15,6 mL, 100 mmol) |
| sodio boroidruo ( $\text{NaBH}_4$ )           | 1,77 g (46,8 mmol)         |
| tetraidrofurano (THF, anidro, pe 66 °C)       | 260 mL                     |
| iodio   | 4,72 g (18,6 mmol)         |
| perossido d'idrogeno (al 30%, pe 107 °C)      | 22,6 g (20,4 mL, 200 mmol) |
| soluzione acquosa di idrossido di sodio (3 N) | 200 mL                     |
| <i>tert</i> -butil metil etere (pe 55 °C)     | 150 mL                     |
| cloruro di sodio                              | circa 100 g                |
| carbonato di potassio per seccare             |                            |

## Reazione

Predisporre un pallone a tre colli da 500 mL perfettamente asciutto e dotarlo di imbuto gocciolatore con compensatore di pressione (capacità: 50 mL), termometro interno, ancoretta magnetica e valvola essiccante; mettere quindi nel recipiente di reazione 1,77 g (46,8 mmol) di sodio boroidruro (in polvere), aggiungere 80 mL di tetraidrofurano anidro e agitare il tutto fino ad ottenere una fine sospensione. Trasferire l'apparecchiatura in un bagno con ghiaccio e sale e attendere che la temperatura interna scenda in un intervallo compreso tra -5 °C e 0 °C. Gocciolare successivamente tramite l'imbuto gocciolatore una soluzione preparata da 4,72 g (18,6 mmol) di iodio in 50 mL di tetraidrofurano anidro: la velocità di aggiunta deve essere regolata in maniera tale che ogni nuova goccia cada una volta che il colore della miscela di reazione (dovuto allo iodio) sia scomparso; complessivamente dovrebbero essere necessari 30 minuti circa. Aggiungere quindi, sempre servendosi dell'imbuto gocciolatore, una soluzione preparata da 11,2 g (15,6 mL, 100 mmol) di 1-ottene in 50 mL di tetraidrofurano anidro: le aggiunte devono essere completate in un arco di tempo di 10 minuti circa, avendo cura che la temperatura non salga oltre i 30 °C. Continuare quindi ad agitare la miscela risultante per 2 ore a temperatura ambiente; raffreddare successivamente la miscela in un bagno di ghiaccio fino a raggiungere una temperatura compresa tra 0 °C e 5 °C. Mantenendo sotto costante agitazione, aggiungere con estrema cautela 14 mL d'acqua e 80 mL di tetraidrofurano. Aggiungere quindi in un'unica porzione 200 mL di una soluzione di idrossido di sodio (3 N) e, per finire, gocciolare 22,6 g (20,4 mL, 200 mmol) di perossido d'idrogeno (30%), avendo cura che la temperatura rimanga sotto i 30 °C circa. Una volta terminato, continuare ad agitare la miscela per 20 minuti.

## Work up

Trasferire la miscela di reazione in un imbuto separatore e aggiungere una quantità di cloruro di sodio tale da saturare la fase acquosa. Separare la frazione organica ed estrarre quella acquosa con 3 porzioni da 50 mL di *tert*-butil metil etere. Riunire le diverse fasi organiche (quella principale più le tre eteree), lavarle con 2 porzioni da 50 mL di una soluzione acquosa satura di cloruro di sodio e seccarle su carbonato di potassio. Dopo aver eliminato l'agente essiccante mediante filtrazione, allontanare il solvente tramite evaporatore rotante.

Resa di prodotto grezzo: 13,3 g;

Purificare il prodotto grezzo mediante distillazione frazionata a pressione ridotta.

Resa: 11,6 g (89,1 mmol, 89%); punto di ebollizione: 88 °C (12 hPa); aspetto: liquido incolore;

## Commenti

Il diborano ( $B_2H_6$ ), sostanza che si forma *in-situ* durante questa reazione, è un composto molto tossico, tuttavia esso reagisce immediatamente con l'alchene presente nell'ambiente di reazione.

Come sotto-prodotti si ottengono 2-ottanolo, 2-ottanone e 2-etil-1-esanolo (cfr. sezione sulla Caratterizzazione).

**Gestione dei rifiuti****Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti**

| Rifiuto/i   | Smaltimento                                     |
|---|---|
| Fasi acquose provenienti dalle estrazioni                                       | Miscele acquose di solventi, contenenti alogeni |
| Miscela di solventi evaporata (tetraidrofurano, <i>tert</i> -butil metil etere) | Solventi organici, non contenenti alogeni       |
| Residuo di distillazione  | Solventi organici, contenenti alogeni           |
| Carbonato di potassio   | Rifiuti solidi, non contenenti mercurio         |

**Durata dell'esperimento**

4-5 ore.

**Quando posso interrompere l'esperimento?**

Prima dell'estrazione.

**Grado di difficoltà**

Medio

- Istruzioni (scala dell'esperimento: 10 mmol)**

**Attrezzatura**

Pallone a tre colli da 50 mL, valvola essiccante, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, termometro interno, imbuto gocciolatore con compensatore di pressione, imbuto separatore, evaporatore rotante, apparato per distillazione, pompa da vuoto, bagno di ghiaccio, bagno refrigerante con ghiaccio e sale, bagno ad olio;

**Sostanze**

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1-ottene (pe 121 °C)                          | 1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol) |
| sodio boroidruo (NaBH <sub>4</sub> )          | 177 mg (4,68 mmol)          |
| tetraidrofurano (THF, anidro, pe 66 °C)       | 26 mL                       |
| iodio   | 472 mg (1,86 mmol)          |
| perossido d'idrogeno (al 30%, pe 107 °C)      | 2,3 g (2,1 mL, 20 mmol)     |
| soluzione acquosa di idrossido di sodio (3 N) | 20 mL                       |
| <i>tert</i> -butil metil etere (pe 55 °C)     | 18 mL                       |
| cloruro di sodio                              | circa 10 g                  |
| carbonato di potassio per seccare             |                             |

**Reazione**

Predisporre un pallone a tre colli da 50 mL perfettamente asciutto e dotarlo di imbuto gocciolatore con compensatore di pressione, termometro interno, ancoretta magnetica e valvola essiccante; mettere quindi nel recipiente di reazione 177 mg (4,68 mmol) di sodio boroidruo (in polvere), aggiungere 8 mL di tetraidrofurano anidro e agitare il tutto fino ad ottenere una fine sospensione. Trasferire l'apparecchiatura in un bagno con ghiaccio e sale e

attendere che la temperatura interna scenda in un intervallo compreso tra  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Gocciolare successivamente tramite l'imbuto gocciolatore una soluzione preparata da 472 mg (1,86 mmol) di iodio in 5 mL di tetraidrofurano anidro: la velocità di aggiunta deve essere regolata in maniera tale che ogni nuova goccia cada una volta che il colore della miscela di reazione (dovuto allo iodio) sia scomparso. Aggiungere quindi, sempre servendosi dell'imbuto gocciolatore, una soluzione preparata da 1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol) di 1-ottene in 5 mL di tetraidrofurano anidro: le aggiunte devono essere completate in un arco di tempo di 10 minuti circa, avendo cura che la temperatura non salga oltre i  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Continuare quindi ad agitare la miscela risultante per 2 ore a temperatura ambiente; raffreddare successivamente la miscela in un bagno di ghiaccio fino a raggiungere una temperatura compresa tra  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Mantenendo sotto costante agitazione, aggiungere con estrema cautela 1,5 mL d'acqua e 8 mL di tetraidrofurano. Aggiungere quindi in un'unica porzione 20 mL di una soluzione di idrossido di sodio (3 N) e, per finire, gocciolare 2,3 g (2,1 mL, 20 mmol) di perossido d'idrogeno (30%), avendo cura che la temperatura rimanga sotto i  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  circa. Una volta terminato, continuare ad agitare la miscela per 20 minuti.

### Work up

Trasferire la miscela di reazione in un imbuto separatore e aggiungere una quantità di cloruro di sodio tale da saturare la fase acquosa. Separare la frazione organica ed estrarre quella acquosa con 3 porzioni da 6 mL di *tert*-butil metil etere. Riunire le diverse fasi organiche (quella principale più le tre eteree), lavarle con 2 porzioni da 5 mL di una soluzione acquosa satura di cloruro di sodio e seccarle su carbonato di potassio. Dopo aver eliminato l'agente essiccante mediante filtrazione, allontanare il solvente tramite evaporatore rotante.

Resa di prodotto grezzo: 1,40 g;

Purificare il prodotto grezzo mediante distillazione frazionata a pressione ridotta.

Resa: 1,21 g (9,29 mmol, 93%); punto di ebollizione:  $88\text{ }^{\circ}\text{C}$  (12 hPa); aspetto: liquido incolore;

### Commenti

Il diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), sostanza che si forma *in-situ* durante questa reazione, è un composto molto tossico, tuttavia esso reagisce immediatamente con l'alchene presente nell'ambiente di reazione.

Come sotto-prodotti si ottengono 2-ottanolo, 2-ottanone e 2-etil-1-esanolo (cfr. sezione sulla Caratterizzazione).

**Gestione dei rifiuti****Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti**

| <b>Rifiuto/i</b>   | <b>Smaltimento</b>                              |
|--|---|
| Fasi acquose provenienti dalle estrazioni  | Miscele acquose di solventi, contenenti alogeni |
| Miscela di solventi evaporata<br>(tetraidrofurano, <i>tert</i> -butil metil etere) | Solventi organici, non contenenti alogeni       |
| Residuo di distillazione   | Solventi organici, contenenti alogeni           |
| Carbonato di potassio  | Rifiuti solidi, non contenenti mercurio         |

**Durata dell'esperimento**

4-5 ore.

**Quando posso interrompere l'esperimento?**

Prima dell'estrazione.

**Grado di difficoltà**

Medio

- **Caratterizzazione**

**Analisi GC**

Preparazione del campione:

Sciogliere una goccia di sostanza in 1 mL di *tert*-butil metil etere e iniettare 1 µL della soluzione risultante.

Condizioni GC:

Colonna: Macherey and Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9; lunghezza: 25 m; diametro interno: 0,32 mm; film: 0,25 µm;

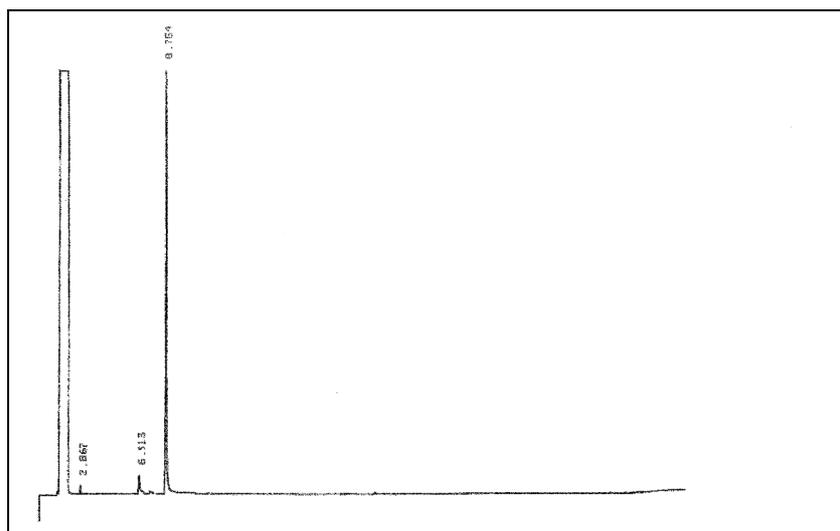
Iniezione: Iniettore Gerstel KAS; temperatura dell'iniettore: 270 °C; sistema split di iniezione 1 : 20; volume iniettato: 1 µL;

Gas carrier: N<sub>2</sub>; pressione pre-colonna: 62 kPa; flusso: 1,04 mL/min;

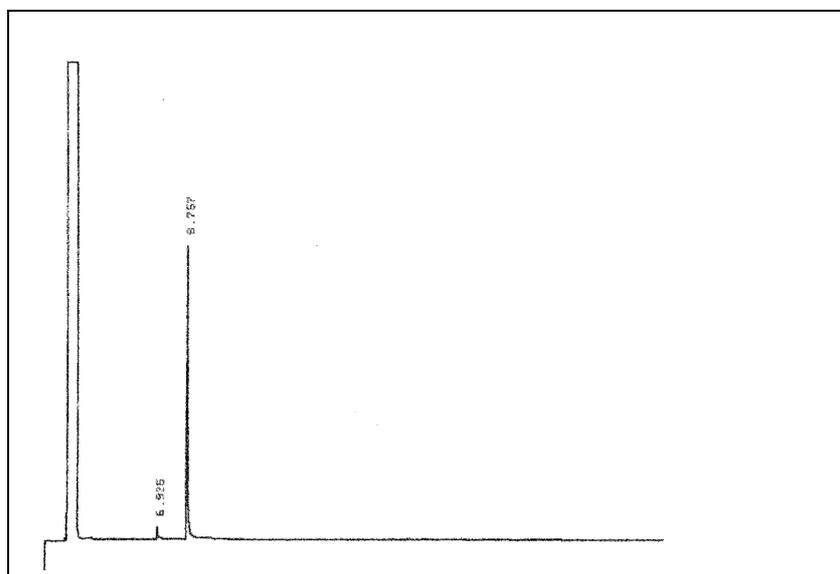
Forno: Temperatura iniziale: 80 °C (1 min);  
5 °C/min fino a 250 °C (30 min);

Rivelatore: FID, 275 °C;

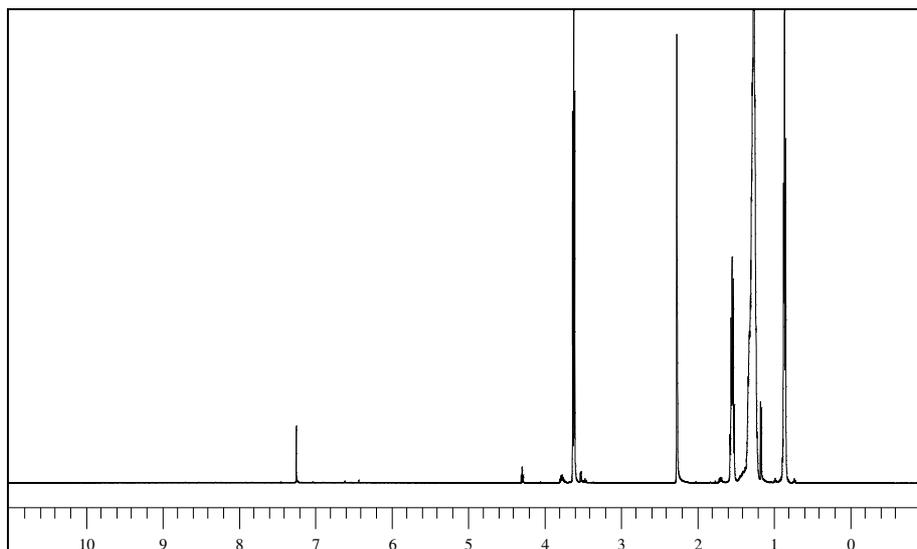
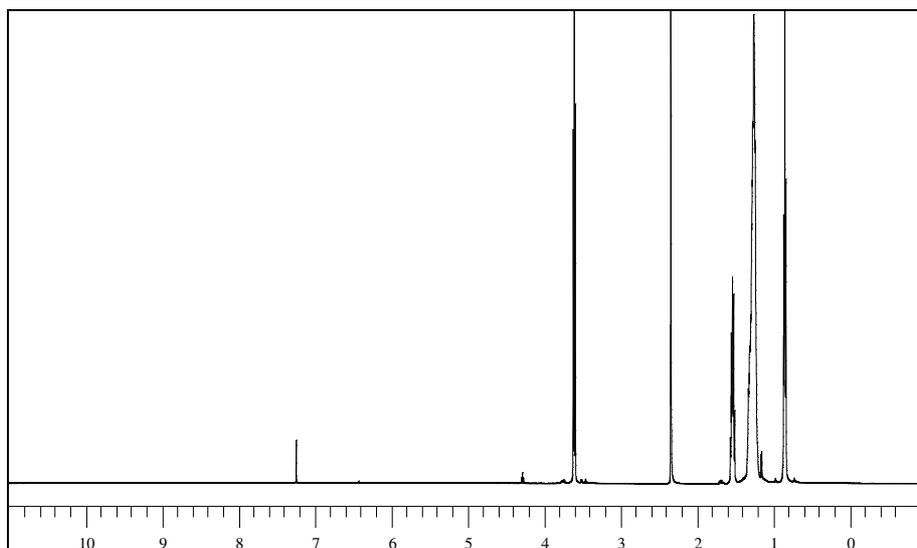
La concentrazione percentuale è stata calcolata tramite i valori delle aree dei picchi.

**GC del prodotto grezzo**

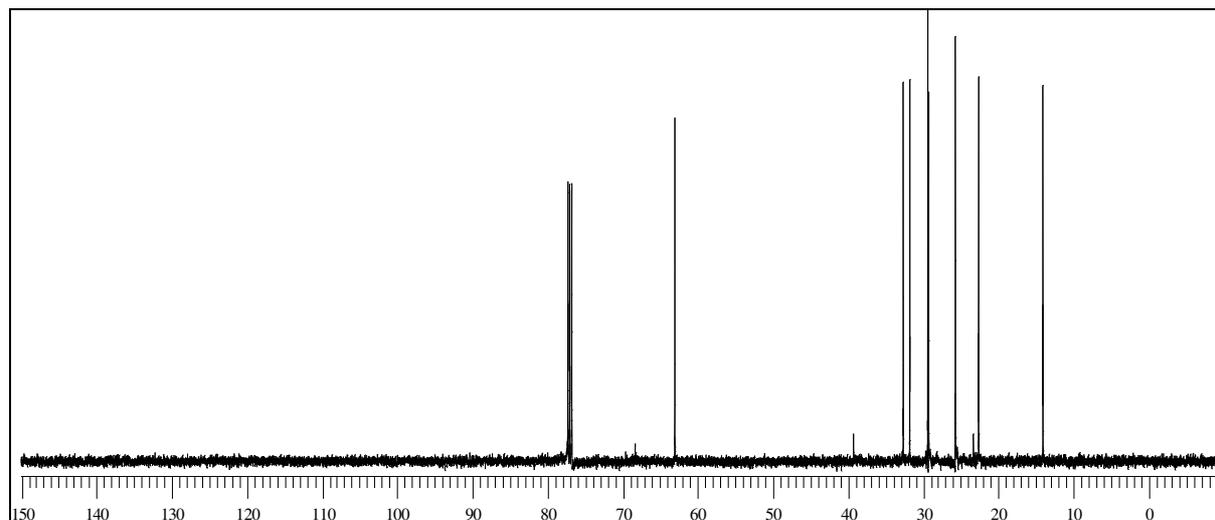
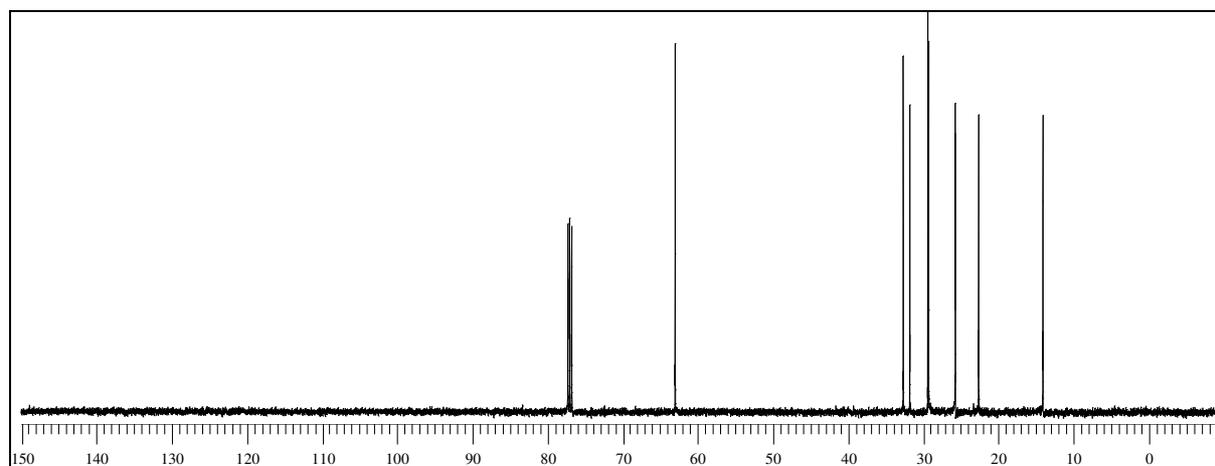
| Tempo di ritenzione [min] | Sostanza  | Area [%] del picco |
|---------------------------|---|--------------------|
| 8.7                       | prodotto (1-ottanolo)   | 95                 |
| 6.9                       | sotto-prodotti (2-ottanolo e 2-ottanone, secondo analisi GC/MS) | 4                  |
| 2.9                       | non identificata  | 1                  |

**GC del prodotto puro**

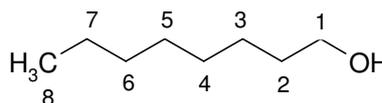
| Tempo di ritenzione [min] | Sostanza  | Area [%] del picco |
|---------------------------|---|--------------------|
| 8.87                      | prodotto (1-ottanolo)   | 96                 |
| 6.9                       | sotto-prodotti (2-ottanolo e 2-ottanone, secondo analisi GC/MS) | 4                  |

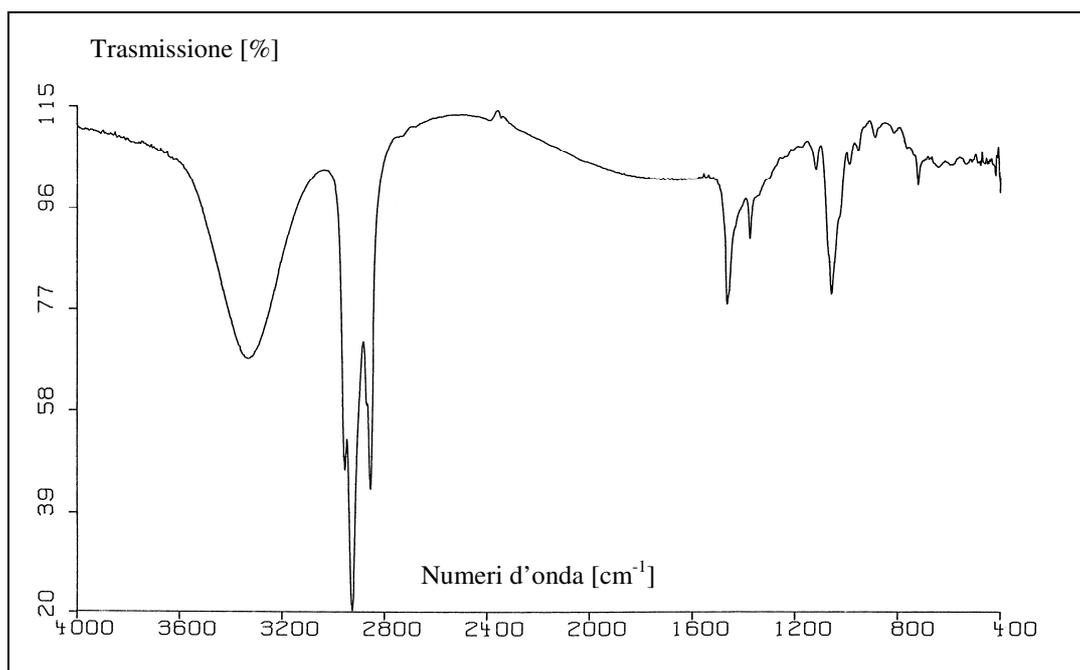
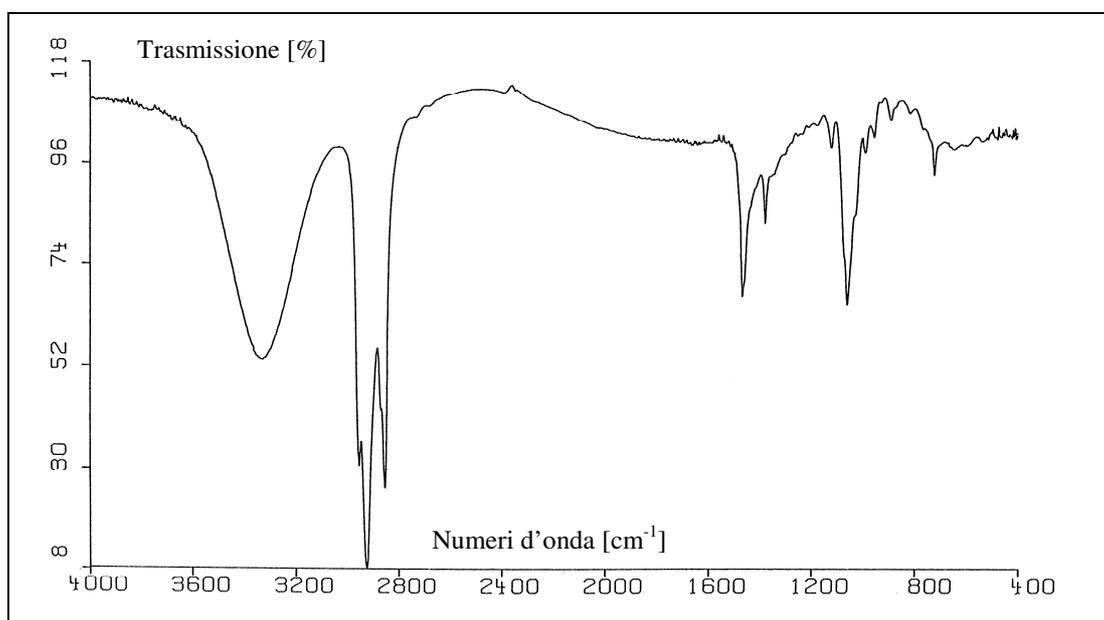
**Spettro  $^1\text{H}$  NMR del prodotto grezzo (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )****Spettro  $^1\text{H}$  NMR del prodotto puro (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

| $\delta$ [ppm] | Molteplicità      | Numero di H | Assegnazione            |
|----------------|-------------------|-------------|-------------------------|
| 0.85           | t, $^3J = 6.7$ Hz | 3           | $\text{CH}_3$           |
| 1.19 - 1.34    | m                 | 10          | $\text{CH}_2$           |
| 1.49 - 1.57    | m                 | 2           | $\text{CH}_2$           |
| 2.34           | s (allargato)     | 1           | OH                      |
| 3.60           | t, $^3J = 6.7$ Hz | 2           | $\text{CH}_2\text{-OH}$ |
| 7.26           |                   |             | solvente                |

**Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del prodotto grezzo (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )****Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del prodotto puro (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

| $\delta$ [ppm] | Assegnazione |
|----------------|--------------|
| 14.0           | C-8          |
| 22.6           | C-7          |
| 25.7           | C-6          |
| 29.2           | C-5          |
| 29.4           | C-4          |
| 31.8           | C-3          |
| 32.6           | C-2          |
| 63.0           | C-1          |
| 76.5-77.5      | solvente     |



**Spettro IR del prodotto grezzo (film)****Spettro IR del prodotto puro (film)**

| [cm <sup>-1</sup> ] | Assegnazione           |
|---------------------|------------------------|
| 3332                | O-H stretching         |
| 2927                | C-H stretching, alcano |
| 2856                | C-H stretching, alcano |
| 1379                | O-H bending            |
| 1058                | C-O stretching         |