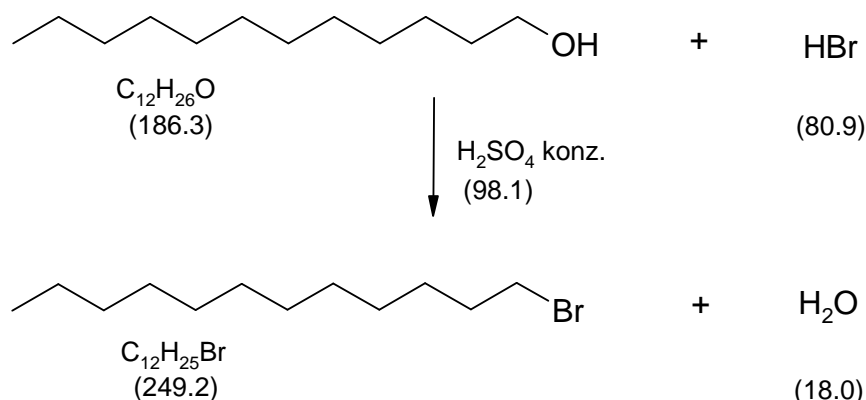


4028 Síntese de 1-bromodecano a partir de 1-dodecanol**Classificação****Tipos de reações e classes das substâncias**

substituição nucleofílica

álcool, bromoalcano, catalisador ácido

Técnicas de trabalho

aquecimento sob refluxo, agitação com barra de agitação magnética, agitação, extração, retificação, evaporação em rotaevaporador, filtração, destilação sob pressão reduzida, destilação em coluna, aquecimento com banho de óleo

Instruções (escala em batelada de 10 mmol)**Materiais**

frasco de 10 mL com duas bocas ou de 10 mL de fundo redondo com adaptador de Claisen, condensador de refluxo, agitador magnético com aquecimento, barra de agitação magnética, funil de separação, rotaevaporador, equipamento de micro destilação, coluna de Vigreux de 10 cm, bomba de vácuo, banho de óleo

Substâncias de Partida

1-Dodecanol (pf 22-24 °C, pe 258-265 °C)	1,86 g (10 mmol)
Ácido bromídrico (48%) (pe 126 °C)	3,4 g (2,3 mL, 20 mmol)
Ácido sulfúrico concentrado	0,59 g (0,32 mL, 6,0 mmol)
Ciclohexano (pe 81 °C)	20 mL
Bicarbonato de sódio	aproximadamente 2 g (para 20 mL de solução saturada aquosa)
Sulfato de sódio para secagem	aproximadamente 1 g

Reação

Em um frasco de 10 mL com duas bocas com barra de agitação magnética e condensador de refluxo são colocados 1,86 g (10 mmol) de 1-dodecanol. Sob agitação, são adicionados 0,59 g (0,32 mL, 6,0 mmol) de H₂SO₄ concentrado e 3,4 g (2,3 mL, 20 mmol) de ácido bromídrico (48%). Após, a mistura reacional é aquecida sob agitação, em banho de óleo a 140 °C, por 5 horas, sob refluxo. O condensador de refluxo é preenchido com água e após o fluxo de água é desligado para evitar a separação de dodecanol no condensador de refluxo. O curso da reação é monitorado por cromatografia a líquido em camada delgada (ver Caracterização).

Etapa final

A solução é resfriada até temperatura ambiente, são adicionados 6 mL de gelo e a mistura é extraída em funil de separação com 10 mL de ciclohexano. As fases são separadas, a fase orgânica é estocada e a fase aquosa é extraída novamente com 10 mL de ciclohexano. A fase orgânica total é extraída com 20 mL de solução de NaHCO₃ saturada. Em caso de má separação das fases, a mistura pode ser deixada em repouso até o dia seguinte. A fase orgânica é separada e seca com Na₂SO₄. Após, o agente secante é filtrado e o solvente é evaporado em rotaevaporador. Permanece um resíduo líquido.

Rendimento bruto: 2,20 g

O produto bruto é destilado por fracionamento em um equipamento de micro destilação em uma coluna de Vigreux de 10 cm a aproximadamente 0,1 hPa.

Rendimento: 1,60 g (6,42 mmol, 64%); pe 72 °C (2,3·10⁻¹ hPa, temperatura do banho de óleo de 118 °C), líquido incolor; $n_D^{20} = 1,4581$

Comentários

O produto é usado em NOP 4029 como reagente.

Gerenciamento dos resíduos**Reciclagem**

O ciclohexano evaporado é coletado e redistilado.

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa	misturas de solvente e água, contendo halogênios
resíduo da destilação	dissolver em pequena quantidade de acetona, então: solventes orgânicos, contendo halogênios
sulfato de sódio	resíduo sólido, livre de mercúrio

Tempo

8 a 9 horas

Possível Intervalo

Após aquecimento sob refluxo (5 horas)

Após extração

Antes da destilação

Grau de dificuldade

médio

Instruções (escala em batelada de 100 mmol)**Materiais**

frasco de 100 mL com 2 ou 3 bocas, condensador de refluxo, agitador magnético com aquecimento, barra de agitação magnética, funil de separação, rotaevaporador, equipamento de destilação, adaptador receptor "pig type", coluna de Vigreux de 10 cm, bomba de vácuo, banho de óleo

Substâncias de Partida

1-Dodecanol (pf 22-24 °C, pe 258-265 °C)	18,6 g (100 mmol)
Ácido bromídrico (48%) (pe 126 °C)	34 g (23 mL, 200 mmol)
Ácido sulfúrico concentrado	7,4 g (4,0 mL, 75 mmol)
Ciclohexano (pe 81 °C)	90 mL
Bicarbonato de sódio	aproximadamente 6 g (para 60 mL de solução aquosa saturada)
Sulfato de sódio para secagem	aproximadamente 5 g

Reação

Em um frasco de 100 mL com duas bocas, com barra de agitação magnética e condensador de refluxo, são colocados 18,6 g (100 mmol) de 1-dodecanol. Sob agitação, são adicionados 7,4 g (4,0 mL, 75 mmol) de H₂SO₄ concentrado e 34 g (23 mL, 200 mmol) de ácido bromídrico (48%). Após, a mistura reacional é aquecida sob agitação em banho de óleo a 140 °C, por 5 horas, sob refluxo. O condensador de refluxo é preenchido com água, após o fluxo de água é interrompido para evitar a separação de dodecanol no condensador de refluxo. O curso da reação é acompanhado por cromatografia a líquido em camada delgada (ver Caracterização).

Etapa final

A mistura reacional é resfriada a temperatura ambiente, 60 mL de gelo são adicionados e a mistura é extraída em funil de separação com 50 mL de ciclohexano. As fases são separadas, a fase orgânica é estocada e a fase aquosa é extraída novamente com 40 mL de ciclohexano. A fase orgânica total é extraída com 60 mL de solução saturada de NaHCO₃. Em caso de má separação das fases, a mistura pode ser deixada em repouso até o dia seguinte. A fase orgânica é separada e seca com Na₂SO₄. Após, o agente secante é filtrado e o solvente é evaporado em rotaevaporador. Permanece um resíduo líquido.

Rendimento bruto: 23,1 g

O produto bruto é destilado sob fracionamento em coluna de Vigreux de 10 cm a aproximadamente 0,1 hPa.

Rendimento: 20,7g (82,7 mmol, 83%); pe 72 °C ($2,3 \cdot 10^{-1}$ hPa, temperatura do banho de óleo de 120 °C), líquido incolor; $n_D^{20} = 1,4581$

Comentários

O produto é usado em NOP 4029 como reagente.

Gerenciamento dos resíduos**Reciclagem**

O ciclohexano evaporado é coletado e redistilado.

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa	misturas de solvente e água, contendo halogênios
resíduo de destilação	dissolver em pequena quantidade de acetona, então: solventes orgânicos, contendo halogênios
sulfato de sódio	resíduo sólido, livre de mercúrio

Tempo

8 a 9 horas

Possíveis Intervalos

após aquecimento sob refluxo (5 horas)

após extração

antes da destilação

Grau de dificuldade

médio

Instruções (escala em batelada de 1 mol)**Materiais**

frasco de 1 L com 2 ou 3 bocas, condensador de refluxo, agitador magnético com aquecimento, barra de agitação magnética, funil de separação, rotaevaporador, torre de destilação, adaptador receptor do tipo "pig type", coluna de Vigreux de 30 cm, bomba de vácuo, banho de óleo

Substâncias de Partida

1-Dodecanol (pf 22-24 °C, pe 258-265 °C)	186 g (1,00 mol)
Ácido bromídrico (48%) (pe 126 °C)	340 g (230 mL, 2,0 mol)
Ácido sulfúrico concentrado	74 g (40 mL, 750 mmol)
Ciclohexano (pe 81 °C)	400 mL
Bicarbonato de sódio	aproximadamente 25 g (para 250 mL de solução aquosa saturada)
Sulfato de sódio para secagem	aproximadamente 50 g

Reação

Em um frasco de 1 L de duas bocas equipado com barra de agitação magnética e condensador de refluxo, são adicionados 186 g (1,00 mol) de 1-dodecanol. Sob agitação são adicionados

74 g (40 mL, 750 mmol) de H₂SO₄ concentrado e 340 g (230 mL, 2,0 mol) de ácido bromídrico (48%). Após, a mistura reacional é aquecida sob agitação em banho de óleo a 140 °C, por 6 horas, sob refluxo. O condensador de refluxo é preenchido com água e após, o banho de água é desligado para evitar a separação de dodecanol no condensador de refluxo. O curso da reação é monitorado com cromatografia a líquido em camada delgada (ver Caracterização).

Etapa final

A mistura reacional é resfriada até temperatura ambiente, 300 mL de gelo são adicionados e a mistura é extraída em um funil de separação com 240 mL de ciclohexano. As fases são separadas, a fase orgânica é estocada e a fase aquosa é extraída novamente com 160 mL de ciclohexano. A fase orgânica total é extraída com 250 mL de solução saturada de NaHCO₃. em caso de má separação das fases, a mistura pode ser deixada em repouso até o dia seguinte, A fase orgânica é separada e seca com Na₂SO₄. Após, o agente secante é filtrado e o solvente é evaporado em rotaevaporador. Permanece um resíduo líquido.

Rendimento bruto: 235 g

O produto bruto é destilado por fracionamento em uma coluna de Vigreux de 30 cm a aproximadamente 0,1 hPa.

Rendimento: 210 g (0,843 mol, 84%); pe 65°C (1,6·10⁻¹ hPa, temperatura do banho de óleo de 115 °C), líquido incolor; $n_D^{20} = 1,4581$

Comentários

O produto é usado em NOP 4029 como reagente.

Gerenciamento de resíduos

Reciclagem

O ciclohexano evaporado é coletado e redistilado.

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa	misturas de solvente e água, contendo halogênios
resíduo da destilação	dissolver em pequena quantidade de acetona, então: solvente orgânico, contendo halogênios
sulfato de sódio	resíduo sólido, livre de mercúrio

Tempo

11 a 12 horas

Possível Intervalo

Após aquecimento sob refluxo (5 horas)

Após extração

Antes da destilação

Grau de dificuldade

médio

Caracterização

Monitoramento da reação por cromatografia em camada delgada

Preparo da amostra:

Com uma pipeta Pasteur, são retiradas duas gotas da fase superior e são diluídas com 0,5 mL de éter dietílico.

Condições (CCD):

Adsorvente: folha de alumínio CCD (sílica gel 60)

Eluente: éter de petróleo : acetato de etila (6 : 4)

Deteção: a folha de alumínio CCD é mergulhada em solução de H_2SO_4 2 N e após, é seca com secador a ar quente

R_f (dodecanol) 0,44

R_f (bromododecano) 0,72

Monitoramento da reação por CG

Preparo da amostra:

Com uma pipeta Pasteur é retirada 1 gota da mistura reacional que é diluída com 10 mL de diclorometano e, dessa solução são injetados 0,2 μL .

Condições (CG):

Coluna: DB-1, comprimento 28 m, di 0,32 mm, filme 0,25 μm

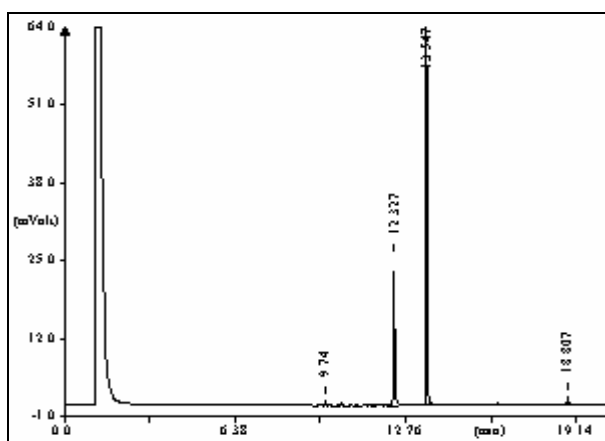
Injeção: injeção *on-column*

Gás de arraste: hidrogênio (40 cm/s)

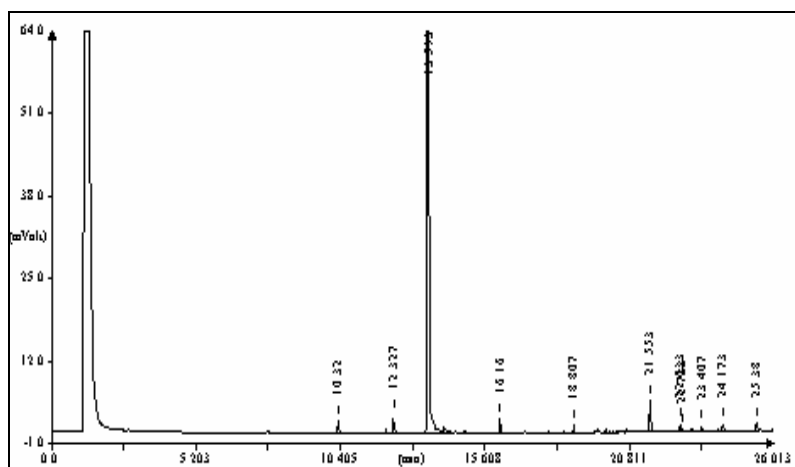
Forno: 90 °C (5 min), 10 °C/min até 240 °C (30 min)

Detector: FID, 270 °C

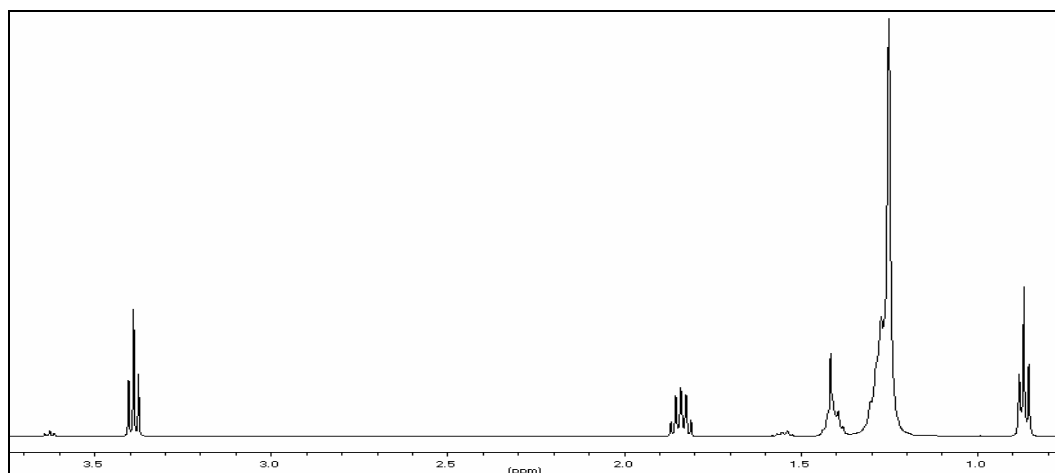
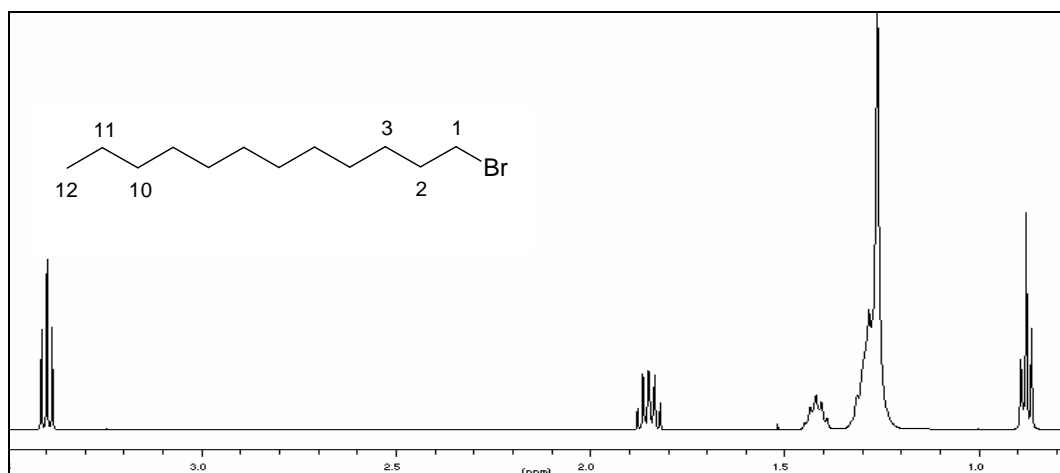
A concentração percentual foi calculada a partir das áreas de pico.

CG do produto bruto (escala em batelada de 1 mol)

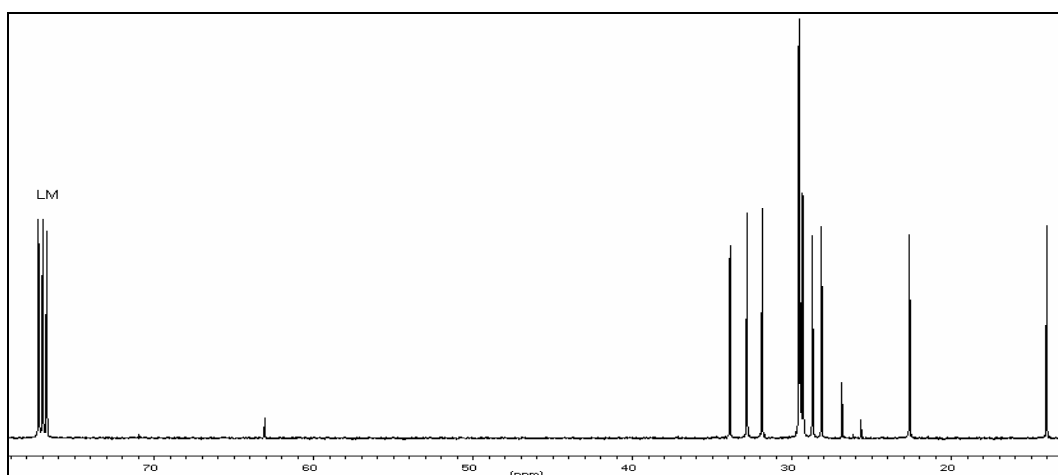
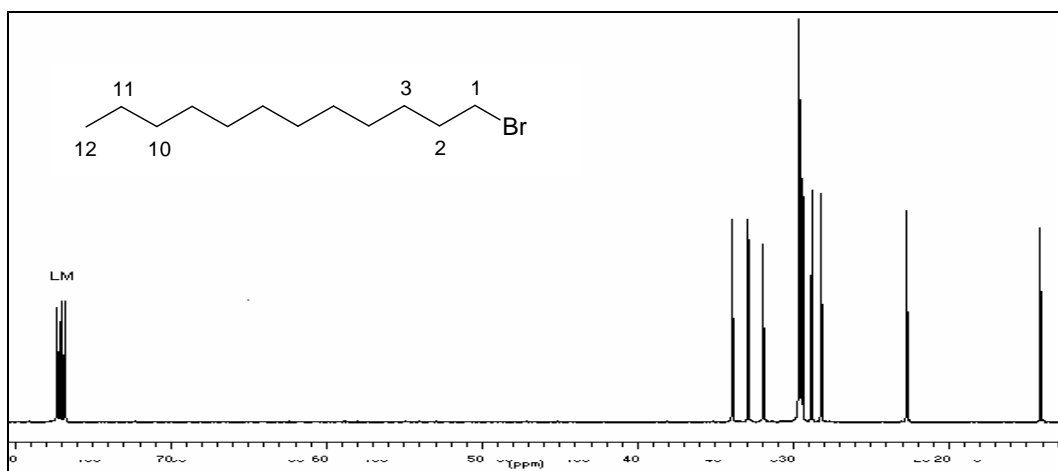
Tempo de retenção (min)	Substância	Área de pico %
12,33	reagente (dodecanol)	9,1
13,55	produto (1-bromododecano)	89,5
outros	desconhecida	< 1

CG do produto puro (escala em batelada de 1 mol)

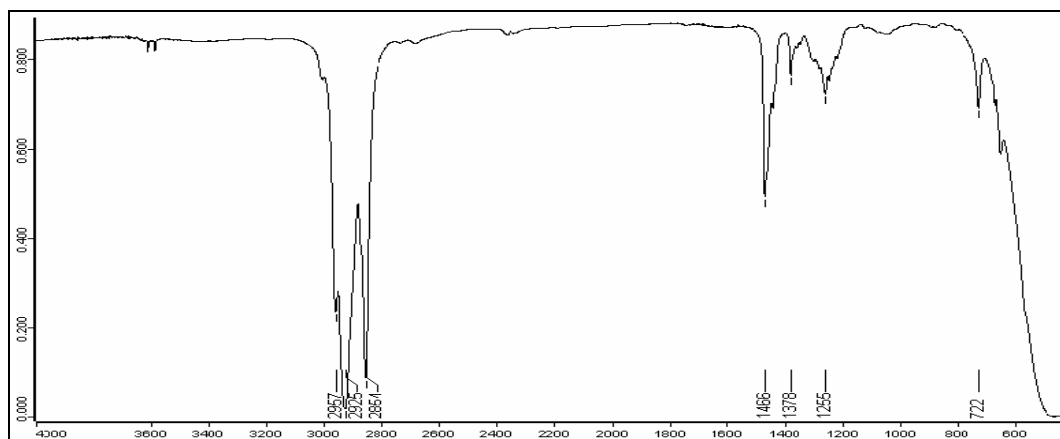
Tempo de retenção (min)	Substância	Área de pico %
13,59	produto (1-bromododecano)	97,8
outros		< 1 por pico

Espectro de RMN ^1H do produto bruto (500 MHz, CDCl_3)**Espectro de RMN ^1H do produto puro (500 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplicidade	Numero de H	Atribuição
0,88	t	3	12-H
1,26	m	16	CH_2 (restantes)
1,42	m	2	3-H
1,85	m	2	2-H
3,39	t	2	1-H

Espectro de RMN ^{13}C do produto bruto (125,7 MHz, CDCl_3)**Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (125,7 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Atribuição
14,1	C-12
22,7	C-11
31,9	C-10
32,9	C-2
33,8	C-1
76,5-77,5	solvente

Espectro de Infravermelho do produto puro (filme)

(cm ⁻¹)	Atribuição
2925, 2851	estiramento C-H, alcano
1466	deformação C-H, alcano
722	estiramento C-Br