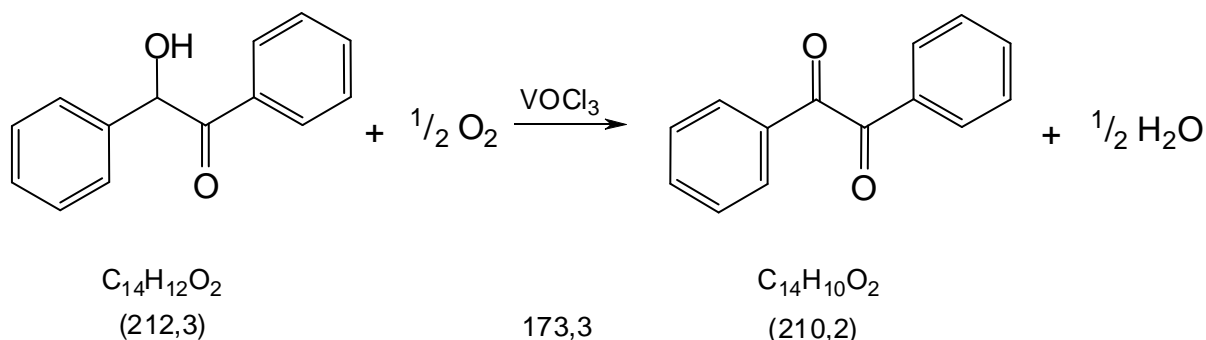


4002 Síntese de benzil a partir da benzoína**Classificação****Tipos de reações e classes de substâncias**

oxidação

álcool, cetona, catalisador metal de transição

Métodos de trabalho

Trabalho com gases, agitação com agitador magnético, extração líquido-líquido, extração, filtração, recristalização, evaporação com rotaevaporador

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

Balão de dois bocais de 25 mL, agitador magnético, barra para agitação magnética, adaptador com junta esmerilhada, torneira e mangueira acoplada, balão de gás, funil de separação, rotaevaporador.

Substâncias de Partida

Benzoína (pf 132-134 °C)	2,12 g (10,0 mmol)
Oxitricloreto de vanádio (V)	0,017 g (0,10 mmol)
Acetona (seca) (pe 56 °C)	10 mL
Acetato de etila (pe 77 °C)	34 mL
Éter etílico (pe 35 °C)	15 mL
Bicarbonato de sódio	aprox. 3 g (para 30 mL de solução aquosa saturada)
Cloreto de sódio	aprox. 6 g (para 16 mL de solução aquosa saturada)
Sulfato de magnésio para secagem	
Oxigênio	

Reação

10 mL de acetona anidra são colocados em um balão de dois bocais de 25 mL com uma barra para agitação magnética. 0,017 g (0,10 mmol) de oxitricloreto de vanádio (V) e 2,12 g (10,0 mmol) de benzoína são adicionados. Uma das aberturas do balão é equipada com um

adaptador, com junta esmerilhada, torneira e mangueira acoplada conectada com um balão contendo oxigênio. O balão é rapidamente lavado com oxigênio e a segunda abertura do balão é fechada. As juntas do balão devem ser protegidas contra o excesso de pressão. A mistura reacional é agitada sob atmosfera de oxigênio por 3 horas, à temperatura ambiente. A solução verde inicialmente turva torna-se límpida após uma hora. Se necessário, o balão de gás é cheio novamente.

Etapa final

10 mL de acetato de etila são adicionados à solução reacional e a mistura é agitada duas vezes em um funil de separação com 15 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio. As fases aquosas reunidas são agitadas três vezes com 8 mL de acetato de etila. As fases orgânicas reunidas são lavadas duas vezes com 8 mL de solução saturada de cloreto de sódio e secas sobre sulfato de magnésio. Após filtração do agente secante o solvente é evaporado em rotaevaporador. Um resíduo cristalino resulta como produto bruto.

Rendimento bruto: 1,6 g

O produto bruto é recristalizado a partir de aproximadamente 15 mL de éter etílico e estocado sob refrigeração para cristalização.

Rendimento: 1,13 g (5,37 mmol, 54%), agulhas amarelas; pf 95-96°C

Comentários

O rendimento do produto pode ser ligeiramente aumentado se a mistura é agitada por mais 2 horas à temperatura ambiente e o balão de oxigênio for cheio novamente, se necessário. A solução reacional também pode ser agitada durante a noite à temperatura ambiente.

O ácido benzóico é formado como produto secundário e passa para a fase aquosa quando da extração líquido-líquido.

Gerenciamento dos resíduos

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
Fase aquosa	Resíduo aquoso contendo metal pesado
Mistura de solventes evaporados	Solventes orgânicos livres de halogênios
Líquido-mãe de recristalização	Solventes orgânicos livres de halogênios
Sulfato de magnésio	Resíduo sólido livre de mercúrio

Tempo

4-5 horas, sem o tempo para cristalização

Possíveis Intervalos

Após agitação e antes da recristalização

Grau de dificuldade

Fácil

Instruções (escala em batelada de 100 mmol)

Materiais

Balão de dois bocais de 250 mL, agitador magnético, barra de agitação magnética, adaptador com junta esmerilhada, torneira e mangueira acoplada, balão com gás, funil de separação, rotaevaporador.

Substâncias de Partida

Benzoína (pf 132-134 °C)	21,2 g (100 mmol)
Oxitricloreto de vanádio (V)	0,174 g (1,00 mmol)
Acetona (anidra) (pe 56 °C)	100 mL
Acetato de etila (pe 77 °C)	250 mL
Éter etílico (pe 35 °C)	aproximadamente 5 mL
Bicarbonato de sódio	aprox. 30 g (para 300 mL de solução aquosa saturada)
Cloreto de sódio	aprox. 60 g (para 160 mL de solução aquosa saturada)
Sulfato de magnésio para secagem	
Oxigênio	

Reação

100 mL de acetona anidra são colocados em um balão de dois bocais de 250 mL com uma barra de agitação magnética. 0,174 g (1,00 mmol) de oxitricloreto de vanádio (V) e 21,2 g (100 mmol) de benzoína são adicionados. Uma das aberturas do balão é equipada com um adaptador com junta esmerilhada, torneira e mangueira acoplada, conectada a um balão cheio de oxigênio. O balão é lavado rapidamente com oxigênio e a segunda abertura do balão é fechada. As juntas do balão devem ser protegidas contra o excesso de pressão. A mistura reacional é agitada sob atmosfera de oxigênio por 5 horas à temperatura ambiente. A solução verde inicialmente turva torna-se límpida após três horas. Se necessário, o balão contendo o gás deve ser novamente cheio.

Etapa final

50 mL de acetato de etila são adicionados à solução reacional e a mistura é agitada três vezes em um funil de separação com 100 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio. As fases aquosas reunidas são agitadas três vezes com 50 mL de acetato de etila. As fases orgânicas reunidas são lavadas duas vezes com 80 mL de solução saturada de cloreto de sódio e secas sobre sulfato de magnésio. Após filtração do agente secante, o solvente é evaporado em rotaevaporador. Um resíduo cristalino resulta como produto bruto.

Rendimento bruto: 15,5 g

O produto bruto é recristalizado a partir de aproximadamente 50 mL de acetato de etila : éter etílico (9:1) e estocado sob refrigeração para cristalização.

Rendimento: 12,3 g (585 mmol, 59%), agulhas amarelas; pf 93-94°C

Comentários

O rendimento do produto pode ser ligeiramente aumentado se a mistura é agitada por mais 2 horas, à temperatura ambiente, e o balão de gás for novamente cheio com oxigênio, se

necessário. A solução reacional de reação também pode ser agitada durante a noite a temperatura ambiente.

O ácido benzóico é formado como produto secundário, que passa para a fase aquosa quando da extração líquido-líquido.

Gerenciamento dos resíduos

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
Fase aquosa	Resíduo aquoso contendo metal pesado
Mistura de solventes evaporadas	Solventes orgânicos livres de halogênios
Líquido-mãe da recristalização	Solventes orgânicos livres de halogênios
Sulfato de magnésio	Resíduo sólido livre de mercúrio

Tempo

4-5 horas, sem o tempo para a cristalização

Possíveis Intervalos

Após agitação e antes da recristalização

Grau de dificuldade

Fácil

Caracterização

Monitoramento da reação por CCD

Preparação da amostra:

Usando uma pipeta de Pasteur, duas gotas da solução reacional são retiradas e diluídas com 1 mL de diclorometano.

Condições da CCD:

Adsorvente: cromatoplaça de alumínio de CCD (sílica gel 60)

Eluente: éter de petróleo (60/80)/éter etílico/metanol = 14 : 6 : 2

Deteção: a cromatoplaça é impregnada em 2N H₂SO₄ e então seca com aquecedor de ar quente.

R_f (benzil) 0,49 (UV-ativo)

Monitoramento da reação por CG

Preparação da amostra:

Usando uma pipeta de Pasteur, duas gotas da solução reacional são retiradas e diluídas com 1 mL de diclorometano.

0,2 µL desta solução é injetada.

A partir do produto sólido, 10 mg são solubilizados em 10 mL diclorometano. 0,2 µL desta solução é injetada.

Condições da CG:

Coluna: DB-1, 28 m, diâmetro interno de 0,32 mm, filme de 0,25 µm

Injeção: Injeção direta na coluna

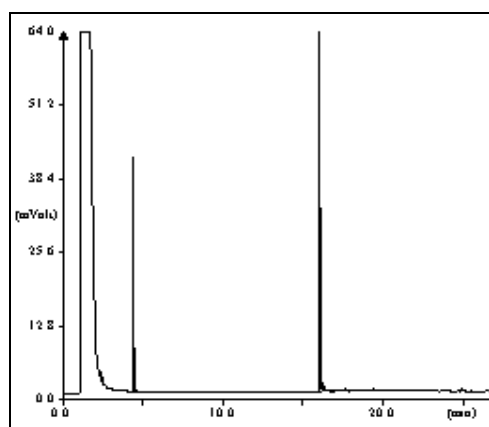
Gás carreador: hidrogênio (40 cm/s)

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

Detector: FID, 270 °C

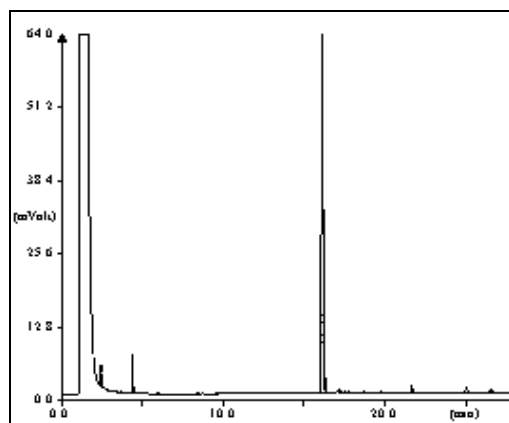
Concentração percentual foi calculada a partir das áreas dos picos.

CG da solução reacional (Tempo reacional: 5 horas)

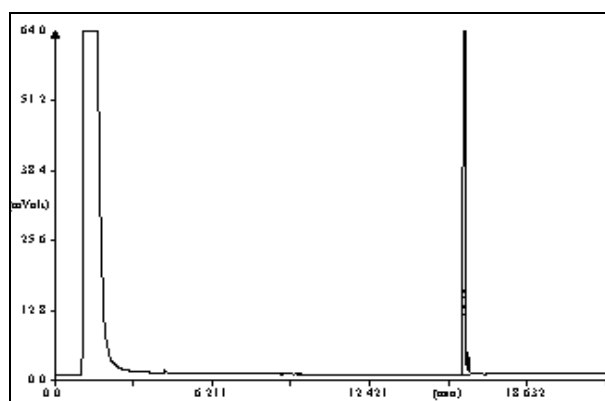


Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
16,05	produto (benzil)	87,8
4,40	ácido benzóico	12,1

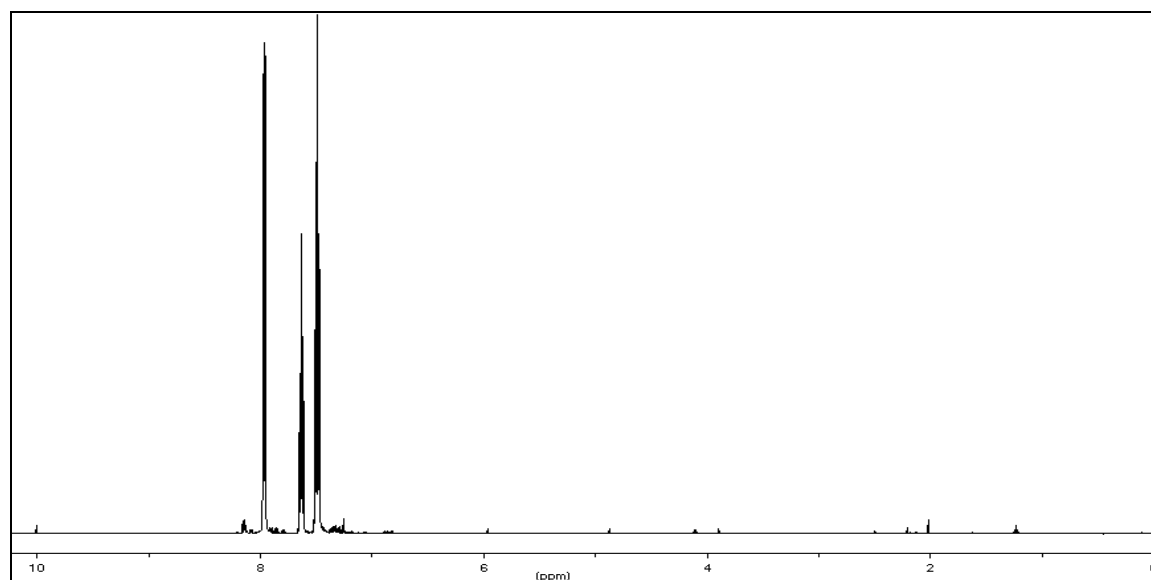
CG do produto bruto

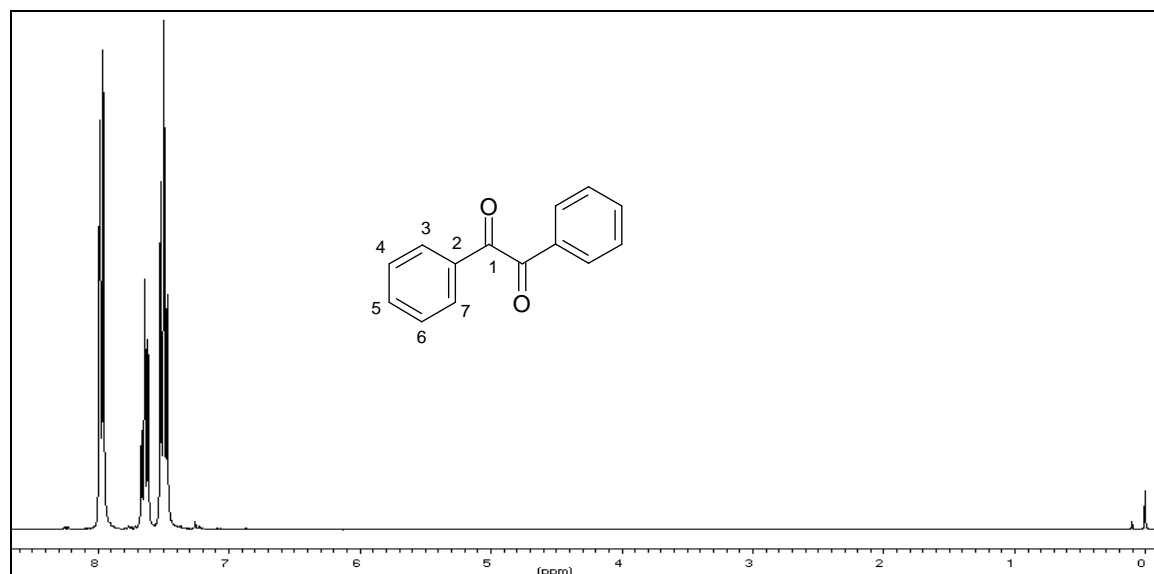


Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
16,15	produto (benzil)	92,7
4,40	ácido benzóico	2,2

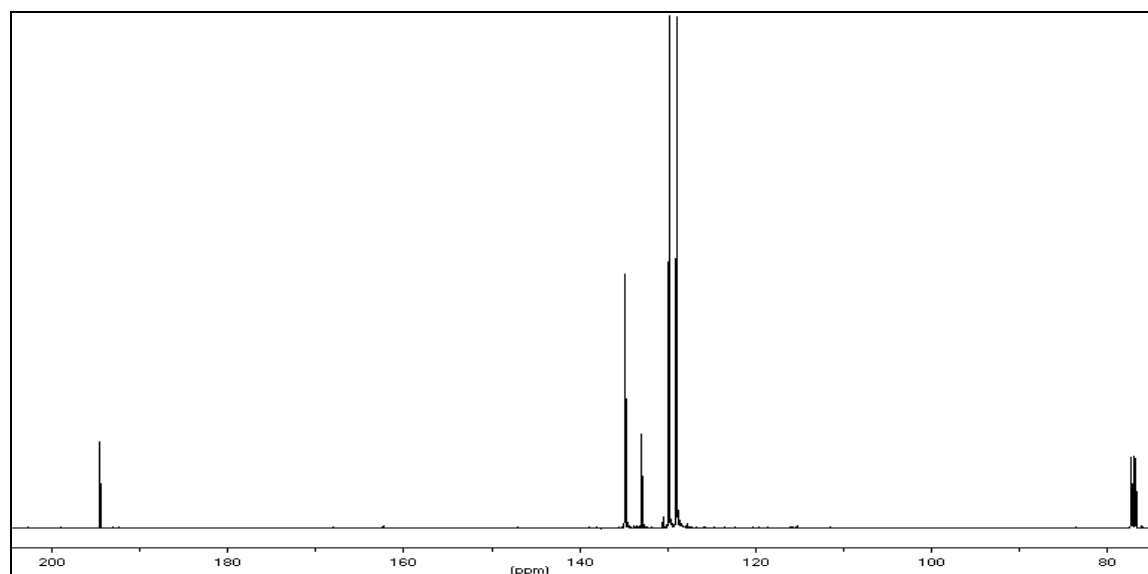
CG do produto puro

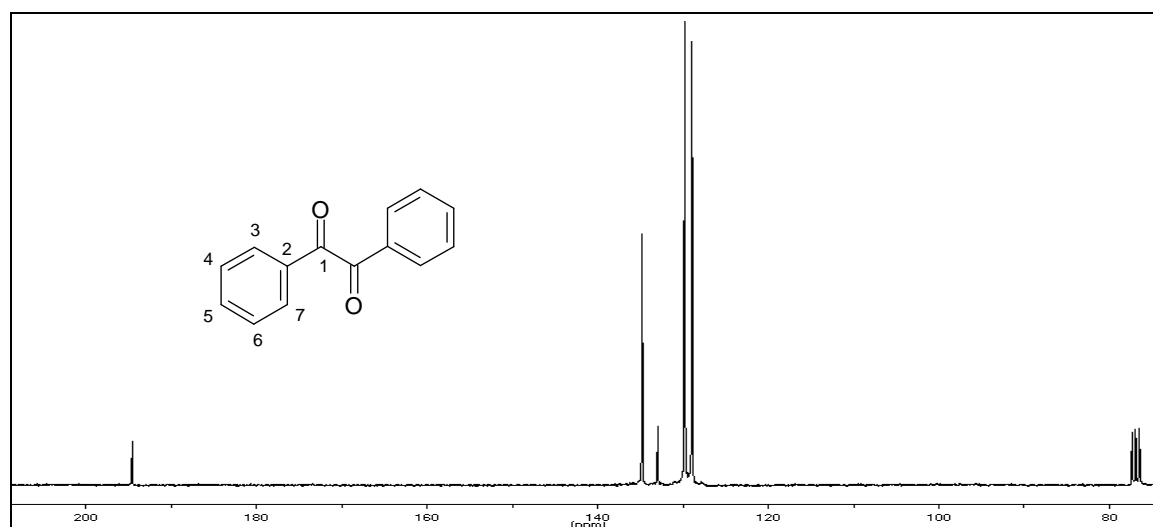
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
16,17	produto (benzil)	98,8

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

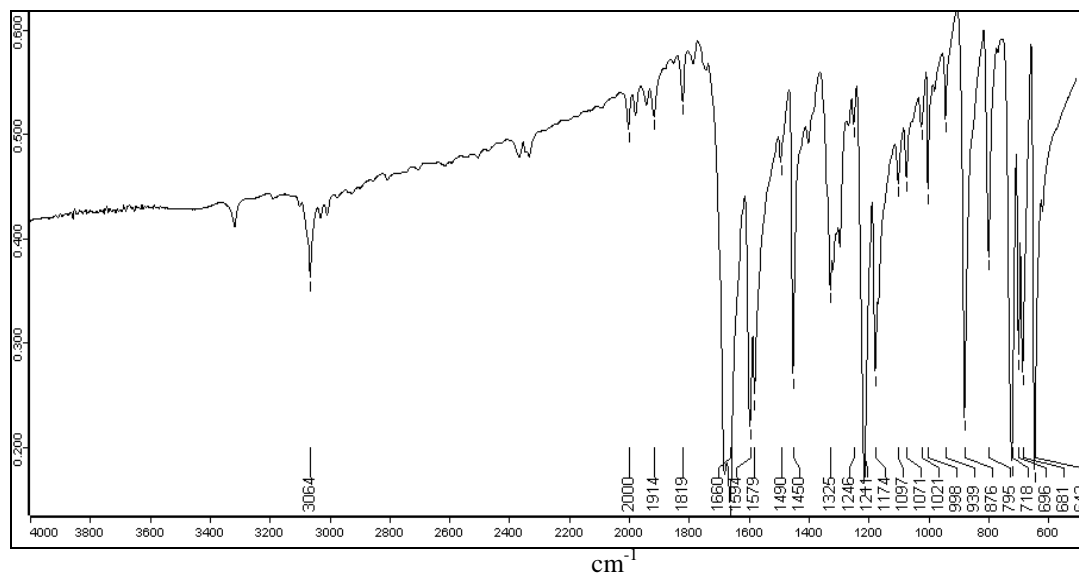
Espectro de RMN ^1H do produto puro (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
7,50	m (d)	4	3-H, 7-H
7,64	m (dd)	2	5-H
7,95	m (dd)	4	4-H, 6-H

Espectro de RMN ^{13}C do produto bruto (125,5 MHz, CDCl_3)

Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (75,5 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
194,5	C-1
154,8	C-2
133,0	CH areno
129,8	CH areno
129,0	CH areno
76,5-77,5	solvente

Espectro de Infravermelho do produto puro (KBr)

(cm^{-1})	Atribuição
3064	Estiramento C-H, areno
1660	Estiramento C=O, cetona
1594	Estiramento C=C, areno
1579	Estiramento C=C, areno