

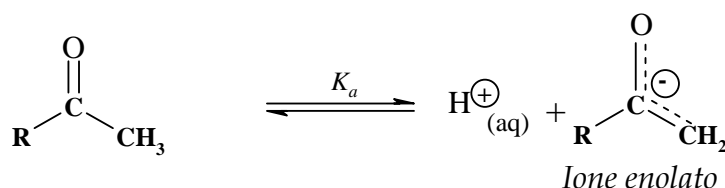
REAZIONE DI CARBANIONI DERIVANTI DA COMPOSTI CARBONILICI

Scopo dell'esperienza è la preparazione del dibenzalacetone, ottenuto mediante una condensazione aldolica incrociata della benzaldeide e dell'acetone. Il prodotto della reazione è purificato per cristallizzazione: il grado di purezza del campione ottenuto è controllato mediante TLC.

Introduzione

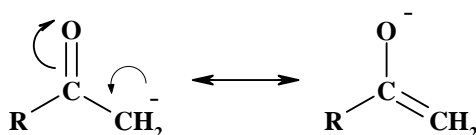
Il protone (o i protoni) legati ad un atomo di carbonio in α ad un carbonile sono relativamente acidi, per cui il trattamento con una base forte porta alla formazione di uno ione enolato, stabilizzato per risonanza. Tipicamente uno ione enolato oltre a comportarsi da base organica, può funzionare anche da buon nucleofilo.

La formazione di ioni enolato a partire da un composto carbonilico richiede l'uso di una base forte. La scelta della base è fatta in relazione al pKa dell'atomo di idrogeno in α all'atomo di carbonio carbonilico.



Sperimentalmente i valori di pKa per l'estrazione di un protone da carboni in α all'atomo di carbonio carbonilico di aldeidi e chetoni sono compresi nell'intervallo 18-20: si tratta di valori notevolmente bassi in confronto ai corrispondenti valori degli idrocarburi saturi, che sono mediamente maggiori di 50.

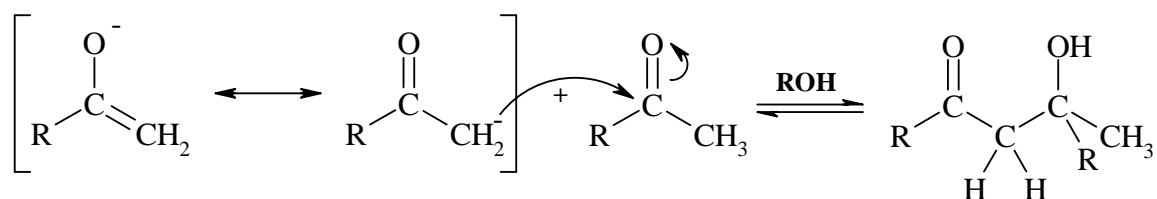
Il fortissimo effetto acidificante del gruppo carbonilico è principalmente legato alla sua abilità nel delocalizzare, e quindi stabilizzare, la carica negativa presente nello ione enolato, che può essere descritto come un ibrido fra le seguenti strutture di risonanza:



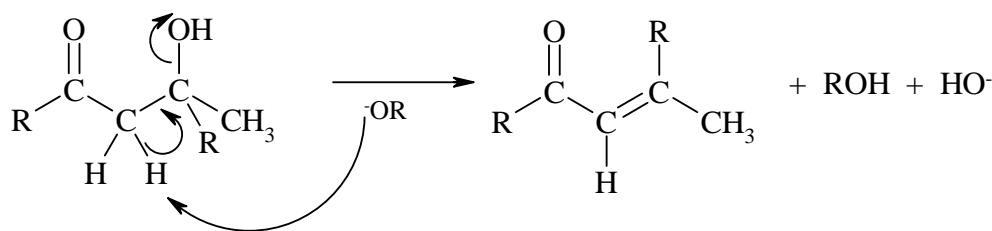
Poiché i valori di pKa per l'estrazione di un protone da carboni in α all'atomo di carbonio carbonilico di aldeidi e chetoni non sono molto superiori a quelli dell'acqua (pKa = 15,7) e degli alcoli (pKa = 16-18), è possibile generare all'equilibrio una percentuale apprezzabile di ioni enolato anche utilizzando basi non eccezionalmente forti, come l'idrossido o un alcossido.

Una importante reazione generale degli ioni enolato è l'addizione nucleofila all'atomo di carbonio carbonilico elettrofilo dell'aldeide o del chetone dai quali si origina l'enolato. In tal modo si ottiene un anione dimerico che può essere successivamente neutralizzato e

quindi formare un composto β -idrossicarbonilico. Se la reazione è eseguita in solventi protici quali l'acqua o un alcol, la fonte di protoni può essere il solvente, la cui deprotonazione rigenera la base richiesta per formare l'anione enolato. Il processo globale è pertanto catalitico rispetto alla base impiegata.

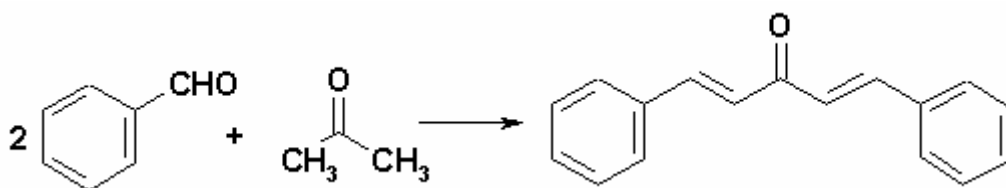


Il composto β -idrossicarbonilico è detto aldolo. Non sempre è possibile isolare simili prodotti di addizione, e ciò dipende fortemente dalle condizioni di reazione scelte. Se l'aldolo presenta ancora un atomo di idrogeno sul carbonio α a caldo può infatti verificarsi spontaneamente una reazione di disidratazione (eliminazione di una molecola di acqua) con formazione di un composto carbonilico α - β -insaturo.

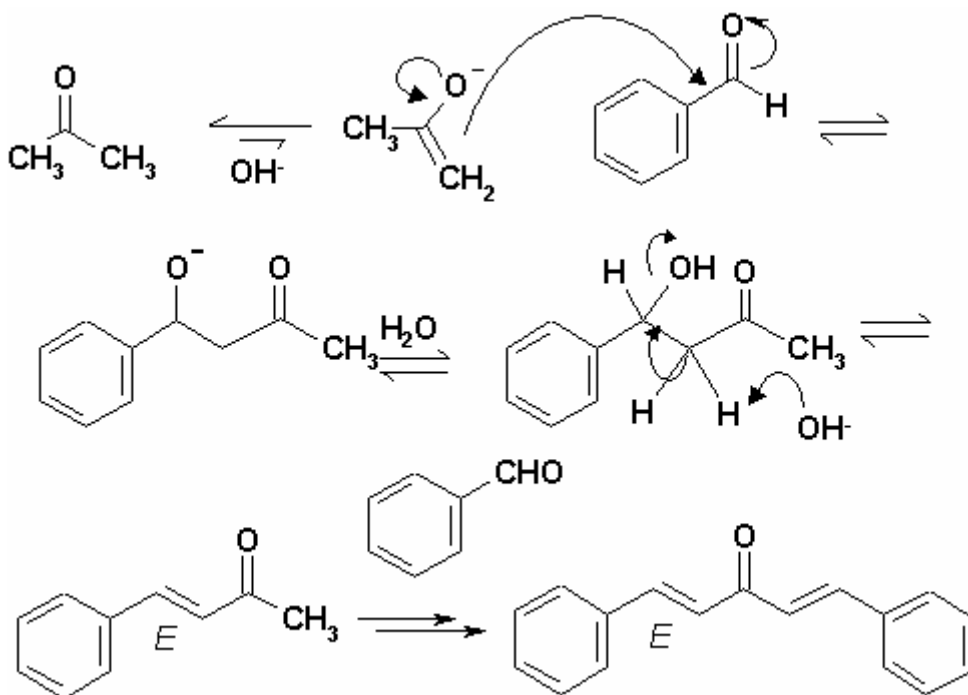


La reazione complessiva, descritta precedentemente, è detta **condensazione aldolica**. Se i reagenti sono due composti carbonilici diversi otteniamo una **condensazione aldolica mista o incrociata**.

Un esempio di condensazione alcolica incrociata è la reazione dell'acetone con la benzaldeide per dare il dibenzalacetone secondo la sequenza di reazioni descritta nello schema precedente.



La reazione procede con catalisi basica e conduce direttamente al prodotto di disidratazione (favorito dalla coniugazione estesa con il gruppo fenilico). Si forma lo stereoisomero del dibenzalacetone più stabile.



Scheda della reazione

Benzaldeide (d=1.044 g/mL)	3 mL
Acetone (d= 0.79 g/mL)	1 mL
Etanolo 95%	25 mL
NaOH 10%	30 mL
Acido acetico 6% in etanolo	5 mL x 2

- **Esecuzione**

- La benzaldeide (3 ml), l'acetone (1 ml) (REAGENTI) e l'etanolo (25 ml, SOLVENTE) sono posti in una beuta a temperatura ambiente.

- Si aggiunge la soluzione di NaOH (30 ml) (CATALIZZATORE) sotto vigorosa agitazione.

- In breve tempo compare un precipitato abbondante giallo di dibenzalacetone.

- Dopo circa mezz'ora si filtra il solido sotto vuoto su imbuto buchner. Si lava con acido acetico al 6% in etanolo freddo (2x 5 mL), mantenendo ogni volta il liquido di lavaggio sul filtro senza applicare il vuoto per circa 30 s (il lavaggio rimuove la benzaldeide non reagita e elimina tracce di NaOH che interferiscono con la cristallizzazione).

- trasferire il solido raccolto sul buchner su carta da filtro e confezionare un pacchetto da mettere in essiccatore . Contraddistinguere il pacchetto con una sigla riferita al cognome o al numero del gruppo di lavoro.

CROMATOGRAFIA SU STRATO SOTTILE (Thin Layer Chromatography, TLC)

Obiettivo della presente esercitazione è il controllo della purezza, mediante cromatografia su strato sottile, del composto sintetizzato nella prima esercitazione.

E' richiesto di calcolare i fattori R_f della sostanza di partenza e del prodotto ottenuto nel sistema eluente preparato.

Introduzione

Le tecniche cromatografiche sono comunemente utilizzate per la separazione e la purificazione di composti organici. Esse si basano sulle differenze nei coefficienti di ripartizione dei componenti di una miscela fra una fase stazionaria ed una fase mobile. Tra le varie tecniche cromatografiche, la **cromatografia di adsorbimento solido- liquido** è quella più utilizzata per la separazione di una miscela di composti organici nei suoi costituenti in quanto è estremamente semplice e versatile. La fase stazionaria più comunemente usata è la silice, mentre la fase liquida (fase mobile), che viene fatta passare attraverso la fase stazionaria, è un solvente organico (normalmente definito *eluente*), come cloroformio, etere etilico, etere di petrolio (miscela di idrocarburi a basso peso molecolare), *n*-esano, acetato di etile, etc., o una miscela di questi. Il principio alla base della cromatografia è la differente affinità che ciascuna sostanza organica ha nei confronti della fase mobile e della fase stazionaria. Tale affinità è una caratteristica intrinseca di ciascun composto organico, dipendente da polarità, dimensione e volume delle molecole, ecc. Pertanto alcune sostanze saranno trascinate più rapidamente dalla fase mobile, altre più lentamente, permettendo di effettuare una completa separazione dei composti costituenti la miscela.

Le tecniche cromatografiche si distinguono in:

CROMATOGRAFIA SU STRATO SOTTILE (TLC): consente un'analisi qualitativa della miscela da analizzare, utilizzando anche piccolissime quantità. In questo modo si può identificare il numero di componenti presenti, o anche riconoscere i composti costituenti una miscela per confronto con dei campioni autentici. Può anche essere utilizzata come preliminare alla cromatografia su colonna (ricerca degli eluenti adatti per la separazione) o per controllare il decorso di una reazione (scomparsa dei reagenti/formazione dei prodotti).

CROMATOGRAFIA SU COLONNA: consente un'analisi quantitativa, e cioè la separazione ed il recupero dei composti costituenti una miscela. Pertanto viene usata utilizzando quantità decisamente maggiori della miscela iniziale.

L'applicazione di tecniche cromatografiche di adsorbimento liquido-solido, su strato sottile e su colonna, consente quindi di affrontare sia l'aspetto qualitativo che quello quantitativo nella separazione di miscele di composti organici.

• Esecuzione

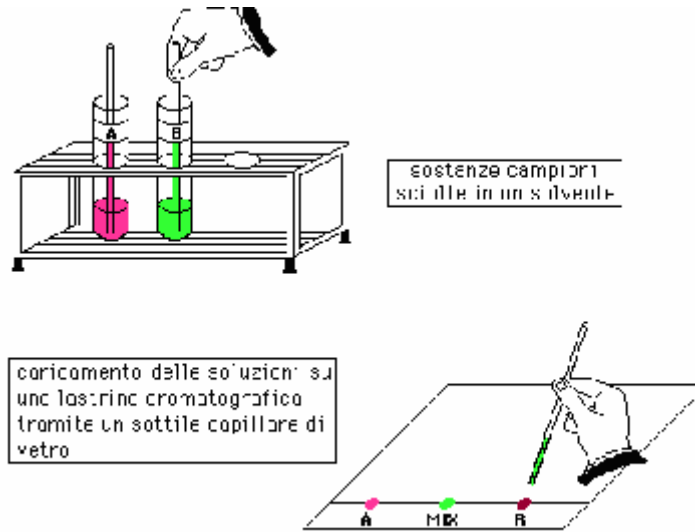
L'esercitazione consiste nell'analisi della purezza del prodotto di reazione isolato nell'esercitazione 1, effettuando una lastra TLC analitica e confrontando con i prodotti di partenze.

Il sistema eluente è una miscela al 20% (in volume) di etere di petrolio in diclorometano.

Esecuzione

- Aiutandosi con una spatolina e una vaschetta in plastica, pesare il precipitato dell'esperienza n. 1 e calcolare la resa della reazione (moli di prodotto/moli di reagente iniziale in difetto stechiometrico, espressa in %).
- Sciogliere una piccola aliquota di materiale cristallino in 1 mL di diclorometano in una provetta di vetro e accertarsi della completa dissoluzione.
- Aggiungere una piccola quantità di diclorometano (1 mL) al campione di benzaldeide contenuto in opportune provette di vetro e accertarsi della completa dissoluzione.
- Tracciare delicatamente con la matita sulla TLC, facendo attenzione a non staccare la silice dal supporto in alluminio, una linea parallela al lato più stretto e distante 1-2 centimetri dal bordo. Sempre con la matita tracciare tre piccole crocette sulla linea già tracciata dove successivamente saranno caricati:
 - a. il prodotto della reazione (esercitazione 1);
 - b. benzaldeide;
 - c. miscela dei due.
- Ricordarsi di indicare sulla TLC, sempre con la matita, quale campione sarà caricato in corrispondenza di ciascun punto (la lettera, il numero o un qualsiasi simbolo dovranno essere segnati al di sotto del punto dove verrà effettuato il caricamento).
- Introdurre un capillare in una delle due soluzioni e verificare il prelievamento di parte del liquido. Toccare quindi delicatamente e con precisione una delle crocette tracciate precedentemente sulla TLC mantenendo il capillare perpendicolare per non scalfire la lastra e controllando il trasferimento della soluzione sulla TLC. Ripetere l'operazione per l'altra soluzione.
- Caricare con un capillare tali soluzioni su una lastrina di silice TLC, (fate in modo che ogni campione sia distanziato di almeno 1 cm dagli altri adiacenti).
- Far sviluppare la lastrina TLC utilizzando come miscela eluente un sistema costituito da 20% etere di petrolio in diclorometano.
- Rivelare le sostanze esponendo le lastrine a luce UV. Dalla lastrina TLC calcolare i valori di R_f per la benzaldeide e il dibenzalacetone.

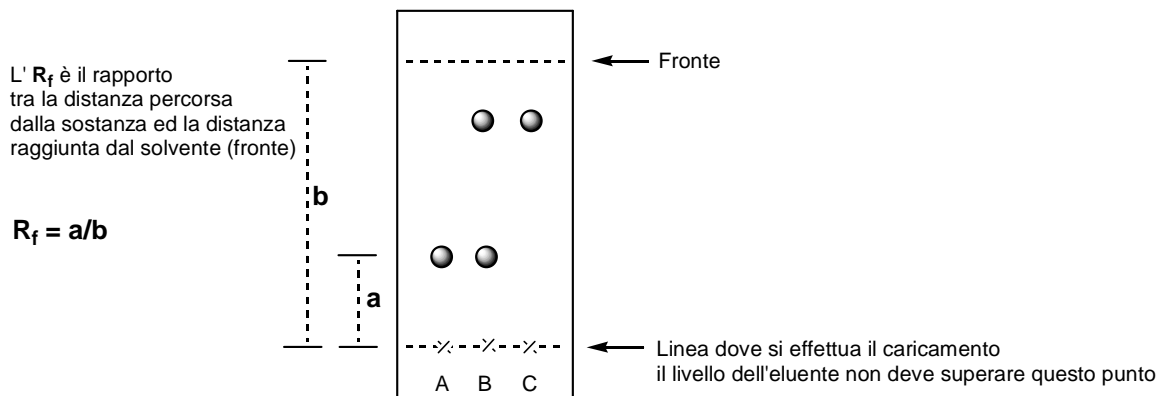
Figura



Per la relazione finale:

- A) Identificate i composti presenti in miscela dal confronto degli R_f con il reagente puro.

Esempio:



Per esempio:

A = Un composto puro (riferimento)

B = Miscela

C = Secondo composto puro (riferimento)