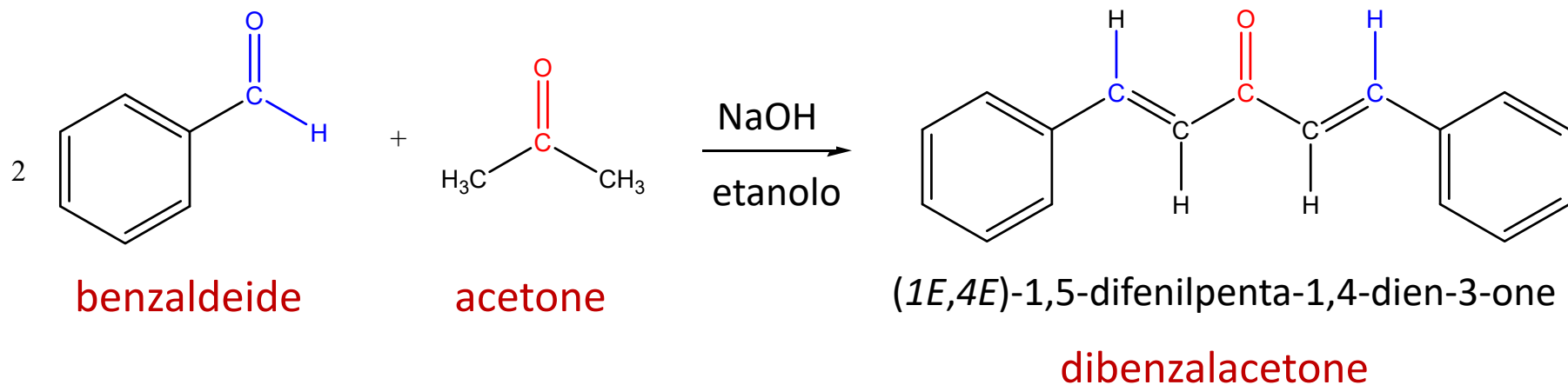


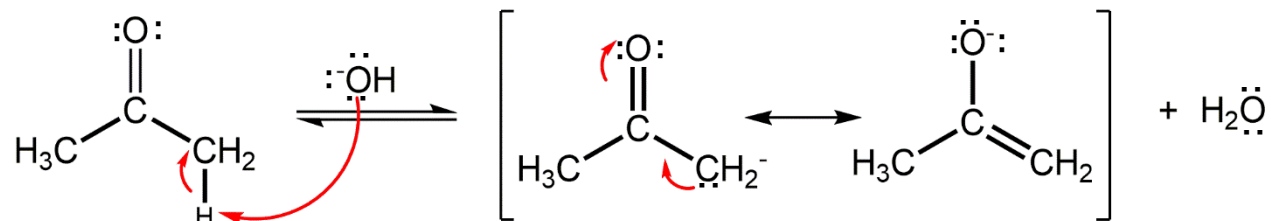
## Condensazione aldolica incrociata della BENZALDEIDE con l' ACETONE: preparazione del **DIBENZALACETONE**



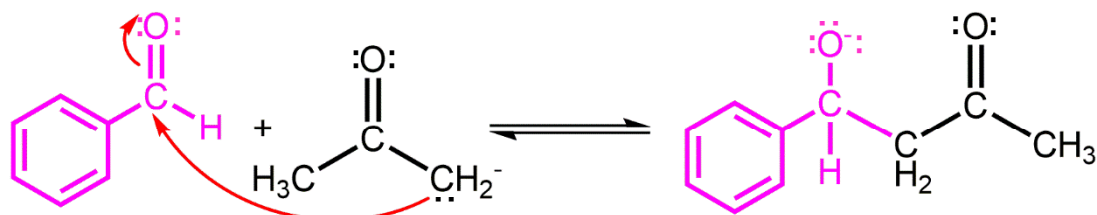
- LA BENZALDEIDE NON POSSIEDE IDROGENI SUL C- $\alpha$  E QUINDI NON PUO' FORMARE LO IONE ENOLATO
- L'EQUILIBRIO DI AUTOCONDENSAZIONE DELL'ACETONE E' SFAVOREVOLE

## Meccanismo:

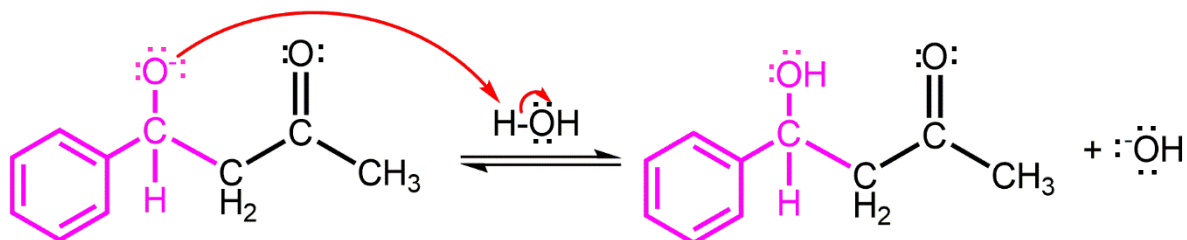
1. Lo ione ossidrile strappa un protone dal C- $\alpha$  dell'acetone formando l'anione enolato



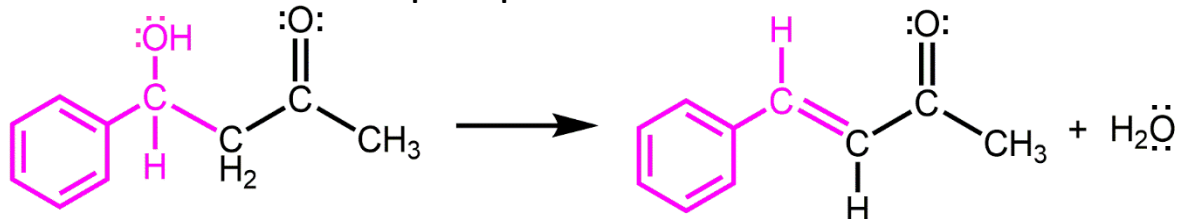
2. Lo ione enolato porta l'attacco nucleofilo sul carbonio carbonilico della benzaldeide formando un addotto tetraedrico



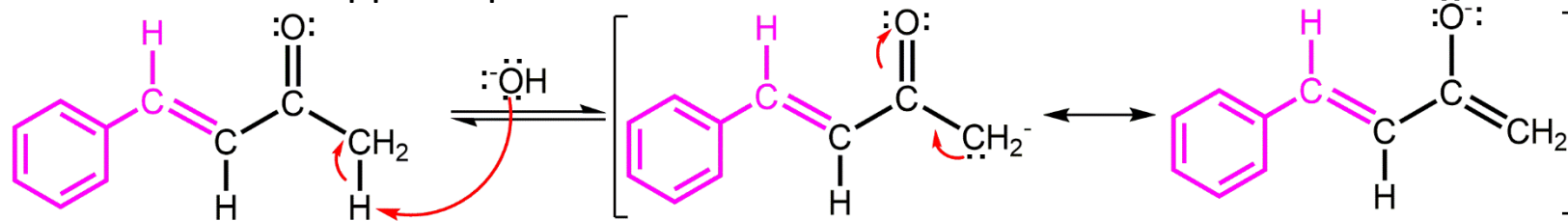
3. L'addotto tetraedrico prende un protone dall'acqua e ripristina lo ione ossidrile. Si forma il chetolo ( $\beta$ -idrossi-chetone)



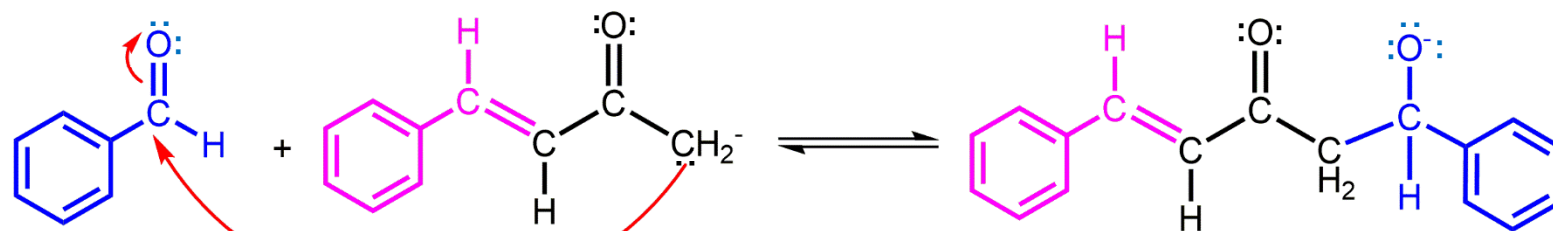
4. Il chetolo elimina acqua spontaneamente formando un chetone  $\alpha,\beta$ -insaturo (benzalacetone)



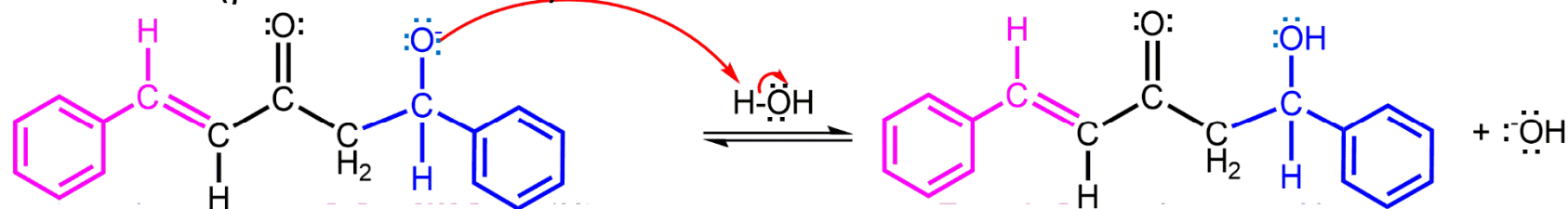
5. Lo ione ossidrile strappa un protone dal C- $\alpha$  del benzalacetone formando l'anione enolato



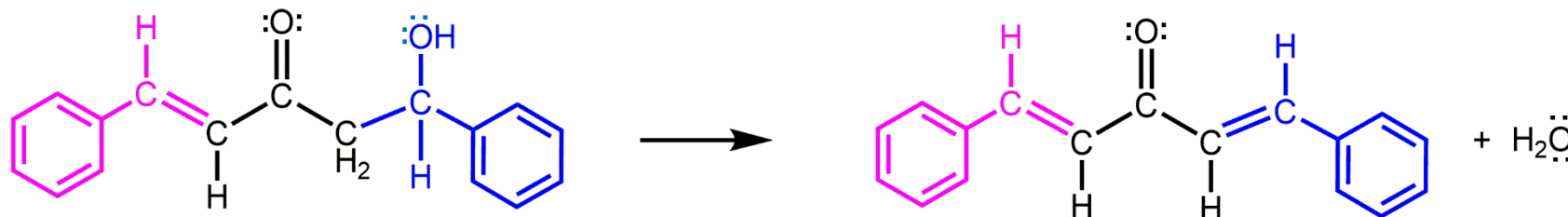
6. Lo ione enolato porta l'attacco nucleofilo sul carbonio carbonilico di una seconda molecola di benzaldeide formando un addotto tetraedrico



7. L'addotto tetraedrico prende un protone dall'acqua e ripristina lo ione ossidrile. Si forma il chetolo ( $\beta$ -idrossi-chetone)



8. Il chetolo elimina acqua spontaneamente formando un chetone  $\alpha,\beta$ -insaturo (dibenzalacetone)



## Scheda della reazione

Benzaldeide\* (1.0 mL)

Acetone\* (0.5 mL)

Etanolo 95% (7.6 mL)

NaOH soluzione acquosa al 20%\* (10 mL)

\*per maneggiare queste sostanze è necessario indossare gli opportuni dispositivi di protezione individuali (guanti e occhiali)

## Procedura sperimentale (reazione)

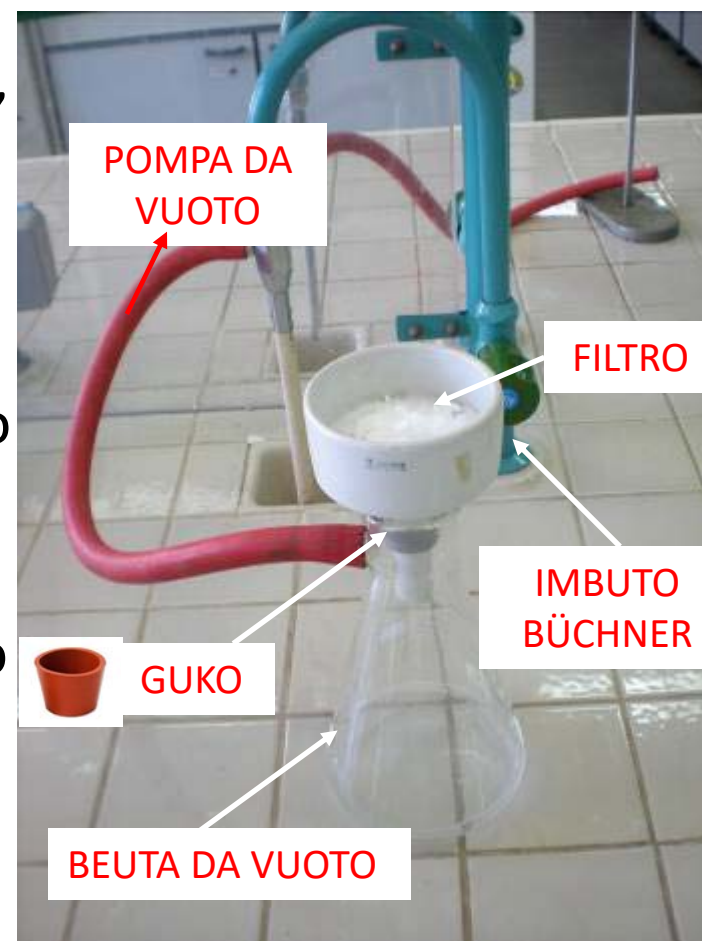
- L'etanolo (**7.6 ml**) (**SOLVENTE**) e la soluzione acquosa di NaOH (**10 ml**) (**CATALIZZATORE**) sono mescolati in una beuta e tenuti in agitazione magnetica a temperatura ambiente. [**SOLUZIONE n.1**]
  - La benzaldeide (**1.0 ml**) e l'acetone (**0.5 ml**) (**REAGENTI**) sono mescolati insieme in un becher a temperatura ambiente. [**SOLUZIONE n.2**]
  - La soluzione n.2 viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione n.1 nell'arco di alcuni minuti
- In breve tempo compare una colorazione gialla ed un precipitato abbondante di **dibenzalacetone**.



## Procedura sperimentale (lavorazione)

- Dopo circa 15 minuti si raffredda la miscela di reazione in un bagno a ghiaccio.
- Si aspettano 10 minuti e quindi si filtra il solido sotto vuoto su imbuto Büchner.
- Nell'imbuto si inserisce un disco di carta di opportune dimensioni umettato con un po' di solvente (etanolo 95%) e si adatta alla beuta con una guarnizione (guko).
- Si collega la beuta alla pompa da vuoto.
- Si trasferisce la miscela di reazione sul filtro dove il liquido è aspirato.
- Si lava con il solvente (etanolo 95%) e quindi si aspetta fino a secchezza del solido giallo sul filtro.

<https://www.youtube.com/watch?v=bNEmSLyiJWQ>



## Analisi del prodotto di reazione

- È il prodotto atteso?
- È puro?
- Contiene ancora prodotti di partenza?

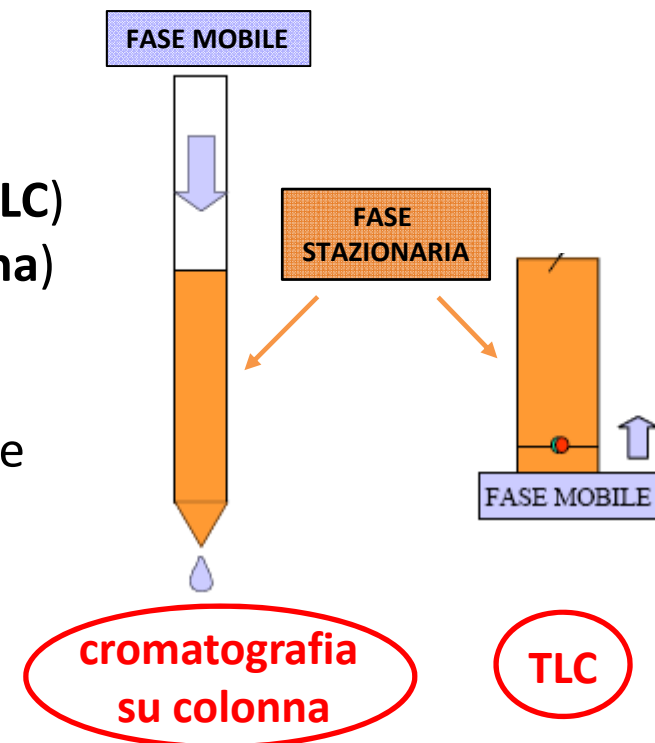
Una risposta semplice e veloce è data dalla cromatografia su strato sottile (TLC, thin layer chromatography)

# CROMATOGRAFIA

Il termine **cromatografia** indica un insieme di tecniche che hanno lo scopo di **separare una miscela nei suoi componenti**, per permetterne il riconoscimento qualitativo e/o quantitativo

Queste tecniche sono basate sulla distribuzione differenziale dei vari componenti della miscela fra due fasi, una chiamata **fase fissa** o **fase stazionaria** e l'altra chiamata **fase mobile** o **eluente**, che fluisce in continuo attraverso la fase fissa

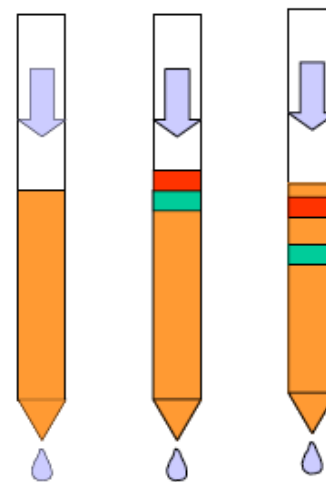
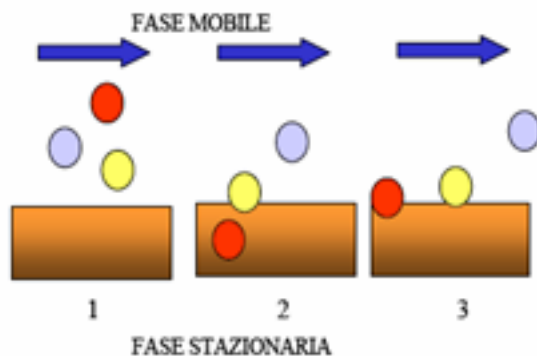
- La **fase fissa** (gel di silice, ossido di alluminio) può essere depositata:
  - su una lastra (cromatografia su strato sottile = TLC)
  - in una colonna di vetro (cromatografia su colonna)
- La **fase mobile** (solvente o miscela di solventi) si muove attraverso la fase stazionaria, che deve essere immiscibile nell'eluente,
  - per gravità su colonna
  - per capillarità su lastra



I componenti di una miscela vengono adsorbiti dalla superficie della fase fissa con forze intermolecolari di diversa entità (legami a idrogeno, interazioni dipolo-dipolo, forze di Van der Waals etc.) e perciò saranno trattenuti in maniera diversa.

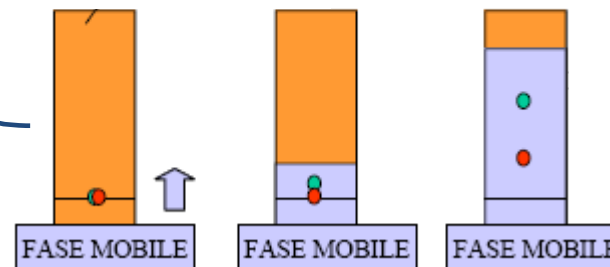


Al passaggio dell'eluente, esse verranno trascinate con velocità diversa, per cui si separeranno formando delle **macchie** (TLC) o **bande** (cromatografia su colonna) diversamente posizionati. Le molecole che hanno maggiore affinità per la fase fissa sono ritardate nella loro "corsa" rispetto a quelle che mostrano maggiore affinità per la fase mobile.



### CROMATOGRAFIA SU COLONNA

- Campione posizionato in testa alla colonna
- Fase mobile si muove (eluisce) per gravità

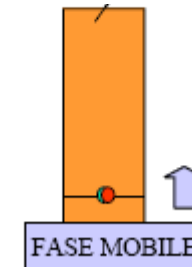
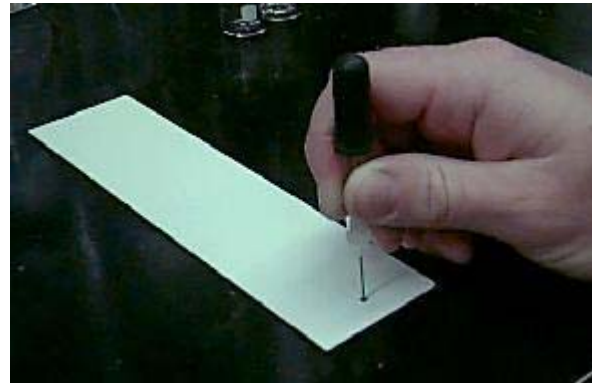


### TLC

- Campione posizionato a circa 2 cm dalla base
- Fase mobile si muove (eluisce) per capillarità

## Cromatografia su strato sottile (TLC)

**CARICAMENTO DELLA TLC:** La miscela da analizzare è disciolta in un opportuno solvente e la soluzione va depositata sulla superficie della lastra, posandone con un tubo capillare una goccia su un punto, segnato con una X (A MATITA) su una linea a circa 1.5-2 cm dal bordo inferiore.



**SVILUPPO DELLA TLC:** La lastrina si inserisce in una vaschetta contenente la fase mobile che per capillarità fluisce sulla fase fissa trascinando i componenti della miscela e separandoli.

La vaschetta va chiusa e non va mossa durante lo sviluppo. Se le sostanze sono colorate si vedranno formare delle macchie colorate sulla lastrina TLC.



## ANALISI DELLA TLC:

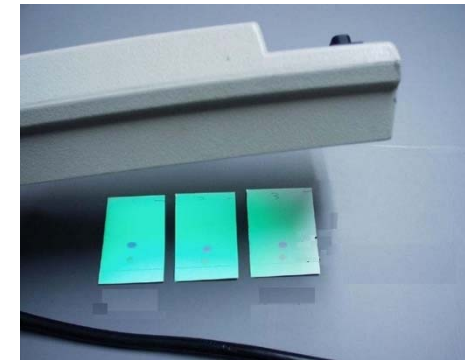
- Composti colorati → analisi alla luce visibile **alcuni composti aromatici**

- Composti che assorbono nell'ultravioletto ( $\lambda < 400$  nm)

**composti aromatici, dieni,  
composti carbonilici e carbossilici**

↓  
analisi sotto una lampada UV\* (può essere necessario aggiungere alla fase stazionaria un indicatore di fluorescenza per visualizzare meglio le macchie)

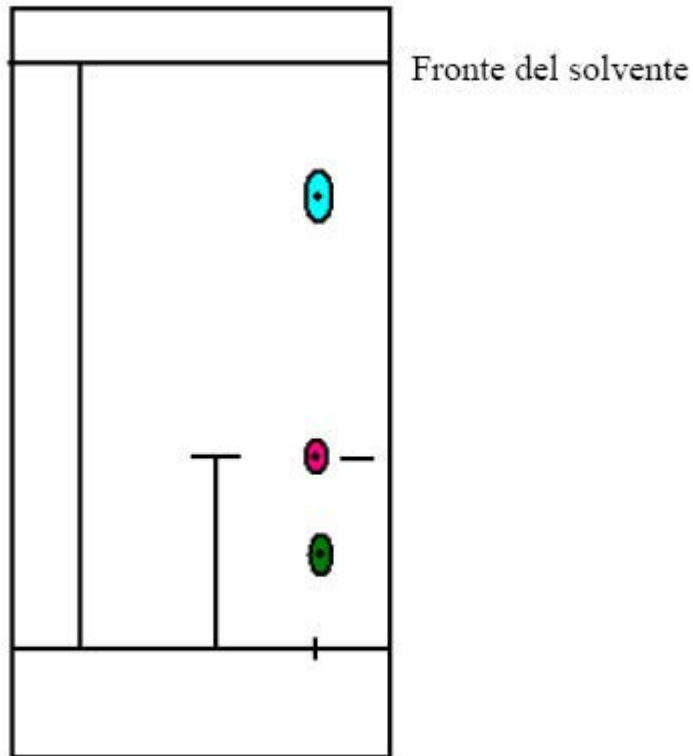
\*per osservare la TLC alla lampada UV è necessario indossare occhiali protettivi



- Composti che non assorbono né luce UV né luce visibile

↓  
spruzzare la lastrina con una soluzione contenente reattivi (cromogeni) in grado di reagire con i costituenti della miscela separata, generando composti colorati:

- Iodio ( $I_2$ ) per molecole contenenti doppi legami
- Ninidrina per amminoacidi
- Sali d'argento per carboidrati che danno mutarotazione (riducenti)
- $FeCl_3$  per fenoli



Il colore della macchia non è però sufficiente per l'identificazione di una sostanza, per cui è necessario ricorrere ad un criterio più sicuro, ossia il calcolo del valore **Rf** (**FATTORE DI RITENZIONE o FATTORE DI RITARDO**)

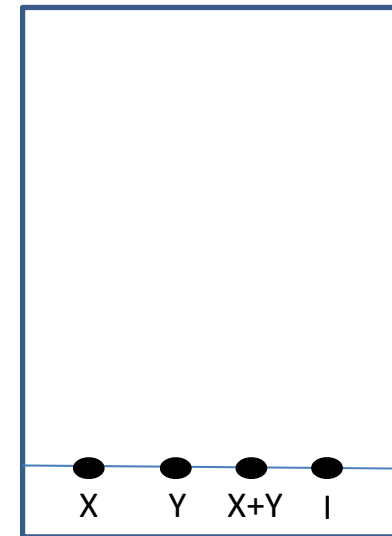
Con questo termine si intende il rapporto fra lo spostamento di una sostanza dalla linea di base e lo spostamento del fronte del solvente.

$$R_f = \frac{\text{distanza percorsa dalla sostanza}}{\text{distanza percorsa dal fronte del solvente}}$$

## Procedura sperimentale per l'analisi TLC del prodotto di reazione (dibenzalacetone)

L'analisi è fatta su lastre TLC la cui fase stazionaria è gel di silice, un materiale bianco costituito da catene di  $(\text{O-Si-OH})_n$

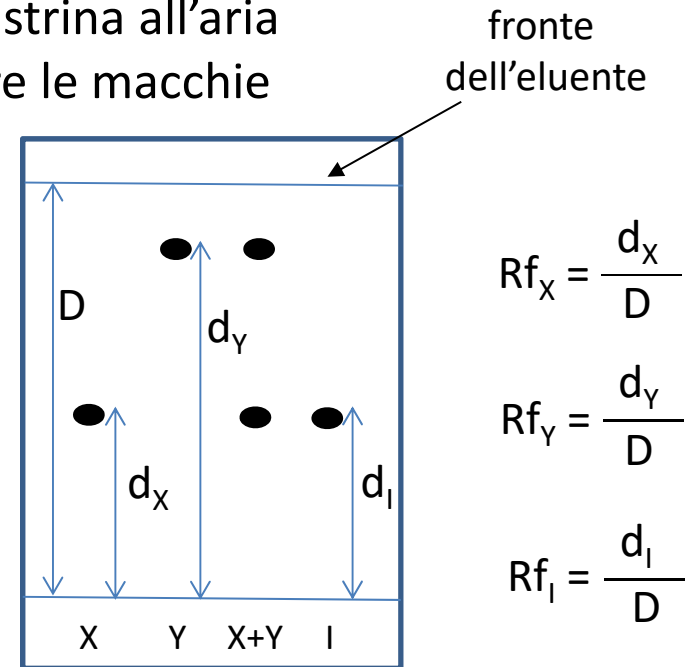
- Preparare una lastra disegnando con la matita una linea a circa 1.5-2 cm dal bordo e quattro punti come in figura
- Prelevare una porzione del campione ottenuto dalla reazione (una punta di spatola) e trasferirla in una provetta. Aggiungervi quindi circa 0.5 mL di diclorometano  
[**CAMPIONE IGNOTO (I)**]
- Ripetere la stessa procedura per un campione puro di dibenzalacetone in una seconda provetta [**STANDARD X**]
- Prelevare una piccola quantità di benzaldeide pura e trasferirla in una terza provetta [**STANDARD Y**]
- Caricare i campioni sulla TLC con questo ordine:
  - sul primo punto lo standard X,
  - sul secondo punto lo standard Y,
  - sul terzo punto sia lo standard X che lo standard Y
  - sul quarto punto il campione ignoto
- Sviluppare la lastrina introducendola in un barattolo contenente come fase mobile (eluente) una miscela di solventi (diclorometano/etere di petrolio 8:2 v/v).
- Chiudere il barattolo
- Far salire l'eluente fino a quasi 1 cm dal bordo superiore



## Procedura sperimentale per l'analisi TLC del prodotto di reazione (dibenzalacetone)

- Estrarre la lastrina, segnando subito il fronte dell'eluente con una matita
- Far asciugare il solvente di cui è impregnata la lastrina all'aria
- Osservare la lastrina alla lampada UV e disegnare le macchie
- Calcolare l'Rf

$$R_f = \frac{\text{distanza percorsa dal campione (d)}}{\text{distanza percorsa dall'eluente (D)}}$$



**Sarà in tal modo possibile valutare se il prodotto ottenuto (dibenzalacetone) è puro oppure contiene quantità significative del prodotto di partenza (benzaldeide)**

<https://www.youtube.com/watch?v=qdmKGskCyh8>