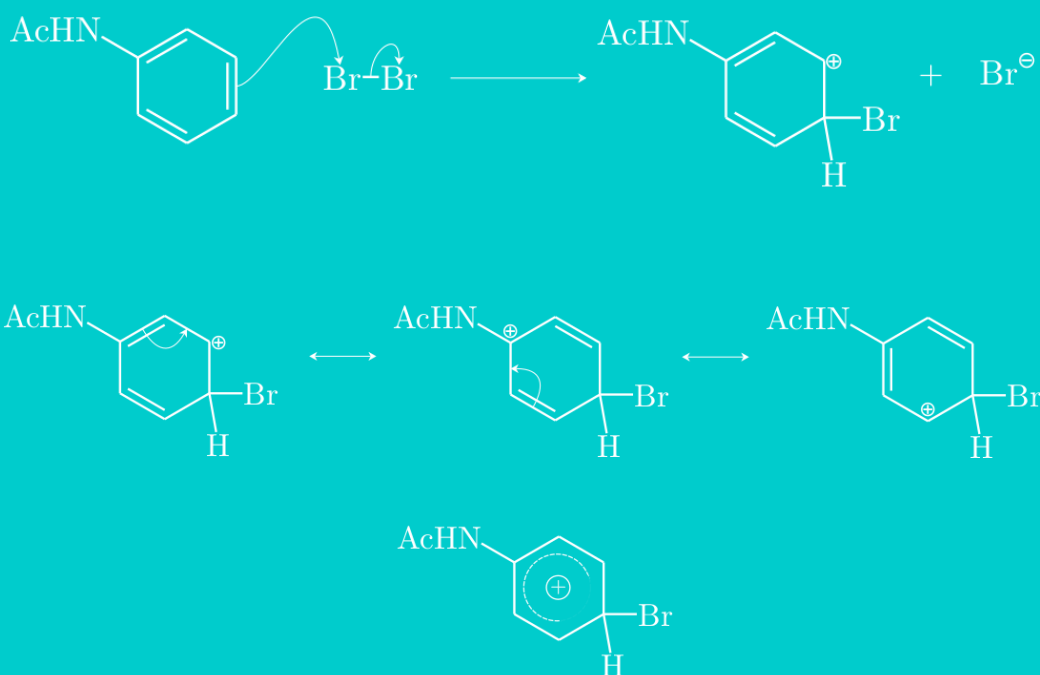

Relazioni di Chimica Organica



Alessio Bianchi
a.a. 2016 – 2017

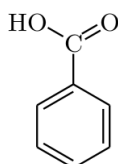
Ricristallizzazione dell'Acido Benzoico da Acqua

Alessio Bianchi

2 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Ph-COOH	3.04	//	//	122.123	24.9
H ₂ O	110	110	1	18.0152	6106



Formula di struttura dell'acido benzoico

2 Procedimento

1. Porre l'acido benzoico in una beuta da 250 mL insieme a 100 mL di acqua;
2. Aggiungere alcuni granelli di carborundum e portare all'ebollizione su piastra riscaldante elettrica;
3. Se, all'ebollizione del solvente, l'acido non dovesse sciogliersi completamente, aggiungere anche la restante quantità di acqua (10 mL) fino a completa dissoluzione a caldo.
4. Preparare preventivamente un filtro a pieghe da posizionare nell'imbuto a sua volta collocato sopra la seconda beuta con poca acqua. Scaldare il tutto sulla medesima piastra per permettere all'acqua, evaporando, di bagnare anche il filtro;
5. Quando tutto l'acido benzoico sarà sciolto, procedere rapidamente alla filtrazione a caldo lasciando raffreddare prima a temperatura ambiente, poi sotto acqua corrente fino a completa precipitazione del composto;
6. Filtrare il prodotto cristallino su Buchner lavando in seguito il solido con poca acqua fredda;
7. Far seccare i cristalli all'aria disponendoli su un foglietto di carta da filtro per una notte.

3 Dati quantitativi

Massa netta iniziale $m_i = 3.04$ g
Tara becher $m_B = 130.7$ g
Massa totale finale $m_{tot} = 133.48$ g
Massa netta finale $m_f = m_{tot} - m_B = 2.78$ g

3.1 Elaborazione dati

Resa di ricristallizzazione percentuale:

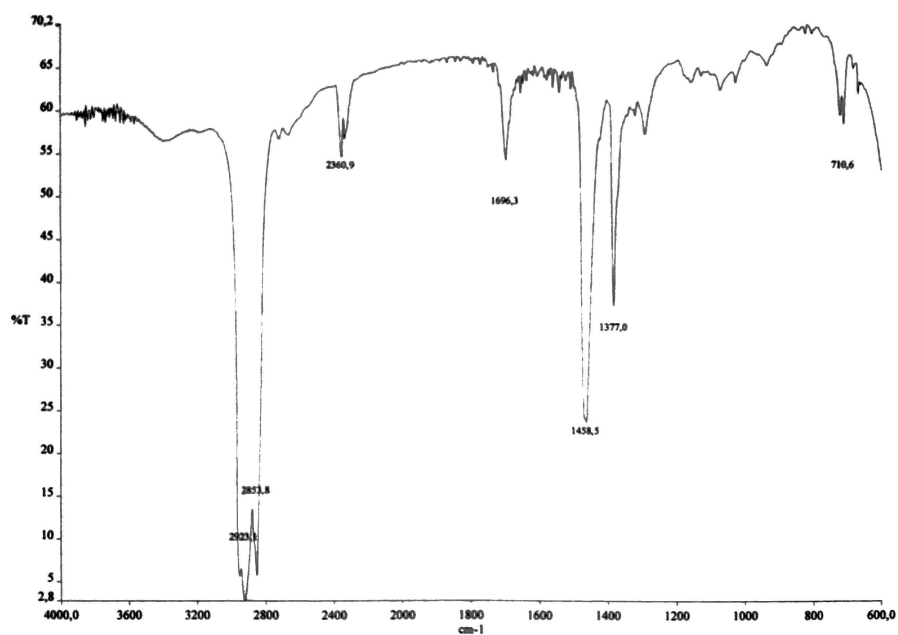
$$R\% = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 = \frac{2.78 \text{ g}}{3.04 \text{ g}} \cdot 100 = 91.4\%$$

4 Caratterizzazione prodotti

4.1 Dati chimico-fisici

Punto di fusione $p.f. = (120.4 \div 123.8) \text{ }^\circ\text{C}$

4.2 Spettro IR



Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità	Interpretazione
3200.0 ÷ 3600.0	<i>w</i>	Stretching idrogeno dell' -OH legato
2923.1	<i>s</i>	Stretching CH ₃ - nujol
2853.8	<i>s</i>	Stretching -CH ₂ - nujol
1696.3	<i>w</i>	Stretching C=O
1458.5	<i>m</i>	Bending asim. CH ₃ -, bending -CH ₂ - nujol
1377.0	<i>m</i>	Bending sim. CH ₃ - nujol
710.6	<i>w</i>	Doppietto Bending Ar-H aromatico monosostituito

5 Commenti generali

La ricristallizzazione, e quindi la purificazione, dell'acido benzoico ha permesso di registrare uno spettro IR in cui sono ben visibili i segnali diagnostici dell'anello aromatico e del gruppo carbossilico insieme agli assorbimenti degli alcani a catena lunga componenti il nujol utilizzato.

Ricristallizzazione del Naftalene da Etanolo

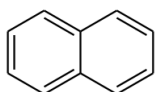
con carbone decolorante

Alessio Bianchi

3 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Naftalene	2.09	//	//	128.1705	16.3
EtOH 95%	14.99	20	0.789	46.0684	325.4



Formule di struttura del naftalene e dell'etanolo

2 Procedimento

1. Porre il Naftalene impuro (colorato leggermente di azzurro) in una beuta da 50 mL unitamente a 20 mL di EtOH al 95%;
2. Aggiungere alcuni granelli di carborundum e portare all'ebollizione su piastra elettrica riscaldante;
3. Preparare preventivamente un filtro a pieghe da posizionare nell'imbuto a sua volta collocato sopra la seconda beuta con poco EtOH. Scaldare il tutto sulla medesima piastra per permettere all'EtOH, evaporando, di bagnare anche il filtro;
4. Quando il Naftalene è sciolto, lasciar raffreddare per qualche minuto prima di aggiungere una spatolata di carbone decolorante;
5. Aggiungere dell'altro carborundum riportando all'ebollizione per qualche istante;
6. Procedere rapidamente alla filtrazione a caldo lasciando raffreddare a temperatura ambiente;
7. Filtrare il prodotto cristallino così ottenuto su Hirsch lavando il solido con pochissimo EtOH freddo;
8. Seccare infine i cristalli all'aria disponendoli su un foglietto di carta da filtro per una notte.

3 Dati quantitativi finali

Massa netta iniziale $m_i = 2.09 \text{ g}$

Massa netta finale $m_f = 0.53 \text{ g}$

3.1 Elaborazione dati

Resa di ricristallizzazione percentuale:

$$R\% = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 = \frac{0.53 \text{ g}}{2.09 \text{ g}} \cdot 100 = 25.4\%$$

4 Caratterizzazione prodotti

4.1 Dati chimico-fisici

Punto di fusione $p.f. = (80.3 \div 82.1) \text{ }^\circ\text{C}$

5 Commenti generali

La resa di cristallizzazione risulta essere bassa a causa della tendenza del Naftalene a cristallizzare sui filtri anche se preventivamente scaldati. La non completa decolorazione da parte del carbone attivo è stata ovviata lavando i cristalli con aliquote di solvente dopo la filtrazione a pressione ridotta.

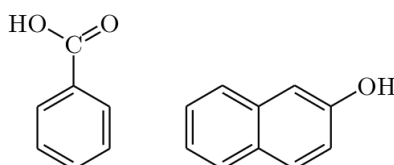
Separazione di due composti acidi: Acido benzoico e 2-naftolo

Alessio Bianchi

6 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mol)
Miscela	5.01	//	//	//	//
DCM	106.4	80	1.33	84.93	1.25



Formule di struttura dell'acido benzoico e del 2-naftolo (o β -naftolo)

2 Procedimento

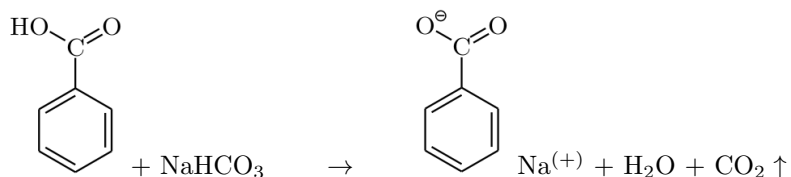
1. Sciogliere 5.0 g circa di miscela in 80 mL di diclorometano in una beuta da 250 mL;
2. Aggiungere, sotto agitazione, 80 mL di una soluzione di NaHCO_3 . Porre attenzione allo sviluppo di CO_2 ;
3. Verificata la basicità della fase acquosa mediante cartina indicatrice di pH, trasferire il tutto in un imbuto separatore da 250 mL. Procedere all'estrazione, prestando attenzione alla sovrappressione che si svilupperà a causa dell'agitazione che rilascerà CO_2 libera;
4. Separare la fase organica¹, contenente il 2-naftolo, e seccarla aggiungendo una spatolata di MgSO_4 lasciando a riposo per almeno 30' ;
5. Trasferire la fase acquosa in una beuta da 250 mL e trattarla con una soluzione di HCl 1:1 fino a pH acido, facendo così precipitare l'acido benzoico. Filtrare quest'ultimo sottovuoto su Buchner, lavarlo con aliquote di H_2O e seccarlo all'aria.
6. Filtrare la fase organica su un filtro a pieghe in un pallone da 100 mL precedentemente tarato per poi farla evaporare al rotavapor, ottenendo il 2-naftolo;

¹Sottostante, in quanto contenente un composto alogenato.

7. Pesare i due prodotti, una volta ben essiccati, e determinare i rapporti in peso nella miscela iniziale.

3 Reazione ed eventuale meccanismo

Neutralizzazione dell'acido benzoico



4 Dati quantitativi

Massa iniziale di miscela $m_i = 5.01 \text{ g}$

Tara pallone $m_P = 59.53 \text{ g}$

Massa totale finale pallone $m_{totP} = 62.06 \text{ g}$

Massa netta 2-naftolo $m_{f1} = m_{totP} - m_P = (62.06 - 59.53)\text{g} = 2.53 \text{ g}$

Tara becher $m_B = 130.60 \text{ g}$

Massa totale finale becher $m_{totB} = 132.20 \text{ g}$

Massa netta ac. benzoico $m_{f2} = m_{totB} - m_B = (132.20 - 130.60)\text{g} = 1.60 \text{ g}$

Percentuale in massa 2-naftolo $\% \left(\frac{m}{m}\right)_1 = \frac{m_{f1}}{m_i} \cdot 100 = 50.5\%$

Percentuale in massa ac. benzoico $\% \left(\frac{m}{m}\right)_2 = \frac{m_{f2}}{m_i} \cdot 100 = 31.9\%$

5 Commenti generali

Per la separazione dei due composti si sfrutta la loro diversa acidità. È infatti solo l'acido benzoico a reagire col bicarbonato passando in fase acquosa, data la sua maggior acidità rispetto al 2-naftolo. La somma delle percentuali determinate non dà l'intero in quanto potrebbero esserci state perdite di sostanza durante le operazioni e/o impurezze nella miscela iniziale. Si è comunque riusciti ad ottenere i due prodotti completamente separati.

Distillazione dell'Etanolo dal vino

Alessio Bianchi

8 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Vino	//	150	//	//	//

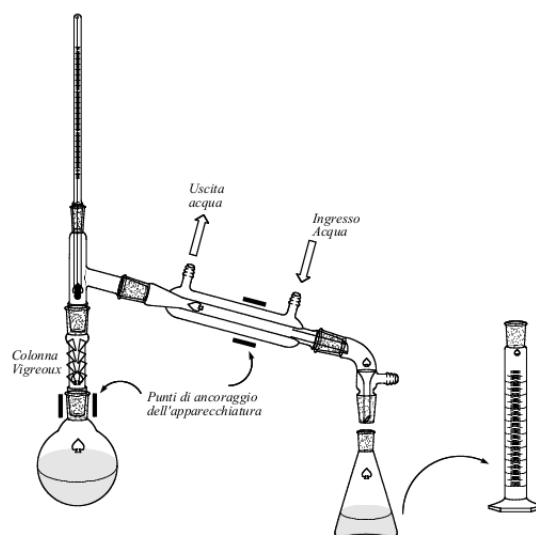


Figura 1: Apparecchiatura per distillazione frazionata in controcorrente

2 Procedimento

1. Montare l'apparecchiatura da distillazione (Figura 1) dopo averne verificato la pulizia e fissando il tutto correttamente alla rastrelliera;
2. Caricare un pallone da 250 mL con 150 mL di vino;
3. Aggiungere del carborundum e, dopo aver iniziato a far passare un flusso lento e regolare di acqua nel tubo di Liebig in controcorrente, iniziare il riscaldamento col termomanto fino all'ebollizione moderata del liquido;
4. Far stillare e misurare le prime gocce di distillato dette *teste di distillazione*, annotarne volume e temperatura e scartarle;

5. Una volta raggiunta una temperatura costante (circa 78 °C), far stillare e raccogliere il *cuore di distillazione* che conterrà l'azeotropo EtOH / H₂O;
6. Proseguire la distillazione fino a che la temperatura non aumenta sensibilmente superando gli 85 °C. Raccogliere il distillato, misurarne il volume annotando l'intervallo di temperatura di distillazione. La somma dei volumi deve dare il volume iniziale sottoposto a distillazione.

3 Dati quantitativi

Volume di vino iniziale $V_0 = 152 \text{ mL}$

Volume testa $V_1 = 5 \text{ mL}$

Temperatura testa $T_1 = 75 \text{ °C}$

Volume cuore $V_2 = 10 \text{ mL}$

Range temperatura cuore $T_2 = (81 \div 85) \text{ °C}$

Volume coda $V_3 = 137 \text{ mL}$

$$\sum_{i=1}^3 V_i = (5 + 10 + 137) \text{ mL} = 152 \text{ mL} = V_0 \quad (1)$$

Gradazione alcolica $\%(\frac{V}{V}) = \frac{V_2}{V_0} \cdot 100 = 6.6\%$

4 Commenti generali

La (1) restituisce esattamente il volume iniziale. Il volume di testa V_1 è estremamente esiguo e la temperatura costante associata al cuore di distillazione T_2 risulta sperimentalmente più alta di quella suggerita di 78 °C: si stabilizza infatti a 81 °C.

Estrazione dei pigmenti da foglie verdi di edera e loro isolamento mediante cromatografia su colonna

Alessio Bianchi

9 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Foglie verdi di edera	2 g	//	//	//	//
EtOH 96%	7.57	10	0.789	46.0684	164
DCM	11.97	9	1.33	84.93	141
Sol. satura di NaCl	//	4	//	//	//

2 Procedimento

Prima parte: Estrazione

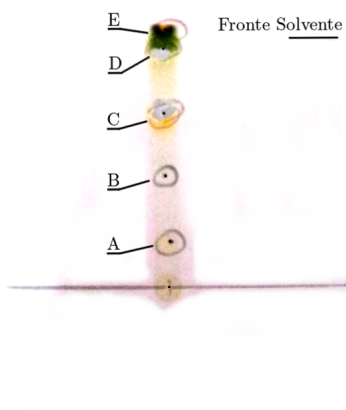
1. Porre 2 g di foglie verdi in un becher da 50 mL e tagliarle finemente con l'ausilio di una spatola o un pestello in vetro. Operare in presenza di 10 mL di EtOH per disidratare le foglie;
2. Rimuovere l'EtOH con una pipetta finita l'operazione;
3. Procedere all'estrazione con 3 mL di DCM per tre volte unendo poi gli estratti in una provetta;
4. Lavare la fase organica con 4 mL di una soluzione satura di NaCl;
5. Rimuovere la soluzione acquosa con una pipetta e seccare la fase organica con una spatolata di Na_2SO_4 . Lasciar riposare la soluzione per 15' ;
6. Prelevare con una pipetta la fase organica, senza prelevare l'agente disidratante dal fondo, e porre in un pallone da 50 mL;
7. Evaporare la soluzione al rotavapor;
8. Esaminare alcune gocce di estratto sciolto in DCM mediante TLC eluendo con una miscela 1/1 Cicloesano/AcOEt.

Seconda parte: Cromatografia su Colonna

1. Riempire una colonna cromatografica fino a circa un terzo della sua lunghezza con la miscela eluente 9/1 Cicloesano/AcOEt ponendo una beuta sotto la colonna;
2. Eluire alcune gocce in modo da bagnare il setto di vetro evitando che restino bolle d'aria;
3. Porre il gel di silice in un becher aggiungendovi un po' di miscela di eluente. Agitare quindi con una bacchetta di vetro fino ad ottenere una sospensione abbastanza omogenea e scevra di grumi e bolle d'aria;
4. Versare, agitando, la sospensione nella colonna attraverso un imbuto;
5. Aprire completamente il rubinetto e lasciar depositare il gel di silice facendo scorrere il solvente. L'eluente raccolto può essere riciclato in questa operazione;
6. Continuare l'operazione fino a che il livello di gel di silice non continua la sua discesa. Assicurarsi di non lasciare mai la colonna a secco;
7. Far eluire il solvente fino al limite della fase stazionaria;
8. Preparare una soluzione dell'estratto di foglie verdi con 1 mL di miscela eluente e depositarla, con cautela, sulla testa della colonna facendola colare lungo le sue pareti;
9. Riportare il livello di eluente a quello della superficie del gel;
10. Reiterare i due punti precedenti fino ad esaurimento della soluzione da eluire;
11. Lavare le pareti della colonna con pochissimo solvente fresco. Eluire e reinserire l'eluato in colonna;
12. Concluso il lavaggio, caricare la colonna e montare il serbatoio per poi riempirlo col solvente;
13. Eluire il solvente raccogliendo le frazioni in provette pulite e asciutte;
14. Durante la cromatografia, procedere all'aumento di polarità dell'eluente al momento opportuno utilizzando la miscela Cicloesano/AcOEt 1/1;
15. Controllare il contenuto di ogni provetta tramite TLC confrontandolo col riferimento dell'estratto non separato.

3 Dati raccolti

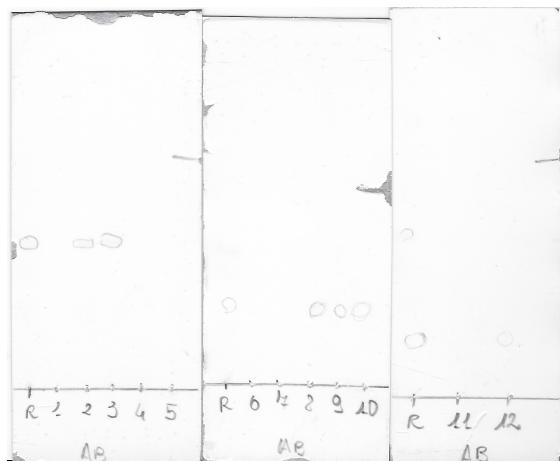
TLC dell'estratto



Fronte solvente $h = 3.3$ cm

Macchia	Distanza d (cm)	$R_f = d/h$
A	0.6	0.18
B	1.4	0.42
C	2.2	0.67
D	3.1	0.94
E	3.3	1

TLC provette cromatografia



Provetta	Fronte solvente h (cm)	Distanza d (cm)	$R_f = d/h$
1	5.0	//	//
2	5.0	3.2	0.64
3	5.0	3.2	0.64
4	5.0	//	//
5	5.0	//	//

Provetta	Fronte solvente h (cm)	Distanza d (cm)	$Rf = d/h$
6	4.3	//	//
7	4.3	//	//
8	4.3	1.6	0.37
9	4.3	1.6	0.37
10	4.3	1.6	0.37
11	5.2	//	//
12	5.2	1.3	0.25

4 Commenti generali

Tramite l'estrazione e la cromatografia su colonna è stato possibile riconoscere e isolare tre dei pigmenti contenuti nelle foglie di edera, quelli contrassegnati come A, B e C nella sezione 3. Avendo un Rf molto alto, i pigmenti D ed E sono molto affini alla fase mobile che li avrà trascinati con sé nelle eluizioni preliminari alla cromatografia vera e propria. Per questo non sono presenti nelle provette.

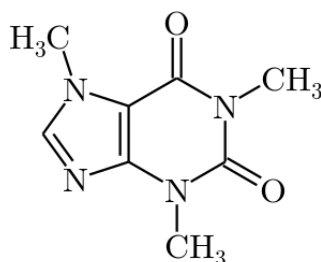
Estrazione della caffeina dal caffè

Alessio Bianchi

11 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Caffè macinato	17.0	//	//	//	//
CaCO ₃	4.5	//	//	100.087	45
H ₂ O	90	90	1	18.0152	4996
DCM	99.8	75	1.33	84.93	1175
Acetone RPE	//	1 / 35 mg caffeina	//	//	//
EDP	//	3 gocce	//	//	//



Formula di struttura della caffeina

2 Procedimento

1. In un pallone da 250 mL, mescolare 17.0 g di caffè macinato sospeso in 90 mL di acqua e 4.5 g di CaCO₃;
2. Agitando, aggiungere alla sospensione, che dovrà essere omogenea, qualche granello di carborundum. Scaldare quindi il tutto a ricadere con mantello elettrico per 20' ;
3. Raffreddare quindi la sospensione e lasciarla a riposo per consentire la sedimentazione del solido sul fondo del pallone;
4. Filtrare sottovuoto su Buchner lavando accuratamente pallone e caffè con poca acqua fredda;
5. Aggiungere alla soluzione così ottenuta 5 spatolate abbondanti di NaCl, agitando per bene. Trasferirla quindi in un imbuto separatore per procedere all'estrazione della caffeina per trattamento con 3 porzioni da 25 mL di DCM;

6. Procedere all'estrazione mediante *delicata* agitazione per evitare la formazione di emulsioni;
7. *In caso di formazione di emulsioni*, filtrare su Buchner con un letto di MgSO_4 in modo da coprire il filtro di carta per poi aggiungerne qualche spatolata al filtrato lasciando agire per almeno 30';

In caso di non formazione di emulsioni, riunire le fasi organiche in una beuta di opportuna capacità e seccarle con MgSO_4 per almeno 30' ;
8. Filtrare la fase organica su filtro a pieghe in un pallone da 100 mL preventivamente tarato ed evaporare la soluzione al rotavapor fino a secchezza,
9. La caffeina grezza viene purificata per ricristallizzazione¹ da acetone per analisi utilizzandone 1 mL ogni 35 mg di caffeina ottenuta. Sciogliere tale caffeina nel pallone con l'acetone scaldando a bagnomaria per il solo tempo necessario a sciogliere il prodotto. Filtrare quindi a caldo, rapidamente, in una beuta da 50 mL;
10. Aggiungere 3 gocce di EDP e lasciar raffreddare fino a precipitazione della caffeina solida;
11. Filtrare su Hirsch e seccare all'aria;
12. Eseguire un controllo della caffeina grezza e di quella ricristallizzata tramite TLC eluendo i campioni con DCM/Acetone 1/1.

3 Dati quantitativi

Non è stato possibile determinare la resa di ricristallizzazione in quanto la quantità di ricristallizzato era tanto esigua da non essere apprezzata da una bilancia tecnica. Si riportano solo i calcoli sul grezzo.

$$\begin{array}{ll}
 \text{Tara pallone} & m_P = 59.53 \text{ g} \\
 \text{Massa finale} & m_f = 59.73 \text{ g} \\
 \text{Massa caffeina grezza} & m_{\text{caff}} = m_f - m_P = 0.2 \text{ g} = 200 \text{ mg}
 \end{array}$$

$$1 \text{ mL} : 35 \text{ mg} = V_{\text{acetone}} : m_{\text{caff}}$$

$$V_{\text{acetone}} = \frac{1 \text{ mL} \cdot 200 \text{ mg}}{35 \text{ mg}} = 5.7 \text{ mL}$$

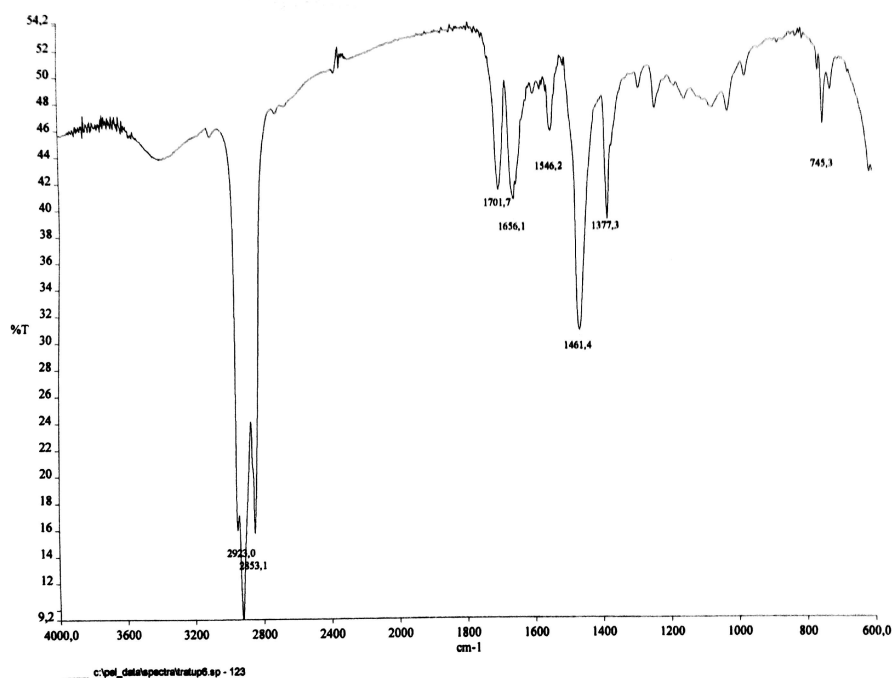
4 Caratterizzazione prodotti

4.1 Dati chimico-fisici

Non è stato possibile determinare il punto di fusione per lo stesso motivo del paragrafo precedente.

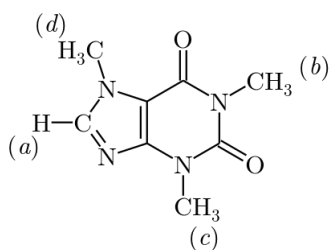
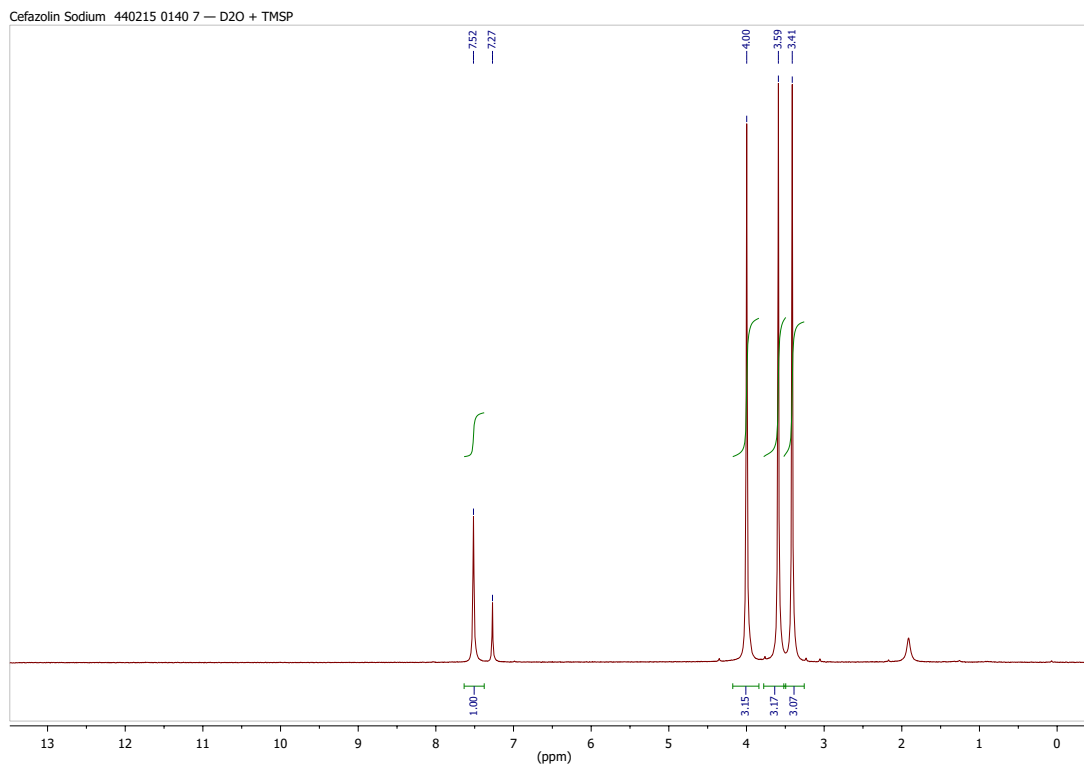
¹Trattenendo un piccolo campione a scopo analitico.

4.2 Spettro IR



Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità	Interpretazione
2923.0	<i>s</i>	Stretching CH ₃ - caffeina + nujol
2853.1	<i>s</i>	Stretching -CH ₂ - nujol
1701.7	<i>w</i>	Stretching C=O
1461.4	<i>m</i>	Bending asim. CH ₃ -, bending -CH ₂ - nujol. Nascondono il CH ₃ -N.
1377.3	<i>w</i>	Bending sim. CH ₃ - nujol

4.3 Spettro ^1H NMR



Idrogeno	δ (ppm)	Integrazione	Molteplicità
(a)	7.52	1	Sing.
(b)	4.00	3	Sing.
(c)	3.59	3	Sing.
(d)	3.41	3	Sing.

4.4 Lastra TLC



Macchia	Grezzo (Pre)		
	Distanza d (cm)	Fronte solvente h (cm)	$Rf = d/h$
A	2.5	4.5	0.56
B	4.3	4.5	0.96

Macchia	Purificato (Post)		
	Distanza d (cm)	Fronte solvente h (cm)	$Rf = d/h$
A	2.5	4.5	0.56
B	//	4.5	//

5 Commenti generali

La quantità esigua di ricristallizzato non ha permesso di operare alcune analisi sulla sostanza. Gli spettri IR ed ^1H NMR hanno permesso di confermare il prodotto di sintesi. La cromatografia su strato sottile del grezzo e del ricristallizzato (purificato) confermano la rimozione di impurezze dal campione in quanto le sostanze con Rf molto alto non sono più presenti. La macchia A corrisponde alla caffeina.

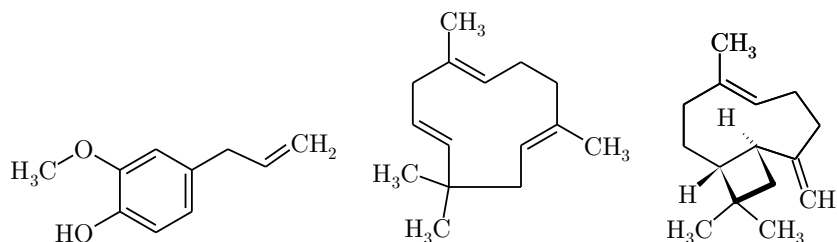
Estrazione di oli essenziali da materiali vegetali per distillazione in corrente di vapore

Alessio Bianchi

15 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Chiodi di garofano	2	//	//	//	//
H ₂ O	150	150	1	18.0152	8326
Et ₂ O	35.7	50	0.7134	74.12	482



Formule di struttura di eugenolo, α e β -cariofillene, componenti principali dell'olio essenziale di chiodi di garofano. Sono composti terpenici, contengono cioè n unità isopreniche.

2 Procedimento

1. Macinare grossolanamente le spezie nel mortaio e pesarne 2 g;
2. Porre le spezie in un pallone da 250 mL unitamente a circa 150 mL di acqua e del carborundum;
3. Una volta montata l'apparecchiatura come mostrato in Figura 1, scaldare lentamente con un mantello elettrico fino ad ebollizione;
4. Raccogliere in beuta una miscela torbida contenente acqua e olio essenziale fino a che non condenserà solo acqua. Nel caso il livello di acqua nel pallone calasse vistosamente prima del termine della distillazione, aggiungerne altra gocciolandola lentamente dall'imbuto gocciolatore posto sulla testa di distillazione;

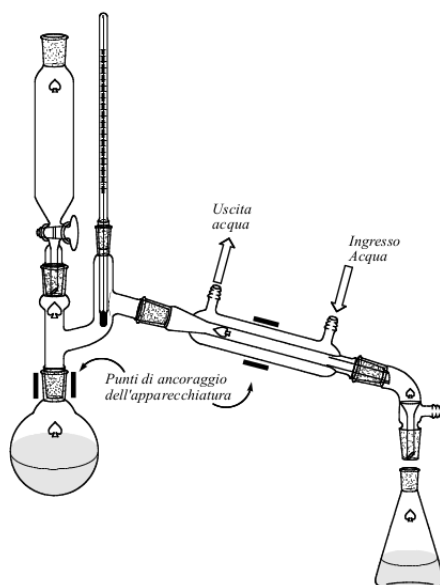


Figura 1: Apparecchiatura per distillazione in corrente di vapore.

5. Terminata la distillazione, aggiungere 25 mL di Et_2O trasferendo poi il tutto in un imbuto separatore. Dopo leggera agitazione, si avrà la separazione della fase acquosa da quella organica;
6. Separare la fase organica¹ e trasferirla in una beuta. Ripetere l'estrazione una seconda volta sulla fase acquosa;
7. Seccare le soluzioni eteree unificate con Na_2SO_4 anidro per 30' ;
8. Filtrare su filtro a pieghe per eliminare l'agente disidratante;
9. Analizzare con TLC l'olio essenziale eluendo con cicloesano/AcOEt 9/1.

¹Sovrastante, in quanto l'etere è meno denso dell'acqua.

3 Caratterizzazione prodotti

3.1 Lastra TLC



Distanza d (cm)	Fronte solvente h (cm)	$Rf = d/h$
4.3	6.2	0.69

4 Commenti generali

L'analisi con TLC ha messo in risalto una sola sostanza che corrisponde all'eugenolo, presente per il 60–90% nell'olio essenziale.

Riconoscimento di un composto carbonilico

tramite sintesi del 2,4-dinitrofenilidrazone del derivato carbonilico stesso

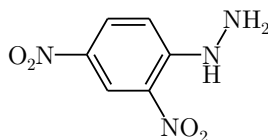
Alessio Bianchi

16 maggio 2017

Composto incognito N° 72

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
R-CO-R'	0.12	//	//	//	//
2,4-dinitrofenilidrazina	0.25	//	//	198.138	1.26
HCl 37%	0.444	1	1.2	36.46	12.2
EtOH 95%	6.75	9	0.789	46.0684	147



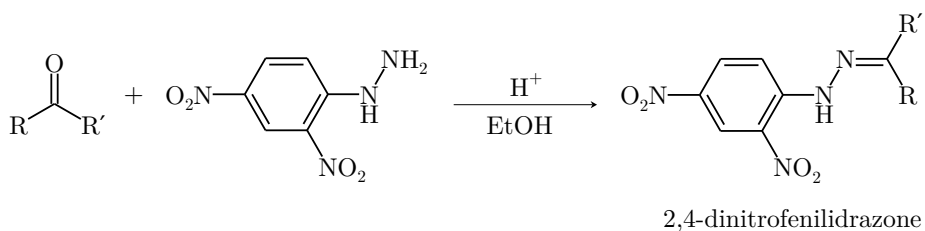
Formula di struttura della 2,4-dinitrofenilidrazina

2 Procedimento

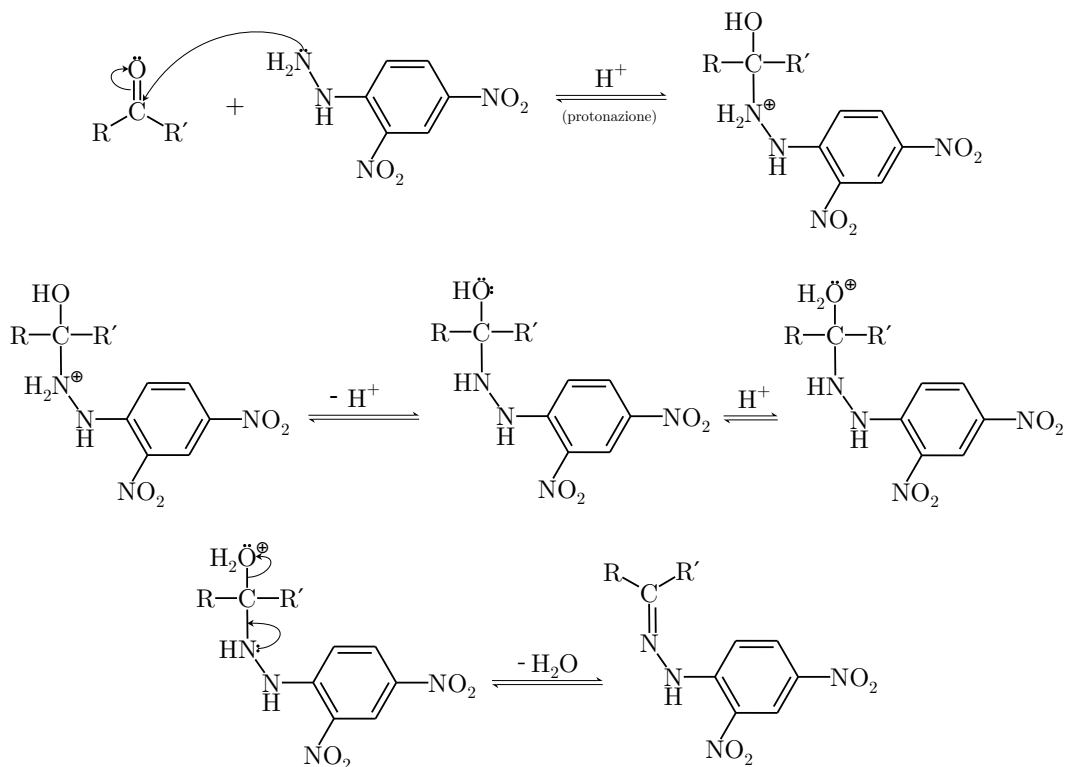
1. Aggiungere 0.12 g del composto carbonilico incognito ad una soluzione limpida ottenuta scaldando 0.25 g di 2,4-dinitrofenilidrazina in 9 mL di EtOH e 1 mL di HCl conc. ;
2. Riscaldare il tutto appena all'ebollizione, usando del carborundum, e lasciar raffreddare a temperatura ambiente fino a completa separazione dell'idrazone;
3. Filtrare il prodotto sottovuoto con Hirsch e lavarlo accuratamente con poco EtOH pulito premendolo sul filtro;
4. Completare l'essiccamento dell'idrazone in stufa, ponendo il prodotto su un vetro d'orologio, per 30'. Assicurarsi di non porre il vetro nel ripiano più basso della stufa per evitare che la sostanza carbonizzi;

- Macinare una porzione dell'idrazone secco con la spatola, su carta da filtro ripiegata, fino ad ottenere una polvere fine per la determinazione del punto di fusione dell'idrazone incognito.

3 Reazione ed eventuale meccanismo



Meccanismo



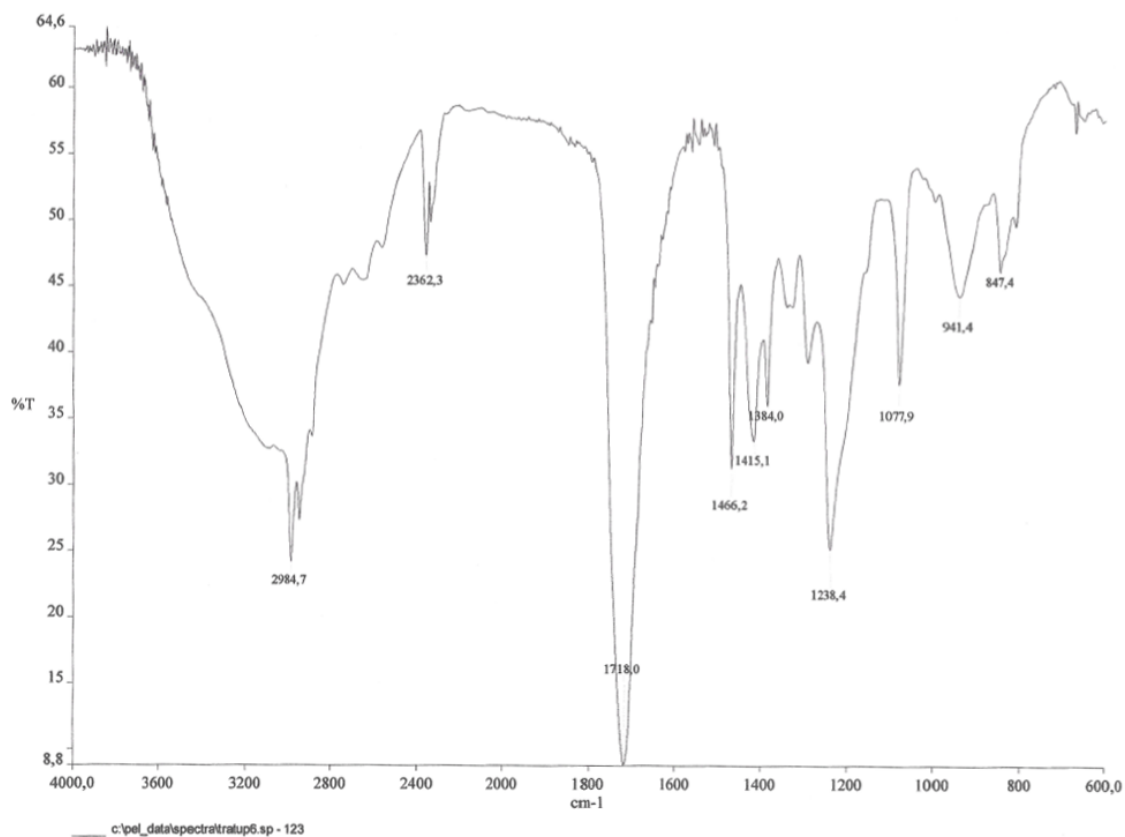
4 Caratterizzazione prodotti

4.1 Dati chimico-fisici

A causa di problemi durante la fase di essiccazione in stufa, non è stato possibile determinare il punto di fusione dell'idrazone sintetizzato.

4.2 Spettro IR

L'analisi all'IR è stata effettuata sul composto iniziale.

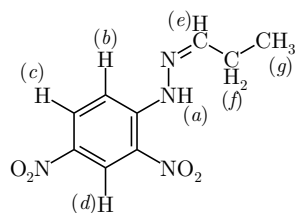
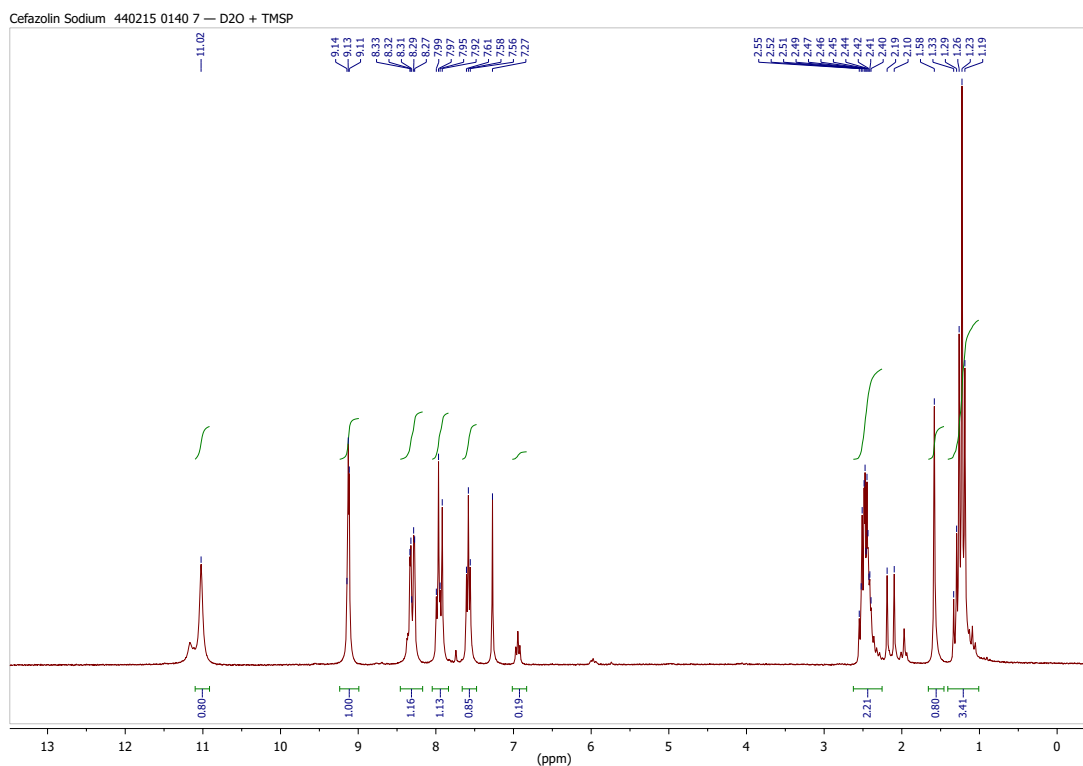


Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità	Interpretazione
2923.1	<i>s</i>	Stretching CH ₃ - sostanza + nujol
2362.3	<i>w</i>	Doppio: stretching C-H aldeide
1718.0	<i>s</i>	Stretching C=O carbonile
1466.2	<i>m</i>	Bending asim. CH ₃ -, bending -CH ₂ - sostanza + nujol
1384.0	<i>m</i>	Bending sim. CH ₃ - sostanza + nujol
941.4	<i>w</i>	Bending C-H aldeide

Dallo spettro IR si evince che il composto carbonilico iniziale sia la *propionaldeide* o propanale.

4.3 Spettro ^1H NMR

L'analisi all' ^1H NMR è stata effettuata sull'idrazone sintetizzato.



Idrogeno	δ (ppm)	Integrazione	Molteplicità
(a)	11.02	1	Sing.
(b)	9.11/9.14	1	Dopp. (J_{orto})
(c)	8.27/8.33	1	Doppio dopp. ($J_{orto} + J_{meta}$)
(d)	7.92/7.99	1	Dopp. (J_{meta})
(e)	7.56/7.61	1	Tripl.
(f)	2.40/2.55	2	Quint.
(g)	1.19/1.33	3	Tripl.

I segnali a 1.58 ppm e ≈ 7 ppm derivano da impurezze del campione.

5 Commenti generali

Il metodo sintetico di riconoscimento si è dimostrato efficace, insieme all'interpretazione degli spettri, nel discernere quale fosse il composto iniziale. I picchi a 1.58 e 7 ppm nella risonanza magnetica sono stati associati a delle impurezze in quanto non integrano un intero e non tornano nel conteggio degli H della sostanza.

Esterificazione dell'acido salicilico

Essenza di Gaulteria

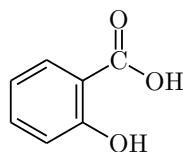
Alessio Bianchi

17 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Ac. Salicilico	4.0	//	//	138.12	29
MeOH	23.7	30	0.791	32.04	741
H ₂ SO ₄ conc.	//	2	//	//	//
DCM	99.8	75	1.33	84.93	1175

Reagente limitante: Acido salicilico



Formula di struttura dell'acido salicilico

2 Procedimento

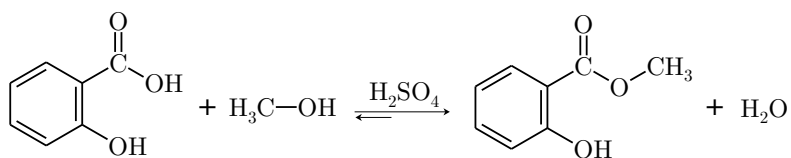
1. Porre 4 g di acido salicilico in un pallone da 100 mL unitamente a 30 mL di MeOH. Agitare con movimento rotatorio per disciogliere il solido;
2. Aggiungere cautamente alla miscela 2 mL di H₂SO₄ concentrato a piccole porzioni. Dopo ogni aggiunta, agitare ruotando il pallone;¹
3. Aggiungere del carborundum al liquido e inserire il refrigerante a ricadere. Scaldare quindi la miscela con un mantello elettrico fino ad ebollizione moderata per 60', agitando di tanto in tanto il pallone con un movimento rotatorio. La miscela dovrà sobbollire. La soluzione diverrà torbida e alla sommità si separerà uno strato;
4. Raffreddare la miscela a temperatura ambiente e versare il liquido in un becher capiente;
5. Basificare con una soluzione di NaHCO₃ al 5% verificando che il pH sia basico tramite cartina tornasole²;

¹Potrebbe formarsi un precipitato che tuttavia si scioglierà durante il riscaldamento.

²Eventualmente, aggiungere anche bicarbonato solido.

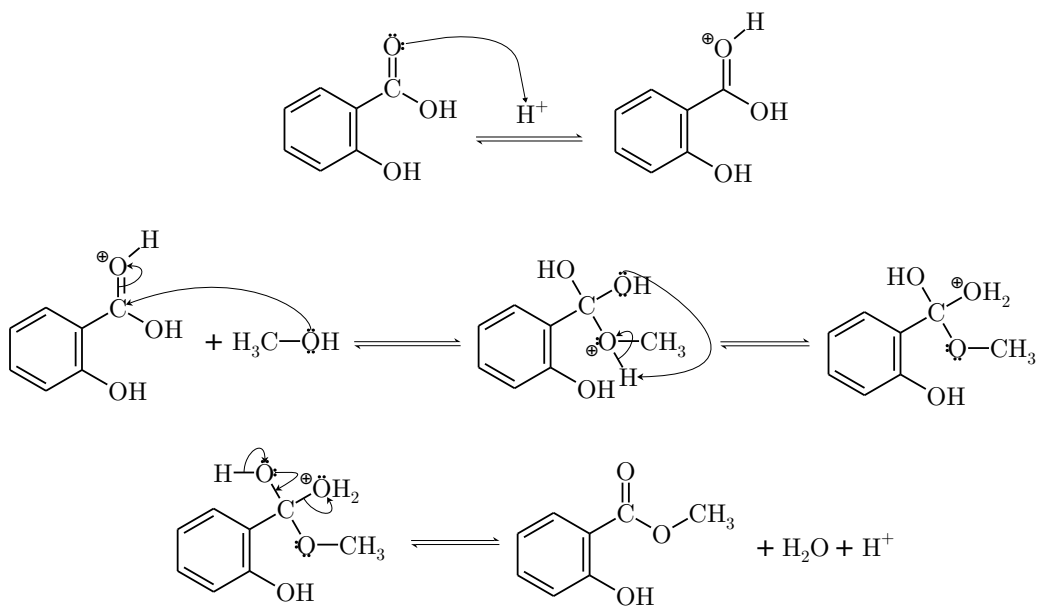
6. Estrarre la miscela con l'imbuto separatore per 3 volte con 25 mL di DCM ogni volta riunendo poi le fasi organiche;
7. Lavare la fase organica complessiva con 25 mL, o più, di acqua sempre tramite imbuto separatore;
8. Seccare quindi la fase organica lavata con Na_2SO_4 anidro per almeno 30';
9. Filtrare su filtro a pieghe la fase organica in un pallone precedentemente tarato ed evaporare il solvente al rotavapor il cui bagno non deve superare i 35°C .

3 Reazione ed eventuale meccanismo



2-idrossibenzoato di metile

Meccanismo



4 Dati quantitativi

Moli iniziali ac. salicilico	$n_i = 29 \text{ mmol}$
Massa totale finale	$m_{tot} = 104.15 \text{ g}$
Tara pallone 250 mL	$m_P = 102.21 \text{ g}$
Massa finale essenza gaulteria	$m_f = m_{tot} - m_P = 1.94 \text{ g}$
Moli finali essenza gaulteria	$n_f = \frac{m_f}{PM} = \frac{1.94 \text{ g}}{152.15 \text{ g/mol}} = 12.8 \text{ mmol}$

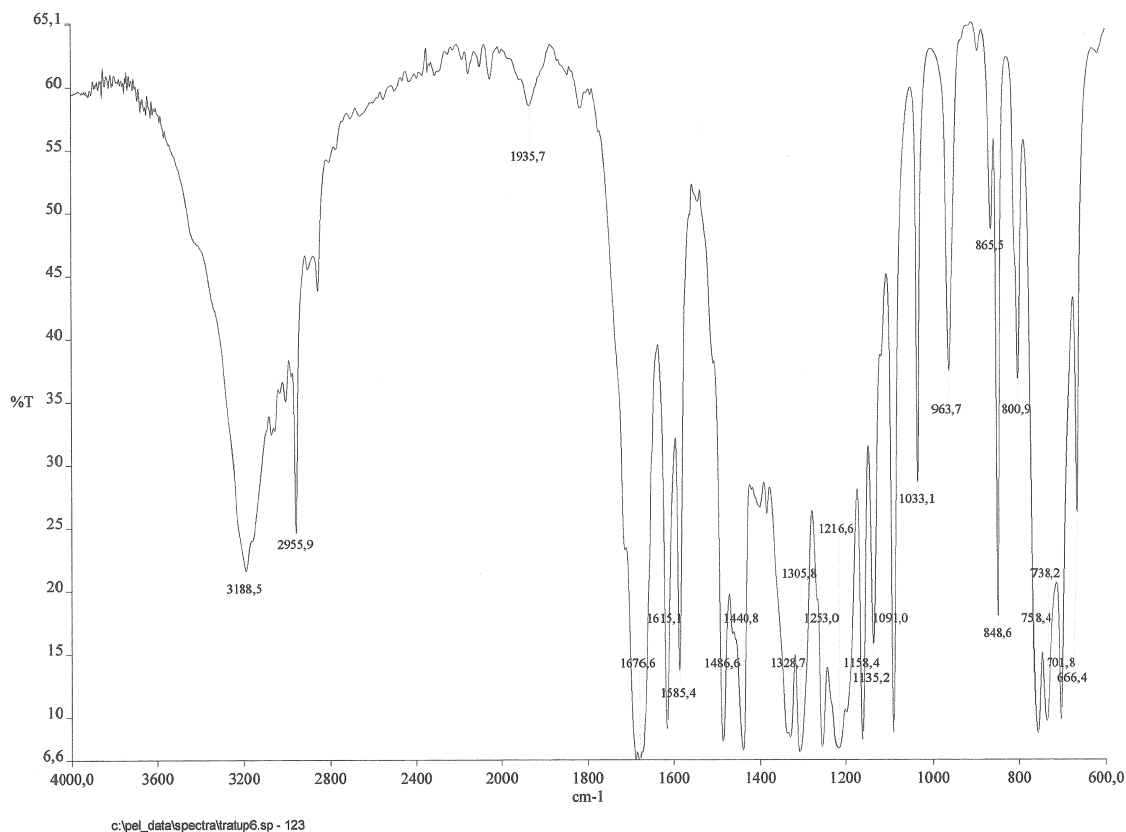
4.1 Elaborazione dati

Resa di reazione percentuale:

$$R\% = \frac{n_f}{n_i} \cdot 100 = \frac{12.8 \text{ mmol}}{29 \text{ mmol}} \cdot 100 = 44\%$$

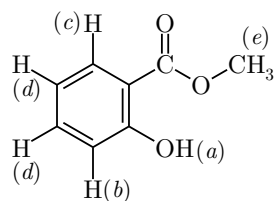
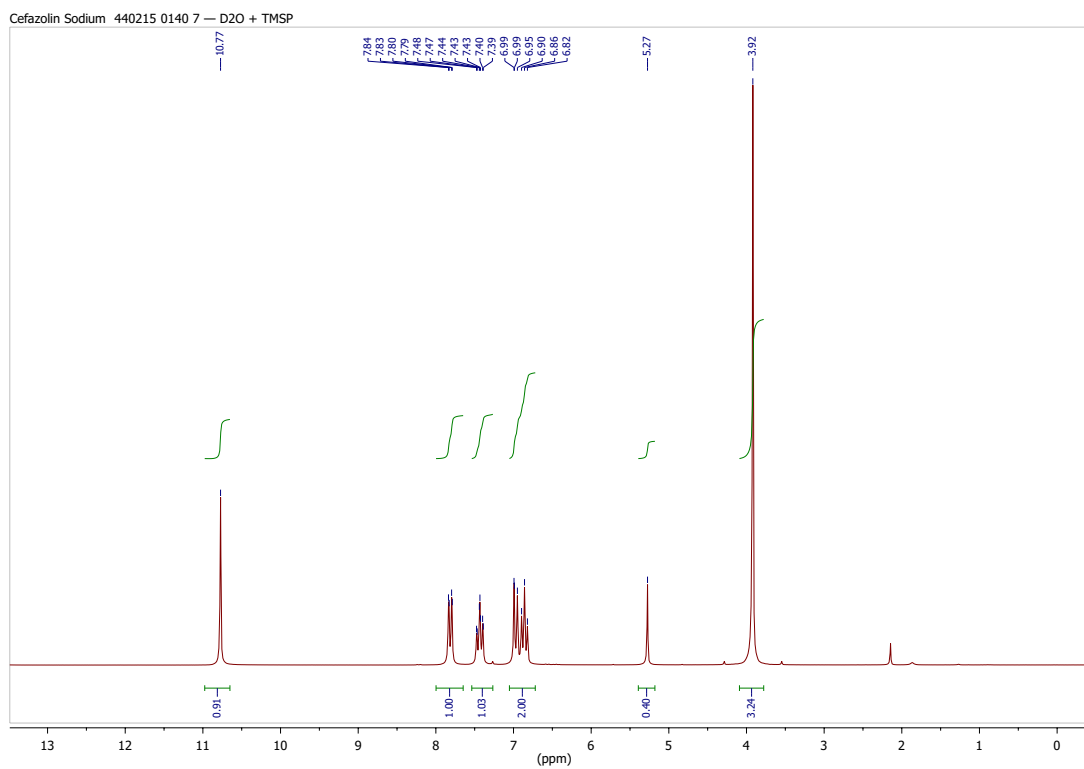
5 Caratterizzazione prodotti

5.1 Spettro IR



Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità	Interpretazione
3400.0 ÷ 3600.0	<i>w</i>	Stretching idrogeno dell' -OH legato
3188.5	<i>s</i>	Stretching CH ₃ -
2955.9	<i>s</i>	Stretching -CH ₂ - nujol
c.a. 2810.0	<i>m</i>	Stretching CH ₃ -O
1800.0 ÷ 2400.0	<i>w</i>	Overtone dell'aromatico
1676.6	<i>s</i>	Stretching C=O
1033.2	<i>s</i>	Stretching -OH secondario
701.8	<i>s</i>	Bending Ar-H aromatico ortosostituito

5.2 Spettro ¹H NMR



Idrogeno	δ (ppm)	Integrazione	Molteplicità
(a)	10.77	1	Sing.
(b)	7.83 / 7.84	1	Mult. ($J_{\text{orto}} + J_{\text{meta}}$).
(c)	7.43 / 7.48	1	Mult. ($J_{\text{orto}} + J_{\text{meta}}$)
(d)	6.82 / 6.99	2	Mult. ($2 \cdot J_{\text{orto}} + J_{\text{meta}}$)
(e)	3.92	3	Sing.

Il segnale a 5.27 ppm deriva da impurezze del campione.

6 Commenti generali

Il prodotto sintetizzato è stato verificato tramite l'interpretazione degli spettri IR e ^1H NMR e la reazione ha avuto una resa del 44%. Il picco a 5.27 ppm nella risonanza magnetica è stato associato a delle impurezze in quanto non integra un intero e non torna nel conteggio degli H della sostanza.

Saponificazione di un grasso

Alessio Bianchi

18 maggio 2017

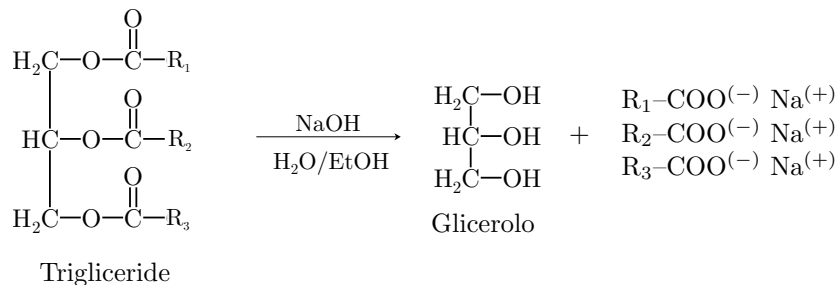
1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Olio	10	//	//	//	//
NaOH	5.0	//	//	39.997	125
H ₂ O	20	20	1	18.01528	1110
EtOH 96%	15.1	20	0.789	46.0684	328
NaCl	50	//	//	58.44	856

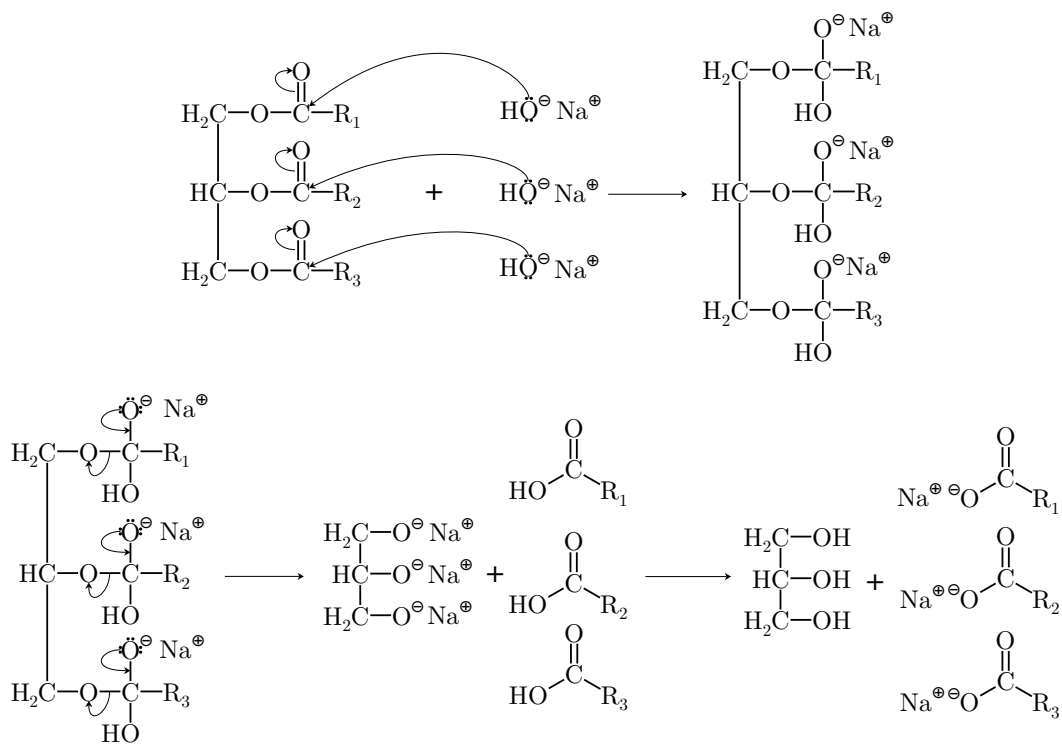
2 Procedimento

1. Porre 10 g di olio in un becher da 250 mL;
2. Disciogliere 5 g di NaOH in una miscela costituita da 20 mL di acqua e 20 mL di EtOH;
3. Aggiungere tale soluzione al grasso da saponificare e procedere al riscaldamento a bagnomaria per almeno 60' agitando bene e in continuazione con una bacchetta di vetro;
4. Preparare preventivamente altri 40 mL della soluzione Acqua/EtOH 1/1 da aggiungere poco alla volta durante il riscaldamento;
5. Preparare una soluzione di NaCl sciogliendone 50 g in 150 mL di acqua in un becher da 400 mL. Scaldare e raffreddare, se necessario, per ottenere una soluzione limpida;
6. Travasare la miscela di reazione nella soluzione salina fredda rapidamente;
7. Filtrare quindi il sapone precipitato sottovuoto su Buchner e lavarlo con aliquote di acqua ghiacciata;
8. Lasciar asciugare sottovuoto su Buchner per lungo tempo e poi su filtro per una notte.

3 Reazione ed eventuale meccanismo



Meccanismo



4 Dati quantitativi

Massa totale finale $m_{tot} = 124.73 \text{ g}$
 Tara Becher $m_B = 103.22 \text{ g}$
 Massa finale sapone $m_f = m_{tot} - m_B = 21.51 \text{ g}$

5 Commenti generali

Il potere detergente del sapone deriva dalla sua struttura molecolare e dalla configurazione micellare che assume a contatto coi grassi dello sporco. Le code

lipofilo (R^-) si orientano infatti verso i grassi interagendo con essi tramite forze di London mentre le teste idrofile ($-COO^{(-)}$) interagiscono con l'acqua per legami ione-dipolo.

Sintesi de l' 1:2-5:6-diisopropiliden-D-glucosio

Alessio Bianchi

23 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
D-glucosio	10.0	//	//	180.16	55.5
ZnCl ₂	7.8	//	//	136.28	57.2
H ₃ PO ₄ 85%	0.43	0.3	1.68	97.99	4.37
LiOH	3.3	//	//	23.95	138
Acetone	59	75	0.786	58.08	1016
H ₂ O	10	10	1	18.0152	555
DCM	199.5	150	1.33	84.93	2349

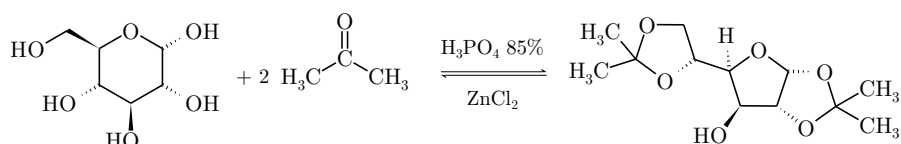
Reagente limitante: D-glucosio

2 Procedimento

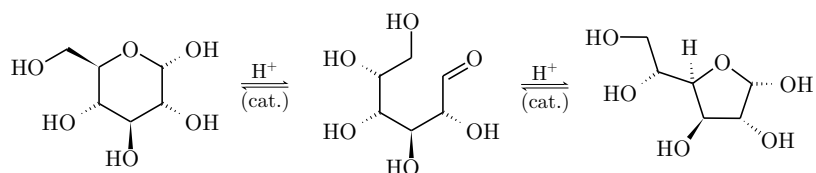
1. Porre 10.0 g di D-glucosio in 75 mL di acetone per analisi in un pallone da 250 mL;
2. Mettere in agitazione con ancoretta magnetica;
3. Aggiungere, in sequenza, 7.8 g di ZnCl₂ e 0.3 mL di H₃PO₄ all'85%;
4. Lasciare la miscela in agitazione per 2/3 gg, quindi filtrare sottovuoto su Buchner per eliminare il glucosio non reagito – che va pesato per determinare la resa di conversione – che verrà lavato con tre aliquote da circa 10 mL ciascuna di acetone per analisi;
5. Versare lentamente in un becher contenente una soluzione di 3.3 g di NaOH in 10 mL di acqua il filtrato mantenendo in agitazione con ancoretta magnetica. Questa operazione serve a far precipitare i catalizzatori sotto forma di sali inorganici come Zn(OH)₂, NaCl e Na₃PO₄;
6. Filtrare quindi la miscela su Buchner lavando il solido con tre aliquote da circa 20 mL ognuna di acetone per analisi;
7. Concentrare il liquido filtrato al rotavapor;

8. Ripartire il residuo in un imbuto separatore con 50 mL di acqua e 50 mL di DCM recuperando la fase organica (sottostante);
9. Estrarre ulteriormente la fase acquosa per altre due volte con 50 mL di DCM ciascuna raccogliendo di volta in volta le fasi organiche in una beuta;
10. Scartare la fase acquosa e lavare le fasi organiche riunite nell'imbuto separatore con 50 mL di acqua;
11. Seccare con circa 2 cucchiaini di Na_2SO_4 ;
12. Filtrare la soluzione su carta in un pallone da 250 mL ed evaporarla al rotavapor fino ad ottenere un residuo solido con cui si determinerà la resa del grezzo.

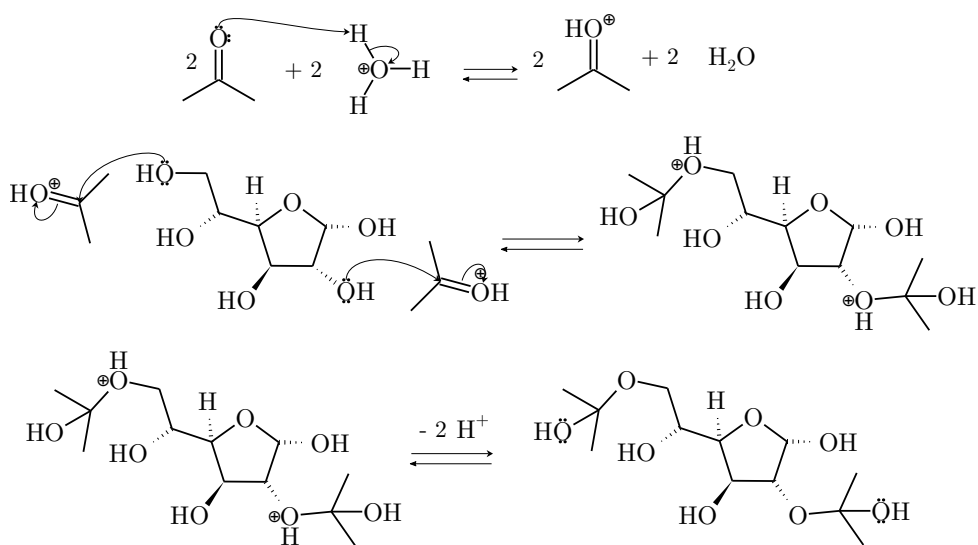
3 Reazione ed eventuale meccanismo

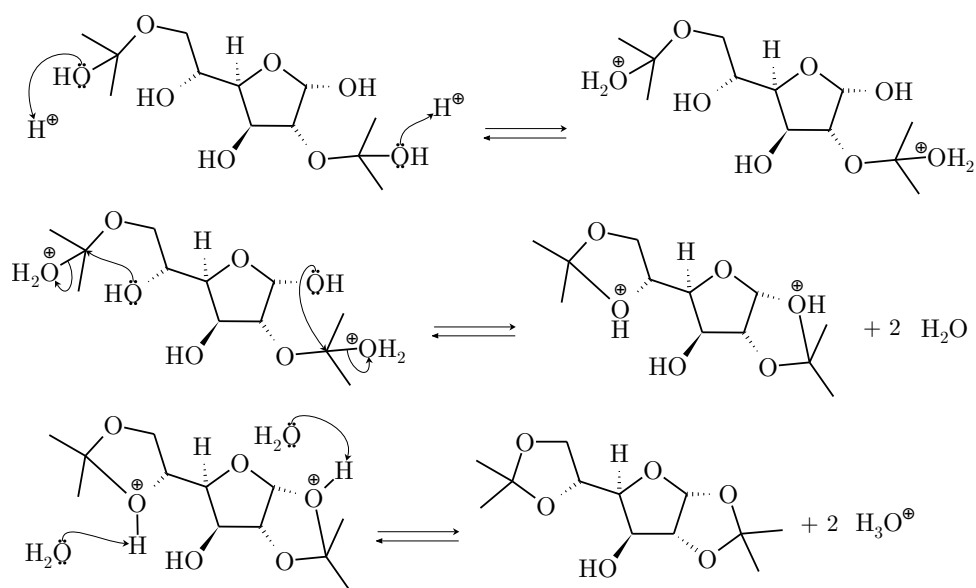


Tale reazione avviene in quanto presente l'equilibrio tra forma piranica e furanica del D-glucosio passando dall'apertura dell'anello:



Meccanismo





4 Dati quantitativi

Massa iniziale D-glucosio	$m_i = 10.0 \text{ g}$
Massa totale non reagito	$m_{tot1} = 32.34 \text{ g}$
Tara Becher	$m_B = 31.98 \text{ g}$
Massa netta non reagito	$m_r = m_{tot1} - m_B = 0.36 \text{ g}$

Moli iniziali D-glucosio	$n_i = 55.5 \text{ mmol}$
Massa totale finale	$m_{tot2} = 108.30 \text{ g}$
Tara Pallone da 250 mL	$m_P = 102.21 \text{ g}$
Massa netta finale	$m_f = m_{tot2} - m_P = 6.09 \text{ g}$
Moli finali	$n_f = \frac{m_f}{PM} = \frac{6.09 \text{ g}}{260.2836 \text{ g/mol}} = 23.4 \text{ mmol}$

4.1 Elaborazione dati

Conversione percentuale del D-glucosio:

$$C\% = \frac{m_i - m_r}{m_i} \cdot 100 = \frac{9.64 \text{ g}}{10.0 \text{ g}} \cdot 100 = 96.4\%$$

Resa di reazione percentuale:

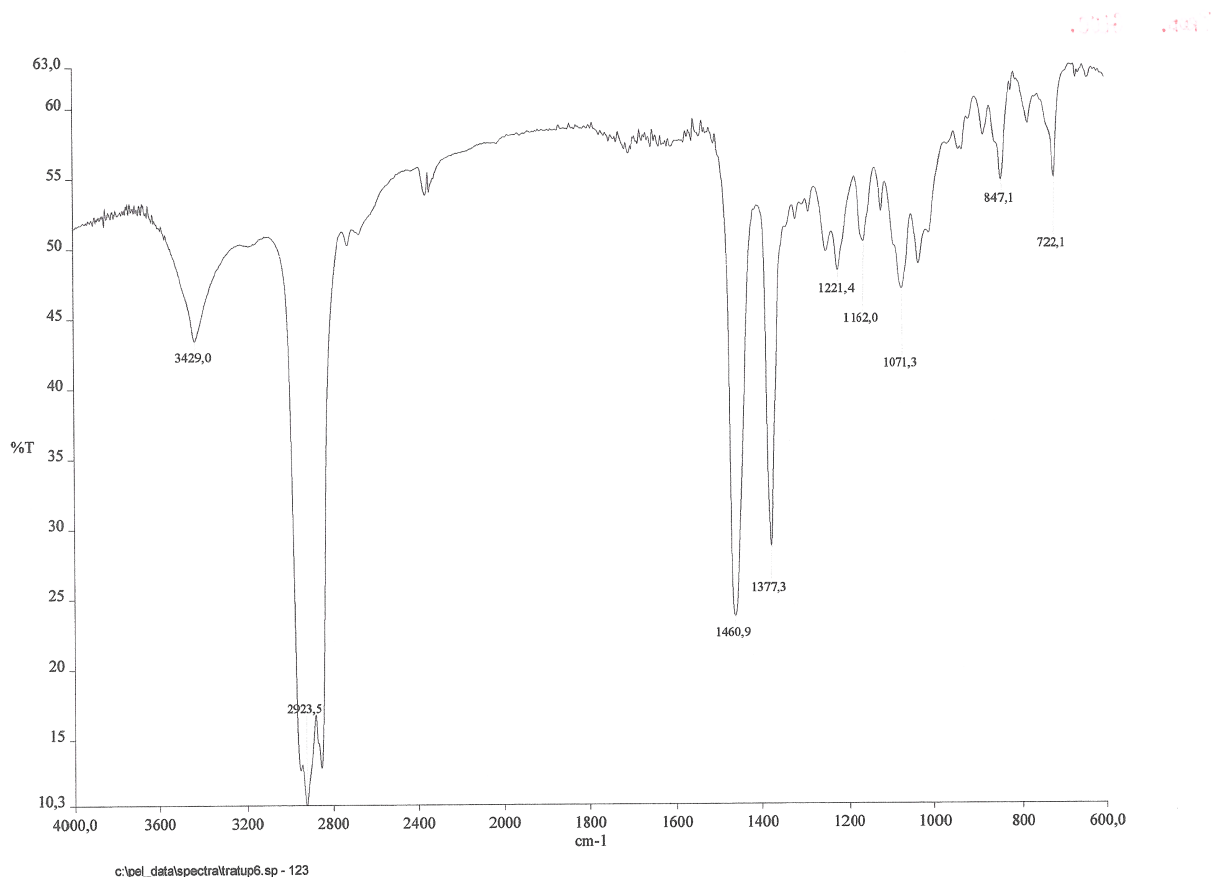
$$R\% = \frac{n_f}{n_i} \cdot 100 = \frac{23.4 \text{ mmol}}{55.5 \text{ mmol}} \cdot 100 = 42.2\%$$

5 Caratterizzazione prodotti

5.1 Dati chimico-fisici

Punto di fusione $p.f. = (86.0 \div 88.0) \text{ } ^\circ\text{C}$

5.2 Spettro IR



Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità	Interpretazione
3429.0	<i>s</i>	Stretching -OH legato
2800.0 ÷ 3000.0	<i>s</i>	Stretching CH ₃ - e -CH ₂ - sostanza + nujol
1460.9	<i>s</i>	Bending asim. CH ₃ -, bending -CH ₂ - sostanza + nujol
1377.3	<i>s</i>	Bending sim. CH ₃ - sostanza + nujol
1071.3	<i>m</i>	Stretching C-O anello a 5 termini

6 Commenti generali

Lo spettro IR conferma il prodotto di sintesi. Questo tipo di reazione è solitamente sfruttata per proteggere 4 degli ossidrilici da una ossidazione successiva. Trattandosi di reazioni soggette ad equilibrio, la deprotezione avviene con un meccanismo inverso a quello illustrato nella sezione 3.

Acetilazione dell'Acido Salicilico

Sintesi dell'Aspirina

Alessio Bianchi

24 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

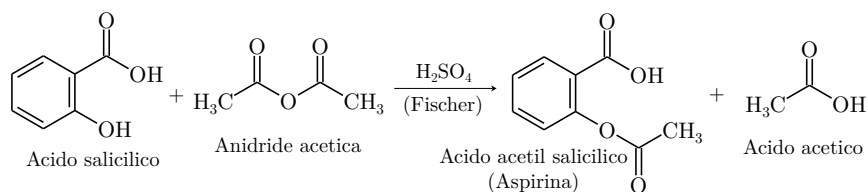
Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Ac. Salic.	5.0	//	//	138.12	36
Ac ₂ O	7.5	7	1.071	102.09	73
H ₂ SO ₄ 96%	//	7 gocce	//	//	//

Reagente limitante: Acido salicilico

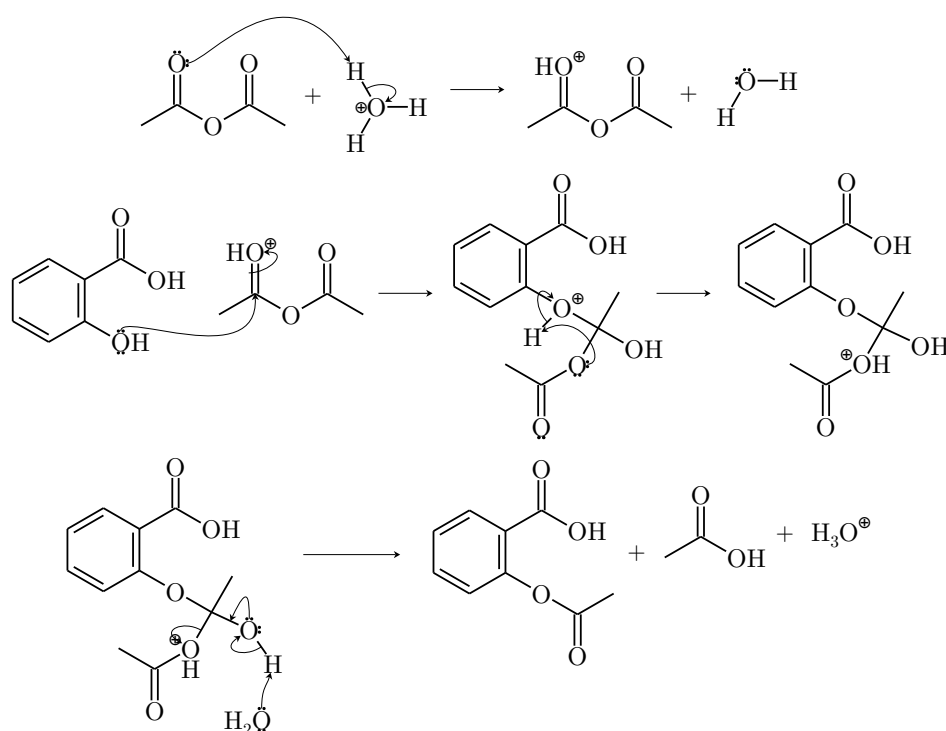
2 Procedimento

1. Porre l'acido salicilico, l'anidride acetica e 7 gocce di H₂SO₄ concentrato in una beuta da 100 mL. Scaldare a bagnomaria a circa 50 ÷ 60 °C agitando la miscela di reazione con una bacchetta di vetro. Dopo alcuni minuti, la sospensione dovrebbe risultare limpida. Aspettando alcuni istanti si separerà quindi un solido bianco;
2. Continuare a scaldare per altri 15' ;
3. Far raffreddare la miscela e aggiungervi 75 mL di acqua calda;
4. Riscaldare brevemente la soluzione e lasciarla quindi raffreddare. Si separeranno così dei cristalli prismatici;
5. Filtrare e seccare i cristalli all'aria.

3 Reazione ed eventuale meccanismo



Meccanismo



4 Dati quantitativi

Moli iniziali ac. salicilico	$n_i = 36 \text{ mmol}$
Massa totale finale	$m_{tot} = 72.84 \text{ g}$
Tara Becher	$m_B = 69.30 \text{ g}$
Massa finale netta Aspirina	$m_f = m_{tot} - m_B = 3.54 \text{ g}$
Moli finali Aspirina	$n_f = \frac{m_f}{PM} = \frac{3.54 \text{ g}}{180.157 \text{ g/mol}} = 19.6 \text{ mmol}$

4.1 Elaborazione dati

Resa di reazione percentuale:

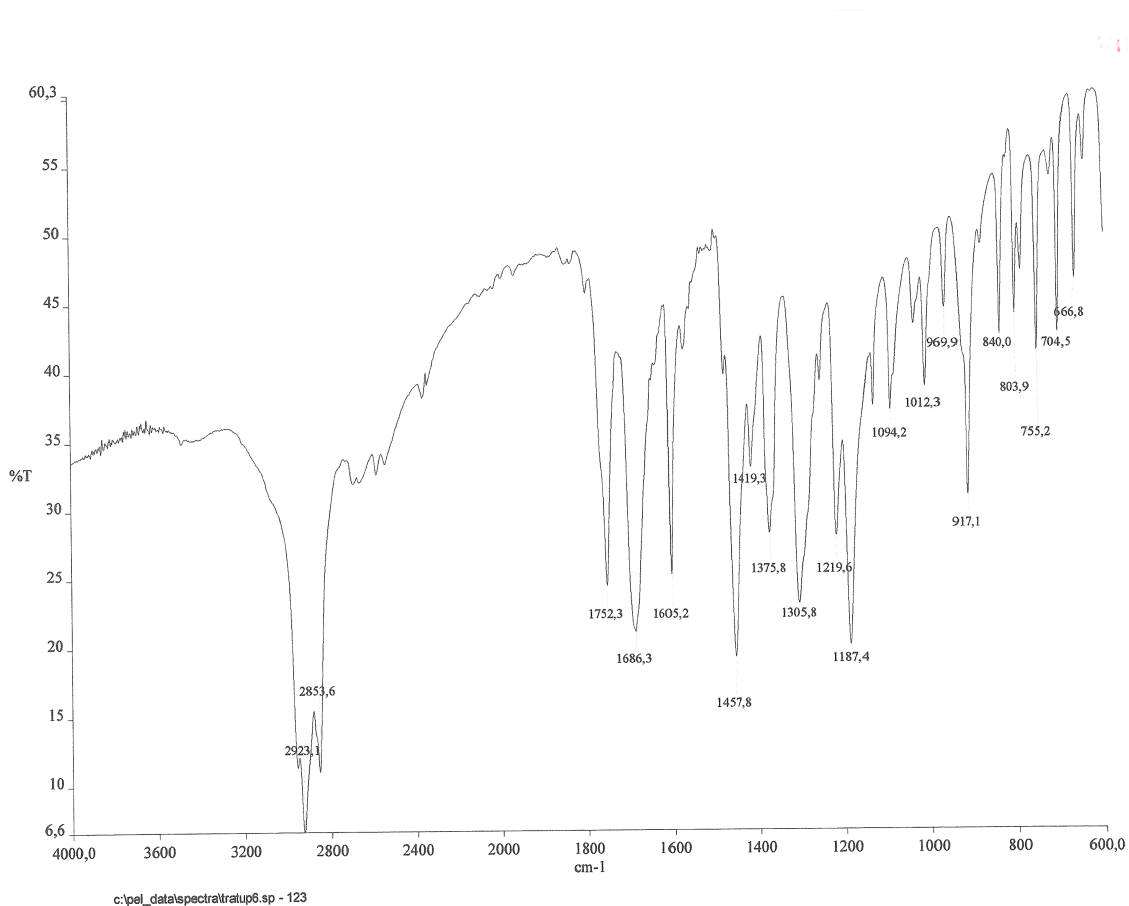
$$R\% = \frac{n_f}{n_i} \cdot 100 = \frac{19.6 \text{ mmol}}{36 \text{ mmol}} \cdot 100 = 54\%$$

5 Caratterizzazione prodotti

5.1 Dati chimico-fisici

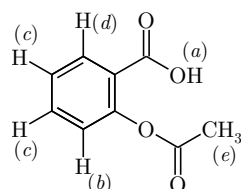
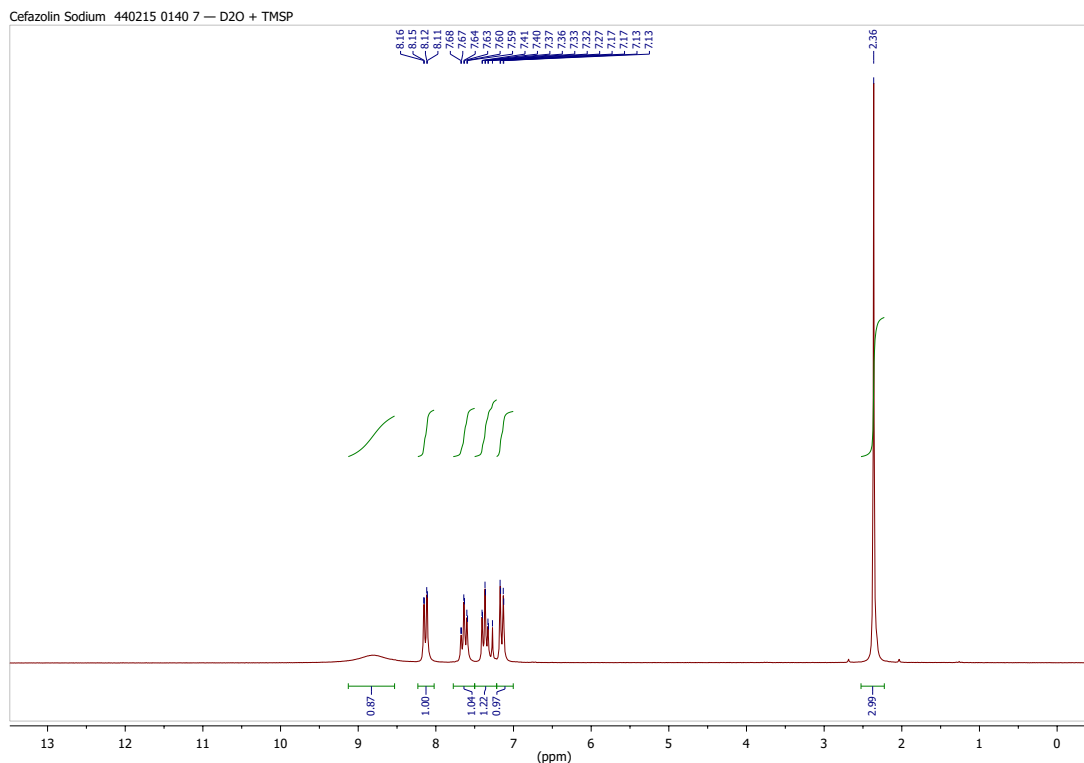
Punto di fusione $p.f. = (132.7 \div 133.5) \text{ }^\circ\text{C}$

5.2 Spettro IR



Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità	Interpretazione
2923.1	<i>s</i>	Stretching CH ₃ - sostanza + nujol
2853.6	<i>s</i>	Stretching -CH ₂ - nujol
1752.3	<i>m</i>	Stretching C=O Estereo
1686.3	<i>m</i>	Stretching C=O Carbossilico
1800.0 ÷ 2000.0	<i>w</i>	Overtone aromatico
704.5	<i>w</i>	Bending Ar-H aromatico ortosostituito

5.3 Spettro ^1H NMR



Idrogeno	δ (ppm)	Integrazione	Molteplicità
(a)	8.50/9.00	1	Scambia con D_2O
(b)	8.11/8.16	1	Doppio dopp. ($J_{\text{orto}} + J_{\text{meta}}$)
(c)	7.27/7.68	2	Mult. ($2 \cdot J_{\text{orto}} + J_{\text{meta}}$ ciascuno)
(d)	7.13/7.17	1	Doppio dopp. ($J_{\text{orto}} + J_{\text{meta}}$)
(e)	2.36	3	Sing.

6 Commenti generali

Gli spettri IR e ^1H NMR confermano il prodotto di sintesi. Nell'IR si riescono ad individuare gli assorbimenti separati dei due diversi carbonili della molecola, quello carbossilico e quello estereo. L'ossidrilica della funzione carbossilica scambia con acqua pesante e per questo presenta un picco molto largo. La corrispondenza tra H della molecola e H individuati per risonanza magnetica rivela un'elevata purezza del campione.

Bromurazione dell'Acetanilide

Alessio Bianchi

25 maggio 2017

1 Quantità di reagenti e solventi

Sostanza	Massa (g)	Volume (mL)	Densità (g/mL)	PM (g/mol)	Moli (mmol)
Acetanilide	13.5	//	//	135.16	99.9
Br ₂	19	6	3.119	159.81	119
AcOH glaciale	73.5	70	1.05	60.05	1224

Reagente limitante: Acetanilide

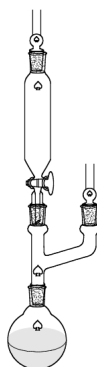


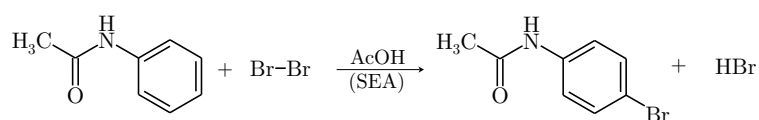
Figura 1: Configurazione della vetreria per la sintesi

2 Procedimento

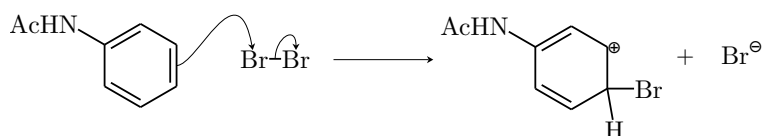
1. Sciogliere 13.5 g di acetanilide in 45 mL di acido acetico glaciale all'interno di un pallone, ben asciutto, da 250 mL;
2. Montare l'apparecchiatura come mostrato in Figura 1 e riempire l'imbuto gocciolatore con 25 mL di acido acetico;
3. Aggiungere nell'imbuto, sotto cappa, anche 6 mL di Bromo;
4. Sotto agitazione magnetica, aggiungere goccia a goccia il Bromo in soluzione di acido controllando che la temperatura non oltrepassi mai i 30 °C (nel caso, raffreddare il pallone con un bagno di acqua fredda);
5. terminate le aggiunte lasciare la miscela, di color arancio per il leggero eccesso di Bromo, sotto agitazione per 40';

6. Trasferirla quindi in un becher da 600 mL contenente 350 mL di acqua. Recuperare i residui nel pallone, eventualmente, con altri 50 mL di acqua;
7. Agitare bene il tutto e, qualora la sospensione presenti una forte colorazione aranciata, trattare sotto cappa con sodio metabisolfito ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) fino a completo scolorimento. Lavare la vetreria di reazione con lo stesso procedimento;
8. Filtrare il prodotto bianco su Buchner sottovuoto lavandolo con un po' di acqua fredda. Schiacciarlo bene sul filtro per asciugarlo;
9. Ricristallizzare quindi il prodotto da EtOH.

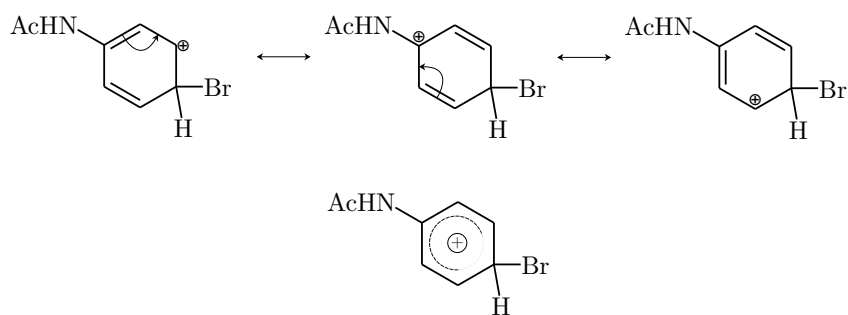
3 Reazione ed eventuale meccanismo



Meccanismo



Risonanza dello ione benzenonio:



Ibrido di risonanza



4 Variazioni applicate al procedimento suggerito

Non è stata effettuata la ricristallizzazione da etanolo finale su indicazione del professore.

5 Dati quantitativi

$$\begin{array}{ll} \text{Moli iniziali acetanilide} & n_i = 99.9 \text{ mmol} \\ \text{Massa netta finale} & m_f = 19.17 \text{ g} \\ \text{Moli finali prodotto} & n_f = \frac{m_f}{PM} = \frac{19.17 \text{ g}}{214.061 \text{ g/mol}} = 89.55 \text{ mmol} \end{array}$$

5.1 Elaborazione dati

Resa di reazione percentuale:

$$R\% = \frac{n_f}{n_i} \cdot 100 = \frac{89.55 \text{ mmol}}{99.9 \text{ mmol}} \cdot 100 = 89.6\%$$

6 Caratterizzazione prodotti

6.1 Dati chimico-fisici

Punto di fusione $p.f. = (162.6 \div 164.5) \text{ }^\circ\text{C}$

7 Commenti generali

La reazione permette di ottenere alte rese. Il punto di fusione conferma il prodotto di sintesi. Durante tutto il corso delle operazioni, è importante non sostituire per nessuna ragione alcun reagente con l'acetone per i lavaggi. Questo per evitare la bromurazione dell'acetone acidocatalizzata che rilascia bromoacetone, un potente lacrimogeno.

