# Laboratorio di chimica organica – STAN – 18/19

8 martedì mattina
Dalle 9 alle 13.15
A parte il 13 novembre e il 15 gennaio, iniziamo in aula A3 per spiegare l'esperienza del giorno e fare alcuni cenni di teoria (max 1h)

Solo per studenti in trasferimento è necessario fare il corso di sicurezza online:
www.moodle2.units.it/enrol/index.php?id=3

Esperienze
- Cromatografia su strato sottile (1 e 2)
- Separazioni ed estrazioni, incluso caffeina dal thè (3, 4, 6)
- Sintesi dell'aspirina (5)

(piccole variazioni saranno possibili)

# Valutazione

Presenza in laboratorio (non obbligatorio ma segno le assenze)
Quaderno di laboratorio
Domanda all’esame

Studenti lavoratori avvisino

Siete in laboratorio per imparare e fare esperienza diretta di separazioni e sintesi – in sicurezza

# Principali norme di sicurezza

Occhiali e camice sempre
Usare i guanti e lavarsi le mani
Raccogliere i capelli se lunghi

Venire in laboratorio preparati
Occhio a temperatura, pressione, sostanze chimiche
Guardare la vetreria prima di usarla (es. vetreria stellata, in particolare imbuti separatori)

Non usare il telefono
Non correre, schiamazzare, fare scherzi
Non mangiare né bere in lab

In caso di incidenti o malori anche lievi avvisare sempre.

Avvertire per allergie (es. metalli, aspirina, lattice) o situazioni particolari (es. daltonismo)

Leggere la dispensa online sulla sicurezza

# Rifiuti

Sotto cappa ci sono dei recipienti per solventi alogenati e non, sversare lì i rifiuti e poi svuotare quei recipienti nei bidoni appositi

Rifiuti solidi si dividono in:

- Carta, guanti, filtri, lastrine
- Vetro e plastica contaminata

<u>Leggere le etichette sui bidoni prima di gettare i rifiuti!</u>

# Lavaggio vetreria

Usare piccole quantità di acqua o acetone.

Es. Non serve riempire completamente un becker, basta sciacquarlo 2-3 volte con un po' di acqua/acetone.

Se si arriva da solvente acquoso lavare con acqua, se si arriva da solvente organico lavare con acetone e poi con acqua.
Se si lava la vetreria da soluzioni acquose l'ideale è (1) sversare il contenuto nei bidoni di recupero, (2) fare i primi lavaggi con acqua sversando ancora nel recupero e poi (3) solo a vetreria già apparentemente pulita, dal terzo risciacquo si può usare il lavandino e lavare con il sapone.
Se la vetreria è palesemente ancora sporca dopo il secondo lavaggio, è bene provare a lavarla con acetone o un solvente organico.

E' buona norma essere un po' flessibili:

Es. Se ho una soluzione acquosa con un precipitato, lavo con acqua, e poi anche con acetone perché potrebbe essere un buon solvente per il precipitato; invece se la soluzione era limpida basta l'acqua

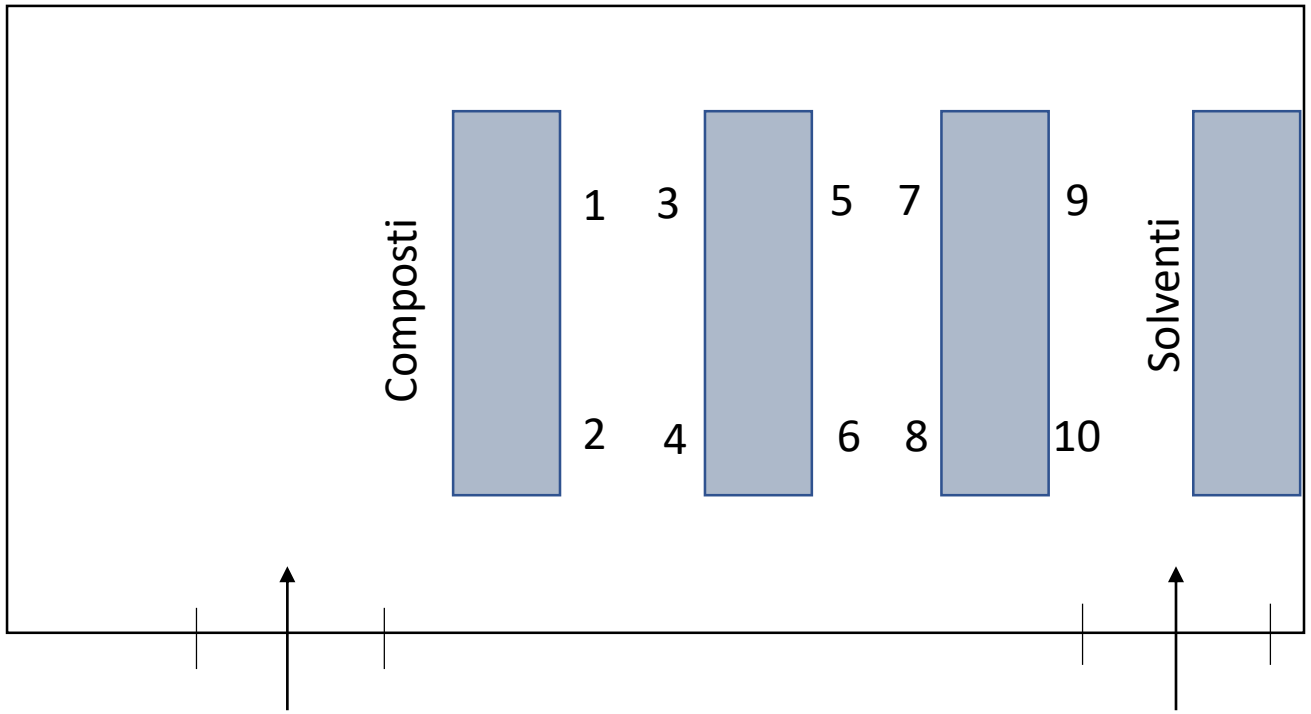
Se serve avere la vetreria asciutta in fretta si può asciugare con della carta, questo è utile a fine laboratorio, prima di riporre la vetreria negli armadi.

# Organizzazione del laboratorio

Due laboratori, 10 gruppi per lab
Con me Dott.ssa Maria Garcia Lorenzo, Caterina Deganutti, Manuela Bisiacchi e Paolo Gambini

Ordinati per cappe (1-10, 11-20), stessa cappa tutto il lab

Prima e dopo di noi altro laboratorio – lasciare il bancone come lo si trova, riporre la vetreria negli armadi



# Quaderno di laboratorio

Nome Cognome, A.A., gruppo di laboratorio, fototessera

Serve a tenere traccia di ciò che si fa.

Dal quaderno di laboratorio si deve poter risalire a quello che è stato fatto.
Una persona terza dovrebbe riuscire a riprodurre i risultati e le osservazioni.

Nei laboratori di ricerca è un documento ufficiale. No a fogli volanti.

L'ultimo giorno di lab si consegna il quaderno. Vi sarà restituito alcuni giorni dopo
(modalità da concordare, una possibilità è il venerdì se avete un'ora buca oppure al C11)

# Quaderno di laboratorio

Strutture dei composti che si useranno e loro frasi H/P
(da Safety Data Sheet)

Calcoli stechiometrici

Note, riferimenti ecc..

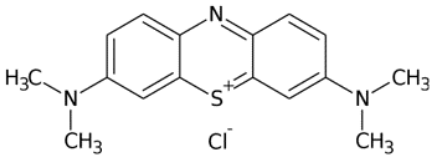
Titolo
Scopo

Tabella di reazione
(solo per le sintesi)

| | |
|---|---|
| Azioni | A |
| Osservazioni / dati ottenuti (es. disegni TLC, punti di fusione) | O |
| Deduzioni / Ipotesi | D / I |

# Esempio di quaderno di laboratorio

Blu di metilene

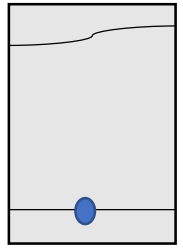



H302 Nocivo se ingerito
P264 ….

Diclorometano
….

TLC del blu di metilene
Individuare l'eluente ottimale per ottenere un $R_f$ = 0.2 – 0.4

Sciolgo una punta di spatola di BdM in EtOH…. A
[….]



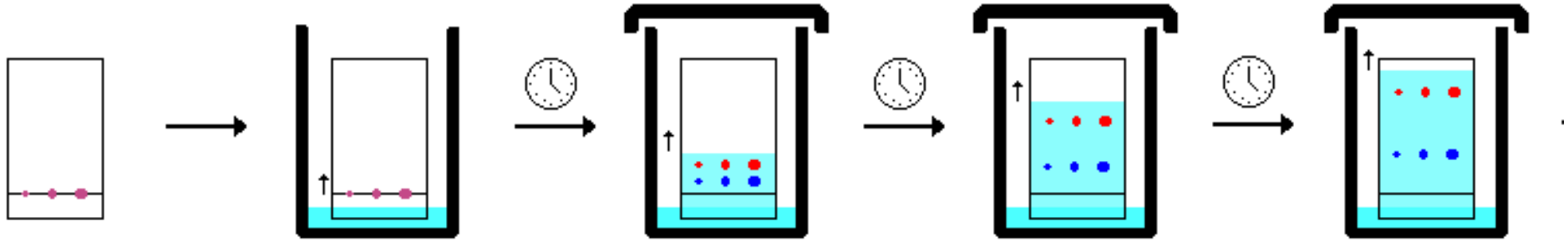
La macchia non si sposta dalla linea di base O

Il composto è molto più affine alla silice che all'eluente D

Rifaccio la TLC usando …. A

# Nozioni di base sulle separazioni - cromatografia

# Nozioni di base sulle separazioni - cromatografia

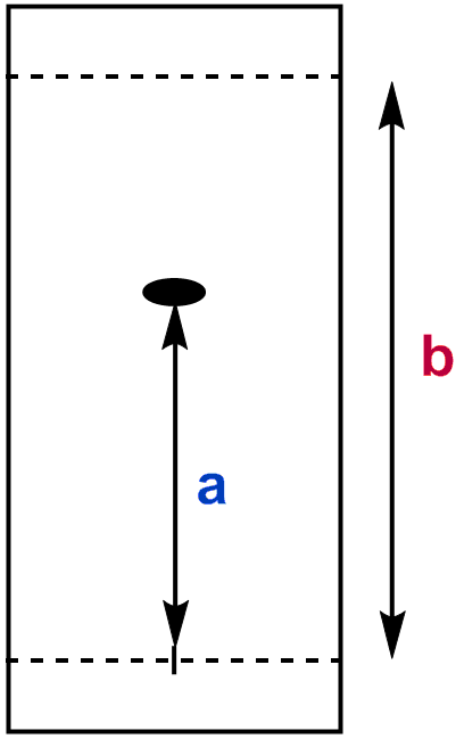


Fase A
Strato sottile di silice
(Si-OH superficiali)
Polare

Fase B
Solvente organico
risale per capillarità
Apolare

Composti affini alla silice scorrono meno (polari)
Composti affini all'eluente si muovono rapidamente (apolari)

# Come analizzare la TLC

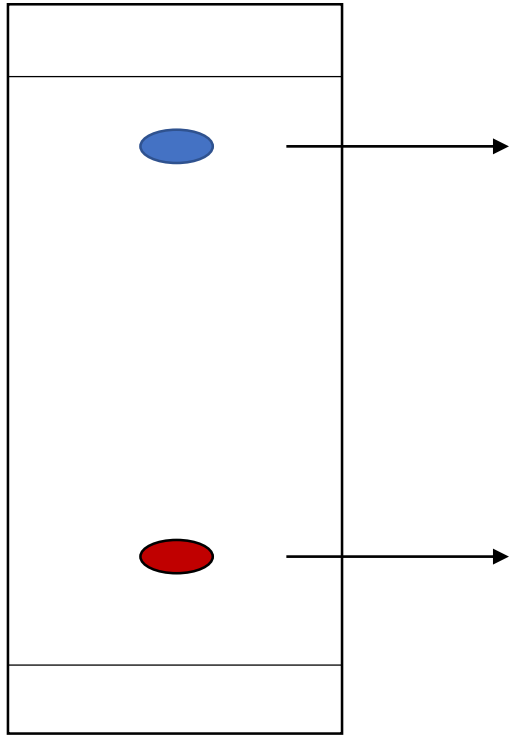



$R_f$ = fattore di ritenzione = a/b

a = distanza percorsa dal composto; b = distanza percorsa dal solvente

Notare la forma della macchia

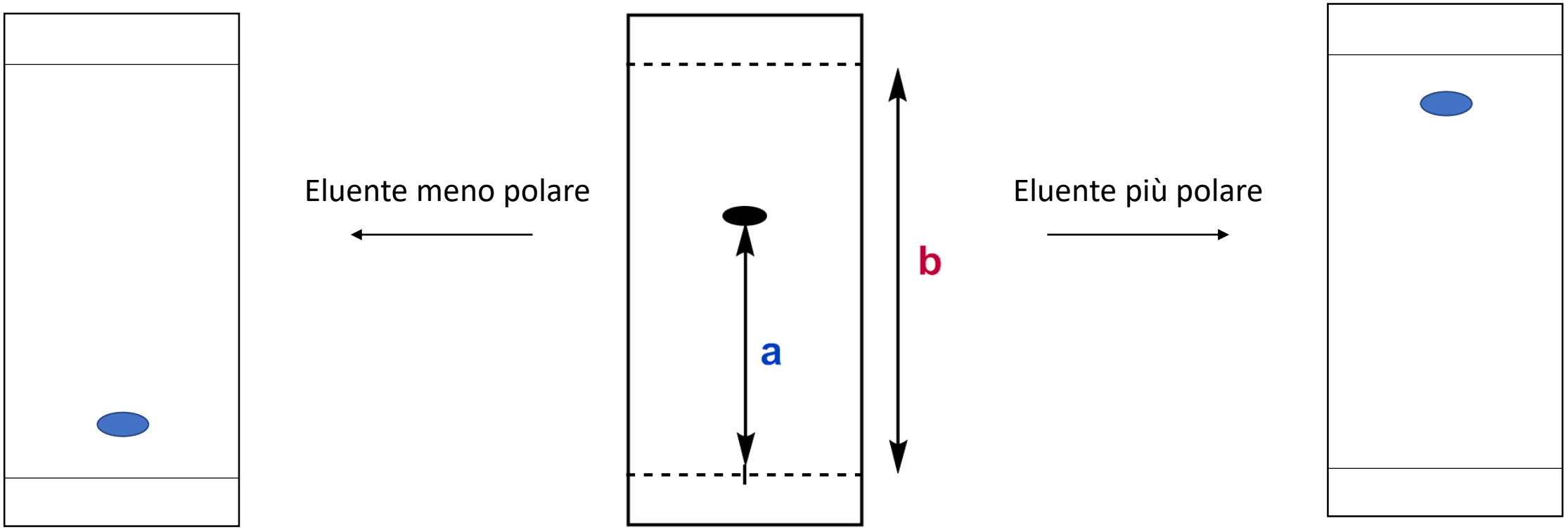
# Cosa ci dice l'$R_f$



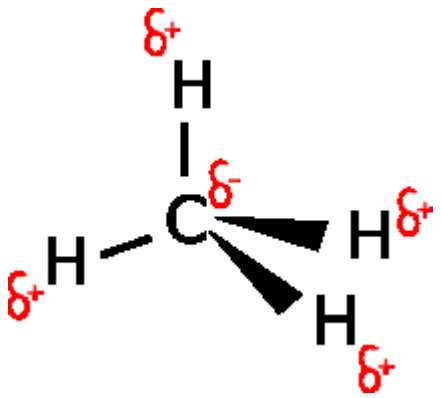
Composto meno polare
(più affine al solvente)

Composto più polare
(più affine alla silice)

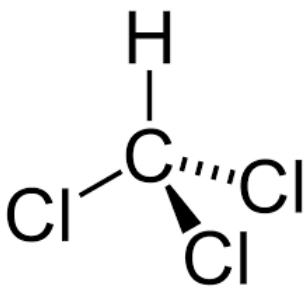
# Come influire sull'$R_f$



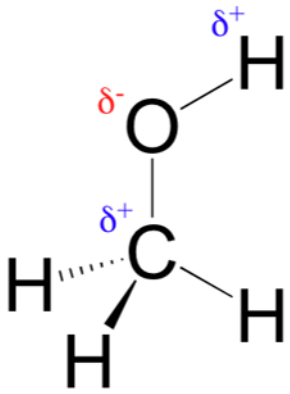
# Come razionalizzare la polarità di solventi e gruppi funzionali




Metano




Cloroformio




Metanolo

I legami con maggiore differenza di elettronegatività sono i più polari

Elettronegatività
C 2,5
H 2,2
O 3,4
Cl 3,2

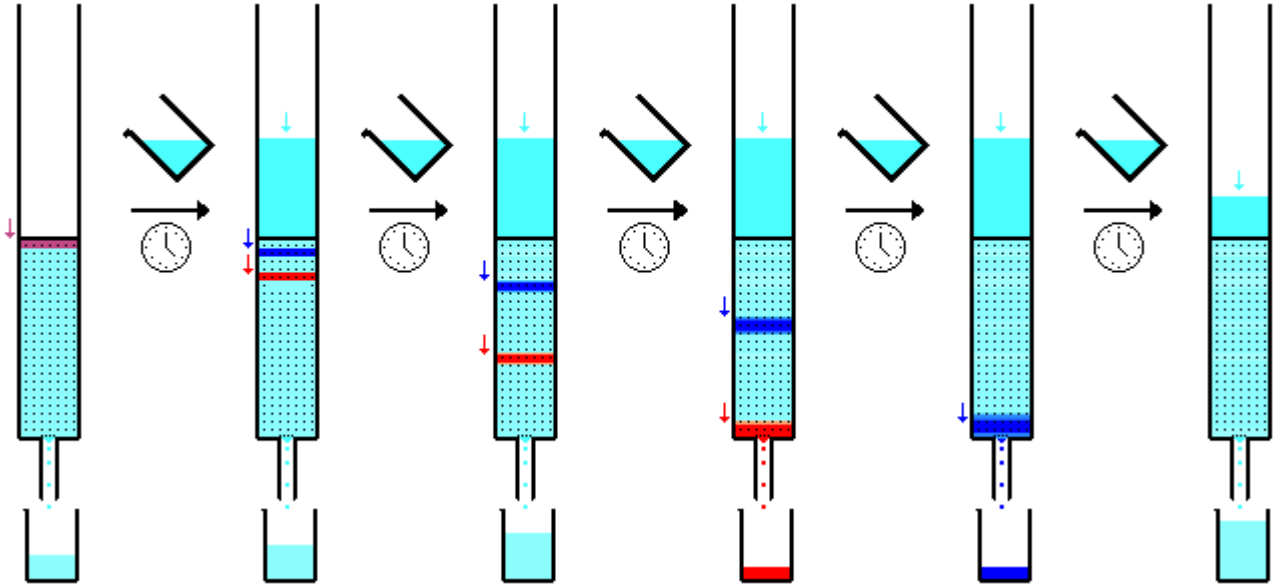
# Come razionalizzare la polarità di solventi e gruppi funzionali

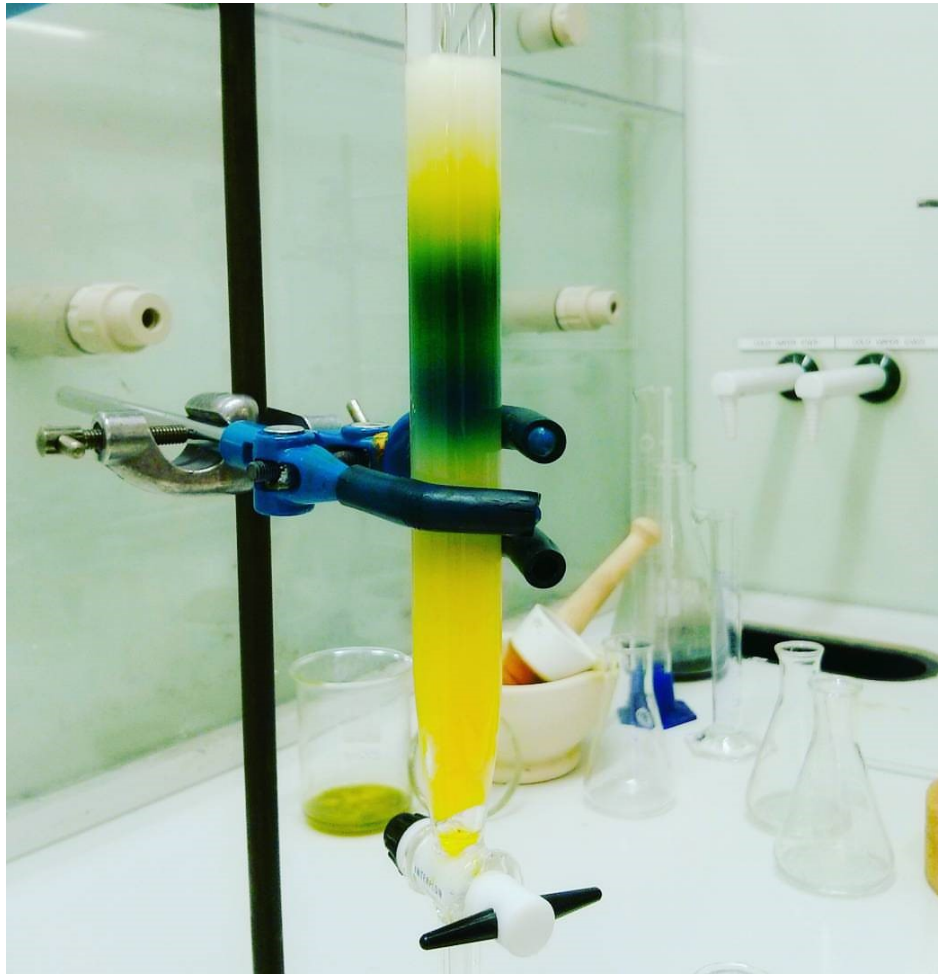
## Solvent Polarity Chart

| Relative Polarity | Compound Formula | Group | Representative Solvent Compounds |
|---|---|---|---|
| Nonpolar | R - H | Alkanes | Petroleum ethers, ligroin, hexanes |
| | Ar - H | Aromatics | Toluene, benzene |
| | R - O - R | Ethers | Diethyl ether |
| | R - X | Alkyl halides | Tetrachloromethane, chloroform |
| | R - COOR | Esters | Ethyl acetate |
| | R - CO - R | Aldehydes and ketones | Acetone, methyl ethyl ketone |
| | R - $NH_2$ | Amines | Pyridine, triethylamine |
| | R - OH | Alcohols | Methanol, ethanol, isopropanol, butanol |
| | R - $COHN_2$ | Amides | Dimethylformamide |
| | R - COOH | Carboxylic acids | Ethanoic acid |
| Polar | H - OH | Water | Water |

*Increasing Polarity*

# Perché serve la TLC

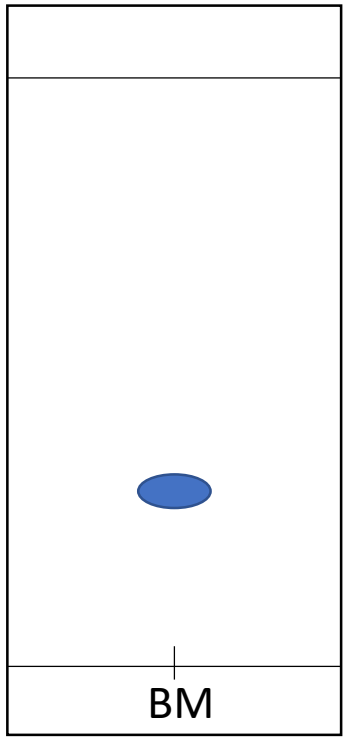




Usatissima per monitorare reazioni e separare composti
Per una colonna l'$R_f$ ideale è circa tra 0.2 e 0.4 (si muove ma non troppo)

Con alcune modifiche gli stessi principi sono usati in moltissime separazioni
Es. separazioni dimensionali, separazioni di carica

# Esperienza 1 – TLC di blu di metilene e 9-fluorenone




Trovare l'eluente adatto per ottenere una TLC del blu di metilene e (separatamente) del 9-fluorenone con $R_f$ adeguato (0.2 – 0.4)

Partire dal diclorometano, e seguire la procedura

Viene chiesto di depositare macchie a diversa concentrazione

Miscele tipiche a polarità crescente:
Etere di petrolio
Miscele Etere di petrolio/acetato di etile
Diclorometano
Miscele diclorometano/etanolo
Per composti particolarmente polari si più aggiungere acido acetico

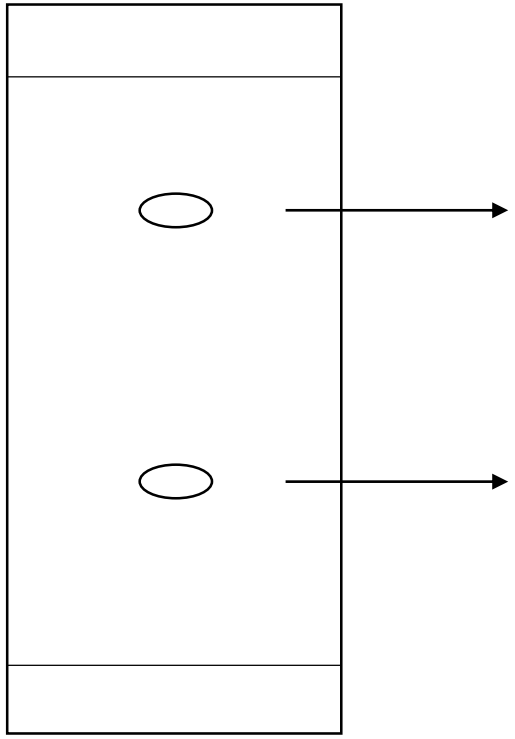
# Briefing post Esperienza 1

Ha funzionato:
- Tenere alta l’attenzione su occhiali, camice e guanti
- Buon clima, no uso telefoni

Da migliorare:
- Disposizione rifiuti: NO ai solventi in lavandino, NO a blu di metilene in clorurati
- E’ dal solvente che dipende dove vanno smaltite le soluzioni
- In armadio trovati becker ancora blu o gialli, NON deve succedere.
  Poco sporco ≠ pulito, E’ meglio fare un lavaggio in più che uno in meno. Occhio che ora userete sostanze incolori.
- Ogni gruppo è responsabile della pulizia della propria zona: «non siamo stati noi» non vale (es. vetreria abbandonata)
- Tagliare solo le lastrine che servono

- Importante sapere con cosa si lavora – da oggi controllo rigido su frasi H/P e formule
- Quaderno di lab da scrivere in penna

# Esperienza 2



Composto meno polare
(più affine al solvente)

Composto più polare
(più affine alla silice)

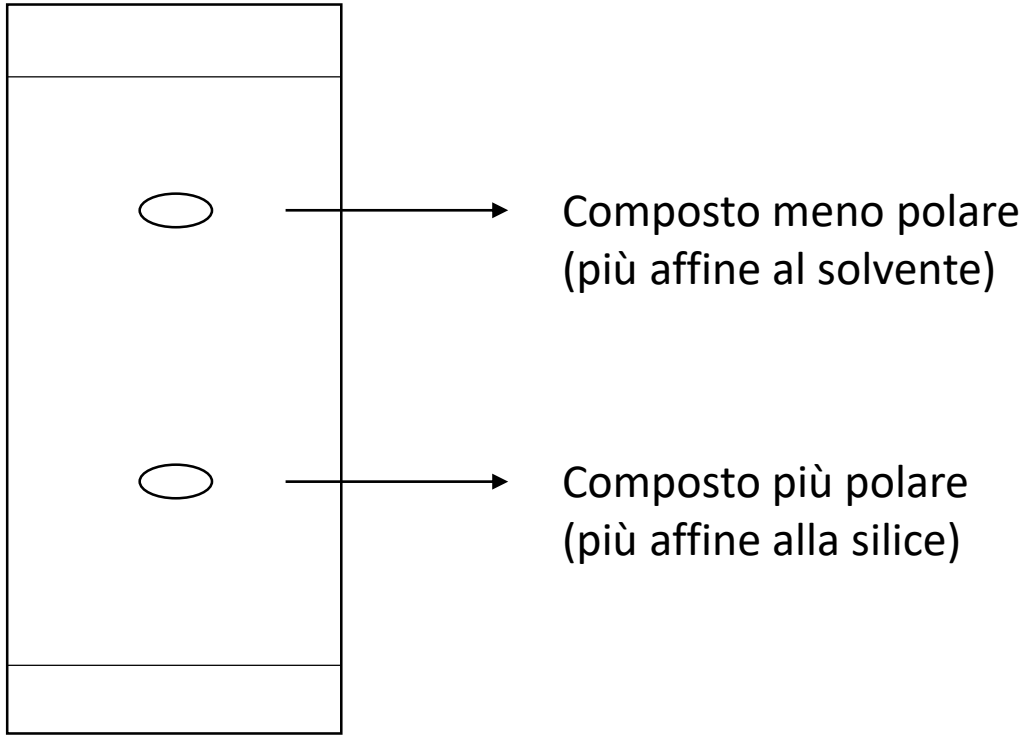
Trovare l'eluente migliore per separare 9-fluorenone e fluorene

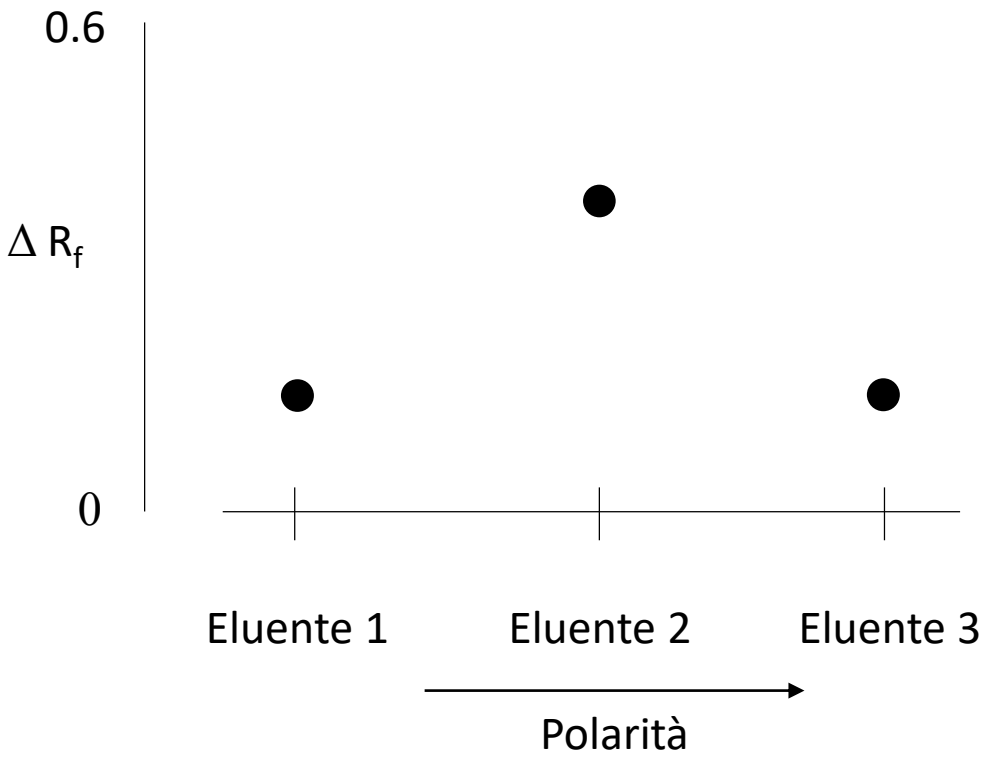
Il fluorene non è colorato

Per osservare i composti non colorati, le lastrine TLC contengono un composto fluorescente. La macchia impedisce di vedere la fluorescenza, quando la lastrina è esposta alla luce UV.

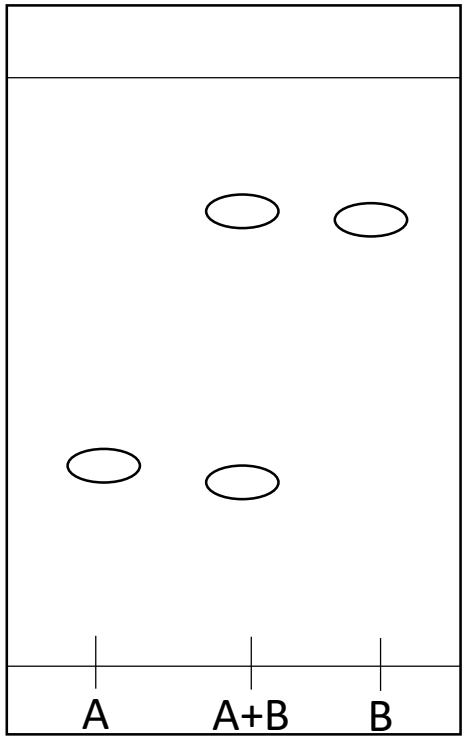
Una volta sviluppata la lastrina la si porta sotto la lampada UV e si segna la macchia a matita

# Esperienza 2



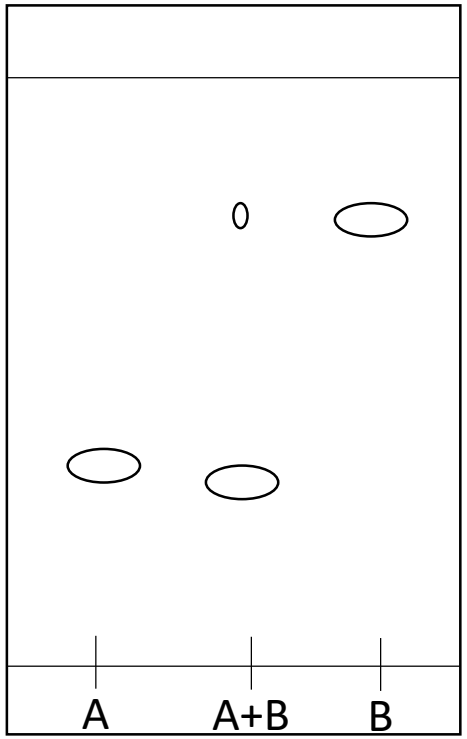
# Esperienza 2




(Reag. Reaz. Prod.)

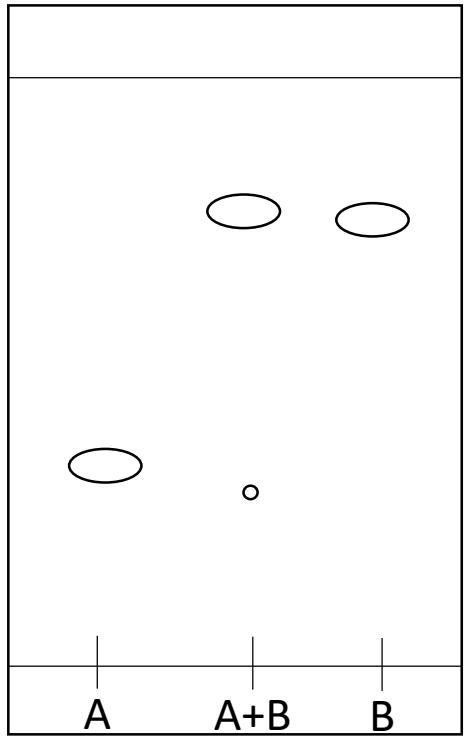
Si consiglia di fare una doppia deposizione (sia A che B), almeno all’inizio

# Esperienza 2




(Reag. Reaz. Prod.)

Inizio



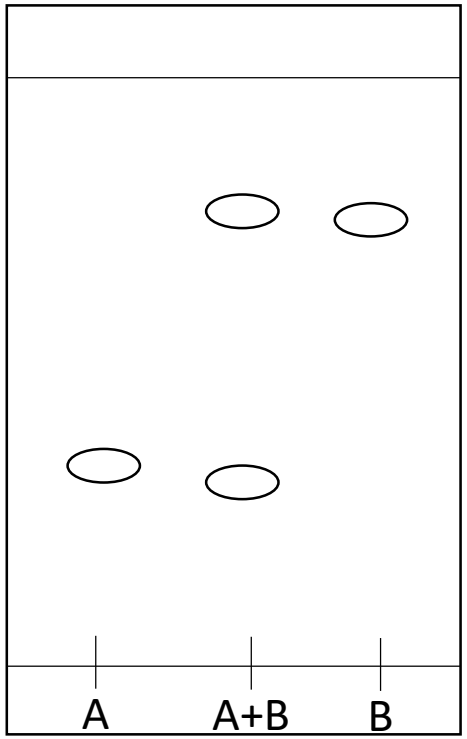

(Reag. Reaz. Prod.)

Fine

Si consiglia di fare una doppia deposizione (sia A che B), almeno all’inizio

# Esperienza bonus

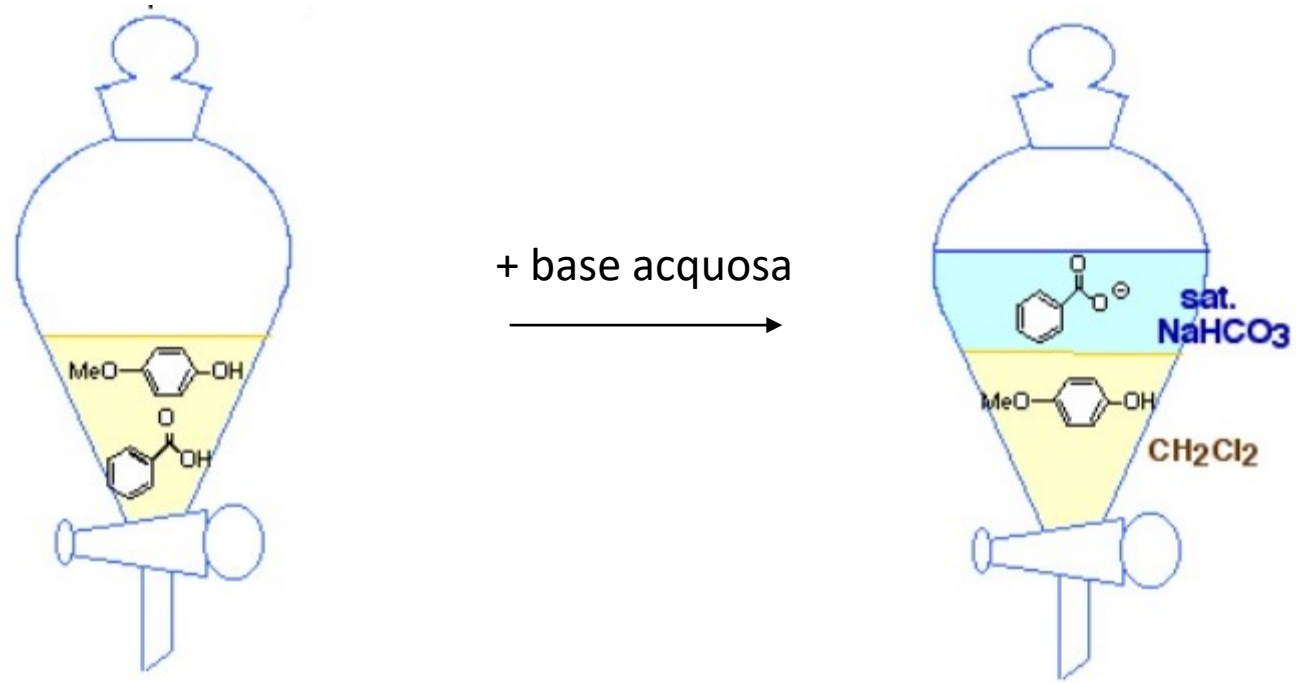
(il laboratorio non è una corsa a fare tanto, ma un percorso per lavorare sempre meglio. Meglio poche cose fatte bene che tante fatte di fretta)




(Inc 1) 1+2 (Inc. 2)

Entrambi i composti sono benzeni para-sostituiti, con formula $C_8H_{10}O_2$.
Osservare la lastrina all'UV e alla miscela di permanganato (ossida gli alcol).
Ipotizzare due formule di struttura, coerenti con le informazioni

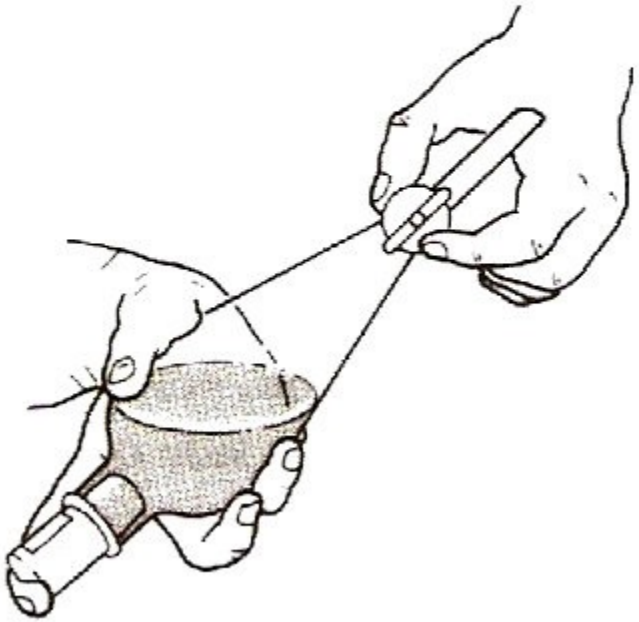
# Separazioni acido/base – principio di funzionamento

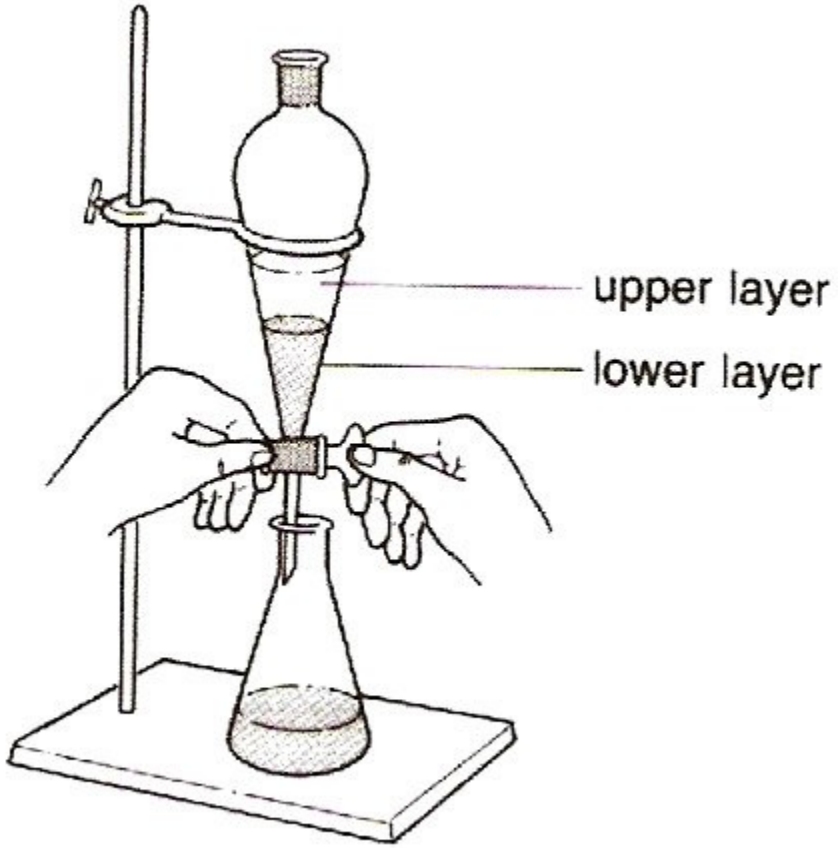



La stessa logica è quella con cui si elimina la puzza di pesce (ammine alifatiche) lavando col limone
l'acidità del limone protona le ammine e le rende solubili in acqua

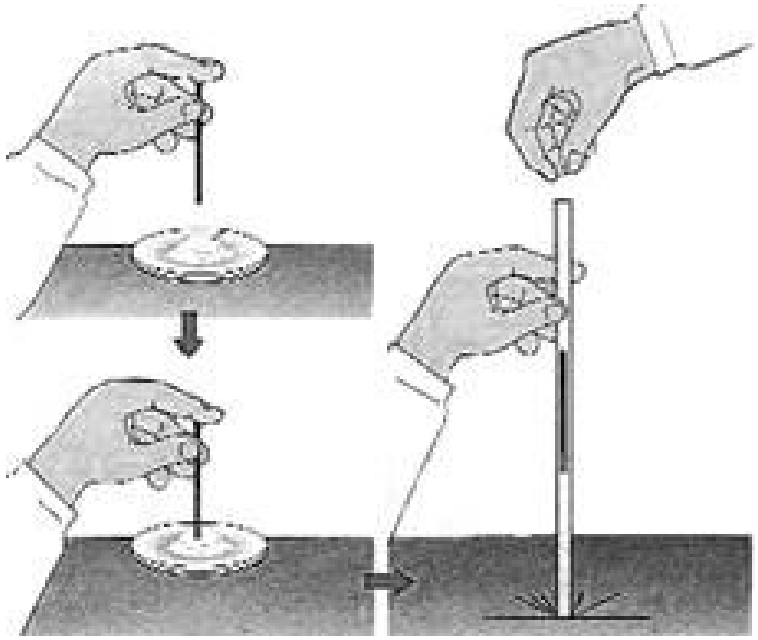
Industrialmente si usa da inizio '900,

# Separazioni acido/base





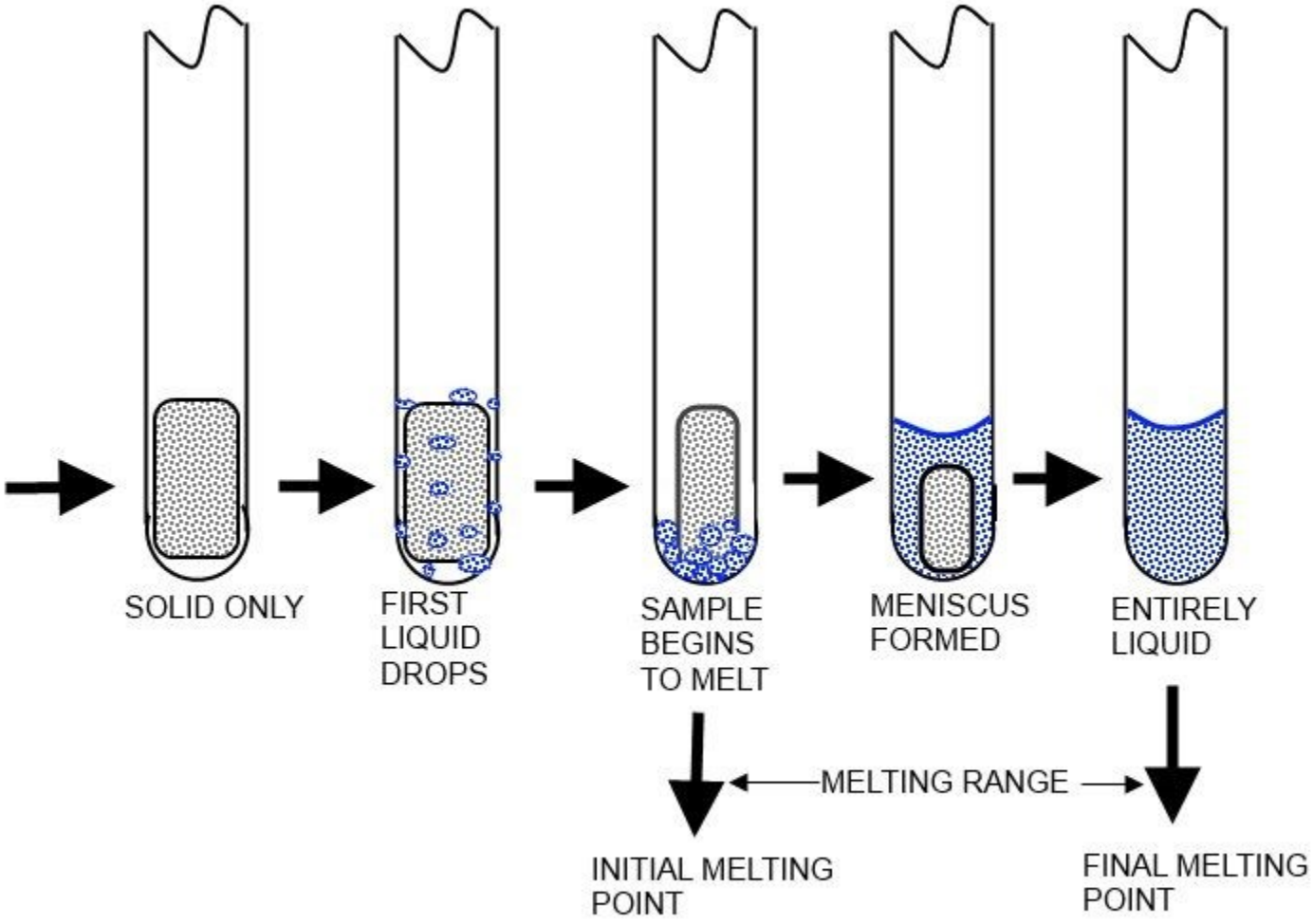
# Punto di fusione



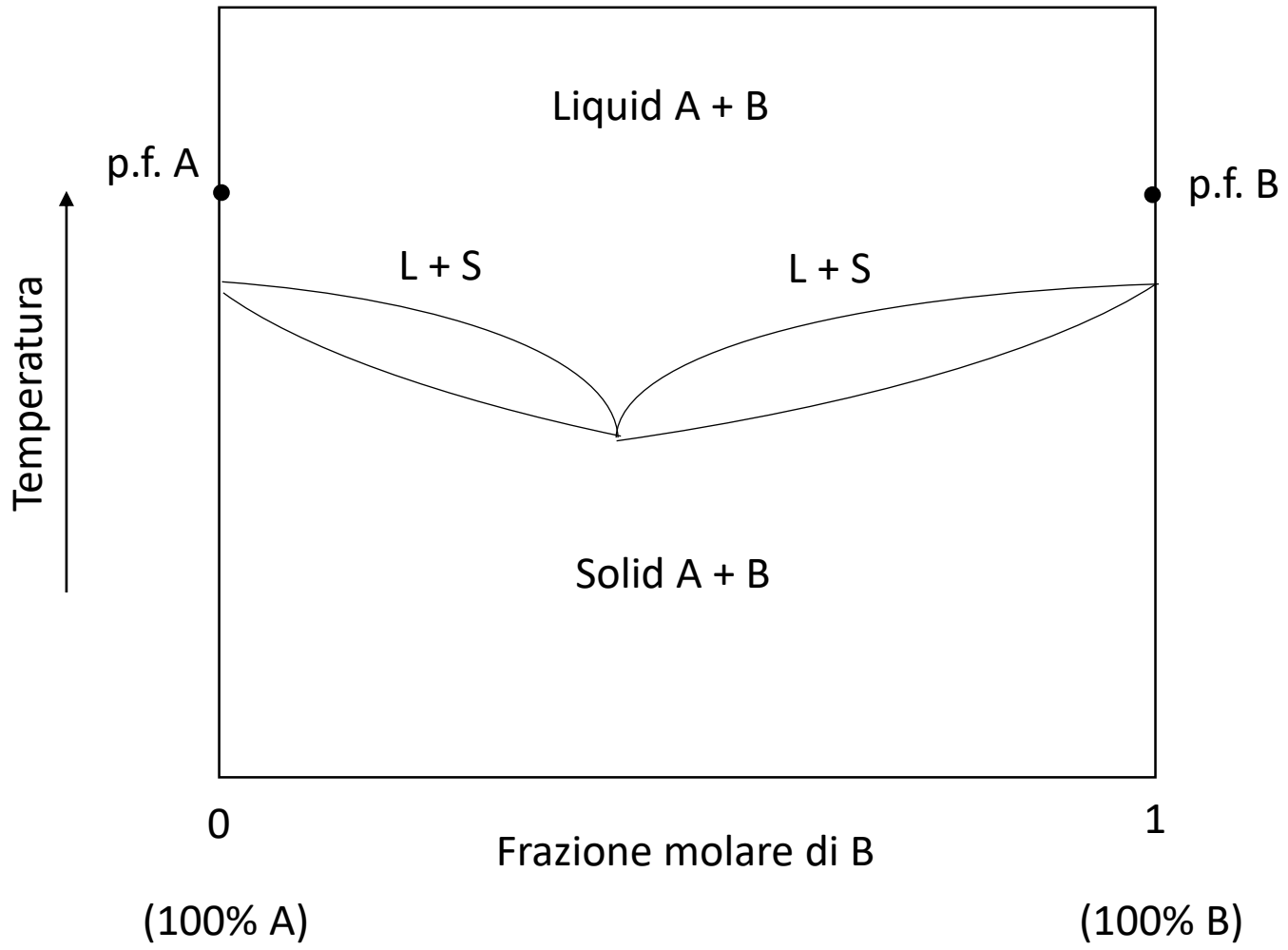
Preparazione campione, si usano capillari chiusi, mettendo un po’ di solido su una piastrina di ceramica

L’apparato per punto di fusione ha una lente, da cui si osserva il campione man mano che la T sale

# Punto di fusione



# Punto di fusione




Tipicamente, una miscela impura ha un p.f. più basso del composto puro.

# Esperienza 3

Separazione di una miscela di acido benzoico e mentolo, caratterizzazione del prodotto tramite punto di fusione

Leggere le dispense online dedicate a separazione e punto di fusione

Si consiglia di dare un’occhiata anche a materiale online, con un minimo di flessibilità
(chem.libretexts – general lab techniques e youtube – acid base separation/extraction)