Laboratorio di Chimica Organica

Modulo del corso di Chimica Organica con Laboratorio

Prof. Federica Battistin

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche - Edificio C11

Via L. Giorgieri, 1 – 3° piano, stanza 331

Email: federica.battistin@units.it

Estrazione Liquido-Liquido

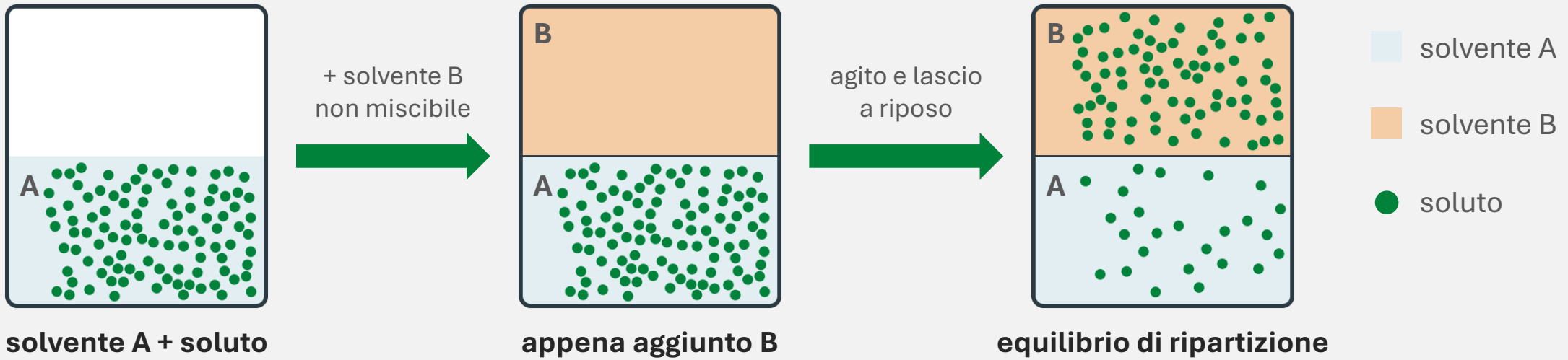
Trasferimento selettivo di un composto da un solvente ad un altro, così permettendone la purificazione da altri componenti di una miscela

Tecnica utilizzata per **separare composti in base alle loro differenti solubilità** in due solventi che non sono miscibili tra di loro (esperienza 2)

Tecnica utilizzata per **isolare una sostanza organica** dalla sua fonte naturale mediante un solvente (esperienza 3)

Estrazione Liquido-Liquido

PRINCIPI TEORICI

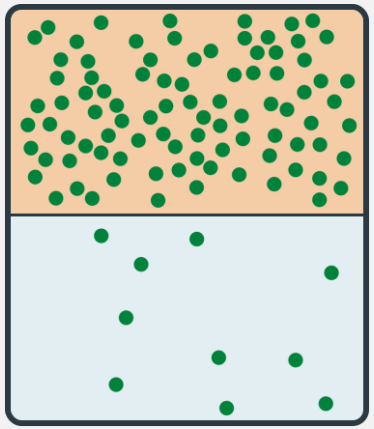


Legge di ripartizione (di Nernst): $\mathbf{K_D = C_B / C_A}$ (coefficiente di ripartizione)

C = concentrazione del soluto in ciascun solvente, all'equilibrio

Il coefficiente di ripartizione K_D

$K_D \gg 1$

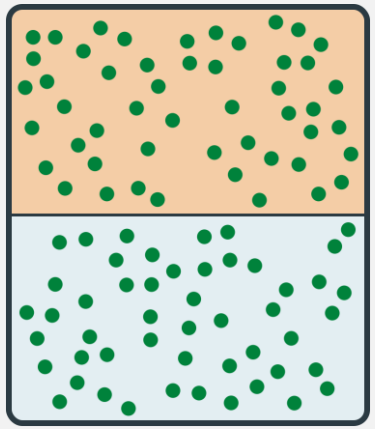


B: **90%**

A: **10%**

Il soluto preferisce B: passa in B, l'estrazione è efficace.

$K_D \approx 1$

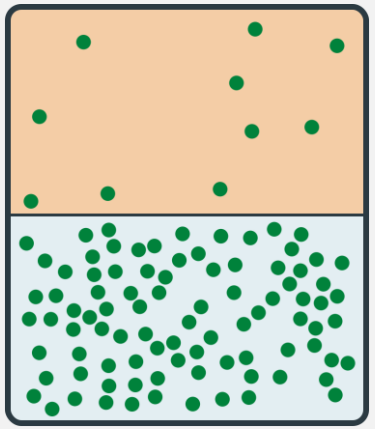


B: **50%**

A: **50%**

Affinità simile per A e B: si divide a metà, servono molte estrazioni.

$K_D \ll 1$



B: **10%**

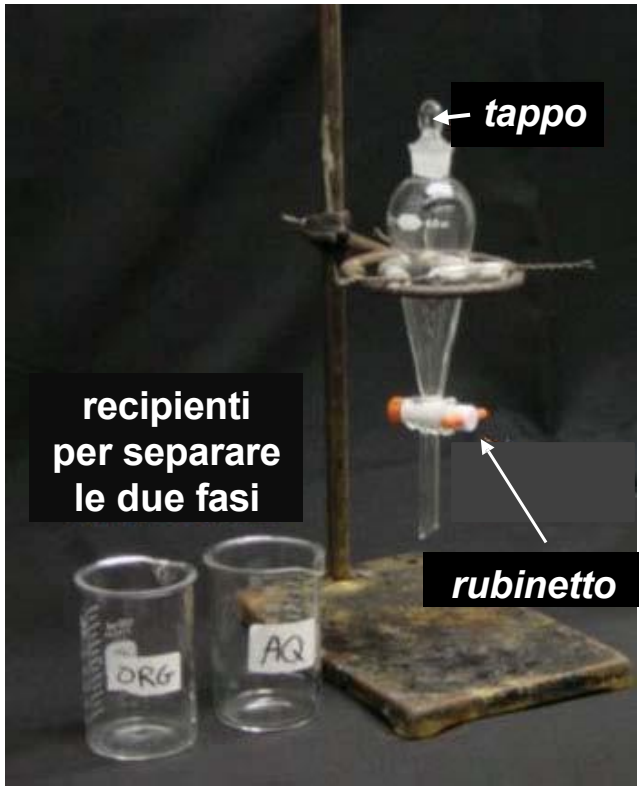
A: **90%**

Il soluto preferisce A: resta in A, B non lo estrae.

K_D = C_B / C_A: concentrazione in B divisa per concentrazione in A, all'equilibrio

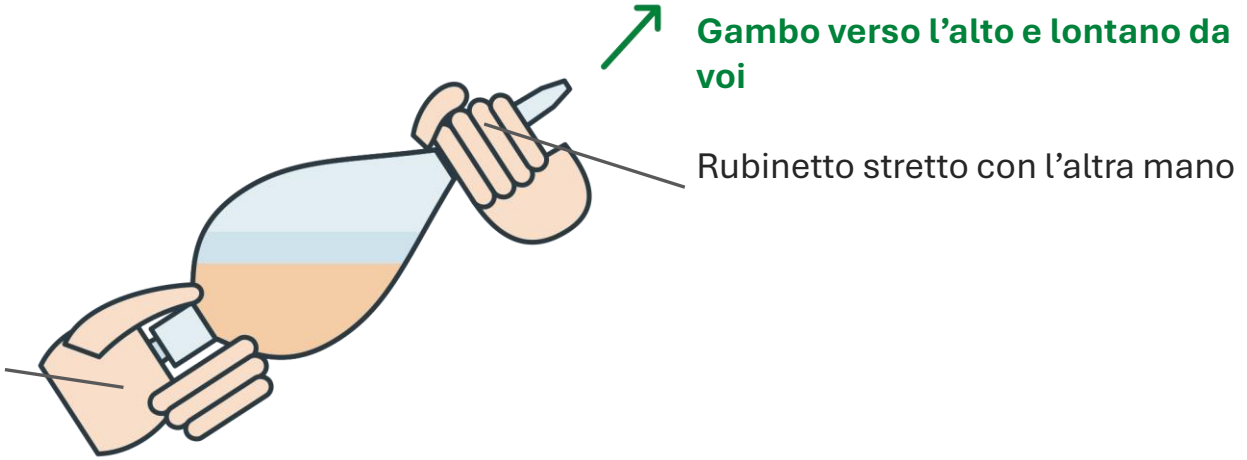
Estrazione Liquido-Liquido

IMBUTO SEPARATORE



1) Chiudere il rubinetto e versare nell'imbuto, fissato al sostegno con un anello o una pinza, la soluzione da separare e il solvente estraente

2) Chiudere l'imbuto con un tappo e capovolgere l'imbuto tenendo chiuso il tappo con la mano e stretto il rubinetto con l'altra



3) Con il gambo dell'imbuto rivolto verso l'alto e lontano da voi aprire lentamente il rubinetto per togliere la pressione che si è formata all'interno dell'imbuto

4) Richiudere il rubinetto e ripetere i passaggi 2) e 3) per tre volte

Estrazione Liquido-Liquido



6)

5) Infilare di nuovo l'imbuto nell'anello e togliere subito il tappo

6) Lasciare a riposo per permettere una buona separazione delle due fasi

7) Scaricare lentamente la fase inferiore attraverso il rubinetto in una beuta

8) Se lo strato superiore deve essere trasferito in un altro recipiente versarlo attraverso il collo dell'imbuto separatore



8)



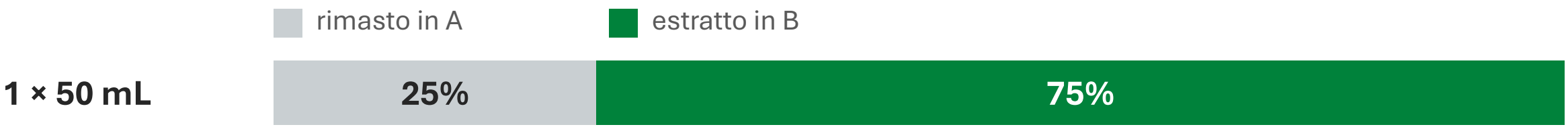
7)

Per ottenere un'estrazione completa, essa viene ripetuta più volte poiché **fare più estrazioni (almeno due) con piccoli volumi di solvente è più efficace che fare un'unica estrazione con un volume di solvente maggiore**

Perché 2 × 25 mL estrae più di 1 × 50 mL

ESEMPIO · K_D = C_B / C_A = 3 · 50 mL di fase A · 50 mL di solvente B in totale

Estrazione	Come si calcola	Rimasto in A	Estratto in B
1 × 50 mL (B)	B ha lo stesso volume di A: 3 parti in B ogni 1 in A **Resta in A: 1 / (3 + 1) = 25%**	**25%**	**75%**



Perché 2 × 25 mL estrae più di 1 × 50 mL

ESEMPIO · $K_D = C_B / C_A = 3$ · 50 mL di fase A · 50 mL di solvente B in totale

Estrazione	Come si calcola	Rimasto in A	Estratto in B
1 × 50 mL (B)	B ha lo stesso volume di A: 3 parti in B ogni 1 in A **Resta in A: 1 / (3 + 1) = 25%**	**25%**	**75%**
2 × 25 mL (B)	B ha metà volume: 3 × ½ = 1.5 parti in B ogni 1 in A **Resta in A: 1ª: 1 / (1.5 + 1) = 40% 2ª: 40% × 40% = 16%**	**16%**	**84%**



Più estrazioni con piccoli volumi sono più efficaci di una sola con tutto il volume (ma il vantaggio decresce dopo la seconda estrazione)

Imbuto separatore: errori e rimedi

Errore	Cosa può succedere	Come evitarlo
Rubinetto chiuso male	Gocciola	Controllare con un po’ di solvente prima di iniziare la separazione
Non sfiatare dopo l'agitazione	Il tappo salta / si spruzza solvente	Sfiatare sempre, con il rubinetto verso l'alto e mai puntato fuori cappa
Aprire il rubinetto dell’imbuto separatore ancora tappato	Fase che non scende	Togliere il tappo prima di aprire il rubinetto

Estrazione Liquido-Liquido

Qual è la fase acquosa (idrofila) e quale l'organica (idrofobica)?

La posizione relativa dello strato acquoso e di quello organico dipende dalle **densità** dei due liquidi:
il solvente più denso costituirà lo strato inferiore

Solvente	Densità (g/mL) a 298K	
Esano	0.65	Fase organica «non alogenata» **Strato superiore**
Etere di petrolio	0.67-0.69	
Etere dietilico	0.71	
Acetato di etile	0.90	
Acqua	1.00	
Diclorometano	1.34	Fase organica «alogenata» **Strato inferiore**
Cloroformio	1.50	

Esempio: quale fase sta sopra?

Fase organica	Densità (g/mL)	Sopra o sotto l'acqua?
Etere di petrolio	0.67-0.69	
Acetato di etile	0.90	
Diclorometano	1.34	

Esempio: quale fase sta sopra?

Fase organica	Densità (g/mL)	Sopra o sotto l'acqua?
Etere di petrolio	0.67-0.69	Sopra
Acetato di etile	0.90	Sopra
Diclorometano	1.34	Sotto

Estrazione Liquido-Liquido

ANIDRIFICAZIONE FASE ORGANICA

Dopo essere stato esposto ad una soluzione acquosa durante l'estrazione, un solvente organico, per quanto poco miscibile con l'acqua, dopo la separazione ne trattiene comunque una certa quantità

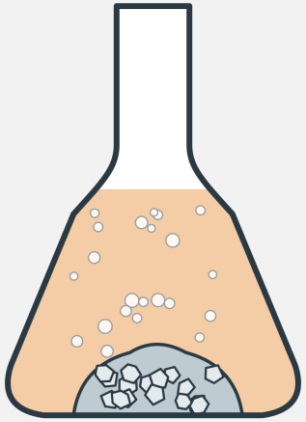
Usare un **agente essiccante** per eliminare le tracce di acqua. Viene aggiunto a piccole porzioni agitando fino a quando non si osserva il distacco del solido dal fondo della beuta ("svolazzamento")

Aggiunte **eccessive** di agente essicante sono da evitare poiché, oltre all'acqua, viene assorbita anche la soluzione con conseguente **perdita di prodotto**

Nel nostro caso, l'agente essicante sarà **Na_2SO_4 anidro**

Anidrificazione: quanto sodio solfato?

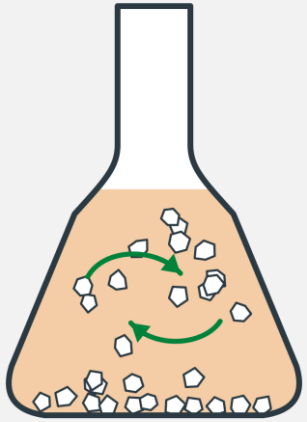
Poco



Il solido si impasta in grumi sul fondo: ha assorbito acqua. La soluzione è ancora torbida.

Aggiungere altro Na_2SO_4, agitando.

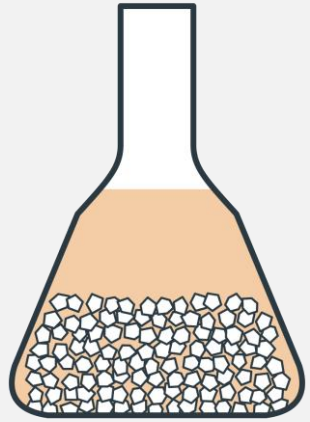
Quantità giusta



Parte del solido resta libero e fluttua quando si agita (“svolazza”). La soluzione è limpida.

Basta: si può filtrare.

Troppo

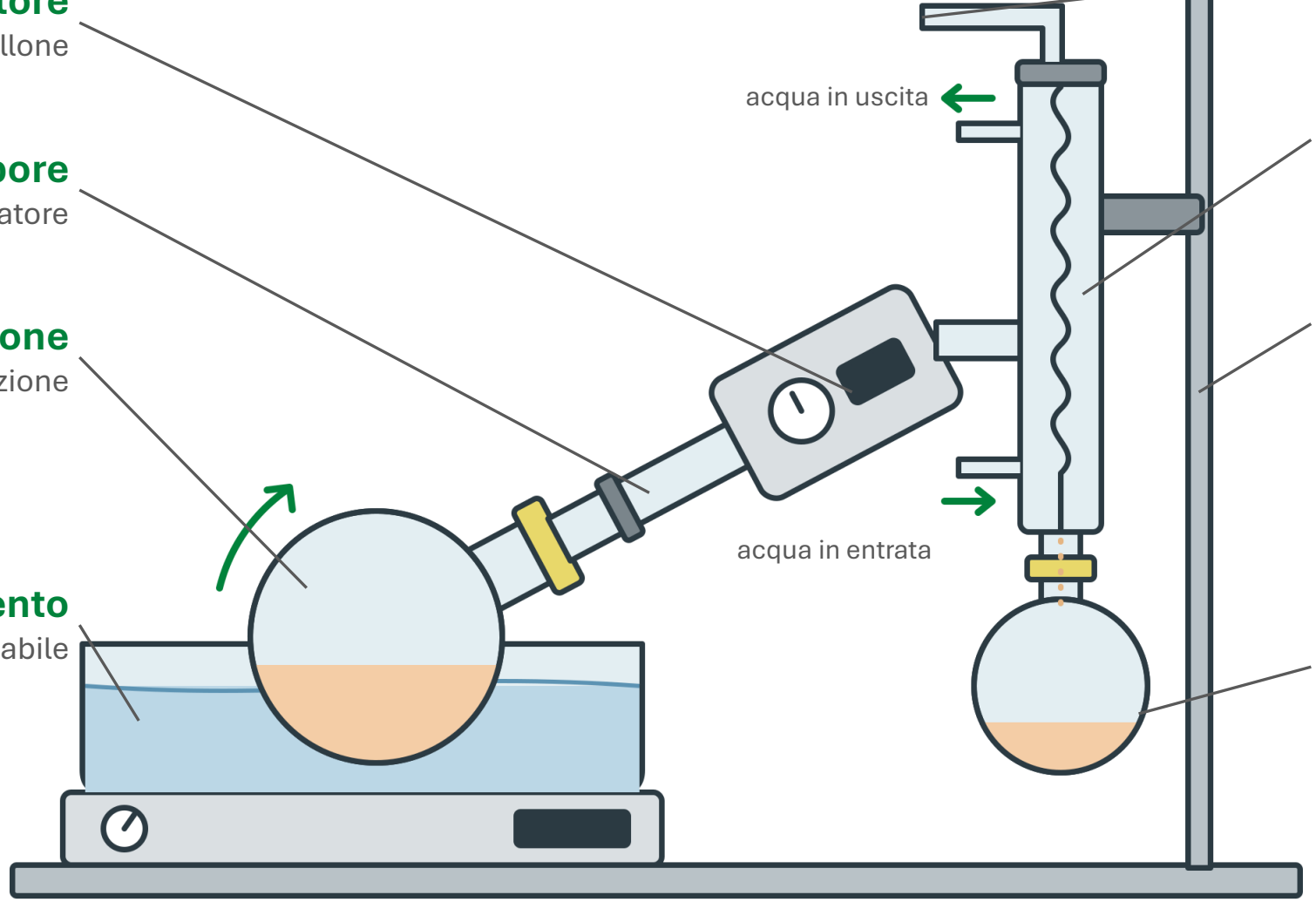


Strato spesso di polvere sul fondo: il solido trattiene parte della soluzione.

Si perde prodotto: sciacquare il solido con poco solvente.

Il solido che ha assorbito acqua si impasta; quando l’acqua è finita, quello in più resta polvere libera.

Evaporatore rotante (rotavapor): com’è fatto



Motore
fa ruotare il pallone

Tubo del vapore
porta i vapori al condensatore

Pallone di evaporazione
contiene la soluzione

Bagno di riscaldamento
acqua a temperatura regolabile

Attacco al vuoto
collegato alla pompa

Condensatore
raffredda i vapori (acqua in circolo)

Supporto con sollevatore
alza e abbassa il pallone

Pallone di raccolta
il solvente condensato

Evaporatore Rotante (rotavapor)

L'evaporatore rotante è un'apparecchiatura utilizzata comunemente per allontanare i solventi da una soluzione di un composto d'interesse, tramite evaporazione a bassa pressione

È costituito da cinque elementi principali:

- un **pallone di evaporazione** contenente la soluzione da evaporare
- **un bagno termostatico**, in cui si immerge il pallone di evaporazione per mantenere la soluzione alla temperatura opportuna
- un **meccanismo motorizzato**, in grado di mettere in rotazione il pallone di evaporazione
- un **condensatore** verticale o inclinato che provvede ad abbattere il grosso dei vapori sviluppatisi
- un **pallone di raccolta** per i solventi condensati.

L'evaporazione viene **favorita** dall'applicazione all'evaporatore rotante di un'opportuna **depressione (vuoto)** che **abbassa** la temperatura di ebollizione del solvente.

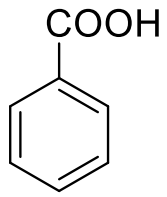


Rotavapor: cosa fare del solvente recuperato

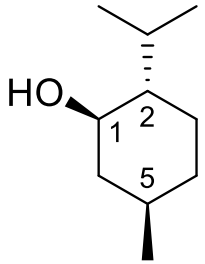
1. Il solvente evaporato si condensa nel pallone di raccolta

2. Il solvente raccolto è un rifiuto: va buttato quando si è finito di lavorare. Lasciare lo strumento pulito e pronto per il prossimo utente

Separazione Acido Benzoico e Mentolo



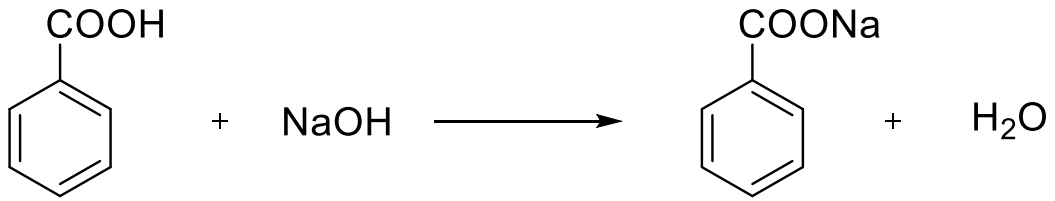
acido benzoico



(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolo
5-metil-2-(1-metiletil)cicloesanolo

Soluzione di acido benzoico e mentolo in diclorometano

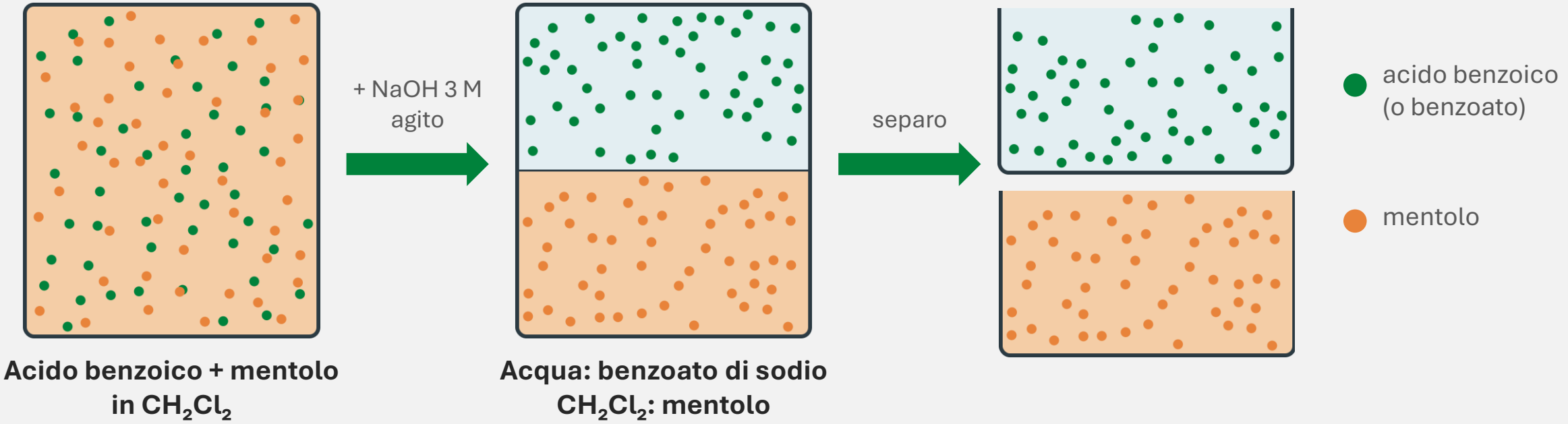
Estrazione con 25 mL di NaOH (2 volte)



acido benzoico

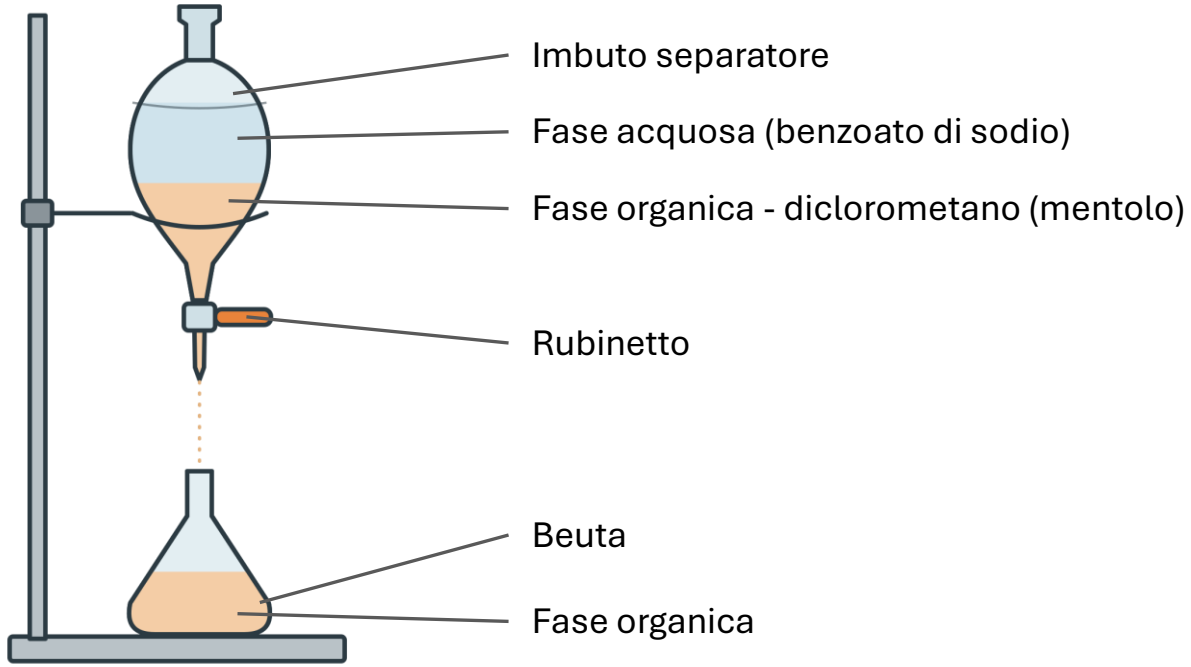
benzoato di sodio

Dove va ogni composto?



Solo l'acido benzoico viene deprotonato da NaOH (pKa 4.2): diventa un sale e passa in acqua. Il mentolo, un alcol (pKa circa 19.5), resta nel diclorometano.

Separazione Acido Benzoico e Mentolo



Fase Organica (mentolo):

Anidrificazione con Na_2SO_4

Filtrare con filtro a pieghe in un pallone **tarato**

Portare a secco al rotavapor

Pesare pallone

Fase acquosa basica (benzoato di sodio):

Portare a pH acido aggiungendo HCl 6M goccia a goccia (cartina tornasole)

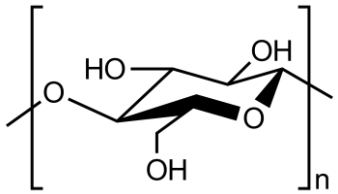
Filtrare precipitato su buchner e lavarlo con acqua fredda

Pesare solido e **conservarlo**

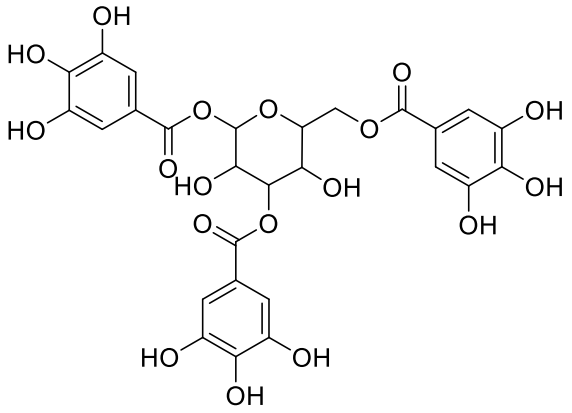
Estrazione caffeina dal tè

Bustina del tè è composta principalmente da:

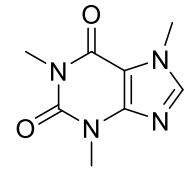
- Cellulosa: polimero del glucosio (insolubile in acqua)
- Tannini: composti polifenolici (leggermente **acidi**)
- Caffeina: **basica**



cellulosa



acido tannico



caffeina

Estrazione caffeina dal tè

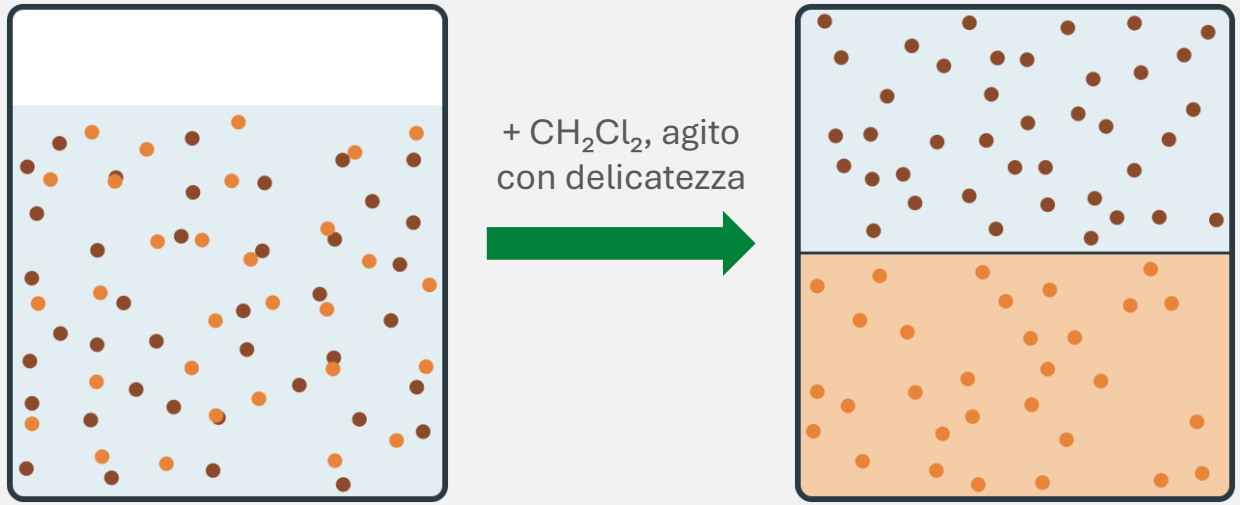
Bollire 4 bustine di tè con carbonato di sodio (base debole) e acqua.

Estrarre l'acqua bollita con diclorometano in un imbuto separatore:
Mescolare delicatamente con movimenti rotatori
Fase organica: Caffeina
Fase acquosa: tannini deprotonati

Lavare ed estrarre fase organica con salamoia (o brine) = soluzione di NaCl sovrasatura

Attenzione: estrarre solo quando l'acqua è a temperatura ambiente, altrimenti il diclorometano evapora e l'imbuto va in pressione.

Dove va ogni composto?



Acqua del tè, raffreddata (con Na_2CO_3)

Acqua: tannini
CH_2Cl_2: caffeina

Tannini

leggermente acidi: la base li deprotona, diventano sali e restano in acqua

Caffeina

neutra: più solubile in CH_2Cl_2, passa nella fase organica

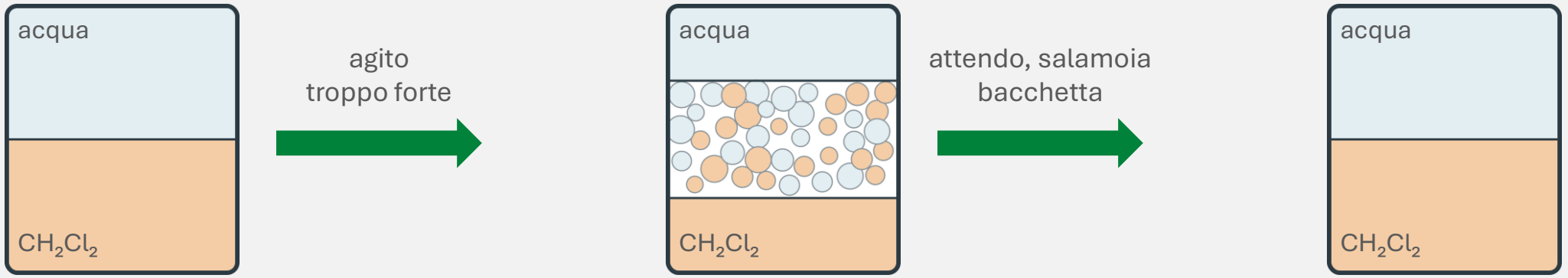
Cellulosa

insolubile: resta nelle bustine

Con la base i tannini diventano sali e restano in acqua; **la caffeina, neutra, passa nel diclorometano.**

Emulsione: cosa fare

Tannini e altre sostanze del tè fanno da “sapone”: stabilizzano le goccioline.



interfaccia netta — **zona torbida tra le fasi** — **fasi di nuovo separate**

1 Prevenire

Inversioni dolci o movimenti rotatori, sfiatando. Non scuotere con forza.

2 Rompere

Aspettare qualche minuto.
Aggiungere salamoia (NaCl saturo): l’acqua diventa più polare e densa.
Girare piano con una bacchetta.

3 Se resta

Raccogliere l’emulsione insieme alla fase organica.

Estrazione caffeina dal tè

Bollire 4 bustine di tè con carbonato di sodio (base debole) e acqua.

Estrarre l'acqua bollita con diclorometano in un imbuto separatore:
Mescolare delicatamente con movimenti rotatori
Fase organica: Caffeina
Fase acquosa: tannini deprotonati

Lavare ed estrarre fase organica con salamoia (o brine) = soluzione di NaCl sovrasatura

Anidrificare fase organica, filtrarla e rimuovere solvente al rotavapor

Pesare e **conservare** la caffeina

Attenzione: estrarre solo quando l'acqua è a temperatura ambiente, altrimenti il diclorometano evapora e l'imbuto va in pressione.

Dove si butta?

Tre situazioni tratte dalle esperienze di questa lezione: in quale contenitore va il solvente?

Solvente	Formula bruta
Acqua	H_2O
Diclorometano	CH_2Cl_2
Etere di petrolio	miscela di alcani (C_5H_{12}, C_6H_{14})
Acetone	C_3H_6O

Alogenati
C.E.R. 070703

Non alogenati
C.E.R. 070704

Acque con metalli
C.E.R. 160506

Contenitore blu
C.E.R. 150202 / 150110

Alogenato = contiene un alogeno (**Cl**, Br, F, I).

Dove si butta?

Acetone usato per il primo lavaggio di un imbuto separatore che ha contenuto diclorometano

Alogenati
C.E.R. 070703

Non alogenati
C.E.R. 070704

Acque con metalli
C.E.R. 160506

Contenitore blu
C.E.R. 150202 / 150110

Alogenati · 070703

L'acetone non ha cloro, ma ora contiene diclorometano: conta cosa c'era nel recipiente.

Solvente	Formula bruta
Acqua	H_2O
Diclorometano	CH_2Cl_2
Etere di petrolio	miscela di alcani (C_5H_{12}, C_6H_{14})
Acetone	C_3H_6O

Alogenato = contiene un alogeno (**Cl**, Br, F, I).

Dove si butta?

Filtro di carta con dentro sodio solfato anidro

Alogenati
C.E.R. 070703

Non alogenati
C.E.R. 070704

Acque con metalli
C.E.R. 160506

Contenitore blu
C.E.R. 150202 / 150110

Contenitore blu – guanti (C.E.R. 150202)

Solvente	Formula bruta
Acqua	H_2O
Diclorometano	CH_2Cl_2
Etere di petrolio	miscela di alcani (C_5H_{12}, C_6H_{14})
Acetone	C_3H_6O

Alogenato = contiene un alogeno (**Cl**, Br, F, I).

Dove si butta?

Becher contenente qualche mL di solvente incolore, trasparente. Non è acqua

Alogenati
C.E.R. 070703

Non alogenati
C.E.R. 070704

Acque con metalli
C.E.R. 160506

Contenitore blu
C.E.R. 150202 / 150110

Alogenati · 070703

Solvente	Formula bruta
Acqua	H_2O
Diclorometano	CH_2Cl_2
Etere di petrolio	miscela di alcani (C_5H_{12}, C_6H_{14})
Acetone	C_3H_6O

Alogenato = contiene un alogeno (**Cl**, Br, F, I).