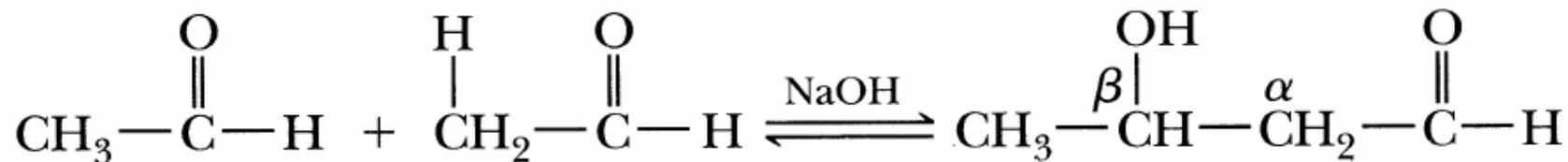


L'esercitazione consiste in due parti:

a) effettuare la reazione di condensazione

b) controllare il risultato via TLC

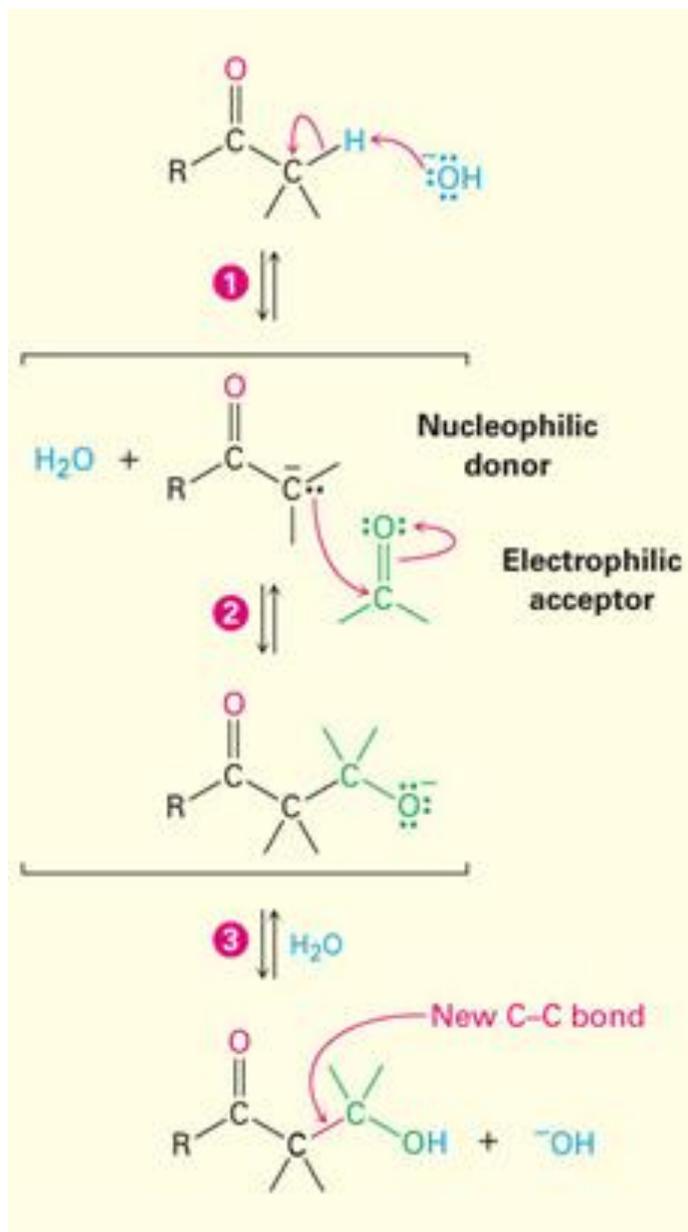
La reazione aldolica



Aldolo (β -idrossialdeide)

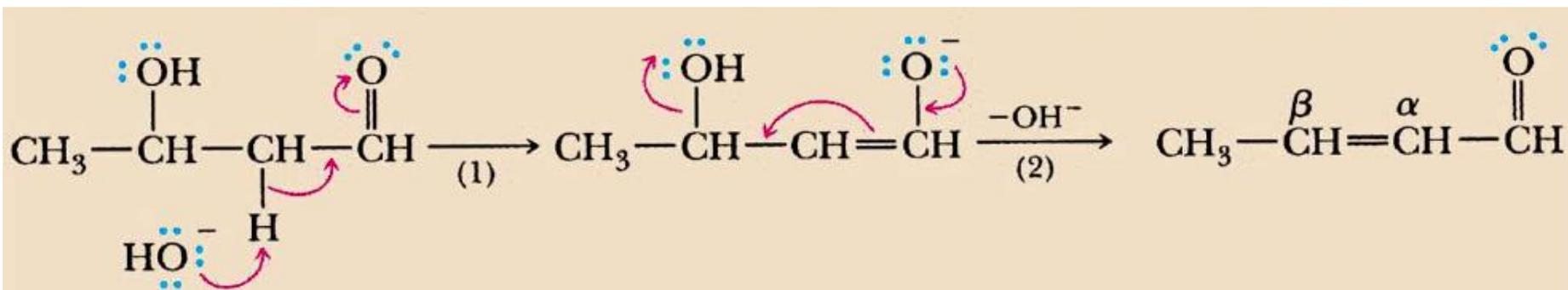
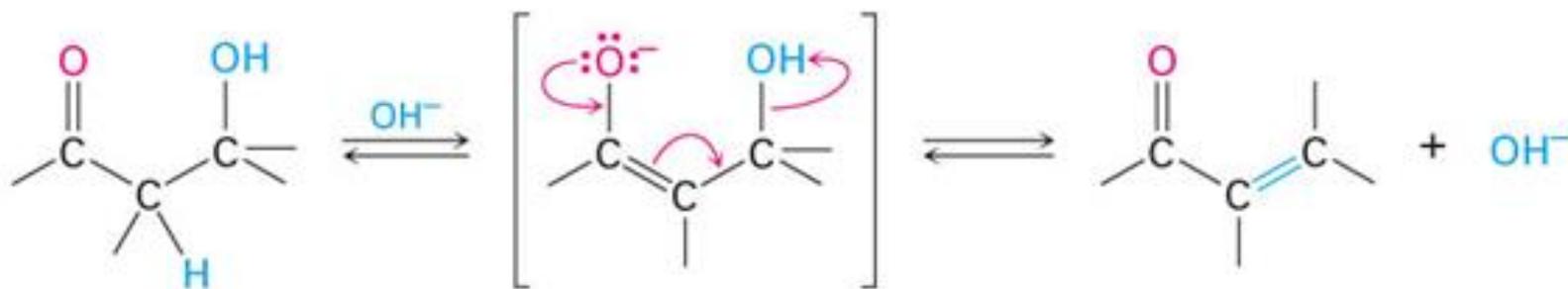
La reazione aldolica è data da aldeidi (o chetoni) che hanno idrogeni α (possono formare anioni enolato)

Le condensazioni carboniliche: la reazione aldolica

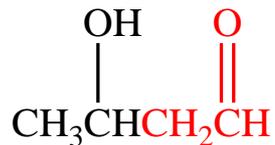
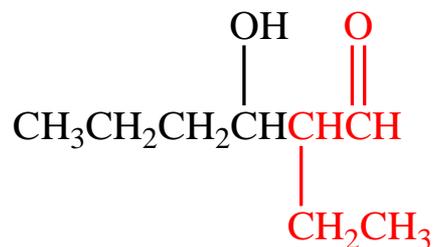
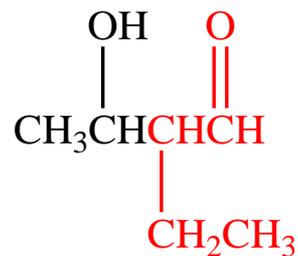
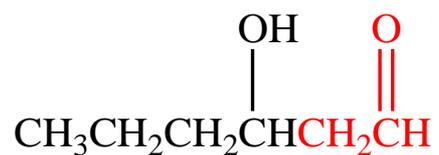
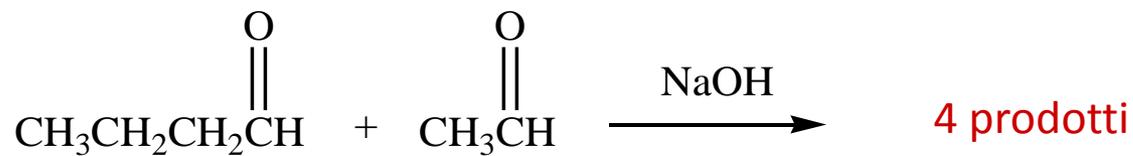


Disidratazione degli aldoli

Base catalizzata (**E1cB**)

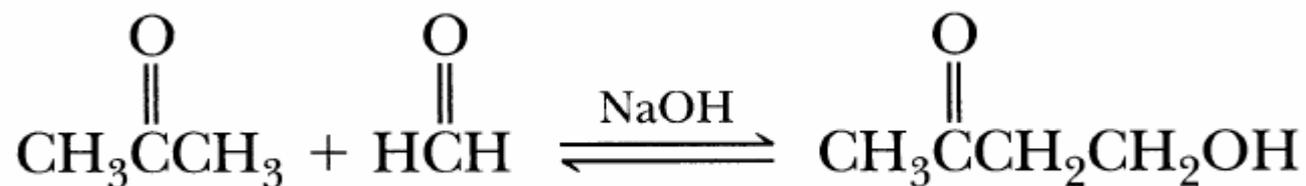


Condensazione aldolica incrociata

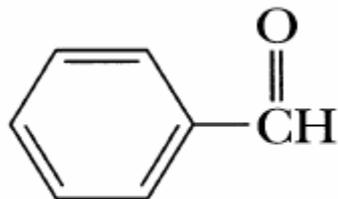


Reazione aldolica incrociata

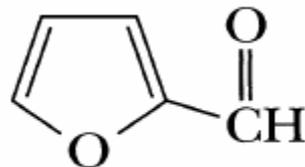
Avviene tra una aldeide o chetone con idrogeni in α (produce lo ione enolato) e un'altra aldeide senza idrogeni in α



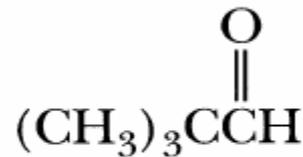
formaldeide



benzaldehyde

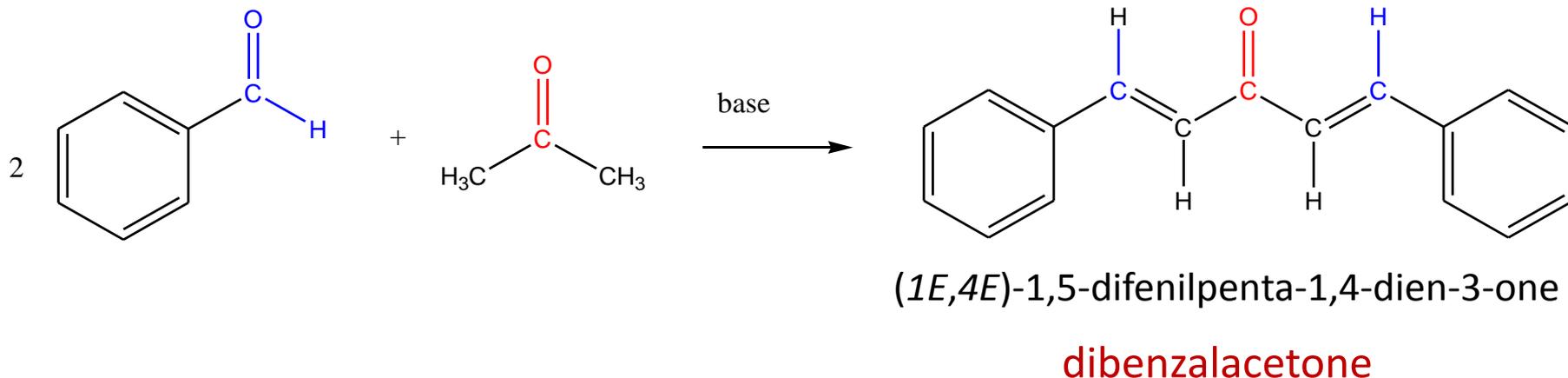


furancarbaldehyde



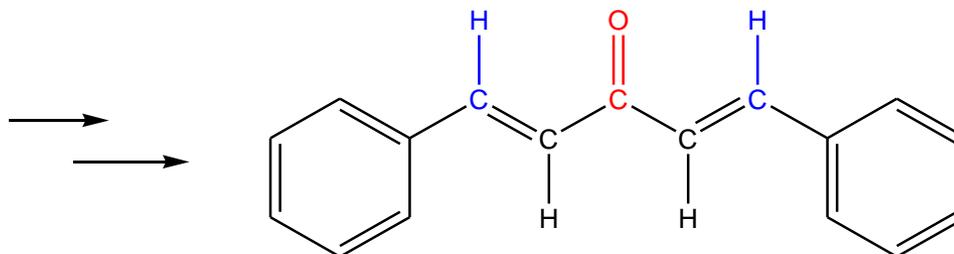
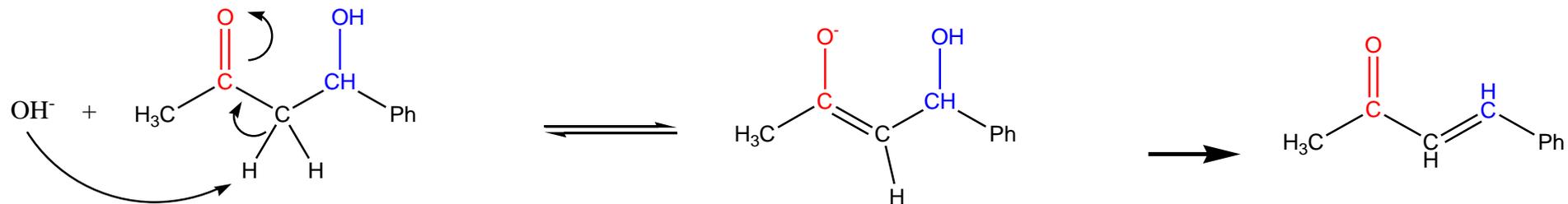
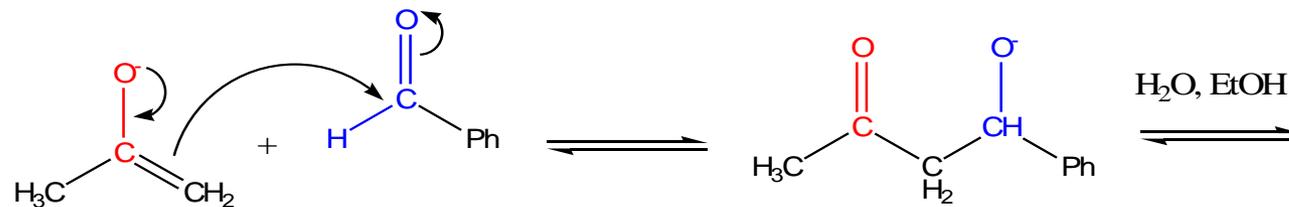
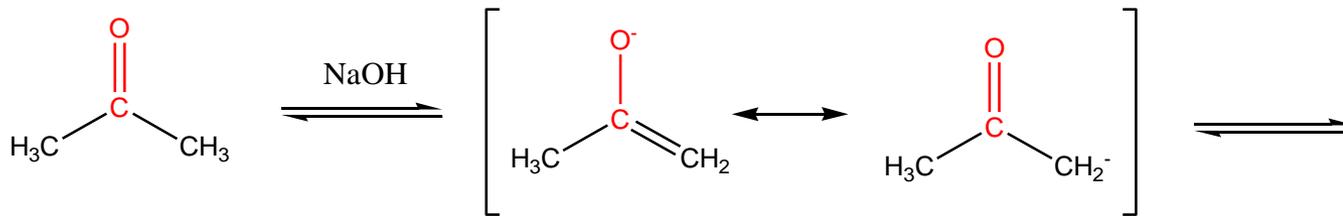
2,2-dimetilpropanale

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



- LA BENZALDEIDE NON POSSIEDE α -IDROGENI E NON PUO' AUTOCONDENSARE
- L'EQUILIBRIO DI AUTOCONDENSAZIONE DELL'ACETONE E' SFAVOREVOLE

Meccanismo:



OSSERVAZIONI:

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 PIU' STABILE.

Scheda della reazione

Benzaldeide 3 mL

Acetone 1 mL

Etanolo 95% 25 mL + q.b. per cristallizzare

NaOH 10% 30 mL

Acido acetico 6% in etanolo 5 mL x 2

Procedura sperimentale

- 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 10% (**30 ml**) (**CATALIZZATORE**) sotto agitazione.

In breve tempo compare un precipitato abbondante giallo di dibenzalacetone.



- Dopo circa mezz'ora si filtra il solido sotto vuoto su imbuto buchner.
- Nell'imbuto si inserisce un disco di carta di opportune dimensioni umettato con un po' di solvente e si adatta alla beuta con il guko
- Si collega la beuta alla pompa da vuoto
- Si trasferisce la soluzione sul filtro dove il liquido è aspirato.



Dopo circa mezz'ora si filtra il solido sotto vuoto su imbuto buchner. Si lava con acido acetico al 6% in etanolo freddo (2 x 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).

Metà del prodotto viene ricristallizzato da poco etanolo.

Commenti

La reazione si può seguire per TLC, eluente cloruro di metilene. Confrontare il grezzo ed il cristallizzato.

- Il solido viene lavato 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 30s
- Si ricollega alla pompa da vuoto fino a secchezza dei cristalli
- Il lavaggio rimuove la benzaldeide non reagita e elimina tracce di NaOH



- Solido giallo
- È il prodotto atteso?
- È pulito?
- Contiene ancora prodotti di partenza?

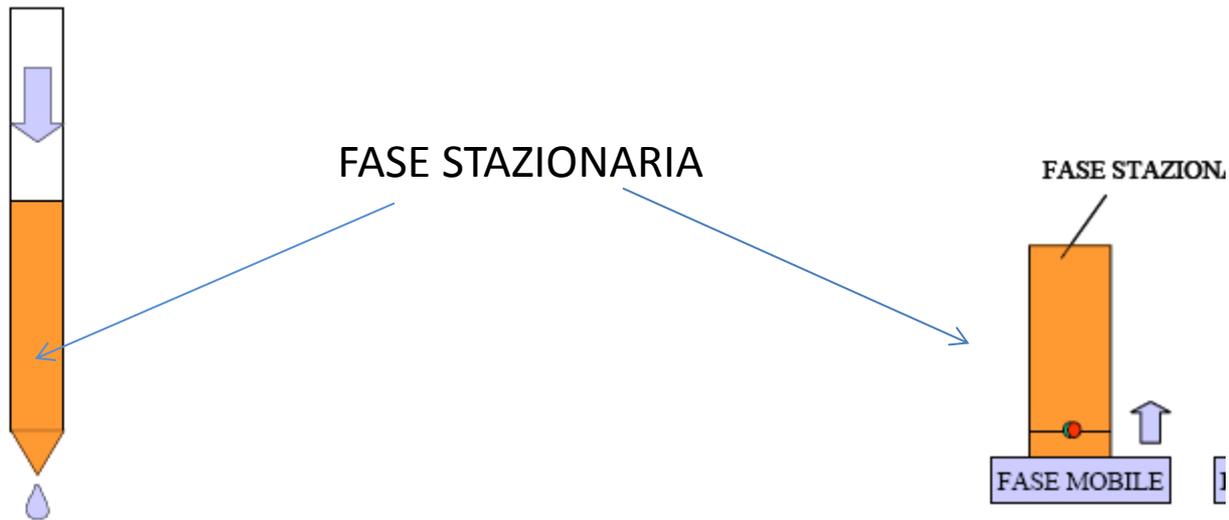
Una risposta semplice e veloce è data dalla TLC (thin layer chromatography)

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 quantitativo

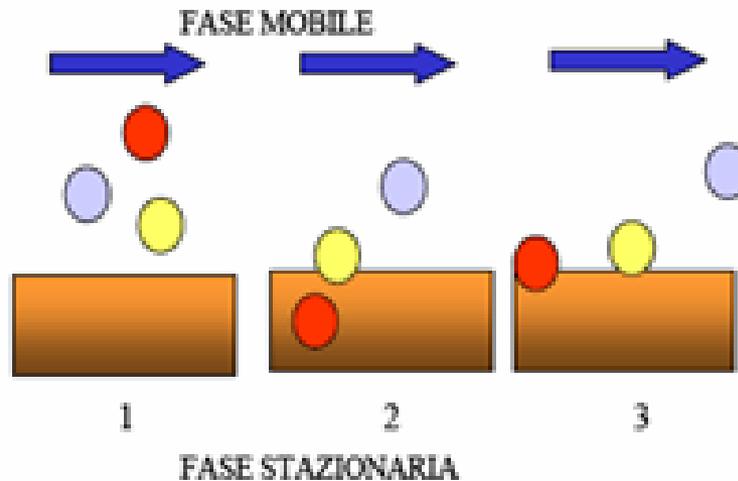
Queste tecniche sono basate sulla distribuzione differenziale dei vari componenti fra due fasi, una chiamata *fase fissa* o *fase stazionaria* e l'altra chiamata *fase mobile* o *eluente*, che fluisce in continuo attraverso la fase fissa

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



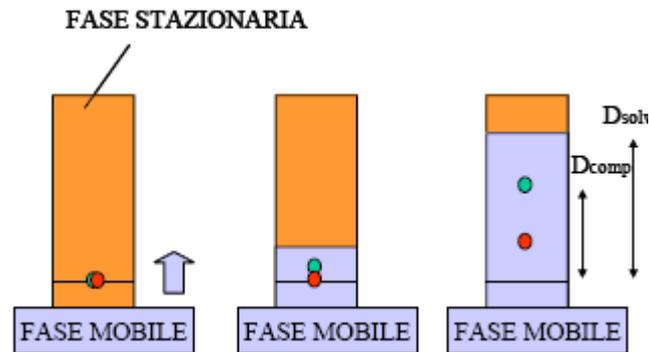
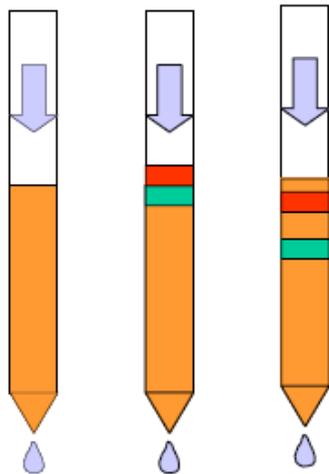
Le particelle delle diverse sostanze vengono adsorbite dalla superficie del solido con forze di diversa entità (legami a idrogeno, interazioni dipolo-dipolo, forze di Van der Waals, attrazione coulombiana, interazioni steriche) e perciò saranno trattenute in maniera diversa.

Al passaggio dell'eluente, esse verranno trascinate con velocità diversa, per cui si separeranno formando delle macchie o strati diversamente posizionati.



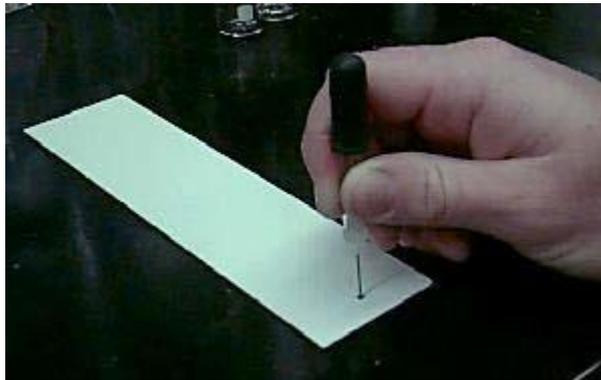
PROCEDIMENTO CROMATOGRAFICO

- Il campione è introdotto in una zona ristretta della fase stazionaria (alla sommità della colonna o a ca. 1 cm dalla base del supporto)
- La fase mobile viene fatta eluire (si muove per gravità su colonna e per capillarità su lastra) attraverso la fase stazionaria
- 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 planare su gel di silice

L'esecuzione dell'analisi è molto semplice: il prodotto è disciolto in un 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 ca. 1-1.5 cm dal bordo.



❖ **1 o 2 μ l corrispondente a qualche gamma (10^{-6} g) di miscela**

SVILUPPO DELLA LASTRA

Quindi la lastrina si inserisce in una vaschetta contenente la fase mobile che per capillarità (modalità *ascendente*) fluisce sulla fase fissa trascinando gli analiti e separandoli

La vaschetta va chiusa

Se le sostanze sono colorate si vedranno formare delle macchie colorate allineate al punto di partenza.

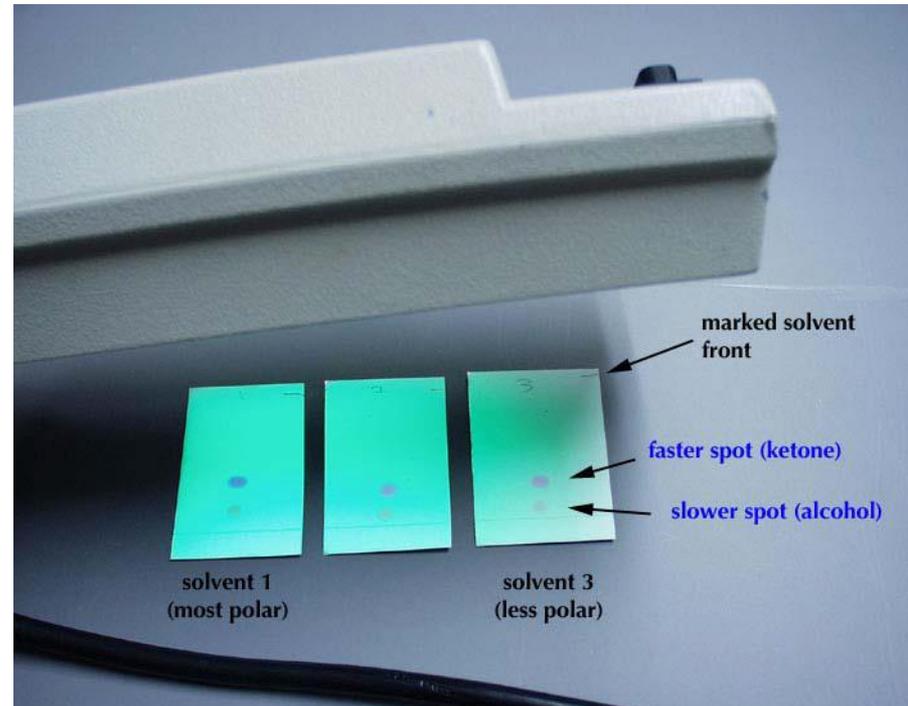


Nel caso le macchie non siano **colorate**, è possibile ricorrere a due metodi per visualizzare il risultato della separazione:

- Utilizzare una lampada UV se le sostanze separate non assorbono la luce visibile ma assorbono nell'ultravioletto ($\lambda < 400 \text{ nm}$); può essere necessario aggiungere alla fase stazionaria o alla fase mobile un indicatore di fluorescenza per visualizzare meglio le macchie



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



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

1) Ninidrina per amminoacidi

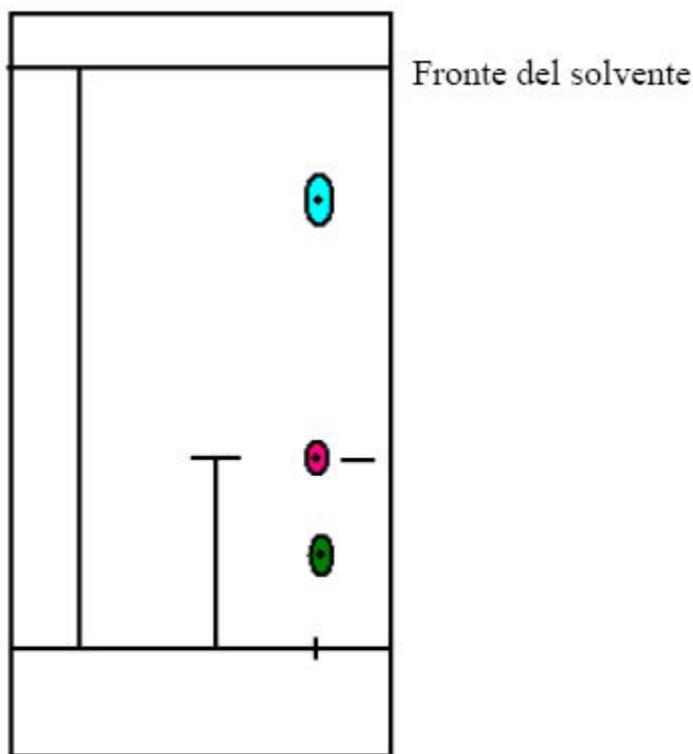
2) Iodio (I_2) per molecole contenenti doppi legami

3) Sali d'argento per zuccheri riducenti

4) $FeCl_3$ per fenoli

- spruzzare la lastrina con una soluzione contenente acido solforico che carbonizza i composti organici (operazione sotto cappa!!!)

può essere necessario scaldare la lastrina per favorire la reazione.



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**)

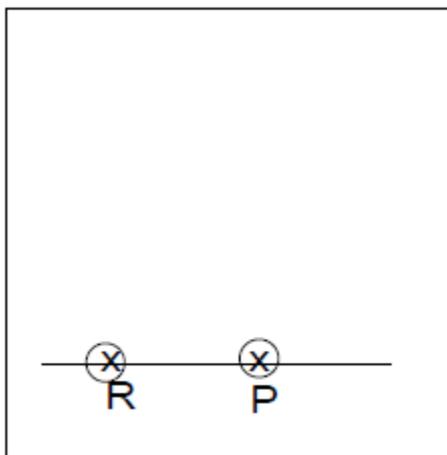
Con questo termine si intende il rapporto fra lo spostamento di una sostanza dalla linea di base e lo spostamento del fronte del solvente.

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

b) Analisi cromatografica su strato sottile (TLC) del prodotto di reazione

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 una linea a circa 1-2 cm dal bordo e due punti come in figura
- Prelevare una porzione del campione (una piccolissima punta di spatola) e trasferirla in una provetta.
- Aggiungere circa 1 mL di diclorometano.
- Caricare su di un punto la soluzione del prodotto di reazione (P) e accanto, per confronto, una soluzione di benzaldeide in diclorometano (R).

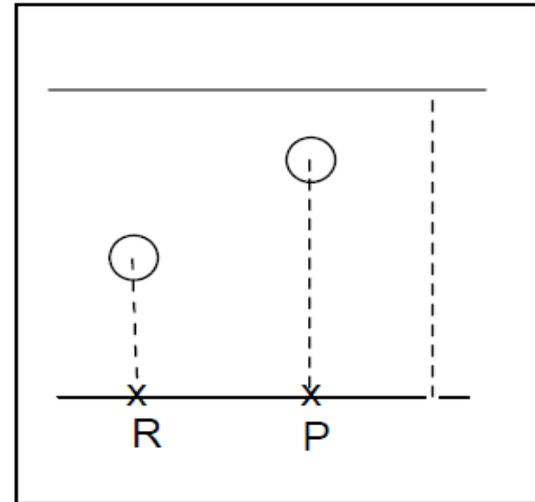


- Sviluppare la lastrina introducendola in un barattolo contenente come fase mobile (eluente) una miscela di solventi costituita da cloruro di metilene/etere di petrolio (8:2 v/v).
- Chiudere il barattolo
- Far salire l'eluente fino a quasi 1 cm dal bordo superiore



- Estrarre la lastrina, segnando subito il fronte del solvente con una matita
- Fare asciugare all'aria
- Osservare alla lampada UV e disegnare le macchie
- Calcolare l'Rf

• $R_f = \frac{\text{distanza del prodotto}}{\text{distanza del fronte del solvente}}$



- Sarà in tal modo possibile valutare se il prodotto ottenuto contiene quantità significative del prodotto di partenza