



Università di Roma “TorVergata”

Corso di Laurea in Chimica
Laboratorio di Chimica Organica I

Corso di Laurea in Scienza dei Materiali
Laboratorio di Chimica Organica
A.A. 2007/2008

Dr. Pierluca Galloni

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Settore 4 livello 1 stanza3

Tel 4380

Email galloni@scienze.uniroma2.it

Orario Lezioni ed esperienze pratiche

Lezioni teoriche
aula T8

Giovedì 9:30-11:00

Venerdì 12:00-13:00

Giovedì 20/3

Giovedì 27/3

Giovedì 3/4

Giovedì 10/4

Giovedì 17/4

Giovedì 24/4

Giovedì 8/5

Giovedì 15/5

Giovedì 22/5

Giovedì 29/5

Giovedì 5/6

Giovedì 12/6

Venerdì 9/5

Venerdì 16/5

Venerdì 23/5

Venerdì 30/5

Venerdì 6/6

Venerdì 13/6

Esperienze Laboratorio PP1 Chimica 14:30

Gruppo A Chimica	Gruppo B Chimica e SdM	Gruppo C Chimica	Gruppo D Chimica e SdM	Gruppo E Chimica	Gruppo F Chimica
Esp. 1 Martedì 1 Aprile	Esp. 1 Giovedì 3 Aprile	Esp. 1 Martedì 8 Aprile	Esp. 1 Giovedì 10 Aprile	Esp. 1 Martedì 15 Aprile	Esp. 1 Giovedì 17 Aprile
Esp. 2 Martedì 22 Aprile	Esp. 2 Giovedì 8 Maggio	Esp. 2 Giovedì 22 Maggio	Esp. 2 Giovedì 15 Maggio	Esp. 2 Giovedì 29 Maggio	Esp. 2 Giovedì 5 Giugno

- Libro di Testo:
“La Chimica Organica in Laboratorio”
Marco d’Ischia, Ed. Piccin

Argomenti e tecniche esperienze

- Punto di fusione e cristallizzazione
- Estrazione con solventi e Cromatografia (TLC)

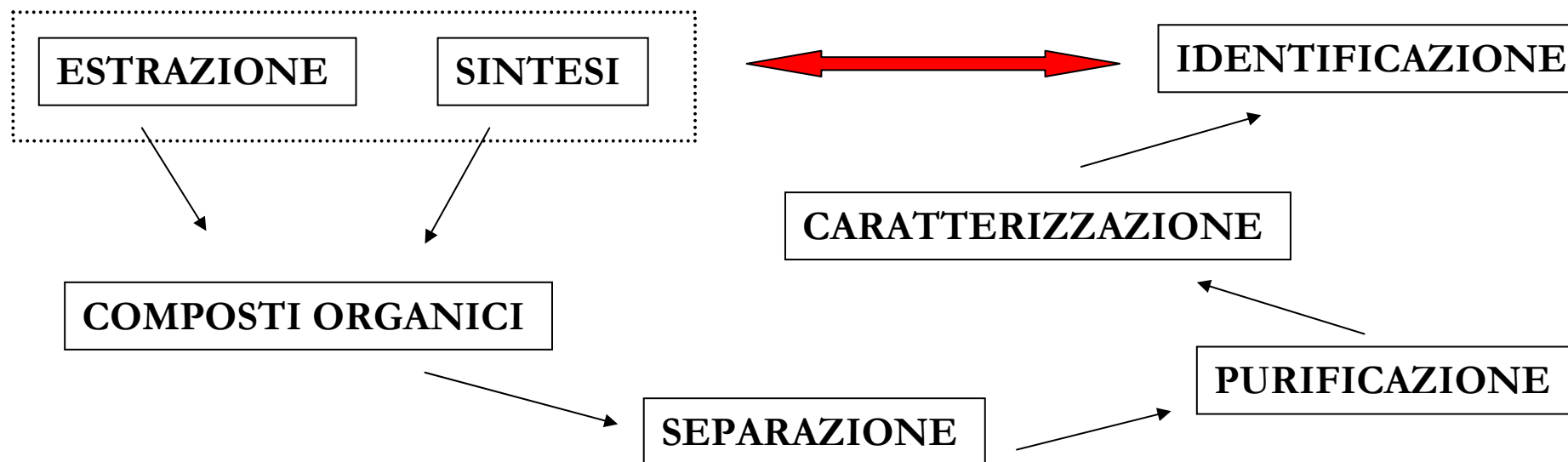
INFORMAZIONI GENERALI

- **In laboratorio è necessario indossare il camice, i guanti e gli occhiali protettivi.**
- **In laboratorio non si può mangiare.**
- **In laboratorio non si possono utilizzare telefoni cellulari.**
- **Per tutte le manipolazioni attenersi alle procedure riportate nel materiale consegnatovi. Per qualunque dubbio rivolgersi al docente o ai dottorandi o al personale tecnico.**
- **NON FARE MAI VARIAZIONI DELLE PROCEDURE INDICATE SENZA AUTORIZZAZIONE**
- **Tutti gli studenti devono avere un proprio quaderno di laboratorio nel quale devono riportare in maniera chiara ed esauriente tutto quello che viene fatto in laboratorio.**
- **Riportare nelle relazioni tutti i problemi incontrati nell'esecuzione dell'esperienza.**
- **Attenersi scrupolosamente a quanto vi viene detto soprattutto quando si usano strumenti.**
- **Alcune apparecchiature che si utilizzeranno in laboratorio vengono descritte nelle prossime figure. Tenere presente che le figure riportate di seguito sono di riferimento e che il materiale che troverete in laboratorio può non essere identico a quello delle figure stesse.**

Composti organici

Struttura covalente

- Volatili
- Temperature fusione ed ebollizione generalmente $<300^{\circ}\text{C}$



ESTRAZIONE O SINTESI

Un composto “preso” (estratto) da una fonte naturale o sintetizzato in laboratorio non è generalmente ottenuto in forma pura, ma in miscela con altri composti da cui deve essere separato

SEPARAZIONE

Isolamento del composto di interesse dalla miscela

- Distillazione
- Estrazione con solventi
- Tecniche cromatografiche

PURIFICAZIONE

Quantità residue (normalmente <1-2%) di altri composti sono eliminate per ottenere il prodotto desiderato con elevato grado di purezza

- Distillazione
- Cristallizzazione
- Sublimazione
- Tecniche cromatografiche

Il prodotto di interesse purificato va caratterizzato ed identificato

CARATTERIZZAZIONE

Studio delle proprietà chimiche e fisiche

- **Saggi chimici (riconoscimento gruppi funzionali)**
- **Proprietà fisiche**
 - ✓ **Punto di fusione**
 - ✓ **Punto di ebollizione**
 - ✓ **Densità indice di rifrazione**

IDENTIFICAZIONE

Analisi ed tecniche volte alla determinazione del composto

- **Proprietà fisiche**
- **Spettroscopia**
 - ✓ **NMR**
 - ✓ **IR**
 - ✓ **Massa**
 - ✓ **UV-Vis**

PROPRIETA' FISICHE

- Punto di fusione
- Punto di ebollizione
- Solubilità

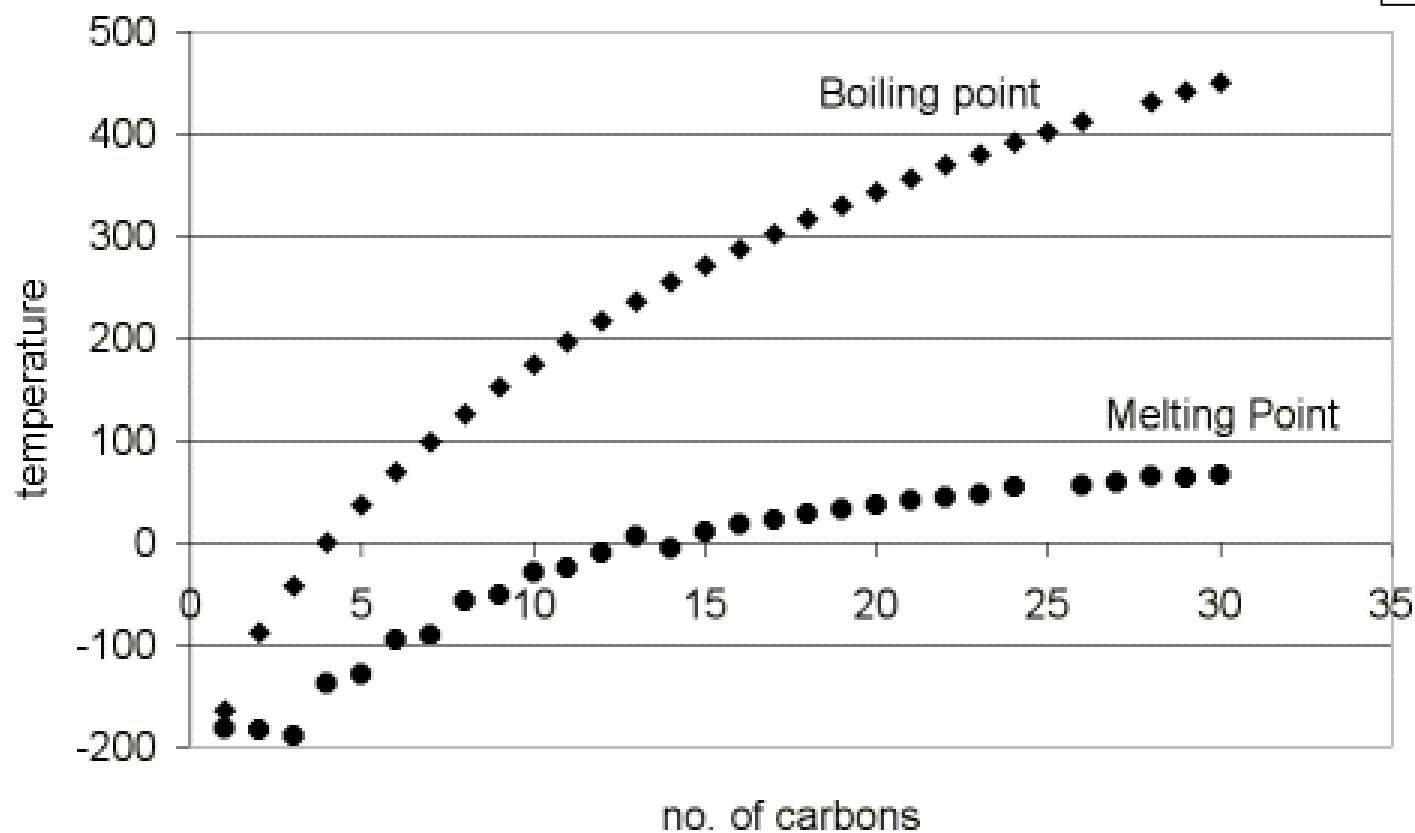
INTERAZIONI MOLECOLARI

- ✓ FORZE DI VAN DER WAALS
- ✓ FORZE ATTRAZIONE
 - ❖ ELETTROSTATICA DIPOLO-DIPOLO
- ✓ LEGAMI IDROGENO

FORZE DI VAN DER WAALS

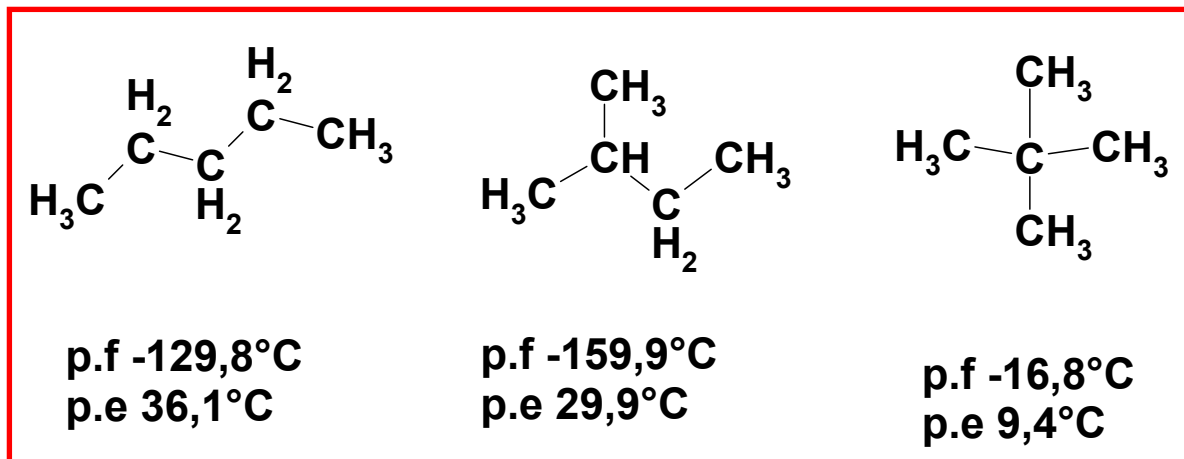
Significative a distanze piccole
Dipendono dall'area di contatto tra le molecole

ALCANI
 C_nH_{2n+2}



Alcano	T° ebollizione	T °C fusione	Densità
2-metilpropano	-11,7	-159,4	0,5572
2-metilbutano	29,9	-159,9	0,6196
2,2-dimetilpropano	9,4	-16,8	0,5904
2-metilpentano	60,3	-153,6	0,6532
3-metilpentano	63,3	-118,0	0,6644
2,2-dimetilpentano	49,7	-100,0	0,6492
2,3-dimetilpentano	58,0	-128,4	0,6616
2,2,3,3-tetrametilbutano	107,0	103,6	0,6568

ALCANI RAMIFICATI

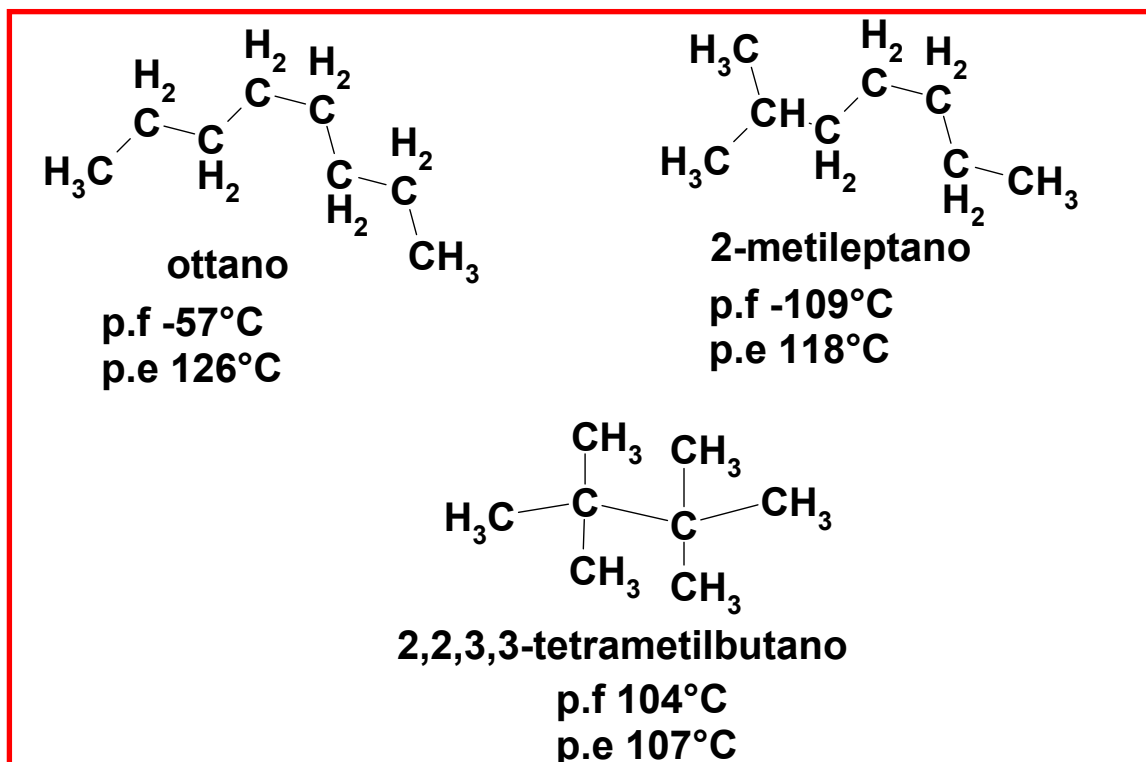


Struttura più compatta

Minor contatto

Interazioni di van der Waals
più deboli

p.e. minori



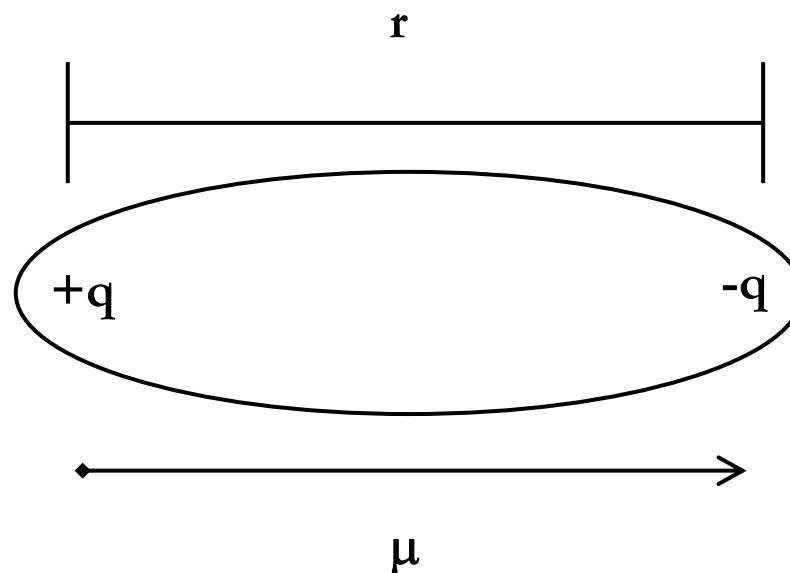
Ma molecole simmetriche
hanno reticoli cristallini compatti

p.f. maggiori

ATTRAZIONE ELETTROSTATICA e DIPOLO-DIPOLO

Il momento di dipolo dipende dalla differenza di elettronegatività tra gli atomi che la costituiscono e dalla geometria molecolare

$$1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$



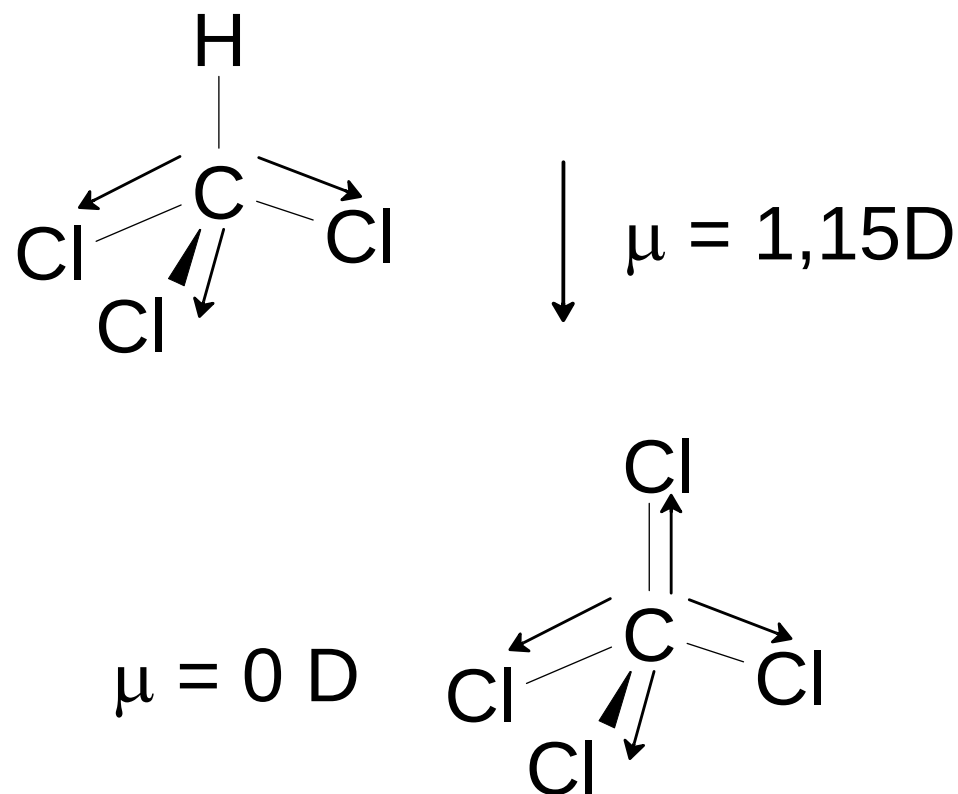
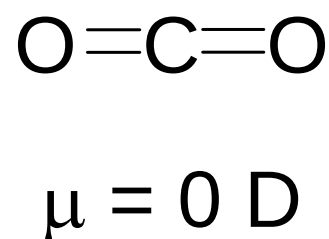
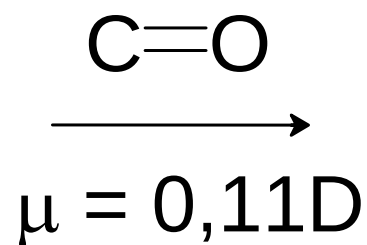
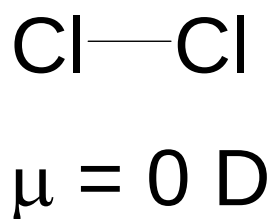
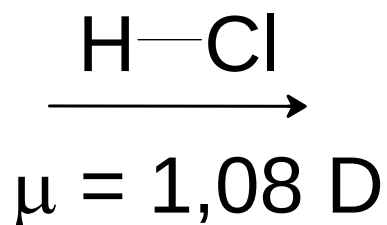
Momento di dipolo di un elettrone ed un protone ($q = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$) separati da $1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m)

$$\mu = 1,60 \times 10^{-29} \text{ C m} = 4,80 \text{ D}$$

Variazione del momento di dipolo con la geometria e l'elettronegatività degli atomi di una molecola

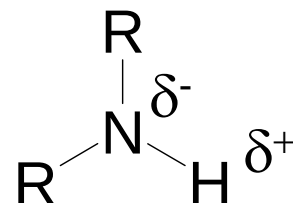
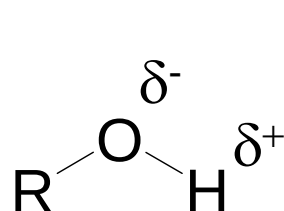
Variano le proprietà chimiche e fisiche

- Polarità
- Reattività
- Proprietà acido-base

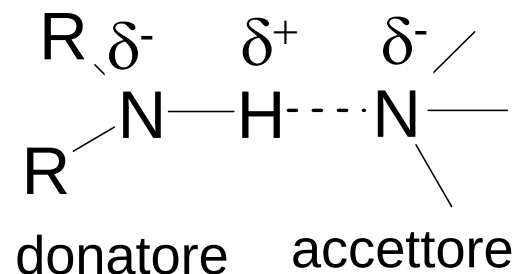
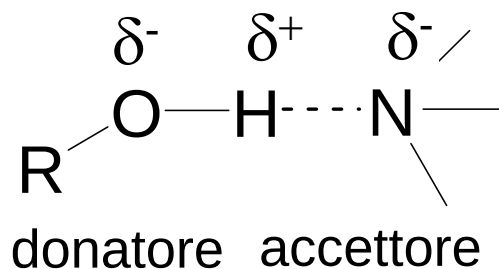
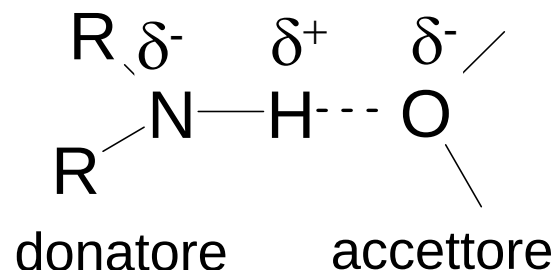
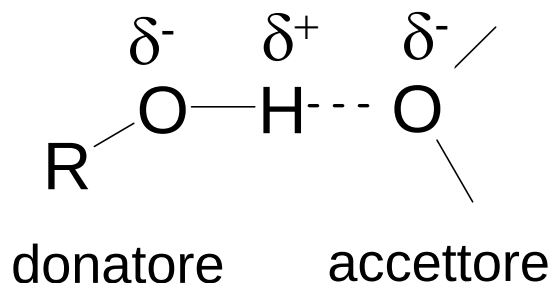


LEGAME IDROGENO

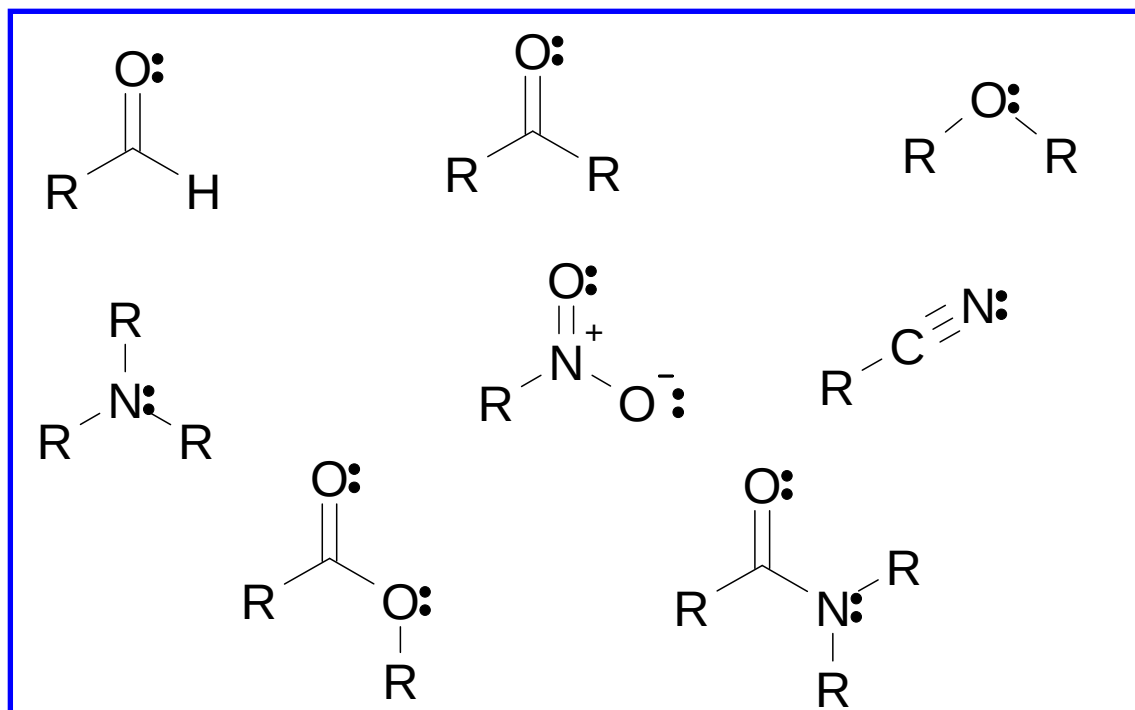
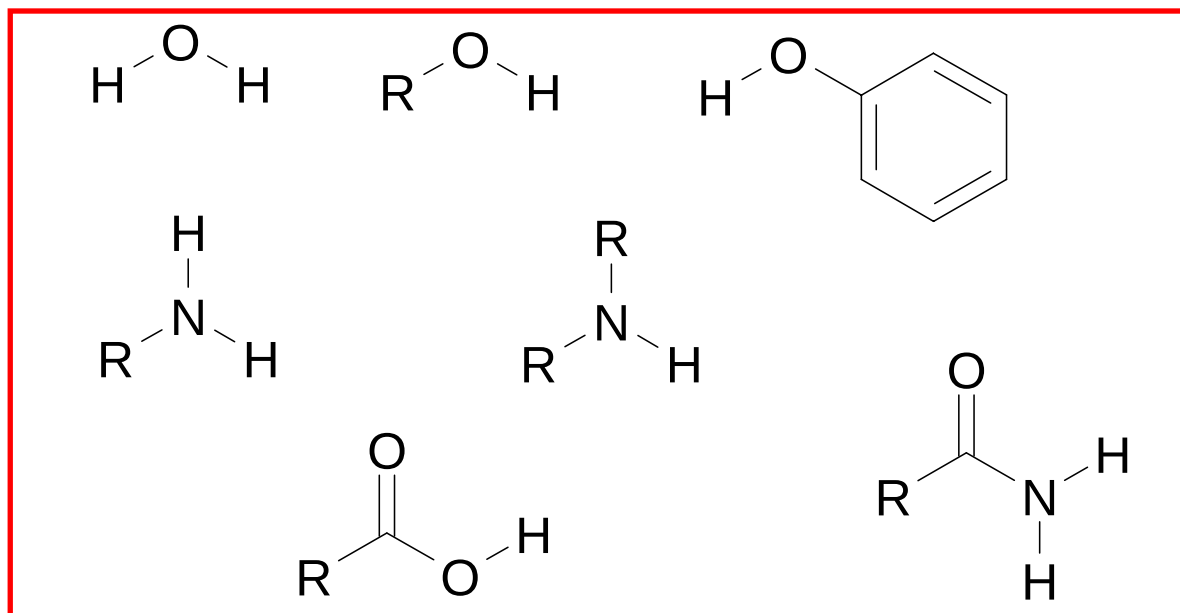
Il legame tra un atomo di idrogeno ed un atomo elettronegativo come O o N è polarizzato con la densità di carica positiva sull'atomo di idrogeno



L'atomo di idrogeno parzialmente carico positivamente può interagire con coppie elettroniche non condivise di atomi elettronegativi (O, N) per formare legame idrogeno



Donatori legame idrogeno

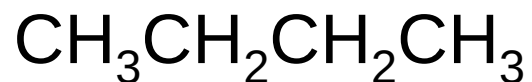


Accettori legame idrogeno

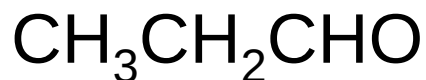
Come influenza il legame idrogeno le proprietà dei composti?

La capacità di fare legame idrogeno influenza il punto di fusione e di ebollizione

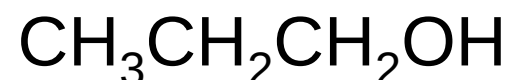
Un composto che può fare legame idrogeno ha punto di fusione ed ebollizione più elevati rispetto ad uno con struttura e peso molecolare simili



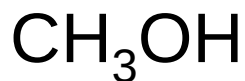
p.f -138,3°C
p.e. -0,5°C



p.f -81,0°C
p.e. 49°C



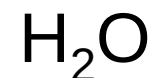
p.f -126,5°C
p.e. 97,4°C



p.f -97,8°C
p.e. -65,0°C



p.f -114,7°C
p.e. 78,5°C



p.f 0°C
p.e. 100°C

Solventi

- mezzo in cui avvengono la maggior parte delle reazioni organiche
- utilizzati per estrarre sostanze organiche da miscele complesse e per separare e purificare numerosi composti organici (cromatografia, cristallizzazione)

Costante dielettrica ϵ

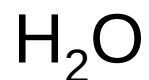


Misura l'effetto di una sostanza sulla trasmissione di un campo elettrico
Viene espressa come rapporto della forza tra due particelle cariche (q_1 e q_2)
misurata nel vuoto(F) e nel mezzo liquido o solido(F')

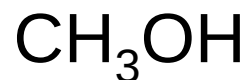
$$\epsilon = F/F'$$

Misura della polarità del solvente

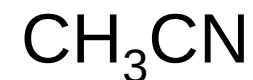
**COMPOSTI POLARI, CARATTERIZZATI DA UNA ELEVATA
TENDENZA AD ORIENTARSI IN UN CAMPO ELETTRICO,
HANNO COSTANTI DIELETTRICHE ELEVATE**



$$\varepsilon = 80,1$$

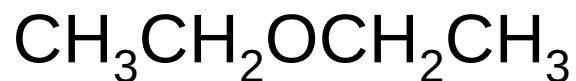


$$\varepsilon = 32,7$$



$$\varepsilon = 37,5$$

**COMPOSTI APOLARI, CARATTERIZZATI DA UNA SCARSA
TENDENZA AD ORIENTARSI IN UN CAMPO ELETTRICO,
HANNO COSTANTI DIELETTRICHE MOLTO BASSE**



$$\varepsilon = 4,34$$



$$\varepsilon = 4,81$$



$$\varepsilon = 1,89$$

Costante dielettrica ϵ dei solventi più utilizzati

Table 2.2 Useful Solvents

Solvent	M.M.	b.p.	dens.	f.p.	flam.	ϵ	P.I.	μ	n	S.W.	W.S.	Az.bp	%W	P.E.L.	Structure
acetic acid	60.05	118.0	1.049	16.7	x	6.15	6.2	1.70	1.3718	M	M	N	N	10	CH ₃ COOH
acetone	58.08	56.3	0.790	-94.7	xx	20.7 ^a	5.1	2.69 ^b	1.3587	M	M	N	N	750	CH ₃ COCH ₃
acetonitrile	41.05	81.6	0.782	-43.8	xx	37.5	5.8	3.44 ^b	1.3441	M	M	76.0	14.2	40	CH ₃ CN
benzene	78.11	80.1	0.879	5.5	xxx	2.28	2.7	0 ^b	1.5011	0.18 ^a	0.063 ^a	69.3	8.8	1	C ₆ H ₆
<i>n</i> -butanol	74.12	117.7	0.810	-88.6	x	15.8	3.9	1.75	1.3993	7.81	20.07	92.7	42.5	50	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH
butanone	72.10	80.1	0.805	-86.7	xx	18.51	4.7	2.76	1.3788	24.0	10.0	73.4	11.3	200	CH ₃ COCH ₂ CH ₃
<i>t</i> -butyl methyl ether	88.15	55.2	0.741	-108.6	xxx	—	2.5	1.32	1.3689	4.8	1.5	52.6	4.0	40 ^d	CH ₃ OC(CH ₃) ₃
carbon tetrachloride	153.84	76.8	1.594	-23.0	0	2.24	1.6	0 ^b	1.4601	0.08	0.008	66.0	4.1	2 ^e	CCl ₄
chloroform	119.39	61.2	1.489	-63.6	0	4.81	4.1	1.15	1.4458	0.82	0.056	56.1	2.8	2 ^f	CHCl ₃
cyclohexane	84.16	80.7	0.779	6.5	xxx	2.02	0.2	0	1.4262	0.01	0.01	69.0	9.0	300	C ₆ H ₁₂
diethyl ether	74.12	34.6	0.713	-117.4	xxx	4.34	2.8	1.15	1.3524	6.89	1.26	34.1	1.26	400	(CH ₃ CH ₂) ₂ O
dimethylformamide (DMF)	73.09	153.0	0.949	-60.4	x/0	36.7	6.4	3.86	1.4305	M	M	—	—	10	HCON(CH ₃) ₂
dimethylsulfoxide (DMSO)	78.13	189.0	1.100	18.5	x/0	46.7	7.2	3.9	1.4783	M	M	—	—	N.L.	CH ₃ SOCH ₃
1,4-dioxane	88.10	101.3	1.034	11.8	x	2.25	4.8	0.45	1.4224	M	M	87.8	18.0	25	C ₄ H ₈ O ₂
ethanol	46.07	78.5	0.789	-114.1	x	26.0	5.2	1.70	1.3610	M	M	78.2	4.0	1000	CH ₃ CH ₂ OH
ethyl acetate	88.10	77.1	0.901	-84.0	xx	6.02 ^a	4.4	1.88	1.3724	8.7	3.3	70.4	8.5	400	CH ₃ CH ₂ OCOCH ₃
<i>n</i> -hexane	86.17	68.7	0.659	-95.3	xxx	1.89	0.1	0.08	1.3749	0.001 ^a	0.01	61.5	—	50	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
isopropanol	60.09	82.3	0.785	-88.0	x	19.92 ^a	3.9	1.66 ^c	1.3772	M	M	80.3	12.6	400	CH ₃ CH(OH)CH ₃
methanol	32.04	64.7	0.791	-98.0	x	32.7 ^a	5.1	1.70	1.3290	M	M	N	N	200	CH ₃ OH
methylene chloride	84.94	39.8	1.326	-95.1	0	8.93 ^a	3.1	1.14	1.4241	1.6	0.24	38.1	1.5	50	CH ₂ Cl ₂
petroleum ether	U	30-60	0.64-0.67	-49	xxx	—	0.1	—	1.36-1.38	—	—	—	—	N.L.	5-6-Carbon Hydroc.
tetrahydrofuran (THF)	72.10	66.0	0.888	-108.5	xx	7.6	4.0	1.75	1.4072	M	M	—	—	200	C ₄ H ₈ O
toluene	92.13	110.6	0.867	-95.0	xx	2.38 ^a	2.4	0.31 ^b	1.4969	0.074	0.03 ^a	84.1	13.5	50	Ph-CH ₃
water	18.02	100.0	0.998	0.0	0	80.1	10.2	1.87	1.3330	—	—	—	—	N.L.	H ₂ O

Cristallizzazione

Composti organici che a temperatura ambiente sono solidi cristallini vengono generalmente purificati per cristallizzazione e cioè per precipitazione selettiva dei cristalli da un opportuno solvente o miscela di solventi in cui sia stato precedentemente disciolto a caldo il solido impuro

La cristallizzazione è un buon metodo di purificazione quando le impurezze presenti sono $\leq 10\%$ del totale. In caso contrario conviene far precedere alla cristallizzazione una prima purificazione del composto con altre tecniche (ad esempio cromatografia)

Cristallizzazione

La crescita dei cristalli è lenta e selettiva. È un processo di equilibrio che porta a cristalli puri

Precipitazione

Processo di formazione dei cristalli rapido e non selettivo. Le impurezze rimangono intrappolate nel cristallo

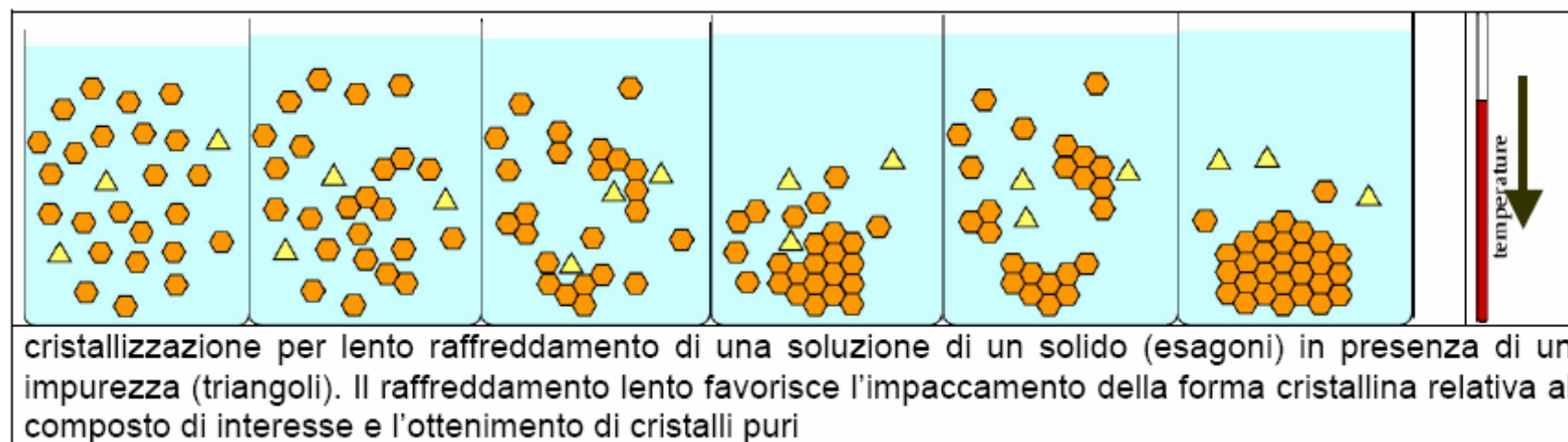
Le impurezze possono essere:

- ✓ Dovute ad alterazione o decomposizione della sostanza
- ✓ Di natura accidentale
- ✓ Dovute al processo di estrazione e/o sintesi
- ✓ Formate durante la preparazione/purificazione del composto per decomposizione dello stesso o del solvente o per reazioni secondarie

Processo di cristallizzazione

Procedura sperimentale

- Scelta del solvente
- Preparazione della soluzione quasi satura a caldo nel volume ottimale di solvente
- Filtrazione a caldo per rimuovere eventuali impurezze insolubili
- Formazione dei cristalli per raffreddamento della soluzione
- Separazione dei cristalli dal liquido (acque madri) per filtrazione
- Lavaggio dei cristalli
- Essiccamento dei cristalli e controllo della loro purezza (punto di fusione)



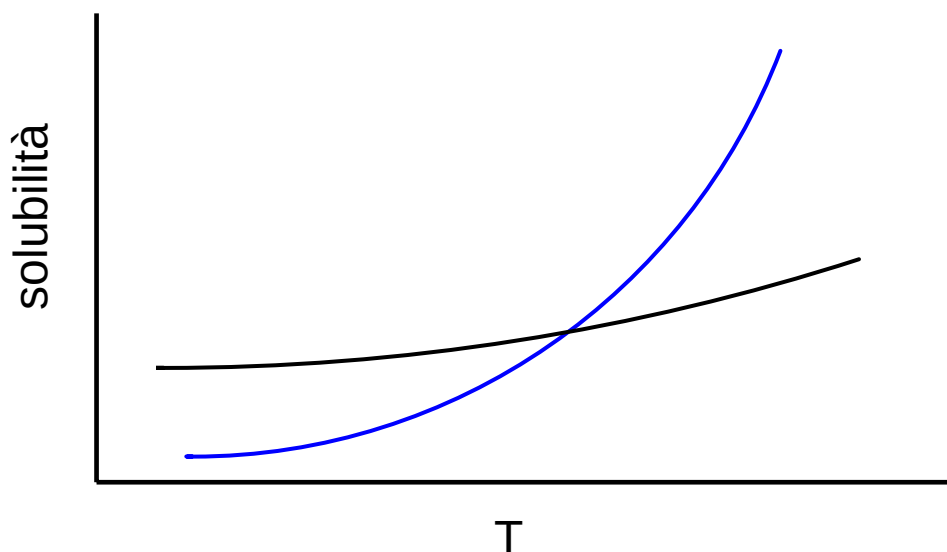
SCELTA DEL SOLVENTE

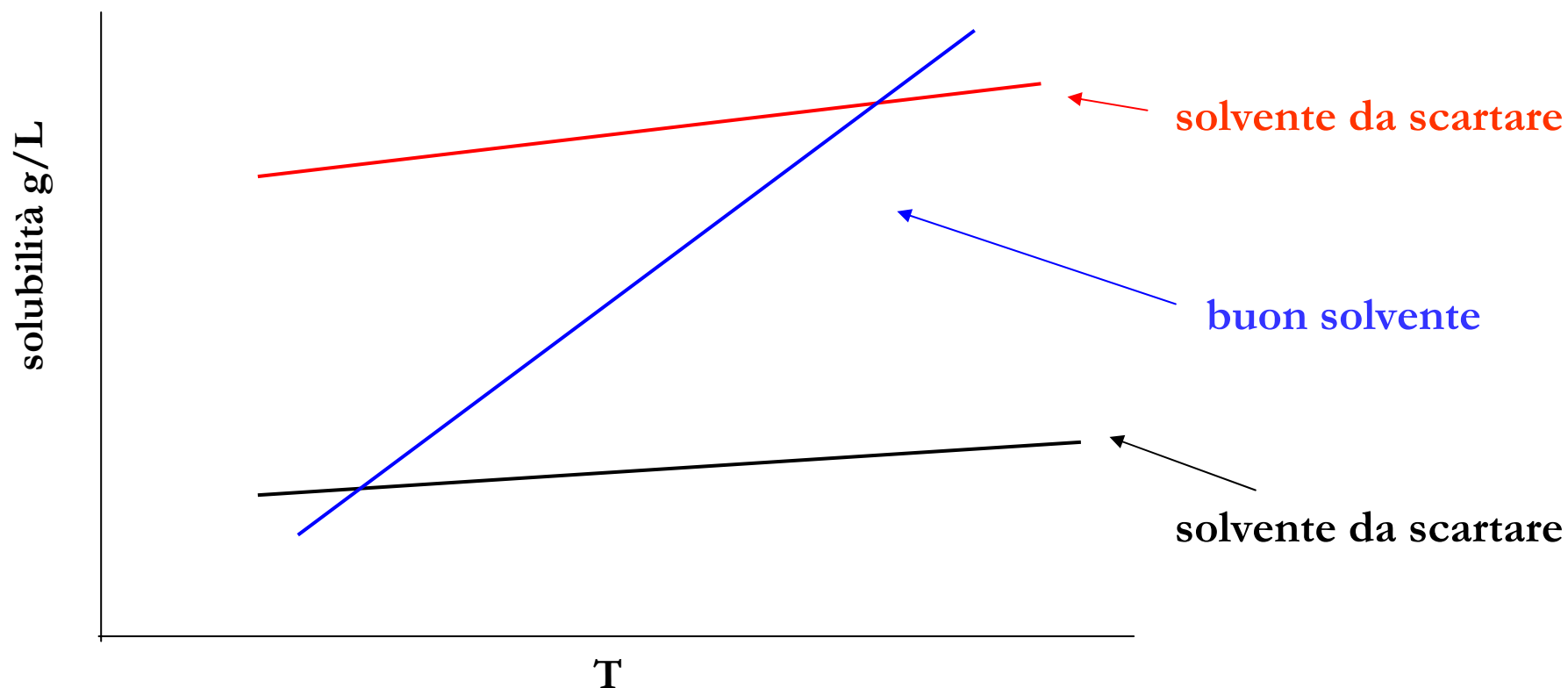
La conoscenza della struttura della sostanza da purificare può essere di aiuto nella scelta del solvente di cristallizzazione. La solubilità di un composto dipende dalla polarità di solvente e soluto. Una regola empirica dice che simile scioglie simile

Per esempio composti donatori o accettori di legami idrogeno (con gruppi $\text{-CO}_2\text{H}$, -OH , NHR , CONHR come parte significativa della molecola) saranno maggiormente solubili in solventi protici (acqua, alcoli) rispetto a solventi apolari (esano, toluene).

Caratteristiche del solvente

- Deve essere inerte (non reagire chimicamente con il composto da purificare)
- Il composto da purificare deve essere molto solubile nel solvente a caldo e poco solubile a freddo. La curva di solubilità della sostanza deve crescere rapidamente con la temperatura
- Un buon rapporto tra solubilità a caldo (T di ebollizione) e quella a freddo è circa 10



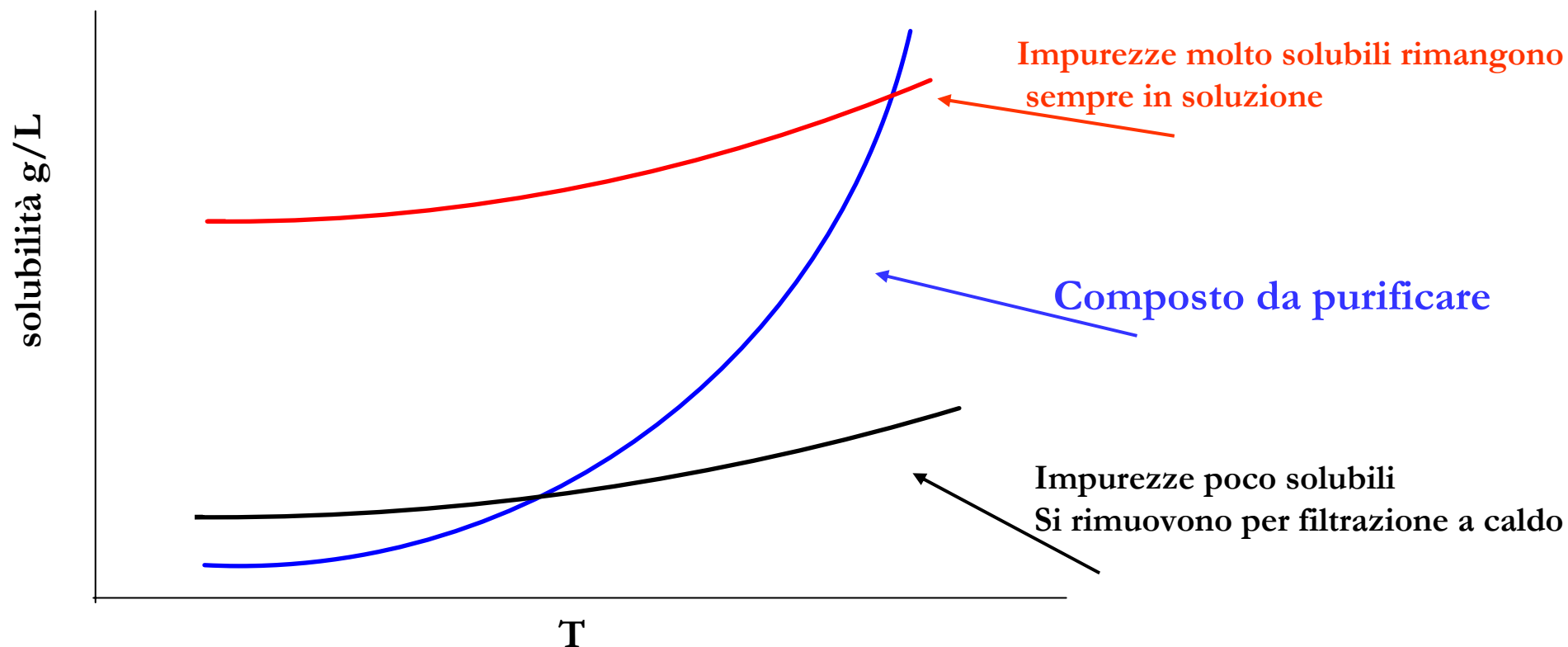


solvente da scartare perché il composto è molto solubile a tutte le temperature

solvente da scartare perché il composto è poco solubile a tutte le temperature

solvente da scegliere perché il composto è poco solubile a bassa temperatura e molto solubile ad alta temperatura

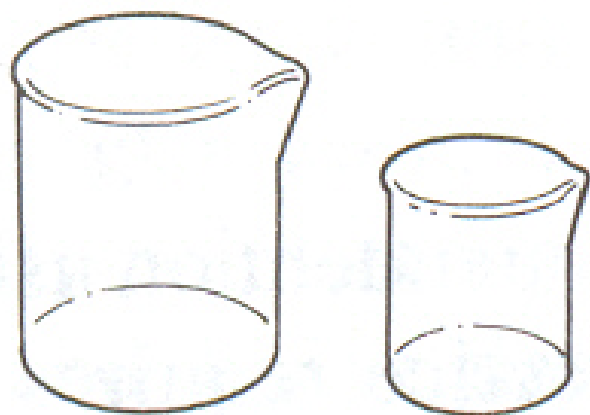
Le impurezze da rimuovere devono avere una solubilità molto diversa rispetto al composto da purificare: cioè molto meno solubili o molto di più



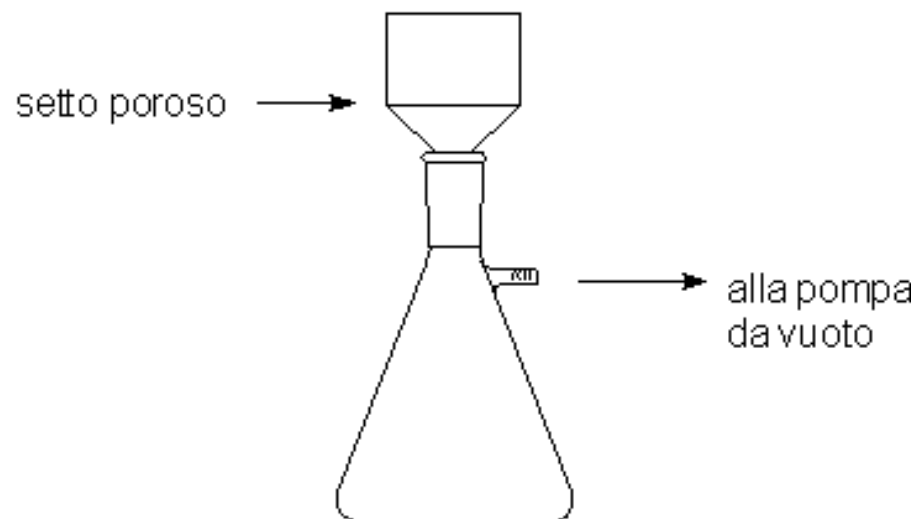
Le impurezze vengono così rimosse o perché rimangono sempre in soluzione oppure perché vengono filtrate mentre il nostro composto è in soluzione



VETRERIA PER FILTRAZIONE



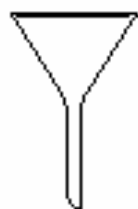
filtrazione per gravità



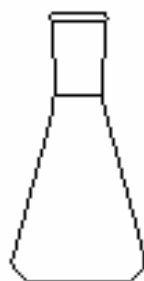
filtrazione sotto vuoto



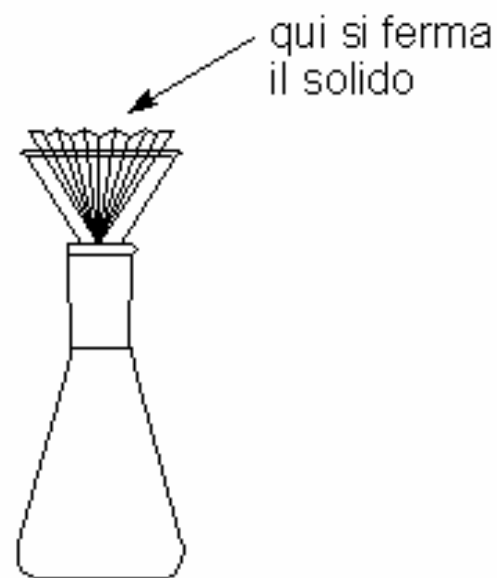
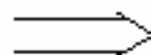
filtro a
pieghe

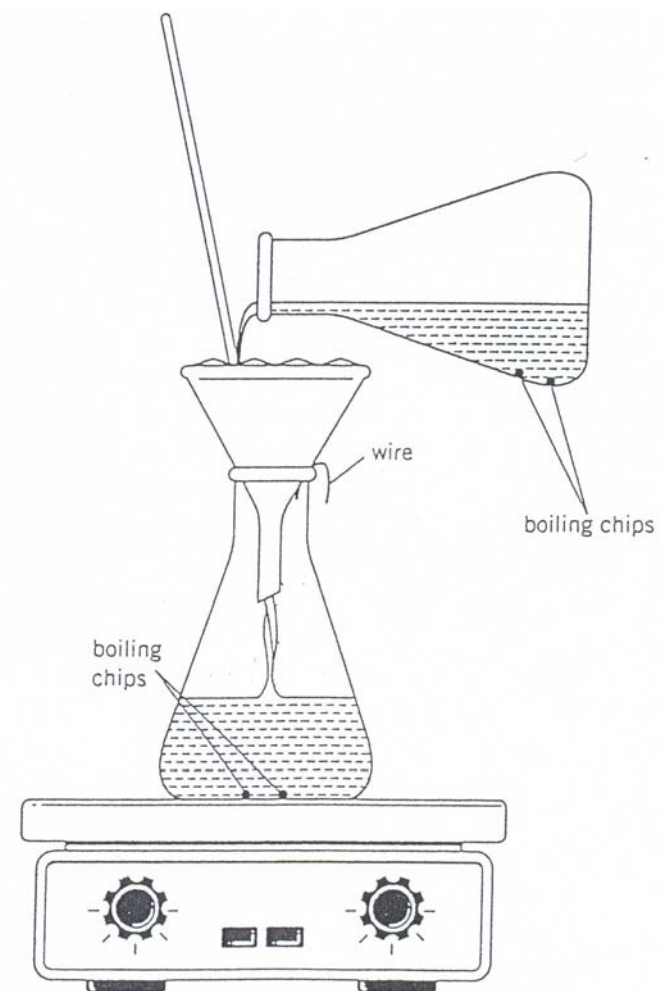
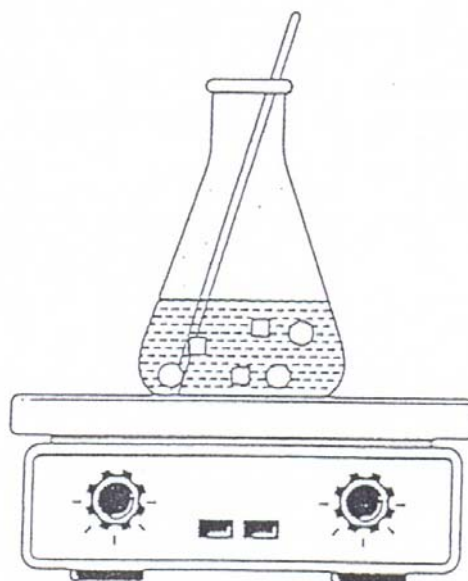
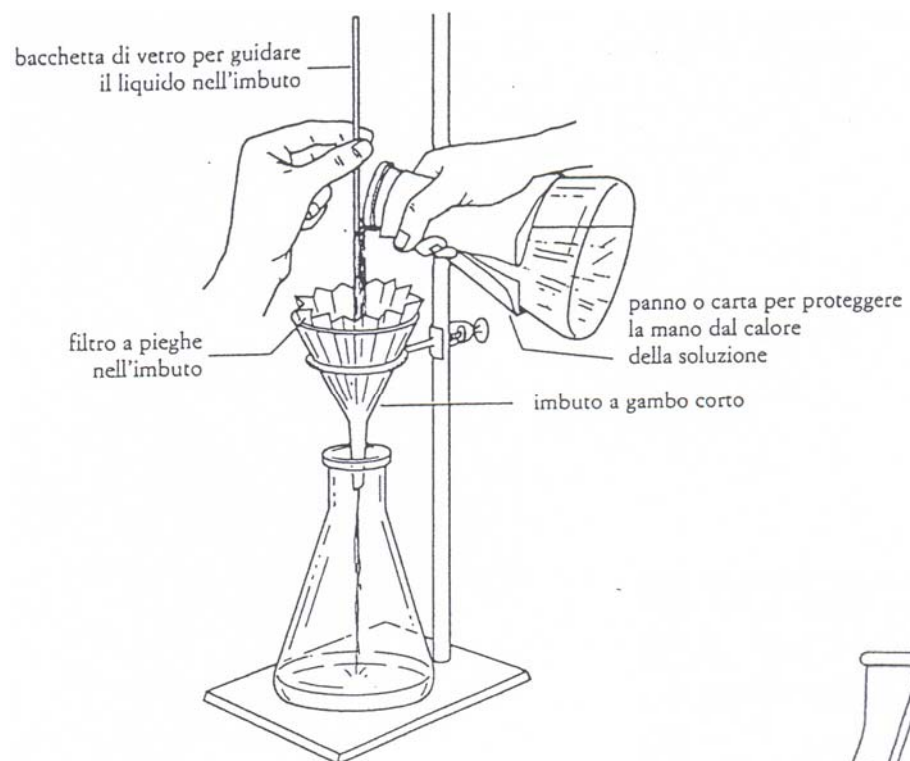


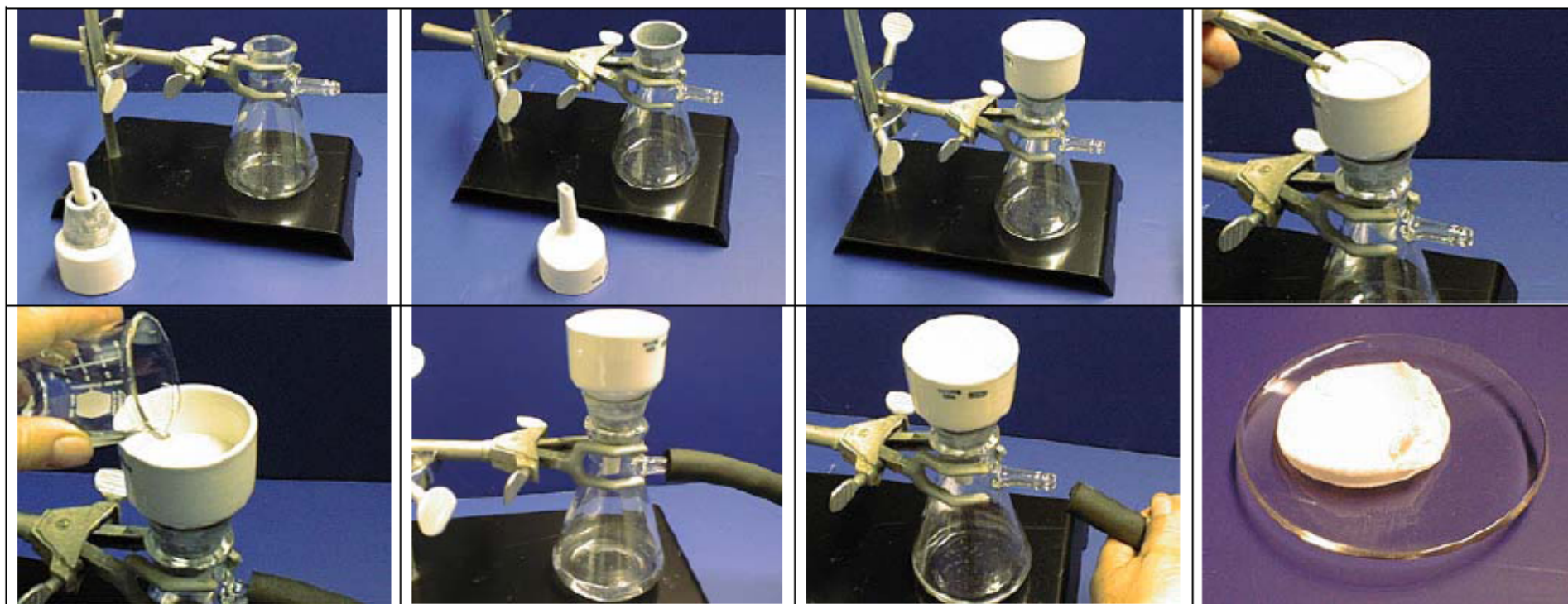
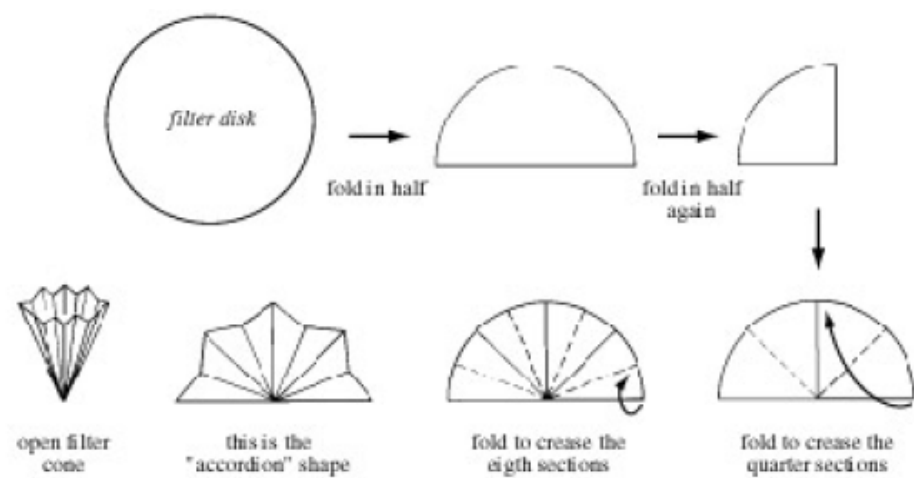
imbuto



beuta







PUNTO DI FUSIONE

- Informazioni sul composto
- Informazioni sulla purezza del composto

