

Il Work-up della reazione Isolamento del prodotto

Quando la reazione è finita, si deve fare il work-up, cioè isolare il prodotto dalla miscela di reazione. Alla fine del work-up si ottiene un grezzo.

REGISTRARE RESA DEL GREZZO!!

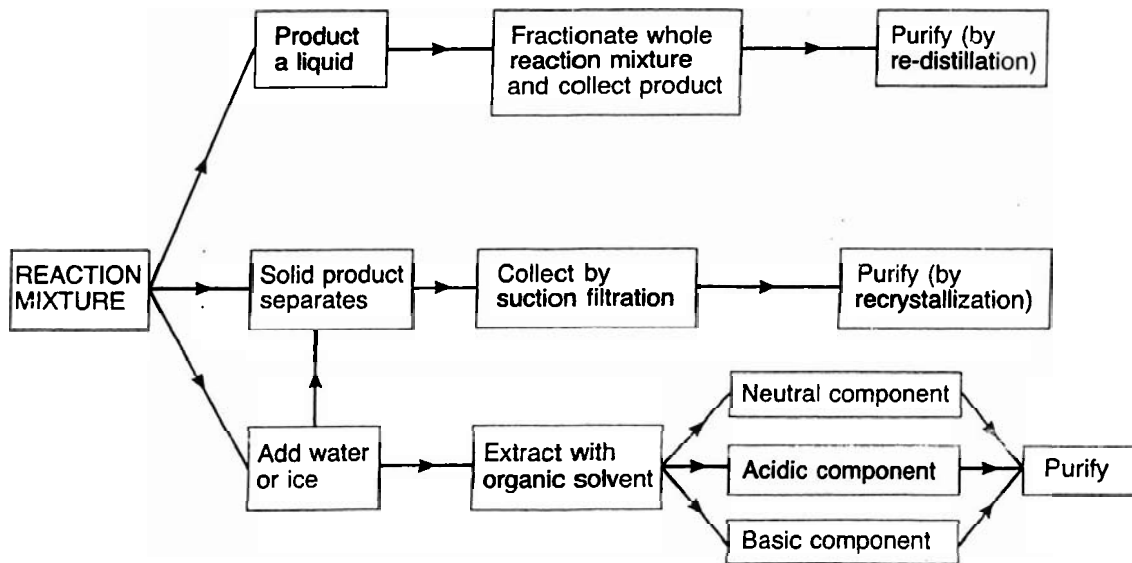


Figure 3.28. General scheme for reaction work-up.

WORK-UP

Dopo l'estrazione (imbuto separatore):

SI ANIDRIFICA LA FASE ORGANICA

SI FILTRA O SI DECANTA

SI EVAPORA IL SOLVENTE AL ROTAVAPOR

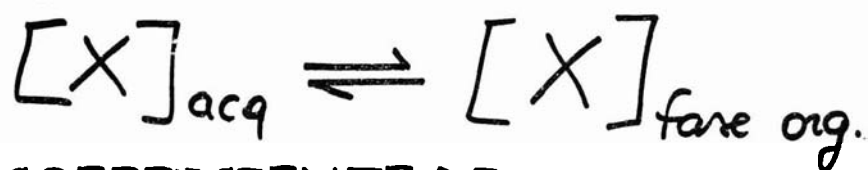
ESTRAZIONE

L'operazione che si fa comunemente nel work-up delle reazioni organiche, è una forma di purificazione. E' un'operazione utile soprattutto per la separazione di componenti acidi e basici di una miscela organica.

Estrarre significa spostare un composto da una fase ad un'altra (liquido\liquido opp. solido liquido)

ESTRAZIONE SELETTIVA TRA UN SOLVENTE ORGANICO E L'ACQUA

Se ho un composto X e aggiungo 2 liquidi immiscibili (es. H₂O e CH₂Cl₂), X si ripartirà tra i due liquidi, e la quantità di X in ciascuno dei due liquidi dipenderà dalla solubilità relativa di X in H₂O e in CH₂Cl₂.



Si definisce COEFFICIENTE DI DISTRIBUZIONE o DI RIPARTIZIONE

$$K = \frac{[X]_{fase\ org.}}{[X]_{fase\ acq.}}$$

$$K \approx \frac{\text{SOLUBILITÀ NELLA FASE ORG.}}{\text{SOLUBILITÀ IN H}_2\text{O}} = \frac{S_{ORG}}{S_{H_2O}}$$

CONCLUSIONE:

E' più efficiente fare due piccole estrazioni con poco solvente che una.

In generale, con 2-3 estrazioni si estrae la maggior parte del composto organico dall'acqua (per K maggiore di 4)

Quando il composto è più solubile in acqua che nel solvente organico (K minore di 1), con un'estrazione si estrae poco

TECNICA DEL SALTING OUT (si aggiunge un sale inorganico es, NaCl, e la solubilità del composto nella fase acquosa diminuisce, e quindi K aumenta)

ESTRAZIONE IN CONTINUO

SCELTA DEL SOLVENTE DI ESTRAZIONE

Table 3.4. Some common extraction solvents.

Solvent	Dielectric ^a	B.p. (°C)	Density (g mL ⁻¹) ^b	Flammability ^c	Toxicity ^c	Suitability
Hexane	1.9	68.7	0.65	+++	+	Poor solvent for polar compounds; easily dried
Benzene	2.3	80.1	0.87	+++	+++	Too toxic for general use; prone to emulsions; <u>toluene</u> is less toxic
Ether	4.3	34.6	0.71	+++	+	Good general extraction solvent, especially for oxygen-containing compounds; dissolves up to 1.5% water. Prone to peroxide formation on storage
Chloroform	4.8	61.7	1.48	Nonflammable	+++	Easily dried, toxic; prone to emulsions
Ethyl acetate	6.0	77.1	0.89	+++	+	Good for polar compounds; absorbs a large amount of water
Dichloromethane	8.9	39.7	1.31	Nonflammable	++	Good general extraction solvent; easily dried, but slight tendency to emulsify
1-Butanol	17.5	117.7	0.81	++	+	'Last resort' for extraction of very polar compounds; dissolves up to 20% water

^aAlthough the dielectric constant (ϵ) gives some indication of the polarity of a solvent, it does not always reflect a solvent's ability to dissolve polar organic compounds. ^bWater = 1.0, saturated sodium chloride solution = 1.2: ^c+ = least flammable/toxic, +++ = most flammable/toxic.

Un buon solvente per l'estrazione deve essere:

- IMMISCIBILE CON ACQUA
- POCO SOLUBILE IN ACQUA E NON IGROSCOPICO
- UN BUON SOLVENTE PER LE SOSTANZE DA ESTRARRE
- NON TOSSICO
- NON INFIAMMABILE
- NON ALTOBOLLENTE (va tolto al rotavapor)

ESTRAZIONE DI UN COMPOSTO ORGANICO NEUTRO

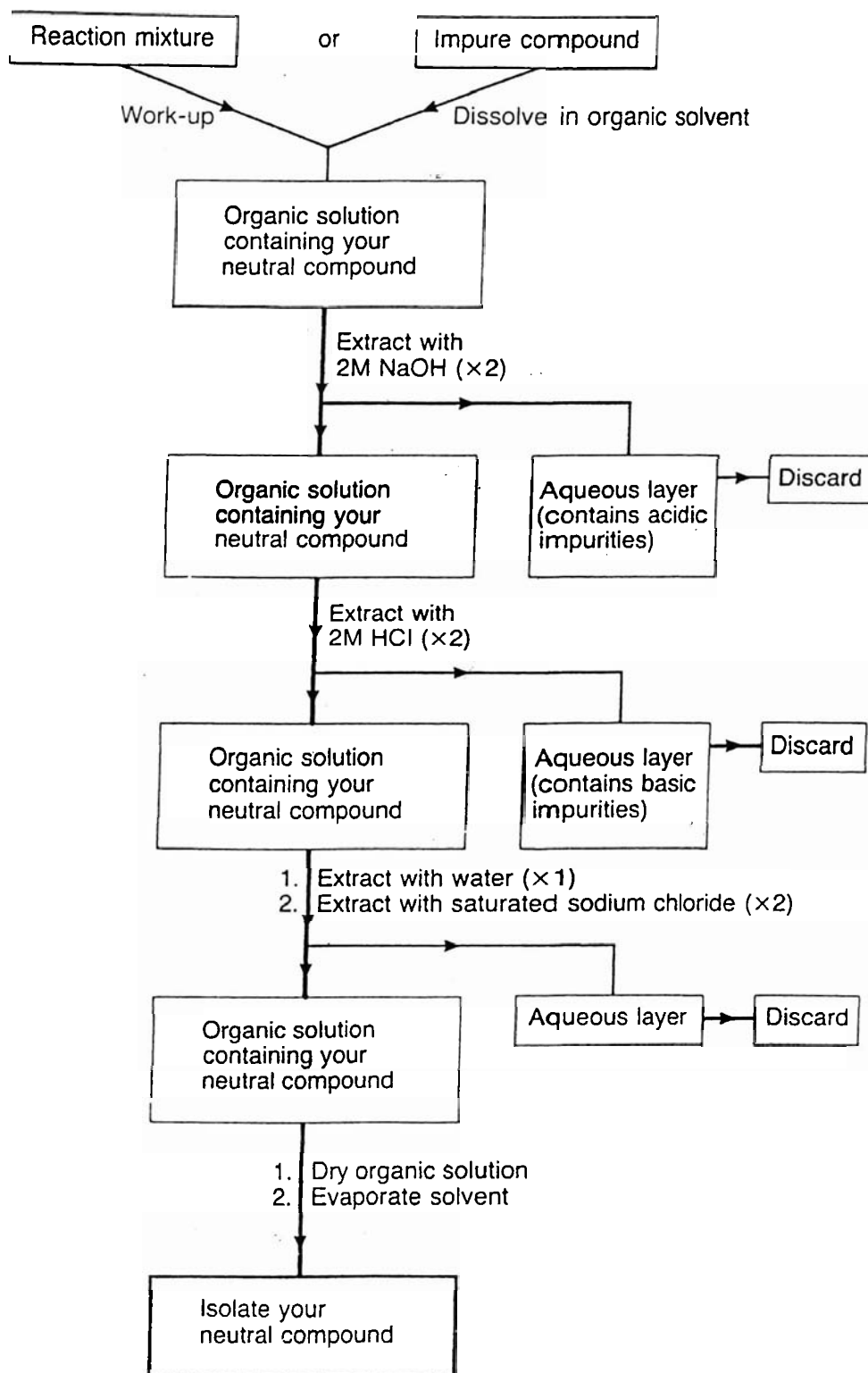


Figure 3.33. Extraction protocol for the isolation and purification of a neutral organic compound.

ANIDRIFICAZIONE DELLE FASI ORGANICHE

LAVAGGIO CON BRINE (solux satura di NaCl):

Serve per anidrificare ulteriormente la fase organica.
SPESSO SI ELIMINANO ANCHE LE EMULSIONI

AGGIUNTA DI UN AGENTE ANIDRIFICANTE

Gli agenti anidrificanti sono dei sali inorganici (ANIDRI) che reagiscono velocemente con acqua idratandosi (ripristinando l'acqua di cristallizzazione)

L'agente anidrificante deve essere:

- TOTALMENTE INSOLUBILE NEL SOLVENTE
- INERTE verso i composti organici (incluso il solvente)

Table 3.5. Some common drying agents for organic solutions.*

Drying agent	Capacity [†]	Speed	Efficiency	Applicability
Calcium chloride	High 90%	Slow	Poor	Use only for hydrocarbons or halides; reacts with most oxygen- and nitrogen-containing compounds; may contain CaO (basic)
Calcium sulfate (Drierite®)	Low 7%	Very fast	Very good	Generally useful; neutral
Magnesium sulfate	High 100%	Fast	Good	Excellent general purpose drying agent; a weak Lewis acid and should not be used for very acid-sensitive compounds
Molecular sieves	Moderate 20%	Fast	Good	When freshly activated, excellent for removing most of the water, but solutions should be pre-dried with a higher capacity agent first
Potassium carbonate	Quite high	Quite fast	Quite good	Basic; reacts with acidic compounds; good for oxygen- and nitrogen-containing compounds
Sodium sulfate	High 75%	Slow	Poor	Mild, generally useful, but less efficient than MgSO ₄

*These agents are for drying organic solutions, not for drying organic solvents. The drying of organic solvents is an entirely separate problem; see Appendix 2.

[†]The number indicates the amount of water, as a percentage of its own weight, that a drying agent can take up.

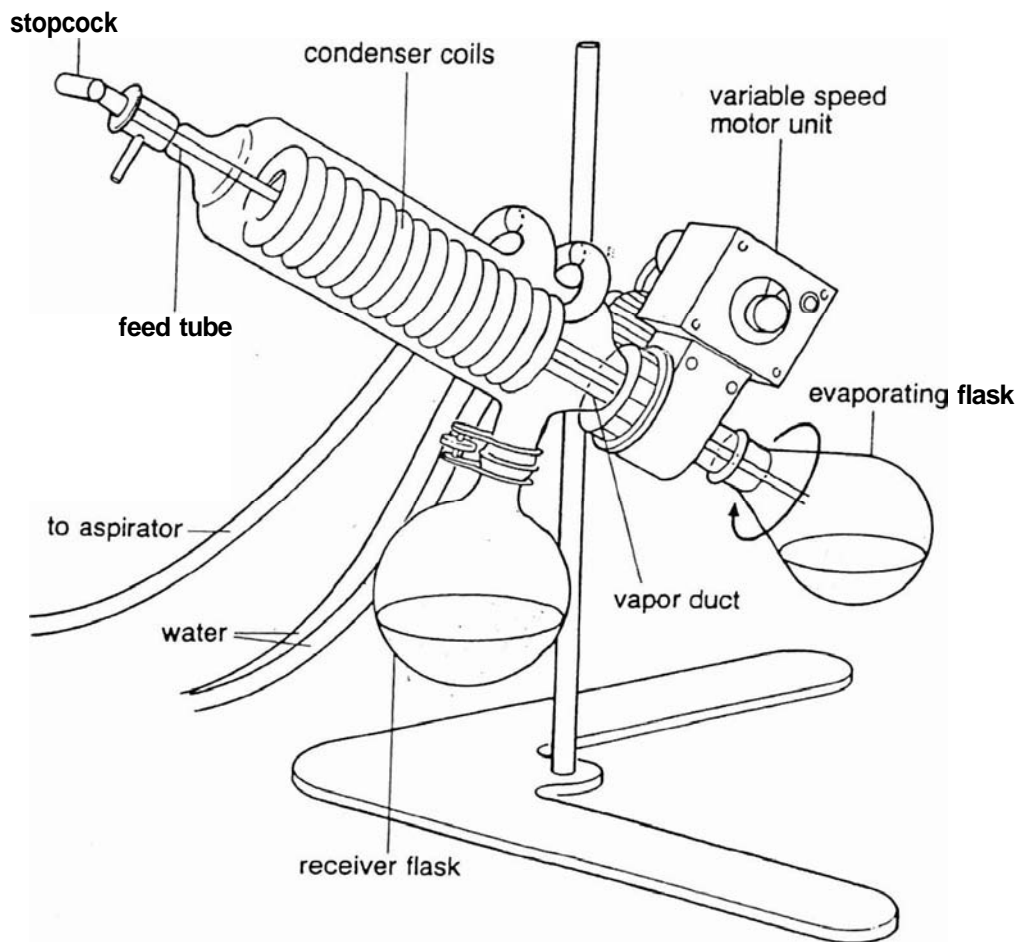
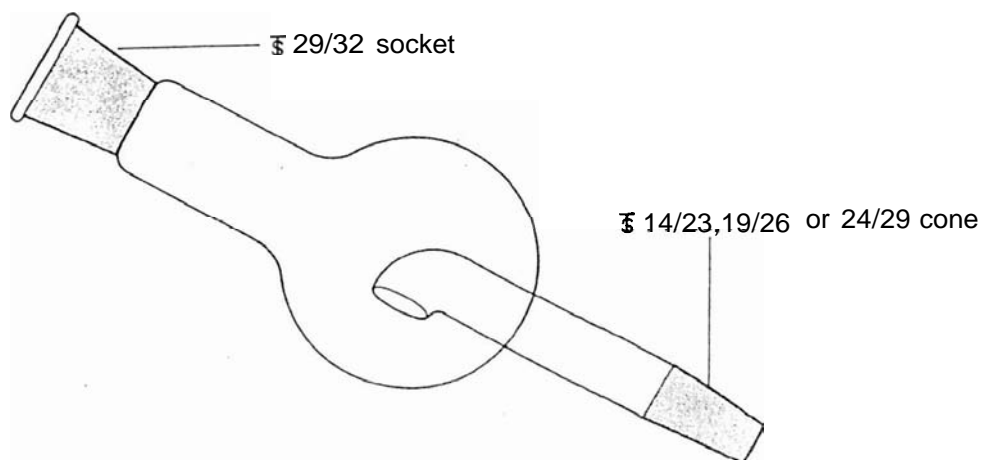
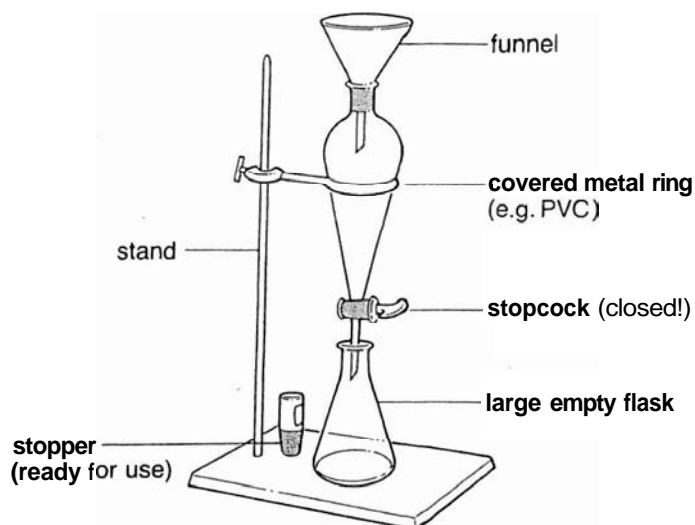


Figure 2.26. Typical example of a rotary evaporator (the clip holding the evaporating flask has been omitted for clarity).



COME SI USA UN IMBUTO SEPARATORE?



AGITAZIONE DELL'IMBUTO SEPARATORE

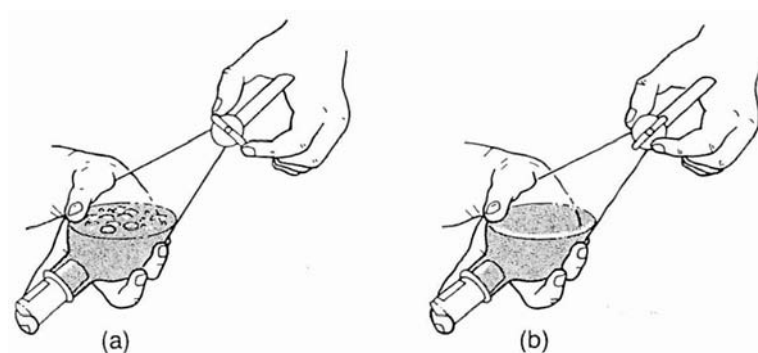
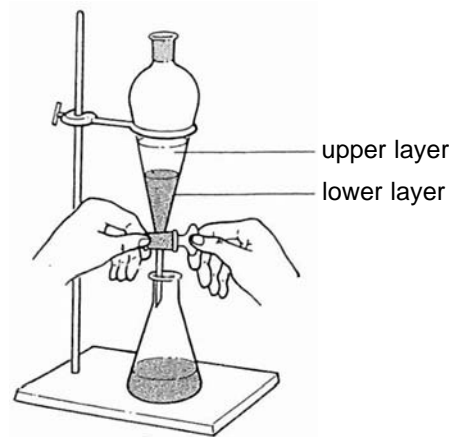


Figure 3.30. (a) Holding a separator during shaking; (b) holding a separatory funnel during venting. Always point the stem away from others during venting.

SEPARAZIONE DEI DUE STRATI



PROBLEMI CHE SI POSSONO INCONTRARE

1. Miscela scura - interfaccia non visibile
2. Miscela chiara ma interfaccia non visibile
3. Formazione di un unico strato
4. Materiale insolubile all'interfaccia
5. Formazione di emulsioni
6. **NON** si trova il prodotto dopo evaporazione della fase organica

EMULSIONI

Quando le gocce di una soluzione si sospendono nell'altra soluzione e la sospensione **non** si separa per gravità

Evitare, se possibile, solventi che tendono a dare emulsioni e, basiforti che possono portare alla formazione di saponi

Se si forma un'emulsione nonostante le precauzioni, questa va rotta prima di fare l'estrazione

1. LASCIAR RIPOSARE, AGITANDO LEGGERMENTE
2. AGGIUNGERE UN PO' DI SOLUX SATURATO DI NaCl (aumenta la densità della fase acquosa)
3. AGGIUNGERE QUALCHE GOCCIA DI EtOH ALL'EMULSIONE
4. FILTRARE IL TUTTO (i solidi sospesi stabilizzano le emulsioni)
5. TRASFERIRE TUTTO IN UNA BEUTA ED ASPETTARE, con PAZIENZA!