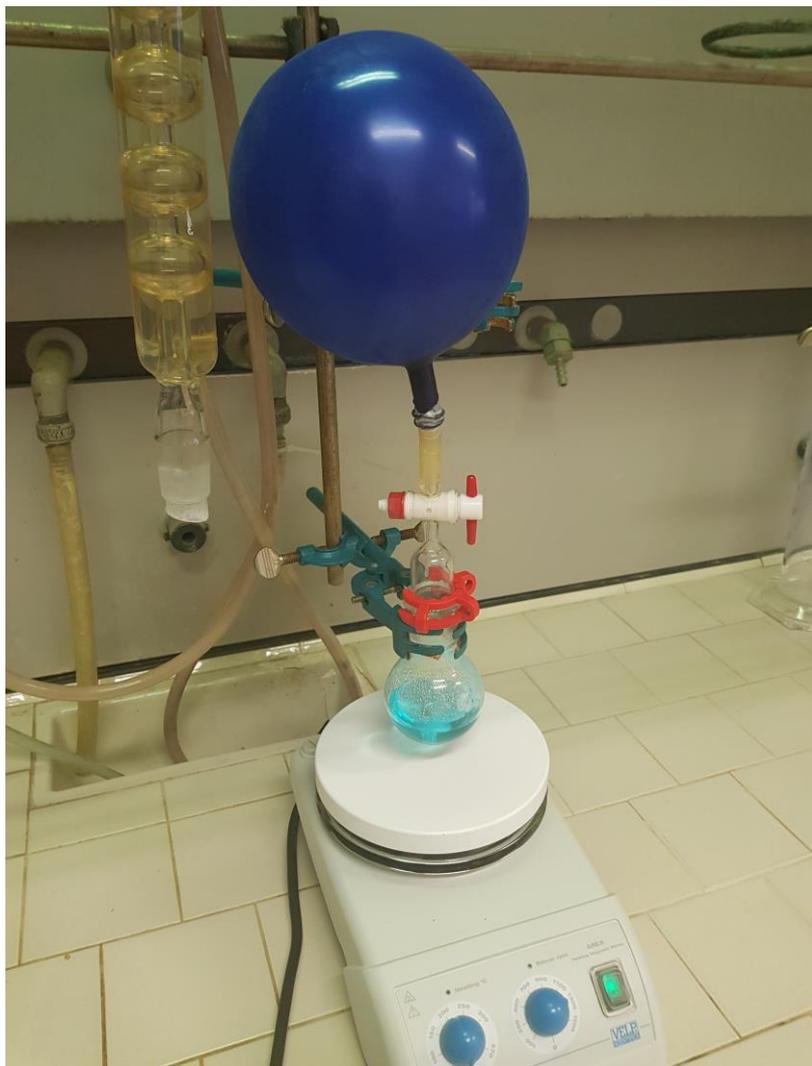


Allestimento standard reazioni a temperatura ambiente e sotto agitazione

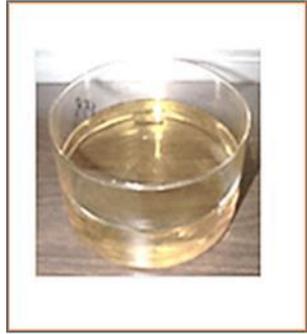


Allestimento standard reazioni a temperatura ambiente e sotto agitazione



Valvola a CaCl_2

Sistemi di Riscaldamento di miscele



BAGNI AD OLIO/ACQUA

Olio di silicone

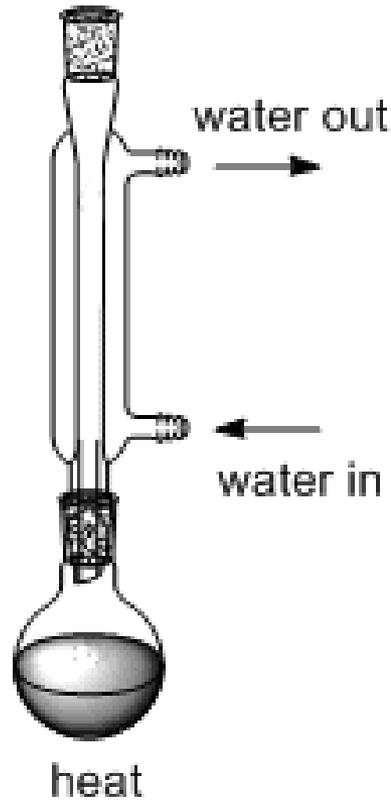
- ✓ Inerte
- ✓ Consente di scaldare fino a 300 °C
- ✓ Si scalda lentamente



MANTELLO RISCALDANTE

Calotta emisferica di fibre di vetro in cui sono immerse spirali a resistenza elettrica

- ✓ Si scalda velocemente



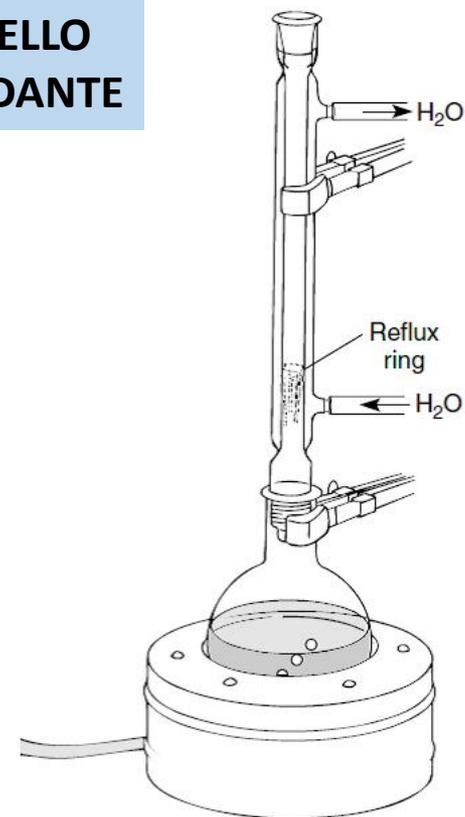
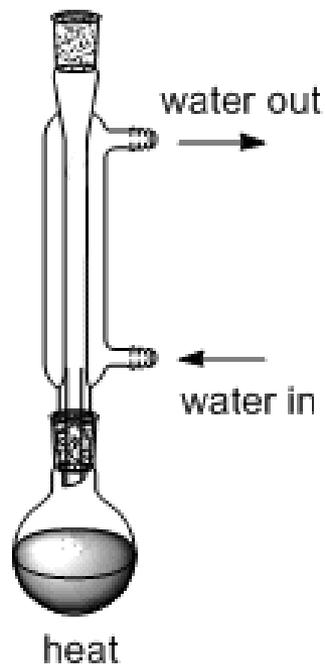
Sistemi di Riscaldamento di miscele

BAGNI AD OLIO

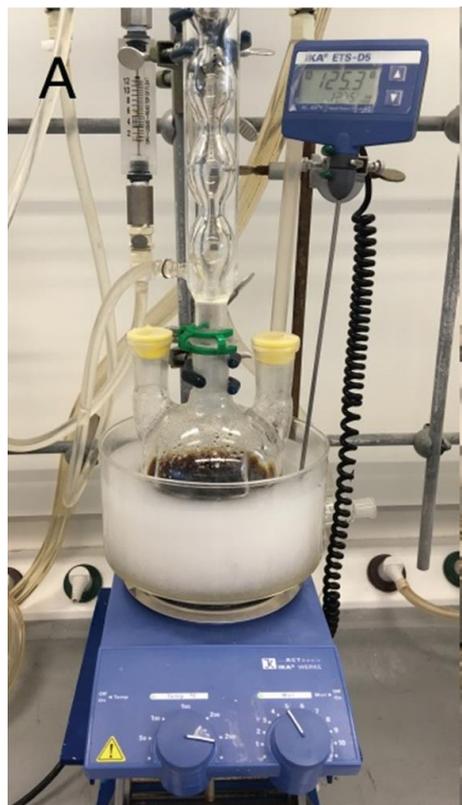


MANTELLO RISCALDANTE

Sonda per la rilevazione e programmazione della temperatura. Come fluido in cui immergere il Pallone.



A. Reflux apparatus for macroscale reactions, using a heating mantle and water-jacketed condenser.



RISCALDAMENTO A RICADERE

Il pallone con il liquido bollente viene collegato a un refrigerante in cui circola acqua di raffreddamento.

Il refrigerante deve essere sempre pieno e il flusso dell'acqua deve essere opportunamente regolato.

Anello di riflusso: delimita la parte superiore asciutta del refrigerante da quella inferiore in cui si ha fenomeno di condensazione

Consente di scaldare per lungo tempo una miscela con la possibilità di lasciarla incustodita.

La temperatura di reazione è dettata dal punto di ebollizione del solvente.

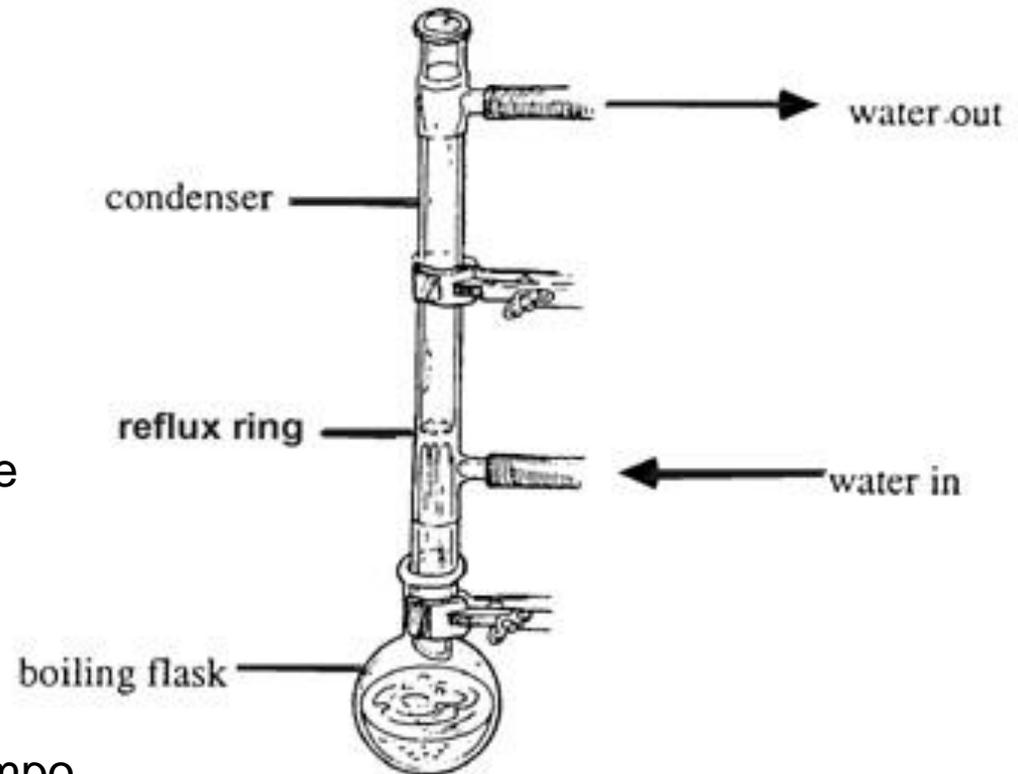


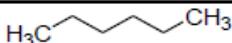
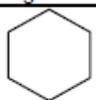
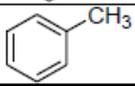
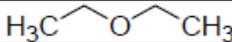
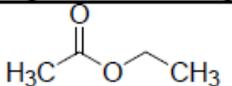
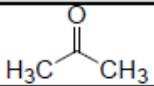
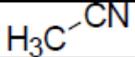
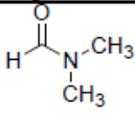
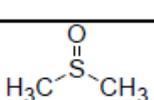
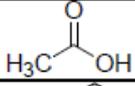
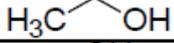
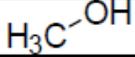
Tabella 1.1. Caratteristiche dei principali solventi organici. a): punto di ebollizione; b): polarità; c): densità; d): solubilità in acqua (p/p).

L'ETERE DI PETROLIO, LIGROINA

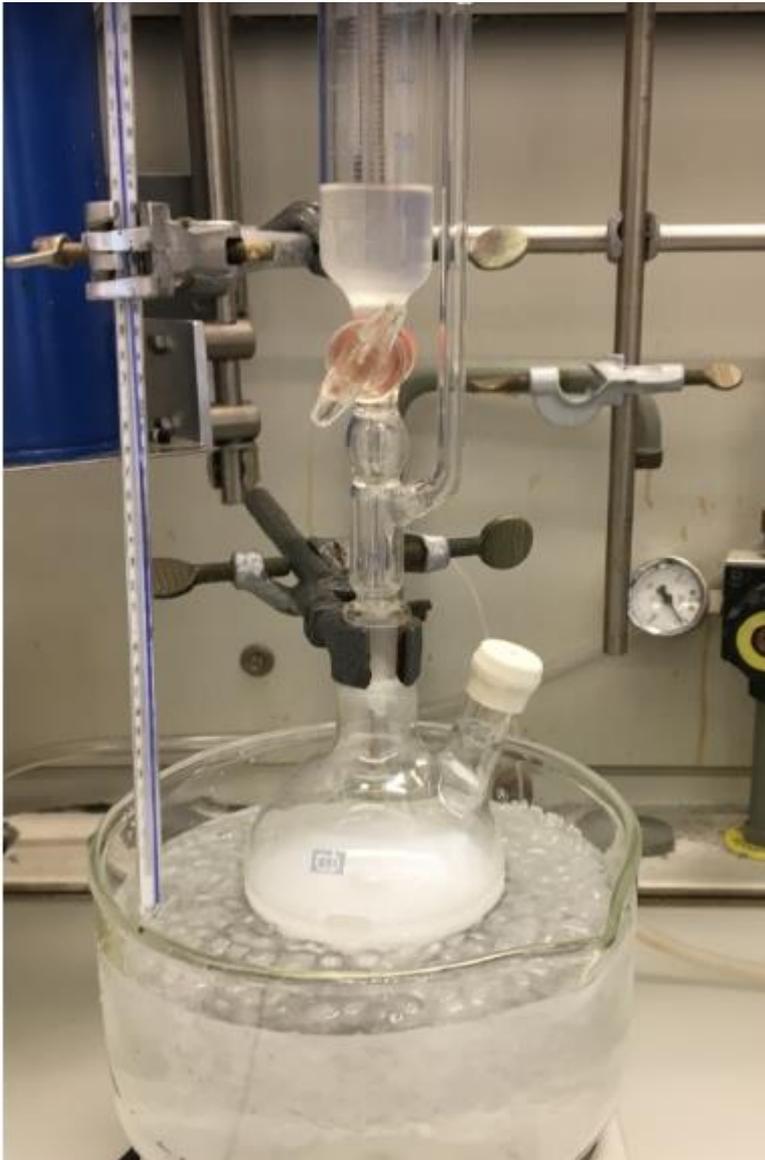
è composto da idrocarburi leggeri derivati dalla distillazione frazionata del petrolio.

Chimicamente è una miscela di alcani, cicloalcani, alcheni e idrocarburi aromatici diversi, accomunati dal punto di ebollizione simile.

Esistono diversi tipi di etere di petrolio, classificati in funzione del loro punto di ebollizione, tale differenza riflette la loro composizione (35–60 °C).

Solvente	Struttura	P.eb. °C ^a	P. ^b	D. ^c	S. H ₂ O ^d
Solventi apolari					
Esano		69	0.2	0.655	0.001
Cicloesano		81	0.3	0.655	0.01
Toluene		111	2.4	0.867	0.051
Etere etilico		35	2.8	0.713	6.89
Etile acetato		77	4.4	0.897	8.70
Tetraidrofurano		66	4.0	0.886	100
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	40	3.1	1.326	1.600
Solventi polari aprotici					
Acetone		56	5.1	0.786	100
Acetonitrile		82	5.8	0.786	100
N,N-dimetilformammide (DMF)		153	6.4	0.944	100
Dimetilsolfossido (DMSO)		189	7.2	1.092	100
Solventi polari protici					
Acido acetico		118	6.2	1.049	100
Alcool etilico		79	5.2	0.789	100
Alcool metilico		65	5.1	0.791	100
Acqua	H ₂ O	100	9.0	0.998	100

Sistemi di raffreddamento di miscele



Acqua e ghiaccio: 0°C

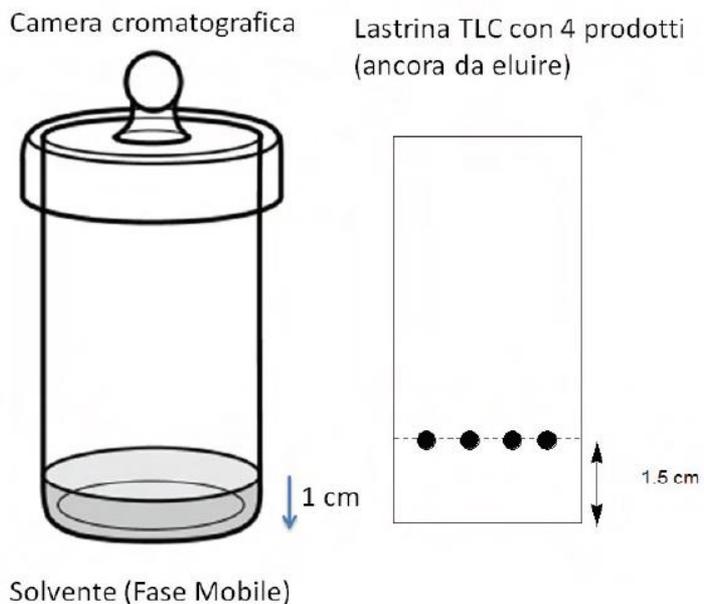
Acqua, ghiaccio e NaCl : -10°C

Ghiaccio secco e acetone: -78°C

Miscela con azoto liquido: -195.8°C

Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)

La TLC è una tecnica analitica cromatografica che sfrutta la diversa capacità dei composti di interagire con una fase stazionaria mentre sono trascinati da una fase mobile (solvente o miscela di solventi solubili tra loro) che sale per capillarità.



In chimica organica l'analisi con TLC e' utilizzata per:

- a) verificare la purezza di un composto.**
- b) identificare un prodotto in una miscela**
- c) seguire e verificare l'andamento di una reazione chimica.**
- d) Controllare l'andamento di una estrazione**

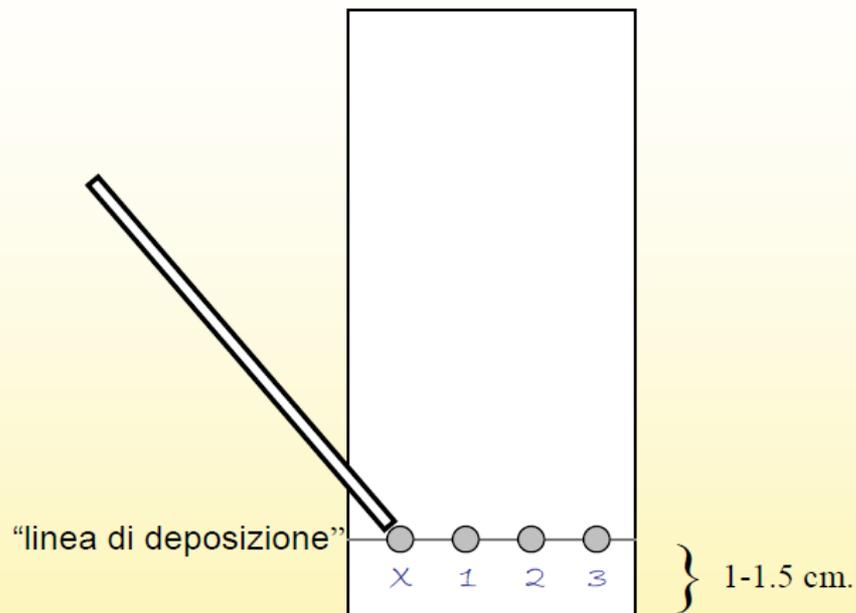
Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)

Preparazione della lastrina

Sciogliere o diluire il campione (pochi mg se solido, oppure una piccola goccia se liquido) in una provetta, con 1-2 ml di solvente, ad esempio CH_2Cl_2 . Se si analizza una soluzione (cioè un solido o un liquido già sciolto in qualche solvente) non è indispensabile diluire.

Preparare la lastra tracciando delicatamente con la matita una linea parallela al bordo a 1-1.5 cm, indicando con sigle le sostanze depositate in corrispondenza delle macchie.

Depositare il campione. Si immerge nella soluzione un capillare, e lo si appoggia sulla linea tracciata lasciando una piccola macchia (diametro < 3 mm).

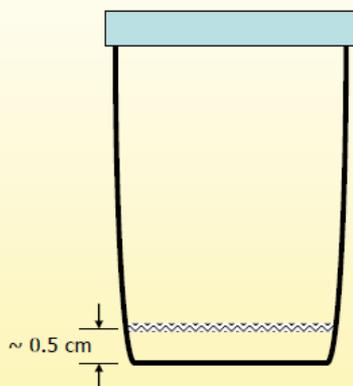


X miscela
1,2,3 composti puri

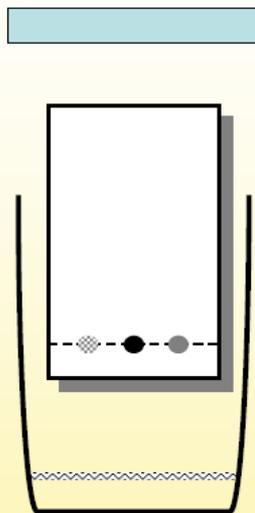
Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)

Eluizione della lastrina

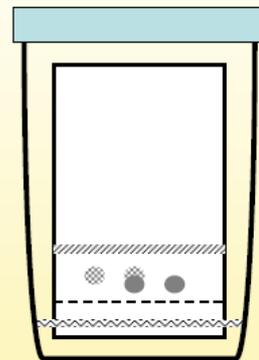
Si pone la lastra preparata nella **camera di sviluppo** (barattolo di marmellata), satura del solvente di trasporto (eluente).



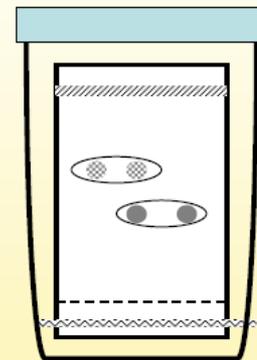
La lastra è introdotta in modo che la base sia immersa nel solvente, ma senza superare la linea tracciata a matita.



Si chiude la camera e si osserva la salita per capillarità (corsa) del solvente lungo la lastrina.



Attendere fino a quando il solvente è salito a circa 2/3 dell'altezza



-  Composto A (meno polare)
-  Composto B (più polare)
-  Miscela A+B

Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)

Quale parametro caratterizza il composto? L' R_f , numero sempre minore di 1. Esso è il rapporto tra la distanza percorsa dal composto (centro della macchia) e la distanza percorsa dal fronte del solvente. A fine eluizione, si deve quindi segnare fin dove era arrivato il solvente.

Analisi dei risultati

A. Determinare il fattore di ritenzione (R_f) per ciascuna macchia.

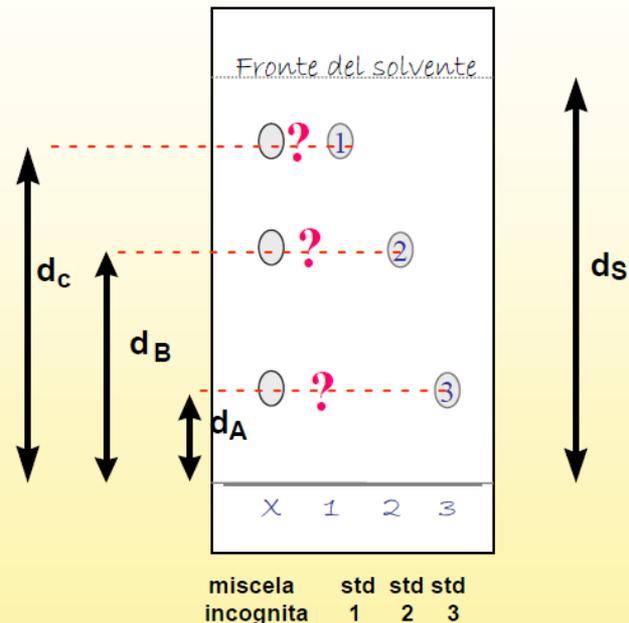
$$R_f = \frac{\text{distanza tra macchia e linea di deposizione}}{\text{distanza tra il fronte del solvente e linea di deposizione}}$$

$$R_f \text{ componente A} = \frac{d_A}{d_S}$$

$$R_f \text{ componente B} = \frac{d_B}{d_S}$$

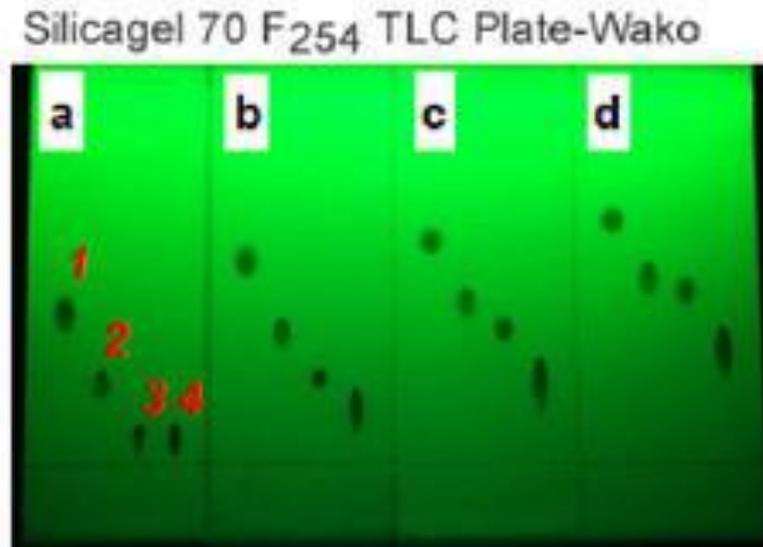
B. I componenti incogniti vengono identificati per confronto con gli R_f degli standard, anche su lastre caricate separatamente.

L' R_f è specifico, definita la miscela eluente, per ogni sostanza organica.



Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)

La visualizzazione dei prodotti incolori viene effettuata grazie alla presenza, sulla lastrina, di un prodotto fluorescente (si nota la sua presenza dal fatto che la dicitura sulla scatola porta la sigla **F254**, cioè **fluorescente quando irradiata con una radiazione di lunghezza d'onda pari a 254 nm**). Quando esposta a radiazione di tale lunghezza d'onda, la lastrina appare colorata; se è presente un composto organico insaturo, esso assorbirà la radiazione elettromagnetica a 254 nm, e la sua presenza verrà svelata dall'apparire di una macchia scura. Maggiore la concentrazione di prodotto, più scura apparirà la macchia.



Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)

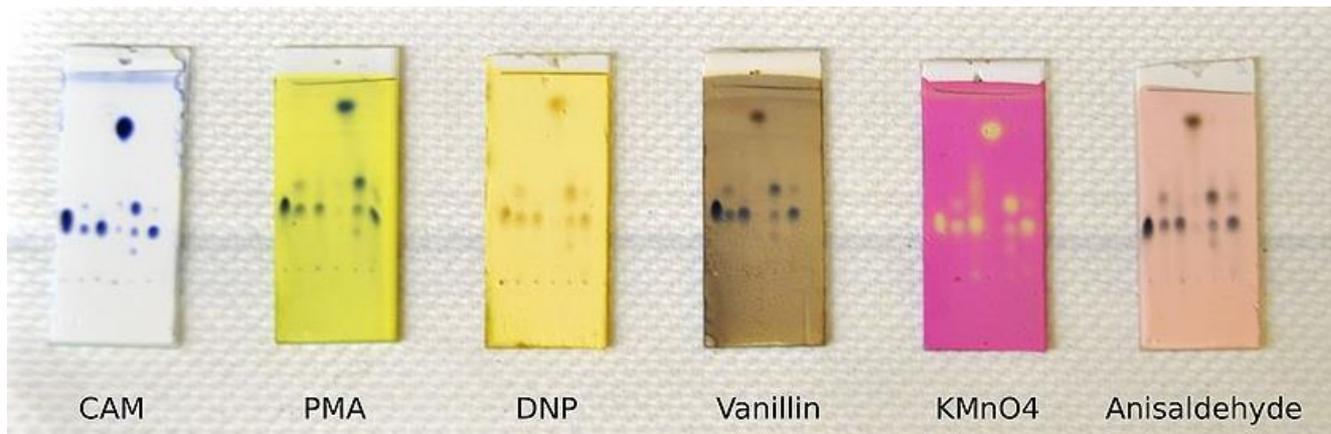
UV 254nm



Ninhydrin stain



KMnO₄ stain



CAM

PMA

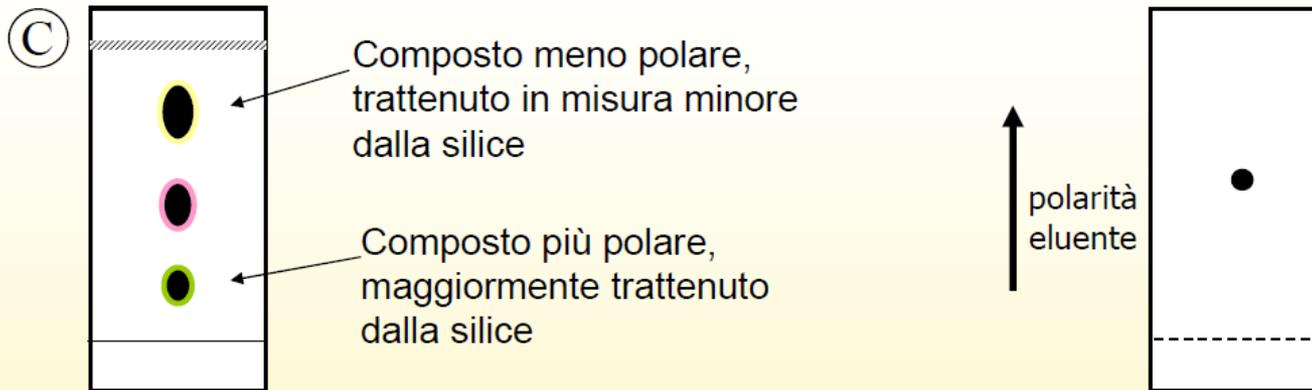
DNP

Vanillin

KMnO₄

Anisaldehyde

Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)



La separazione dei componenti della miscela è dovuta alla loro diversa affinità per la fase mobile (l'eluente) e per la fase stazionaria (silice).

Tale affinità dipende soprattutto dalla **polarità** dei composti da separare, della fase stazionaria e dell'eluente.

Le TLC su gel di silice sono un esempio di cromatografia in fase diretta, in cui la fase stazionaria è più polare rispetto alla fase mobile, per cui i composti più polari sono più trattenuti (perché hanno maggiore affinità con la silice) rispetto ai composti meno polari.

Fase stazionaria: gel di silice steso su un supporto inerte alluminio/vetro/plastica.

Fase mobile : solventi organici relativamente apolari.

Cromatografia analitica su strato sottile (TLC)

Fase mobile: che solventi si possono usare?



Solventi organici puri o miscele di solventi miscibili tra loro: etere di petrolio/acetato, acetato/metanolo, etere/cicloesano, etile acetato/cicloesano, acetone/cicloesano, etile acetato/etere, acetone/etere, acetone/etile acetato, metanolo/acetone.



Se si vuole che un composto migri con un R_f maggiore in presenza di una fase diretta si deve aumentare la polarità della fase mobile.

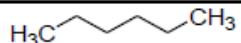
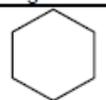
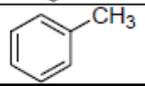
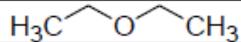
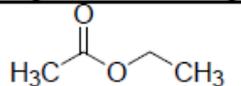
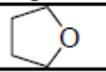
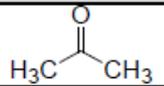
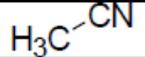
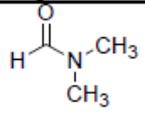
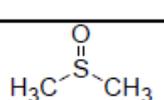
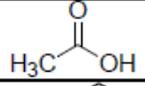
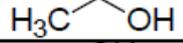
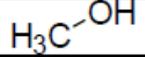
Questo comporta, se si ha come eluente una miscela di solventi, la necessità di aumentare la percentuale del solvente più polare.

In TLC su gel di silice, i solventi molto polari, come gli alcoli, possono essere usati ma solo in piccola quantità poiché disattivano la silice. Acido acetico (poche gocce ammesse), alcool etilico e metilico (ammessi in percentuale bassa). Acetonitrile, DMF, DMSO, e acqua, non si usano in quanto troppo polari.

Tabella 1.1. Caratteristiche dei principali solventi organici. a): punto di ebollizione; b): polarità; c): densità; d): solubilità in acqua (p/p).

ETERE DI PETROLIO

P = 0.1

Solvente	Struttura	P.eb. °C ^a	P. ^b	D. ^c	S. H ₂ O ^d
Solventi apolari					
Esano		69	0.2	0.655	0.001
Cicloesano		81	0.3	0.655	0.01
Toluene		111	2.4	0.867	0.051
Etere etilico		35	2.8	0.713	6.89
Etile acetato		77	4.4	0.897	8.70
Tetraidrofurano		66	4.0	0.886	100
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	40	3.1	1.326	1.600
Solventi polari aprotici					
Acetone		56	5.1	0.786	100
Acetonitrile		82	5.8	0.786	100
N,N-dimetilformammide (DMF)		153	6.4	0.944	100
Dimetilsolfossido (DMSO)		189	7.2	1.092	100
Solventi polari protici					
Acido acetico		118	6.2	1.049	100
Alcool etilico		79	5.2	0.789	100
Alcool metilico		65	5.1	0.791	100
Acqua	H ₂ O	100	9.0	0.998	100

Purificazione di solidi. Cristallizzazione

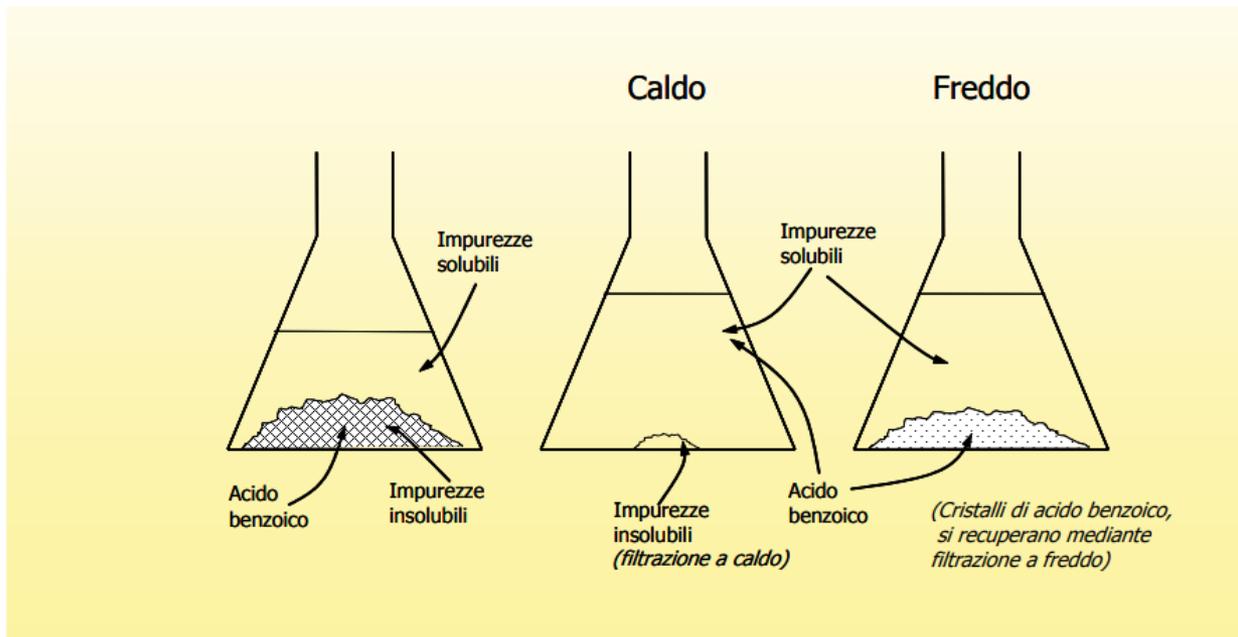
Si basa sull'ottenimento di una soluzione sovrasatura di prodotto.

Esistono due tecniche per la purificazione di un solido mediante cristallizzazione: caldo/freddo o tecnica dei due solventi.

Caldo/freddo

Si solubilizza il composto nella minima quantità di solvente all'ebollizione in una beuta contenente una bacchetta di vetro per regolare l'ebollizione; se necessario (impurezze, pezzi di carta ecc.) si filtra e si lascia raffreddare lentamente la soluzione.

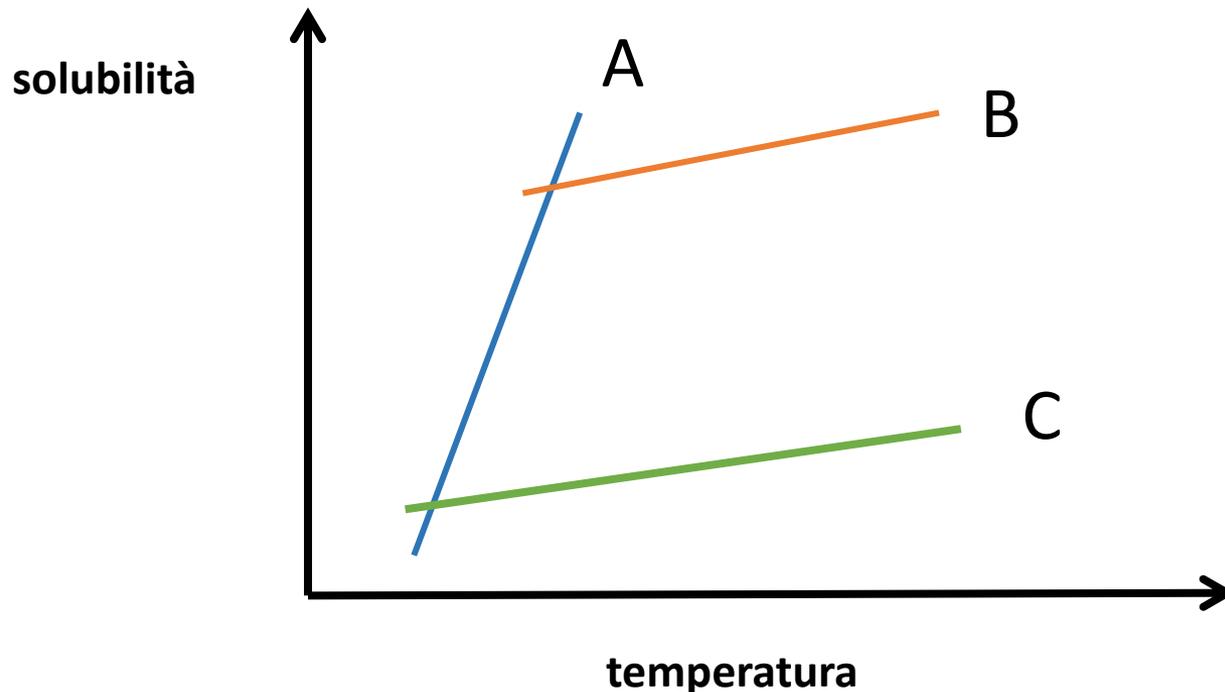
Non si procede aggiungendo solido al solvente ma viceversa



Purificazione di solidi. Cristallizzazione

Come si scelgono i solventi?

- ✓ Deve essere facilmente allontanabile e inerte nei confronti del prodotto da isolare.
- ✓ E' sconsigliato impiegare solventi il cui punto di ebollizione superi quello di fusione della sostanza da cristallizzare.
- ✓ Il solvente ottimale è quello in cui la sostanza da isolare è poco solubile a temperatura ambiente e molto solubile a caldo. Dei tre solventi A, B e C nel grafico a seguire solo il solvente A può definirsi ottimale.



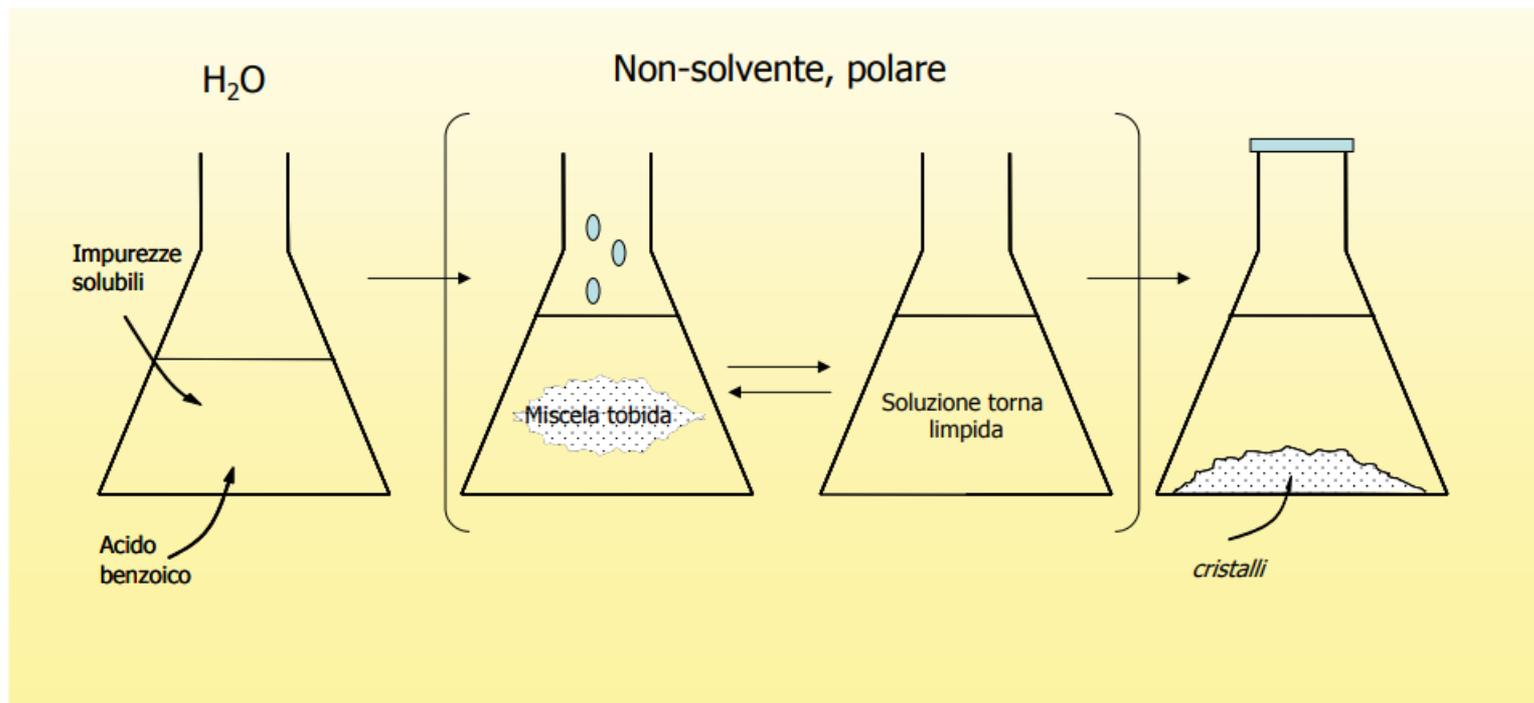
Come si individua in pratica?

- Un po' di prodotto viene messo in una serie di provettine e si fanno varie prove.
- Tenere presente la regola empirica secondo cui il simile scioglie il simile.

Purificazione di solidi. Cristallizzazione

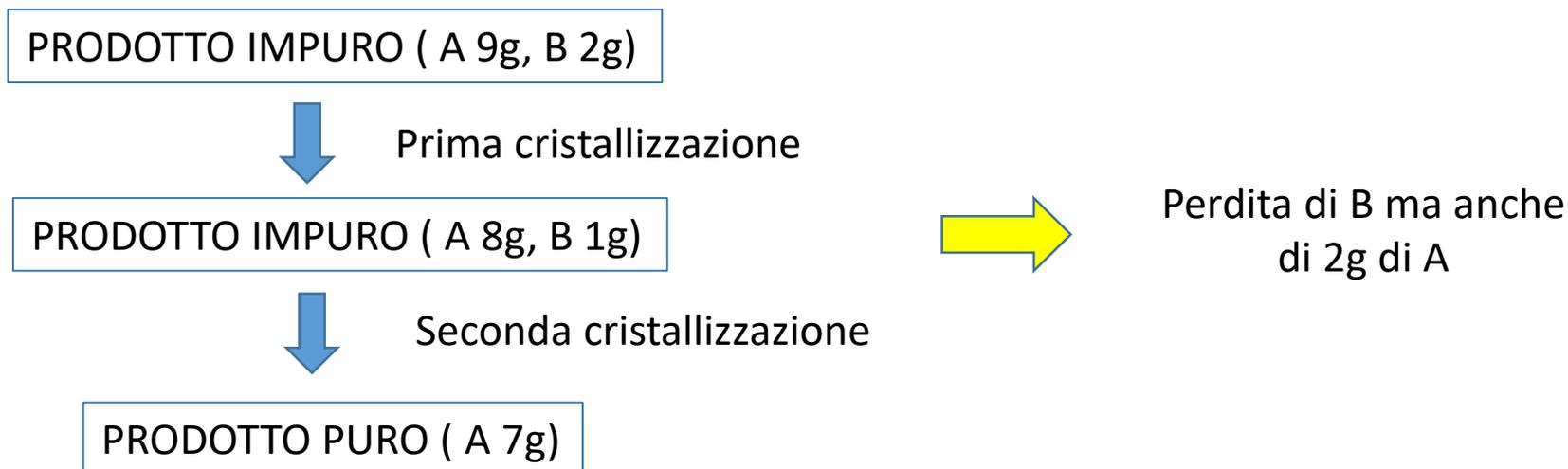
Tecnica dei due solventi

Si scioglie il prodotto in un solvente in cui il prodotto è solubile (a caldo o a freddo), si filtra (se necessario) indi si aggiunge un secondo solvente miscibile col primo in cui il prodotto non sia solubile, fino a che si nota intorbidimento. Si lascia quindi a riposo.



Purificazione di solidi. Cristallizzazione

- ✓ Il processo viene definito CRISTALLIZZAZIONE se la crescita del cristallo è lenta e selettiva o PRECIPITAZIONE se il fenomeno avviene in maniera rapida.
- ✓ Si può facilitare il processo con una bacchetta di vetro, raffreddando in bagno di ghiaccio o aggiungere una piccola quantità di prodotto puro che innesca la cristallizzazione.
- ✓ E' efficace solo se le impurezze hanno diversa solubilità rispetto al composto di interesse. In caso contrario può non essere la tecnica più giusta da adottare.



Separazione di solidi da liquidi: SISTEMI DI FILTRAZIONE

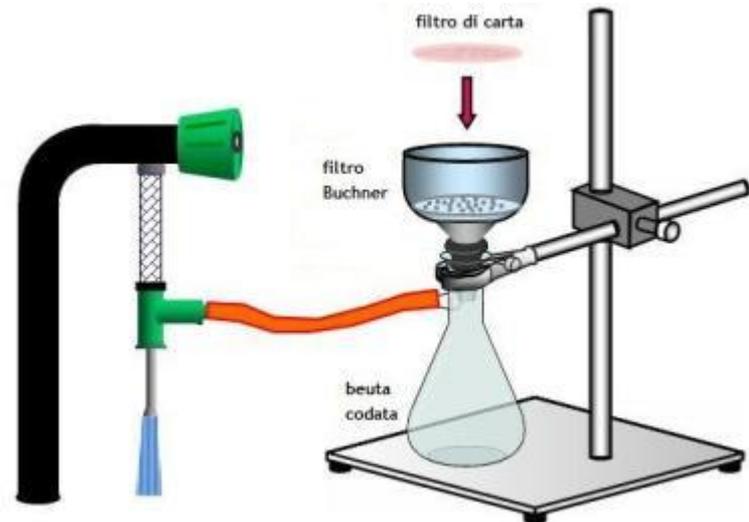
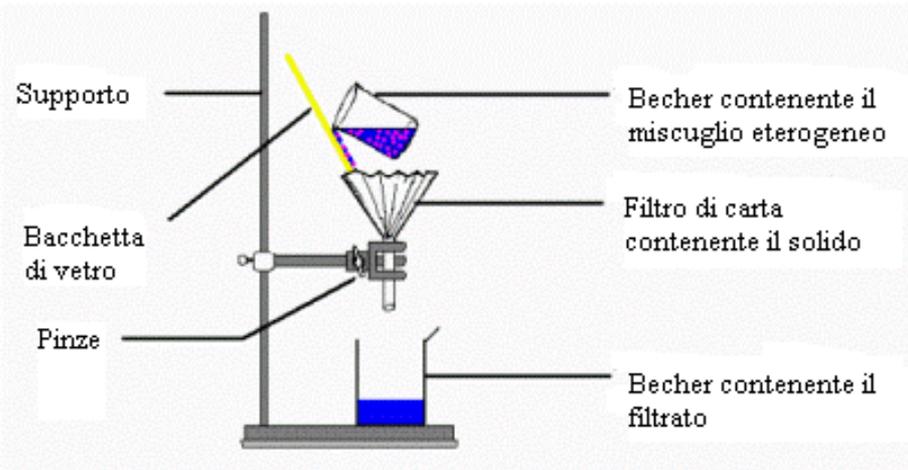


APPLICAZIONE: eliminare impurezze solide da una miscela o separare il prodotto di interesse solido da una soluzione in cui era precipitato

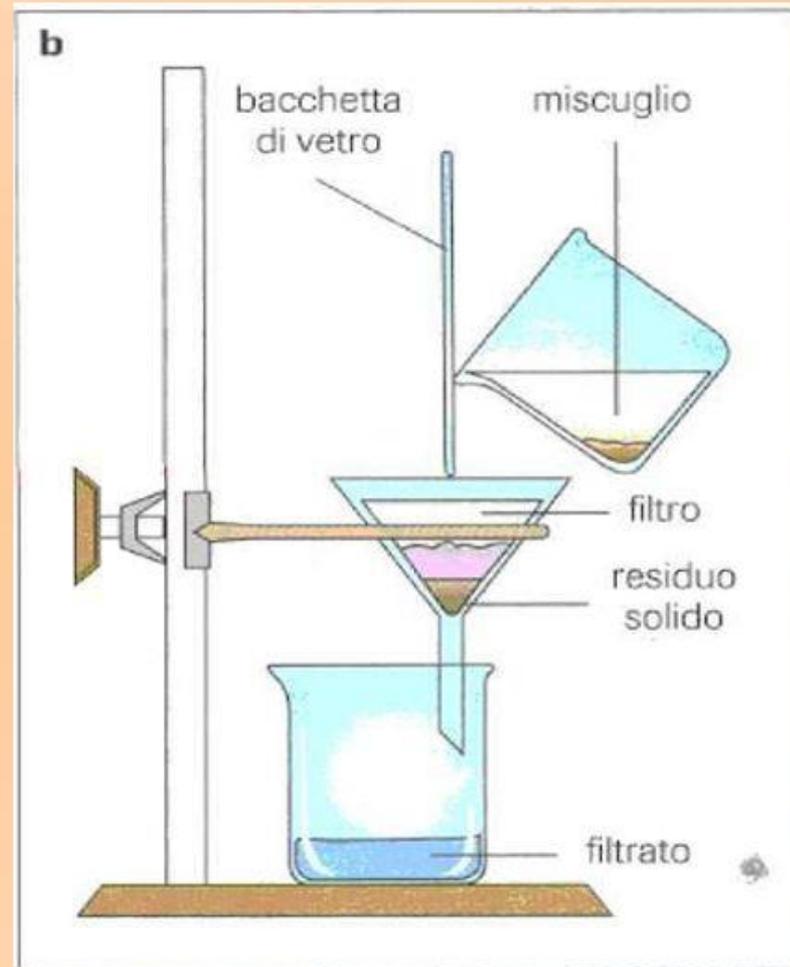
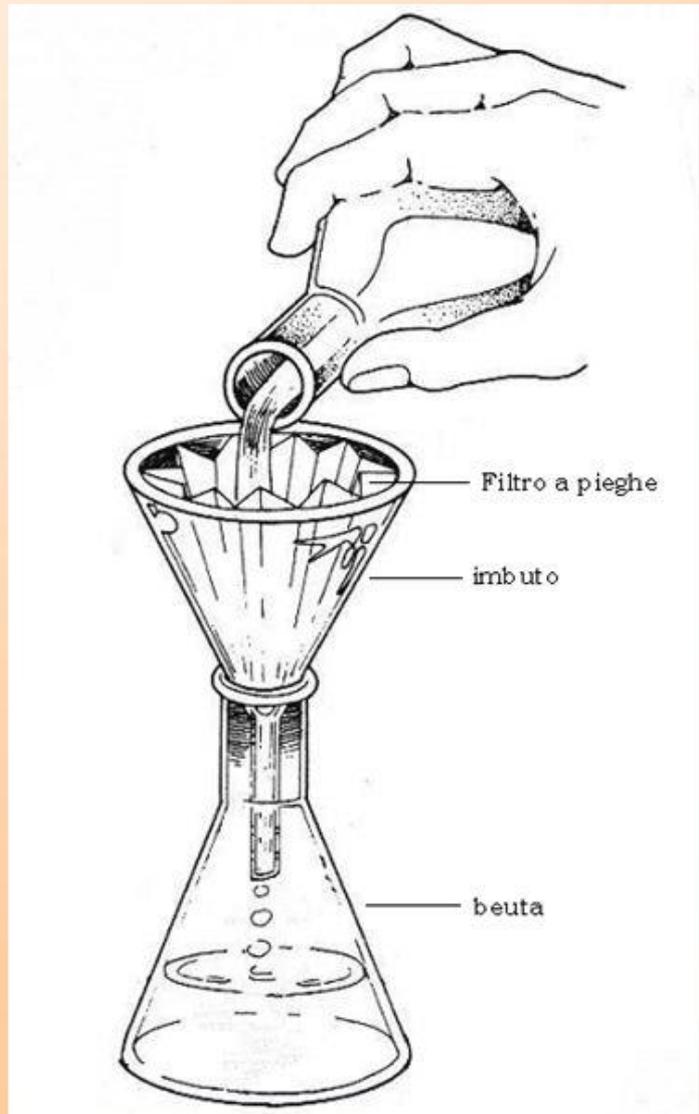


Filtrazione per **GRAVITÀ**:
se interessa recuperare il liquido

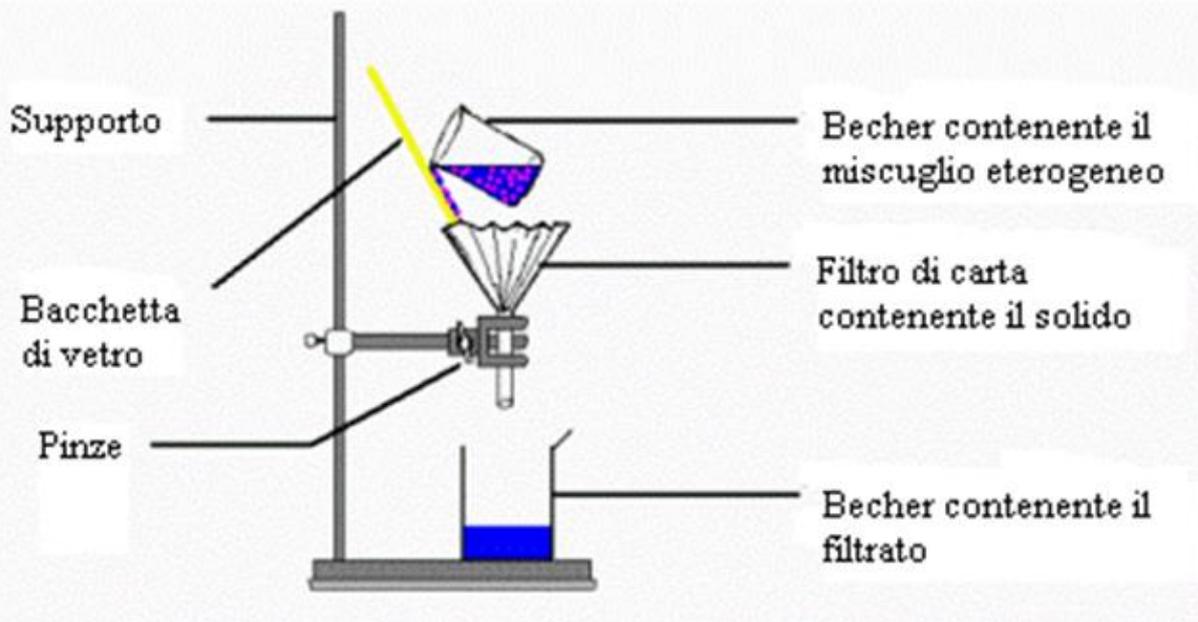
Filtrazione in **DEPRESSIONE**:
tecnica di filtrazione che si usa principalmente quando si vuole recuperare il solido.



Filtrazione per gravità



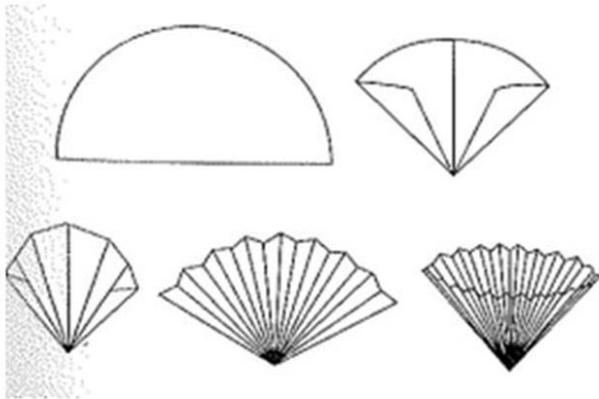
FILTRAZIONE PER GRAVITÀ



Per le filtrazioni a caldo
È consigliabile un gambo corto
e largo

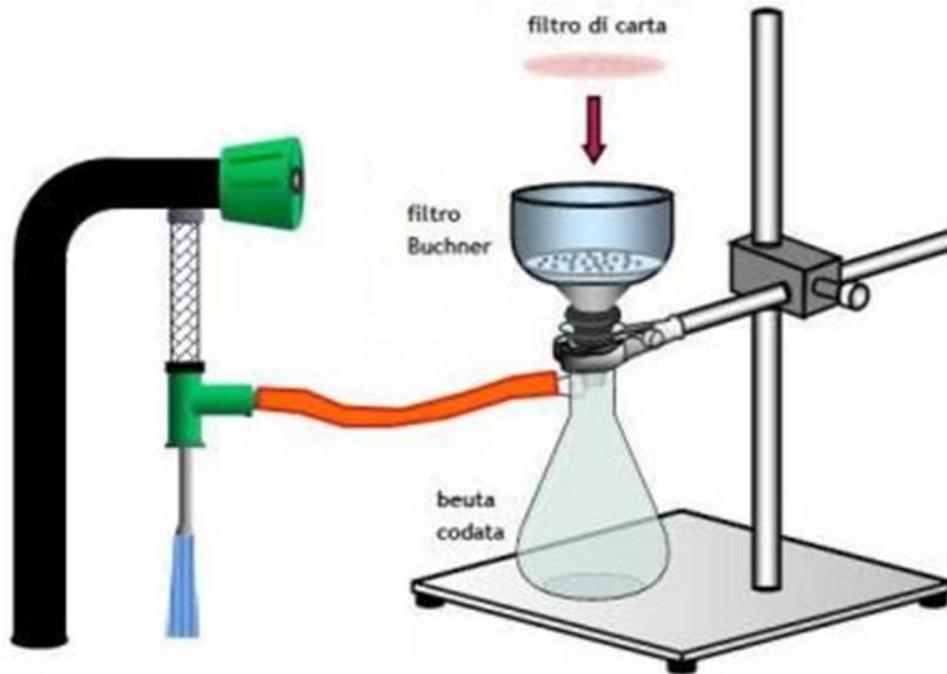


Filtri piani



Filtri a pieghe

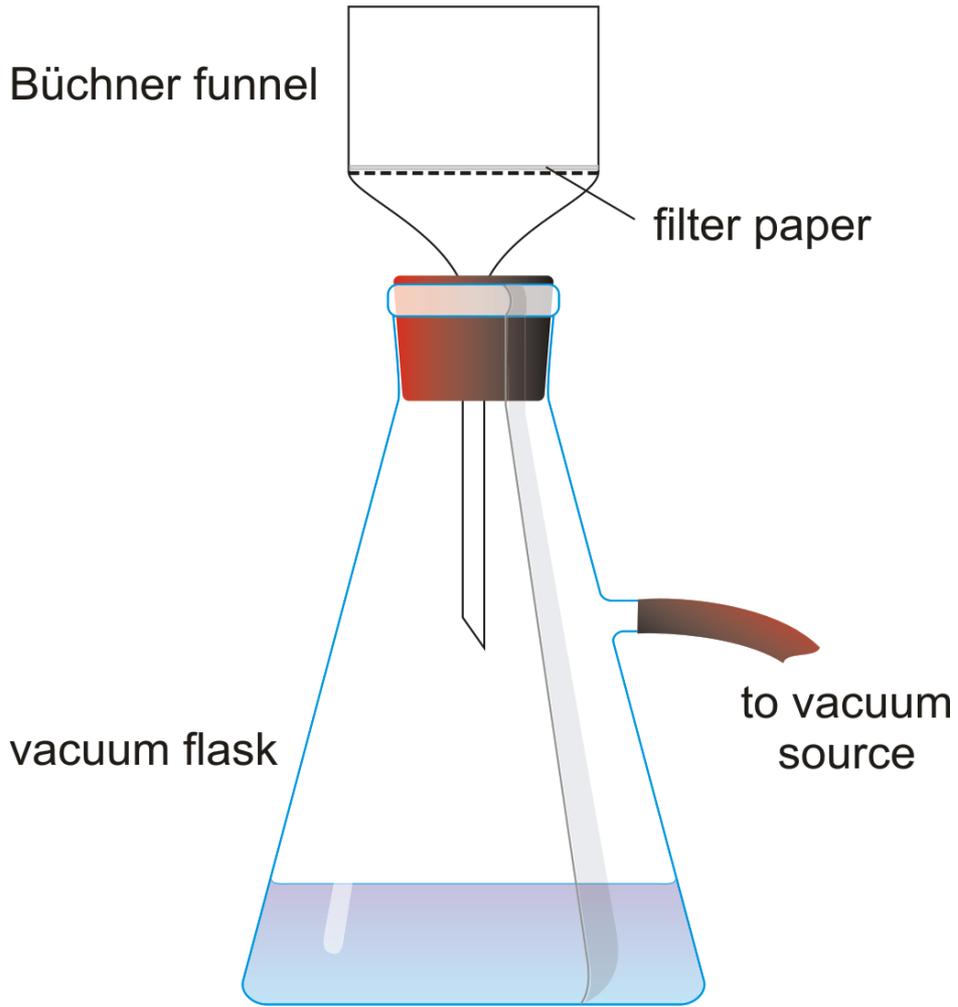
FILTRAZIONE SOTTO VUOTO



Vetro sinterizzato a porosità variabile: Porosità (diametro del poro maggiore): da P 0 (filtrazioni grossolane), range 250-500 μm a P 5 (filtrazioni batteriologiche), range 1-1.6 μm

La sinterizzazione è un particolare trattamento termico (cioè ad elevata temperatura) che trasforma un materiale polverulento in un materiale indivisibile. Può essere svolta a pressione atmosferica o a pressione elevata.

FILTRAZIONE SOTTO VUOTO

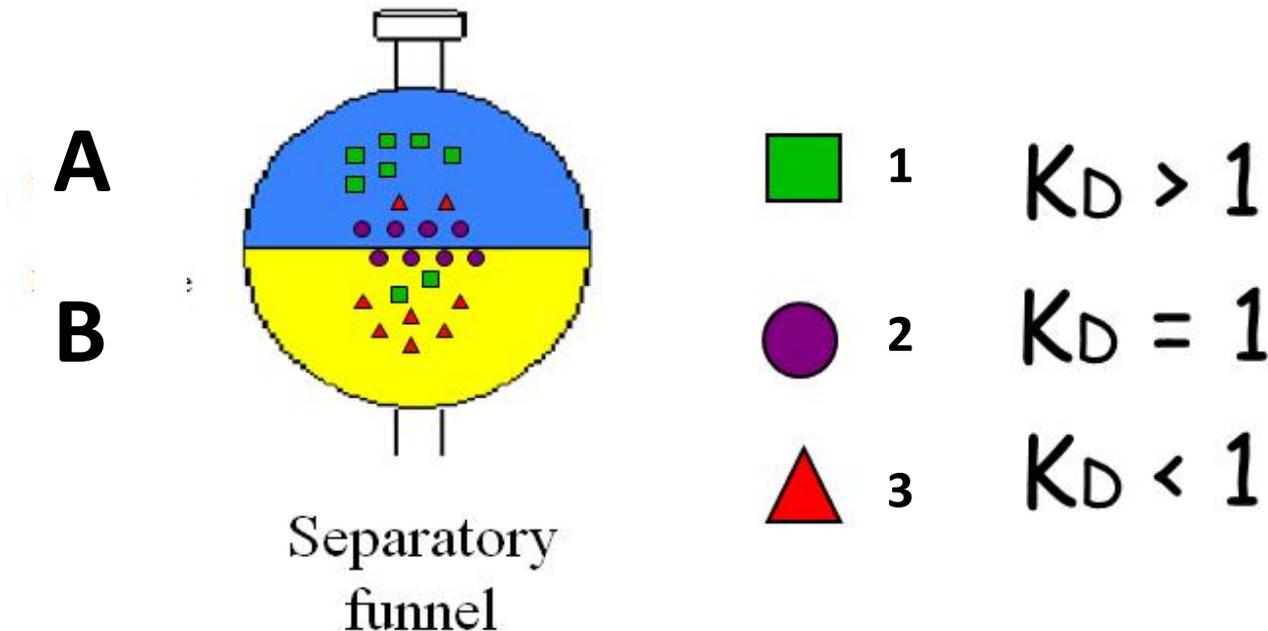


ESTRAZIONE CON SOLVENTI

Il processo di estrazione è governato dalla legge di ripartizione, che stabilisce che, se a un sistema formato da due fasi liquide immiscibili (o poco miscibili) si aggiunge un componente solubile in entrambe le fasi, esso si distribuirà nei due liquidi in maniera tale che, raggiunto l'equilibrio, il rapporto fra le sue concentrazioni rimanga costante a parità di temperatura. Quindi:

$$K = C_A / C_B = \text{coefficiente di ripartizione}$$

dove C_A e C_B sono le concentrazioni del composto nelle due fasi A e B



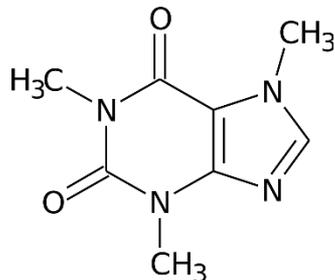
ESTRAZIONE CON SOLVENTI

E' la tecnica che consente tramite impiego di un imbuto separatore di estrarre un composto disciolto in un liquido mediante un altro liquido immiscibile col primo.

POSSIBILI APPLICAZIONI



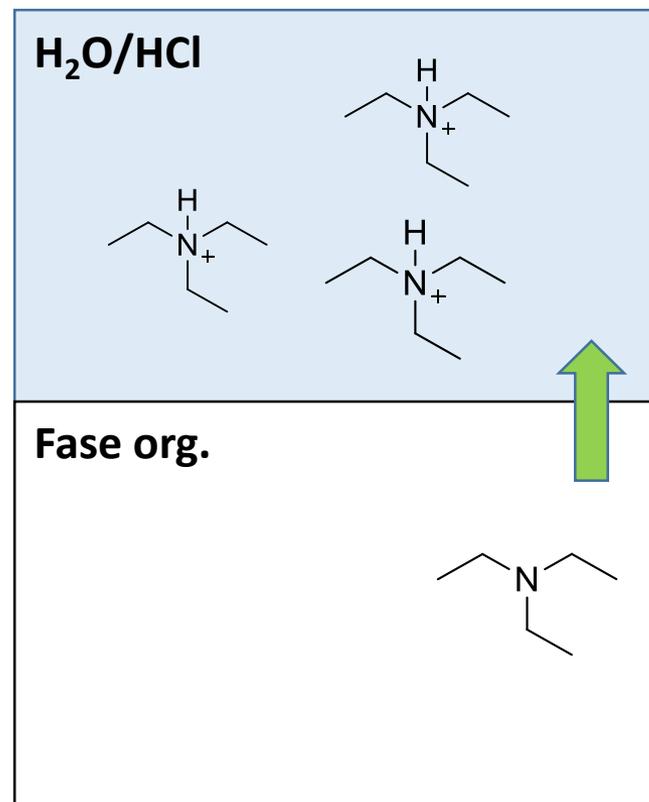
- ✓ Estrazione di prodotti naturali da tessuti animali e vegetali. Generalmente si estrae la molecola di interesse con solventi organici (es. caffeina dal tè con CH_2Cl_2)



- ✓ Tale procedura è alla base della lavorazione (work-up) di una reazione chimica in quanto consente di estrarre impurezze da una miscela di reazione. Estrazione di miscele organiche con acqua per separare sostanze altamente polari (es sali inorganici o tracce di acidi e basi).

Estrazione con solventi

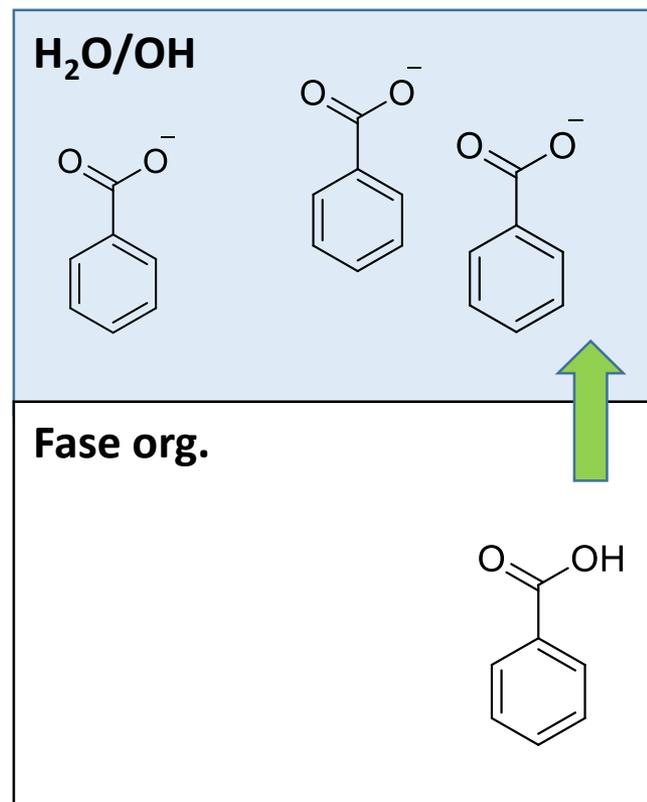
- ✓ Consente inoltre di separare miscele di composti in base alle loro proprietà acido-basiche.
- ESTRAZIONE/LAVAGGIO di miscela organica con **acido acquoso diluito** per separare sostanze basiche (le ammine vengono trasformate nei rispettivi sali, esempio eliminare TEA dalla miscela di reazione).



Estrazione con solventi

- ✓ Consente inoltre di separare miscele di composti in base alle loro proprietà acido-basiche.

- ESTRAZIONE/LAVAGGIO di miscela organica con **base acquosa diluita** per separare sostanze acide (vengono salificati gli acidi come l'acido benzoico).

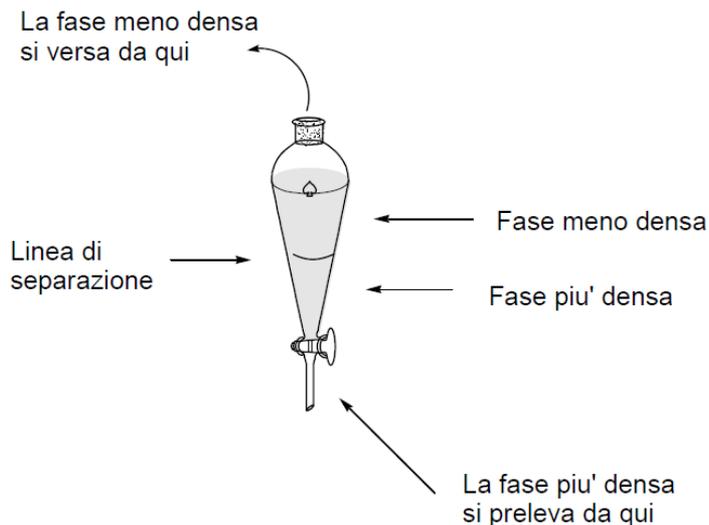


Estrazione con solventi



Per eseguire un'estrazione, bisogna prima di tutto scegliere un imbuto separatore che abbia una capacità circa doppia del volume totale di liquido che dovremo usare. L'imbuto va poggiato su un anello fissato con morsetto a un sostegno.

Introdurre la soluzione da estrarre e il solvente per l'estrazione in rapporto di circa 3:1. L'intera procedura va ripetuta 2-3 volte o comunque fino a che non si è certi di aver estratto completamente il/i prodotto/i dalla fase acquosa.



Tra i più comuni solventi immiscibili con acqua, il diclorometano è l'unico che è più denso dell'acqua e quindi si stratifica in basso.

Tabella 1.1. Caratteristiche dei principali solventi organici. a): punto di ebollizione; b): polarità; c): densità; d): solubilità in acqua (p/p).

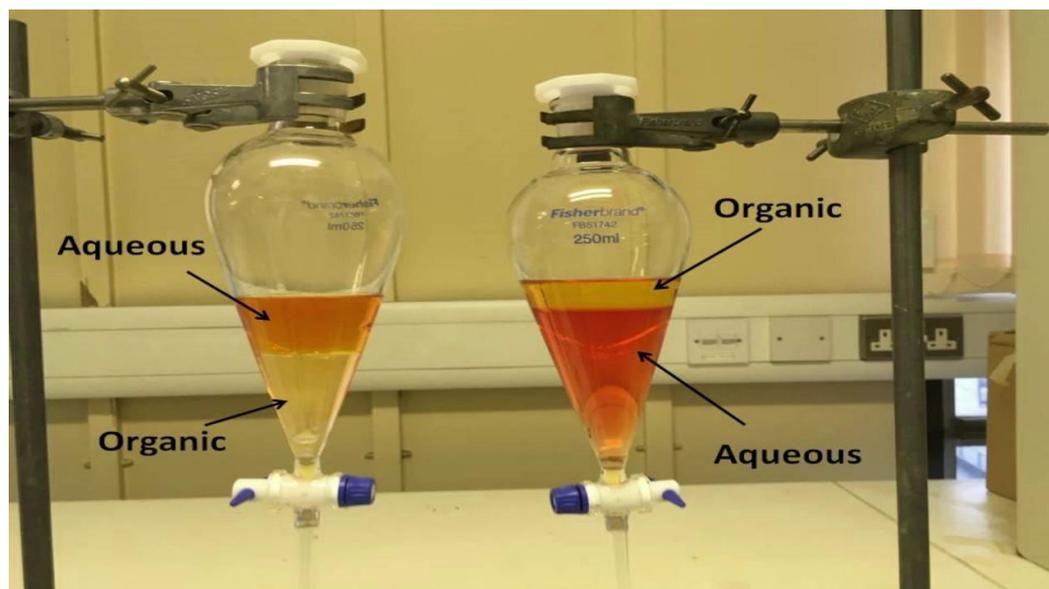
ETERE DI PETROLIO

D:0.645 - 0.665 g/cm³

Solvente	Struttura	P.eb. °C ^a	P. ^b	D. ^c	S. H ₂ O ^d
Solventi apolari					
Esano	<chem>CCCCC</chem>	69	0.2	0.655	0.001
Cicloesano	<chem>C1CCCCC1</chem>	81	0.3	0.655	0.01
Toluene	<chem>Cc1ccccc1</chem>	111	2.4	0.867	0.051
Etere etilico	<chem>CCOC</chem>	35	2.8	0.713	6.89
Etile acetato	<chem>CC(=O)OC</chem>	77	4.4	0.897	8.70
Tetraidrofurano	<chem>C1CCOC1</chem>	66	4.0	0.886	100
Diclorometano	<chem>CH2Cl2</chem>	40	3.1	1.326	1.600
Solventi polari aprotici					
Acetone	<chem>CC(=O)C</chem>	56	5.1	0.786	100
Acetonitrile	<chem>CC#N</chem>	82	5.8	0.786	100
N,N-dimetilformammide (DMF)	<chem>CN(C)C=O</chem>	153	6.4	0.944	100
Dimetilsolfossido (DMSO)	<chem>CSC(=O)C</chem>	189	7.2	1.092	100
Solventi polari protici					
Acido acetico	<chem>CC(=O)O</chem>	118	6.2	1.049	100
Alcool etilico	<chem>CCO</chem>	79	5.2	0.789	100
Alcool metilico	<chem>CO</chem>	65	5.1	0.791	100
Acqua	<chem>O</chem>	100	9.0	0.998	100

Estrazione con solventi

Se la fase rimasta nell'imbuto è quella acquosa (nel caso di estrazioni con cloruro di metilene), allora si può aggiungere nell'imbuto un'altra quantità di solvente 'fresco' e ripetere tutta l'operazione di estrazione. Se invece nell'imbuto è rimasta la fase organica (nel caso di estrazioni con etere etilico), la si scarica in una beuta pulita e asciutta attraverso il collo superiore, in modo da evitare eventuali contaminazioni da parte di piccole quantità di fase acquosa rimaste nel collo del rubinetto inferiore; la fase acquosa recuperata dal basso viene poi rimessa nell'imbuto, si aggiunge un po' di solvente fresco e si ripete tutta l'operazione.



Estrazione con solventi

ATTENZIONE: Nella fase di agitazione **tenere il tappo dell'imbuto** ben fisso perché il mescolamento dei solventi provoca aumento di pressione (NB: NaHCO_3 che reagisce con impurezze acide)

ATTENZIONE: Nella fase di scaricamento **non aprire completamente il rubinetto!** Il prelievo del liquido deve avvenire a velocità tale da non creare vortici che potrebbero trascinare in basso la fase superiore! Man mano che l'interfaccia tra i due liquidi si avvicina al rubinetto, lo sgocciolamento deve essere progressivamente rallentato, in modo da poter chiudere con precisione il rubinetto non appena scende l'ultima goccia della fase inferiore.

CONSIGLIO: poiché, nonostante gli avvertimenti, ogni tanto capita che si butti la fase sbagliata (!!!), è sempre bene conservare sempre entrambe le fasi di un'estrazione fino a che non si è sicuri di avere in mano ciò che si desidera!

Estrazione con solventi : formazione di emulsioni

Purtroppo, capita spesso che, dopo lo sbattimento delle due fasi, queste non si separino completamente a causa della formazione di un'**EMULSIONE** o di una sospensione colloidale all'interfaccia. Se l'emulsione è totale, o comunque notevole, bisogna cercare di distruggerla prima di continuare.



- ✓ Lasciare riposare la miscela per un po' di tempo.
- ✓ Ruotare dolcemente l'imbuto o smuovere con una bacchetta di vetro l'interfaccia (se evidente).
- ✓ 'Salare' la miscela, aggiungere cioè una soluzione satura di cloruro di sodio (in inglese "*brine*"): questa aumenta la densità della fase acquosa e contemporaneamente diminuisce la solubilità in essa di tutte le sostanze non polari, facilitando così lo smiscelamento.
- ✓ Filtrare lentamente la miscela attraverso uno strato di Celite.





FILTRAZIONE CON CELITE

Imerys Filtration Minerals USA

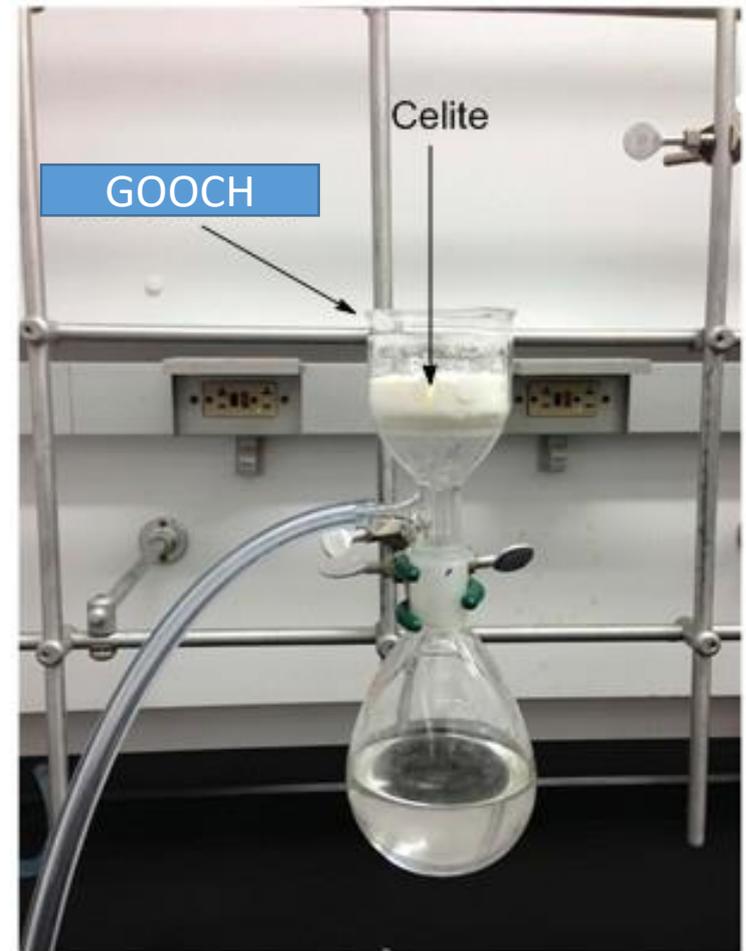
	Avg. particle	Flowrate	Clarity
• Celite 507	Smallest	Slowest	Highest
• Celite 505	↑	↑	↑
• Filter-Cel			
• Celite 577			
• Std Super-Cel			
• Celite 512			
• Hyflo	↓	↓	↓
• Celite 503			
• Celite 535			
• Celite 545	Largest	Highest	Lowest

FIGURE 2. Various grades of calcined diatomaceous earth are available

particle size

0.5 μm

0.02-0.1 mm.



- ✓ Da utilizzare se non ci interessa il precipitato !!!
- ✓ IRRITANTE per i polmoni

La farina fossile (o sabbia di diatomee o terra diatomacea o diatomite) è una [roccia silicea](#) (SiO_2 as the principal constituent) [sedimentaria](#) di origine [organica](#) ed è il residuo fossile di microscopiche [alghe](#) della famiglia delle [diatomee](#).

Estrazione con solventi: anidrifcazione dell'estratto

Terminata l'estrazione, la fase organica (risultante dalla riunione di tutte le fasi organiche separate) deve essere anidrificata, per eliminare le piccole quantità di acqua che vengono sempre trattenute da qualsiasi solvente.

L'acqua residua va sempre eliminata, poiché può interferire nelle reazioni successive a cui dobbiamo sottoporre la nostra sostanza e crea senz'altro inconvenienti durante le determinazioni spetttrali che servono all'identificazione di tale sostanza (ATTENZIONE ALLE ESTRAZIONI CON ETERE ETILICO scioglie l'1,5% in peso di acqua).



- ✓ Una parte di acqua va eliminata con Brine.
- ✓ L'anidrifcazione viene effettuata aggiungendo alla soluzione organica una piccola quantità di polvere di agente anidrificante, una sostanza che può 'catturare' chimicamente le molecole d'acqua (es. un sale anidro che si trasforma in sale idrato, reazione che viene sfruttata nella stragrande maggioranza dei casi). Na_2SO_4 alta capacità ma lento!

Solvent	Polarity Index	Refractive Index @20°C	UV(nm) Cutoff @1AU	Boiling Point(°C)
Acetic Acid	6.2	1.372	230	118
Acetone	5.1	1.359	330	56
Acetonitrile	5.8	1.344	190	82
Benzene	2.7	1.501	280	80
n-Butanol	4.0	1.394	254	125
Butyl Acetate	3.9	1.399	215	118
Carbon Tetrachloride	1.6	1.466	263	77
Chloroform	4.1	1.446	245	61
Cyclohexane	0.2	1.426	200	81
1,2-Dichloroethane ¹	3.5	1.444	225	84
Dichloromethane ²	3.1	1.424	235	41
Dimethylformamide	6.4	1.431	268	155
Dimethyl Sulfoxide ³	7.2	1.478	268	189
Dioxane	4.8	1.422	215	101
Ethanol	5.2	1.360	210	78
Ethyl Acetate	4.4	1.372	260	77
Di-Ethyl Ether	2.8	1.353	220	35
Heptane	0.0	1.387	200	98
Hexane	0.0	1.375	200	69
Methanol	5.1	1.329	205	65
Methyl-t-Butyl Ether ⁴	2.5	1.369	210	55
Methyl Ethyl Ketone ⁵	4.7	1.379	329	80
Pentane	0.0	1.358	200	36
n-Propanol	4.0	1.384	210	97
Iso-Propanol ⁶	3.9	1.377	210	82
Di-Iso-Propyl Ether	2.2	1.368	220	68
Tetrahydrofuran	4.0	1.407	215	65
Toluene	2.4	1.496	285	111
Tichloroethylene	1.0	1.477	273	87
Water	9.0	1.333	200	100
Xylene	2.5	1.500	290	139

■ Immiscible
 □ Miscible

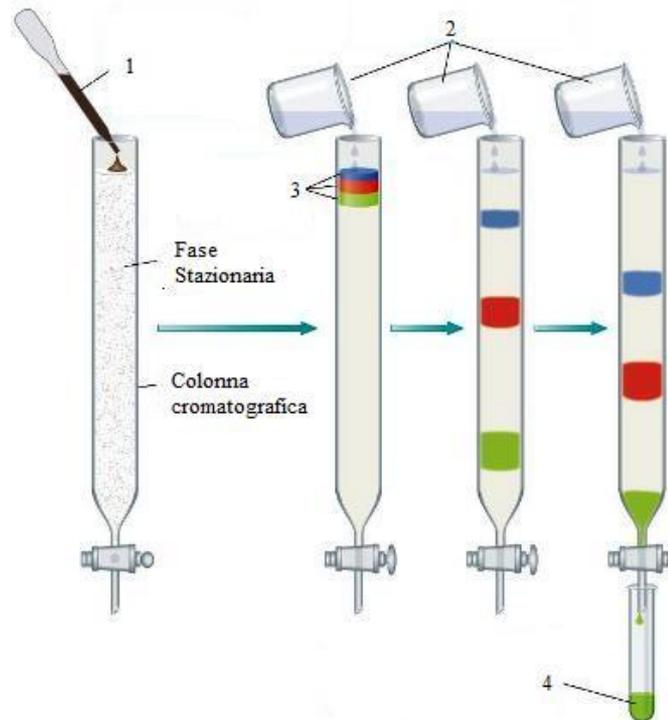
Immiscible means that in some proportions two phases will be produced

Cromatografia su colonna

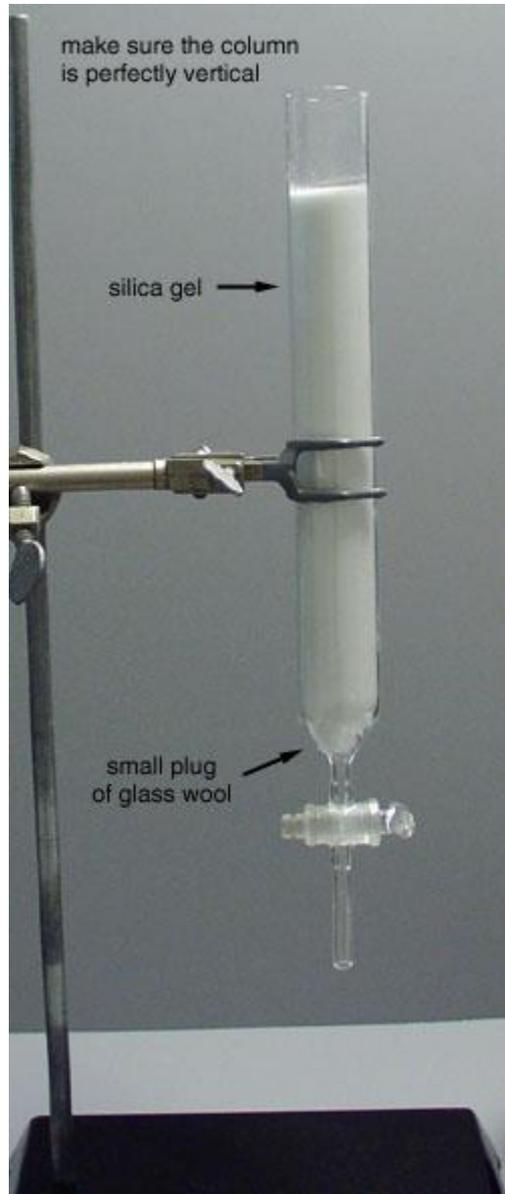
La cromatografia su colonna è una tecnica preparativa di purificazione applicabile sia per composti solidi che per liquidi

APPLICAZIONE:

- ✓ ISOLAMENTO DI UN COMPOSTO DA UN GREZZO DI REAZIONE
- ✓ SEPARAZIONE DI UN COMPONENTE DA UN ESTRATTO



Cromatografia su colonna



RACK

Cromatografia su colonna: come si opera

Caso più comune in fase diretta (fase stazionaria: gel di silice a diversa granulometria)

Cromatografia per gravità

SILICE 70-230 mesh

63-200 μm particle size



silice con particelle relativamente grandi, il deflusso di solvente avviene per gravità

Flash Chromatography

SILICE 230-400 mesh

40-63 μm particle size



silice con particelle relativamente piccole il deflusso avviene esercitando una pressione in testa alla colonna



Il solvente farà più fatica a percolare, ma la separazione tra i prodotti sarà migliore perché saranno possibili più interazioni tra soluto e fase stazionaria. Quindi occorrerà una maggiore pressione per fare scorrere la fase mobile attraverso la fase stazionaria. Ecco che occorrerà un dispositivo che consenta di esercitare una pressione, per mezzo di aria compressa

Cromatografia su colonna: come si opera

1) SELEZIONE DELLA FASE MOBILE

Si eseguono delle TLC analitiche per trovare un solvente o una miscela di solventi in cui il composto da purificare abbia all'incirca un R_f di 0.25-0.30 (non di più perché altrimenti il prodotto uscirebbe subito dalla colonna)

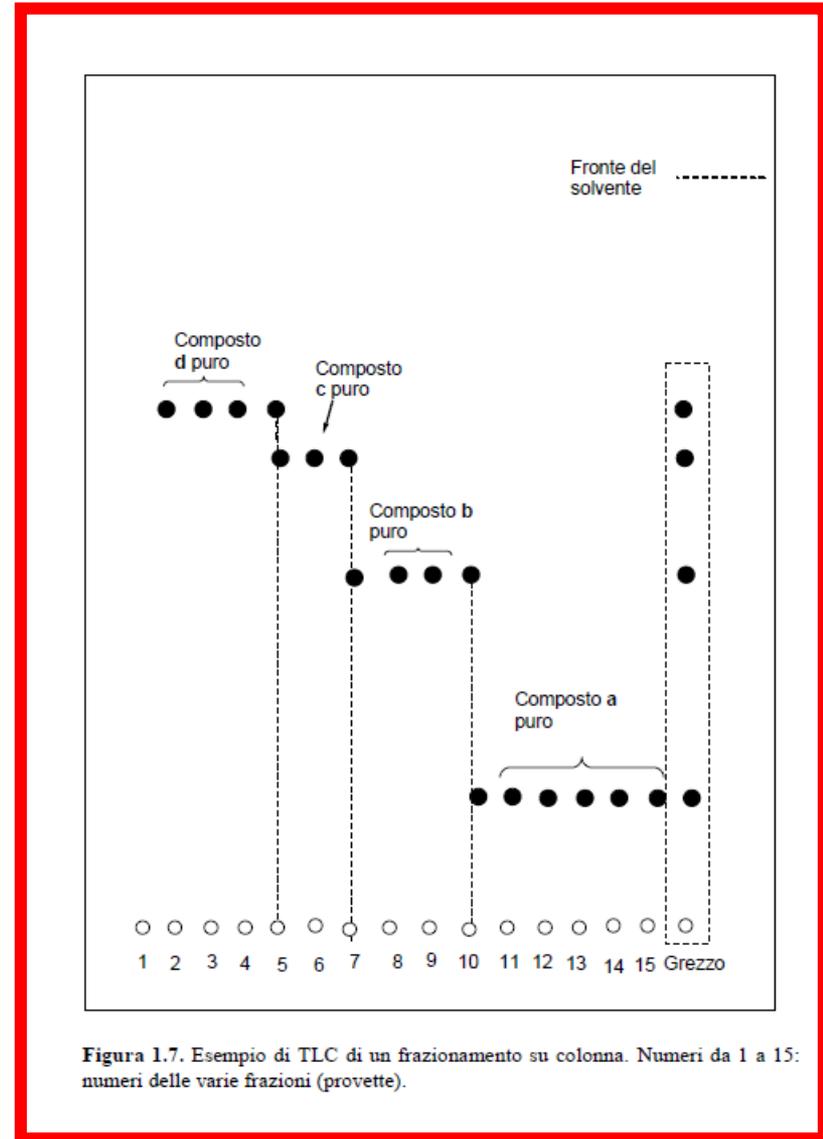
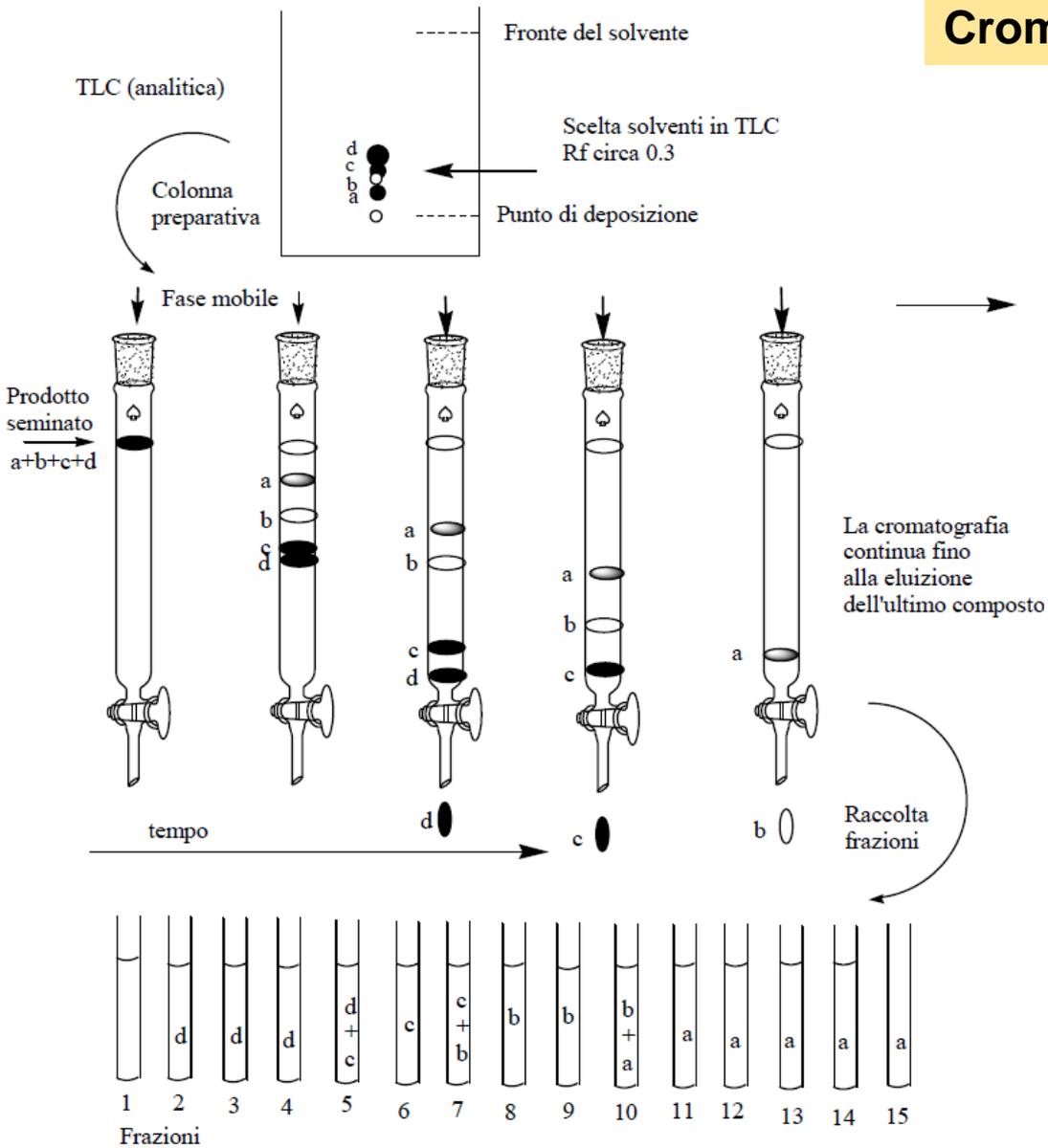
2) SCELTA DELLA QUANTITA' DI SILICE DA UTILIZZARE

Dipende dalla quantità di campione e dalla differenza in R_f dei componenti la miscela. Di solito si usano 30 g silice/g prodotto (regola empirica) per silice 200 mesh.

3) SCELTA DELLE DIMENSIONI DELLA COLONNA.

La regola generale è che il diametro della colonna è direttamente proporzionale alla quantità di sostanza da separare, mentre la lunghezza della colonna è inversamente proporzionale alla distanza tra le macchie da separare. (altezza/diametro 8:1 per silice 200 mesh)

Cromatografia su colonna



TLC delle varie frazioni per vedere quali contengono il prodotto puro. Quelle che lo contengono vengono concentrate insieme al rotavapor.

Cromatografia su colonna: come si opera

4) CARICAMENTO/IMPACCAMENTO DELLA FASE STAZIONARIA (GEL DI SILICE)

Procedura a umido (preferibile):

- ✓ si prepara una densa (ma fluida!!) sospensione di fase stazionaria nella fase mobile in quantità adeguata (beuta o pallone). Tenere in considerazione che la solvatazione della fase stazionaria sviluppa calore.
- ✓ si trasferisce il tutto in colonna mediante imbuto a coda larga, facendo attenzione ad avere un riempimento uniforme e tenendo il rubinetto aperto. Picchiettare durante la fase di caricamento aiuta a eliminare bolle di aria rimaste intrappolate nella fase stazionaria.

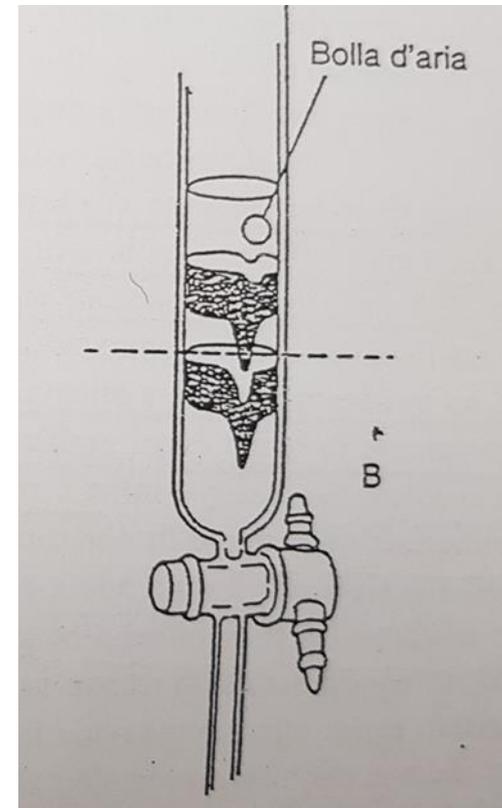
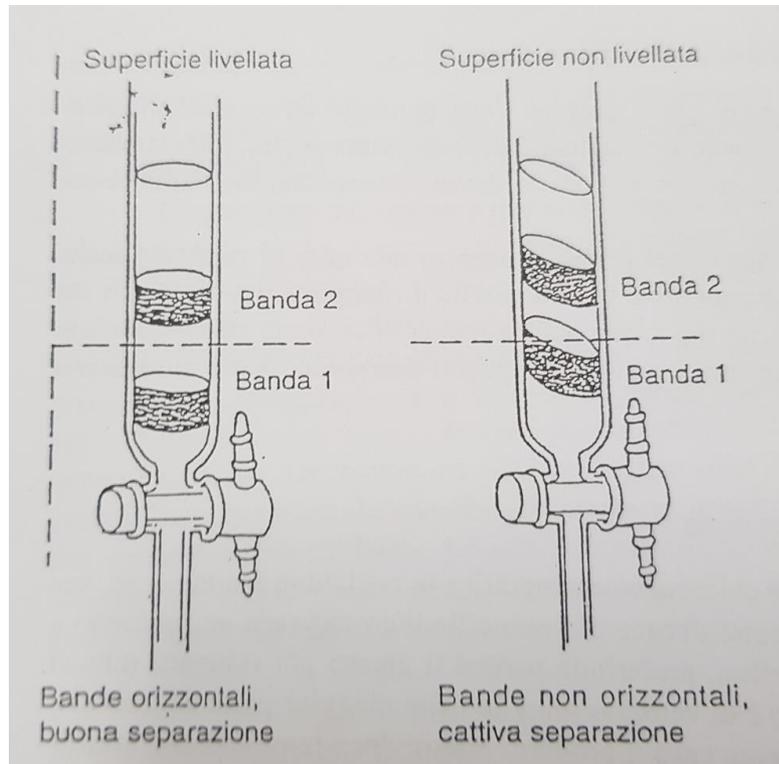
Procedura a secco: si può mettere la silice a secco all'interno della colonna, per poi introdurre il solvente.

Cromatografia su colonna: come si opera

4) CARICAMENTO/IMPACCAMENTO DELLA FASE STAZIONARIA (GEL DI SILICE)

Lo strato di silice deve essere livellata

Attenti a fenomeni di canalizzazione



Cromatografia su colonna: come si opera

5) PREPARAZIONE DELLA MISCELA DA PURIFICARE

E' preferibile non caricare miscele solide direttamente.

L'ideale consiste nello sciogliere il campione nella minima quantità di fase mobile. Se mettessi altri solventi, questi modificherebbero la polarità della fase mobile e il comportamento del prodotto nella colonna sarebbe diverso da quello della TLC iniziale.

Una valida alternativa consiste nello sciogliere il campione nella minima quantità di cloruro di metilene.

In caso il campione fosse insolubile nella fase mobile o in cloruro di metilene si può procedere a quello che viene definito adsorbimento su silice: sciogliere la miscela in un solvente volatile, aggiungere la minima quantità di silice per ottenere un solido polverino dopo rimozione all'evaporatore rotante (rotavapor) del solvente; la polvere ottenuta andrà caricata in colonna (carica a secco).

In caso di miscele liquide oleose poco viscoso si può procedere a caricandole come tali. Un olio viscoso invece deve essere diluito.

Cromatografia su colonna: come si opera

6) CARICAMENTO DELLA MISCELA DA PURIFICARE

Si depone quindi la soluzione in testa alla colonna mediante pipetta pasteur, facendo attenzione a non smuovere la silice. Il solvente (fase mobile) deve essere allo stesso livello della silice. La banda di deposizione deve essere ristretta perché il soluto si muove con moti browniani in tutte le direzioni, e le bande tenderanno naturalmente ad allargarsi: se la banda era già larga all'inizio, non si separa nulla!!! Anche per questo motivo non si può abbandonare la colonna a sera con ancora un prodotto non eluito. Si deve finire.

7) ELUIZIONE

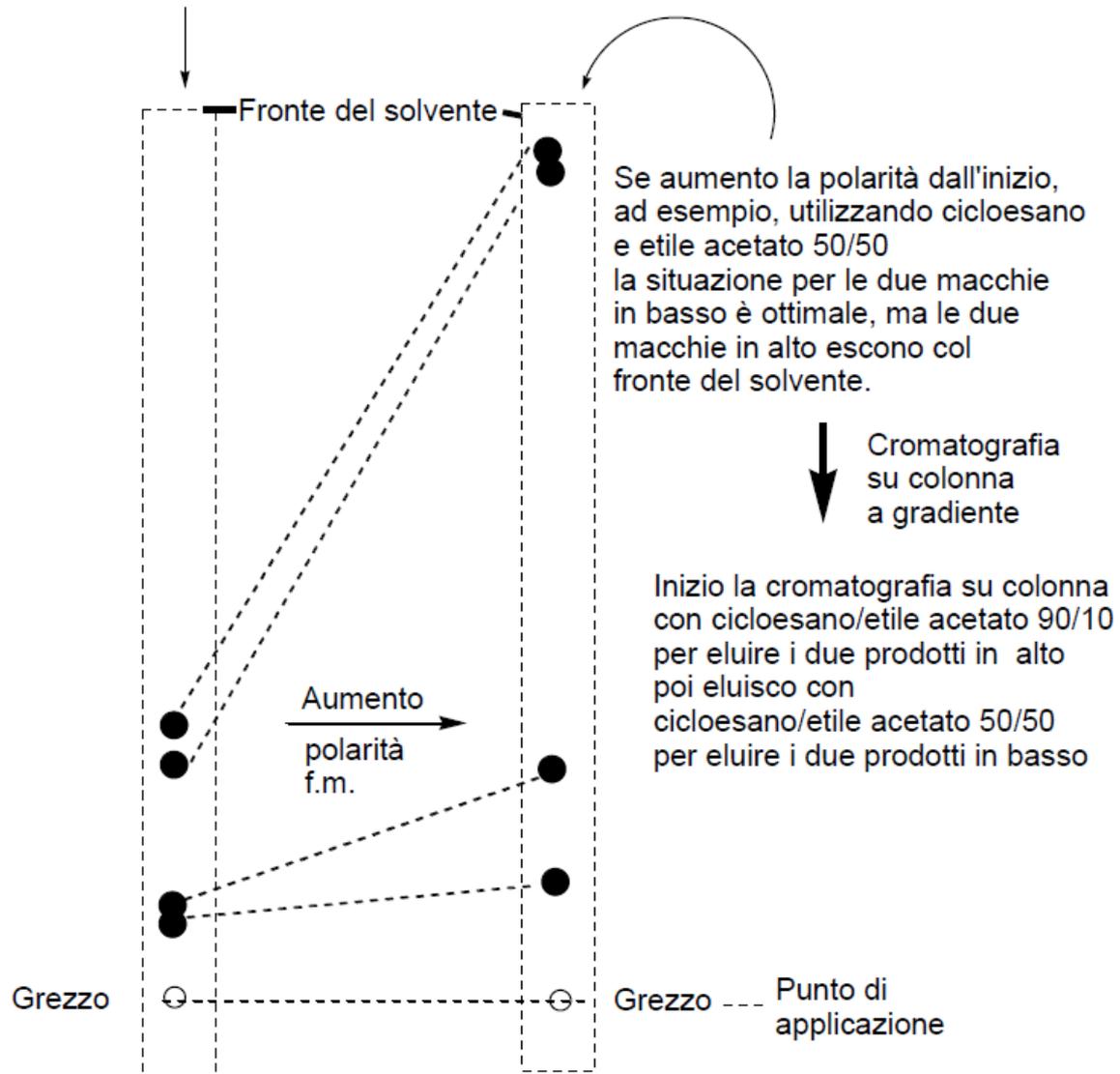
Si comincia ad eluire dopo aver riempito la restante parte della colonna con l'eluente raccogliendo dapprima il volume morto quindi le varie frazioni che vanno analizzate tramite TLC.

Attenzione al flusso.

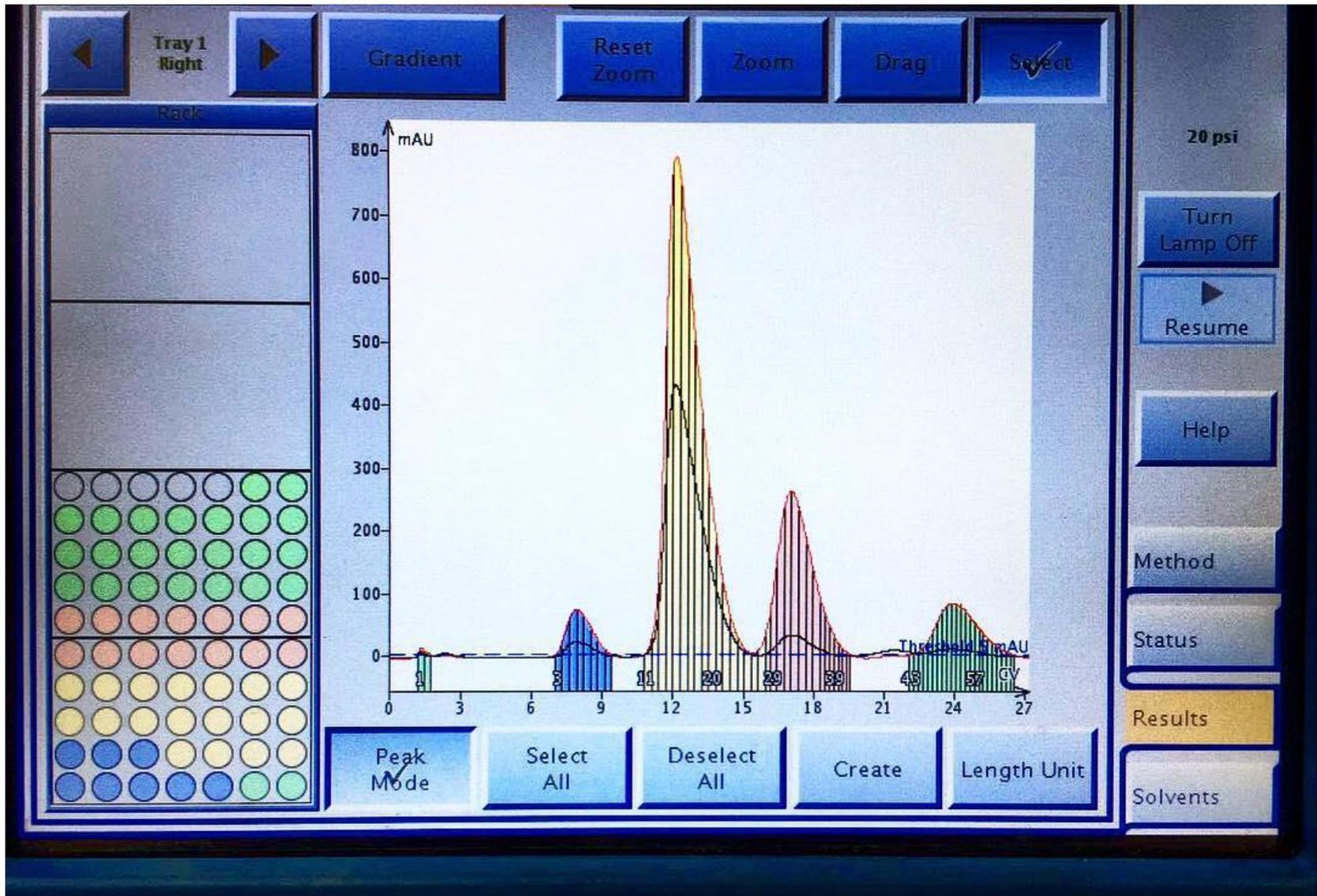
Il volume di ogni frazione è un parametro importante da selezionare per una corretta ed efficace separazione dei componenti la miscela da separare.

E se ci troviamo in una situazione di questo tipo?

Abbiamo un grezzo di reazione che ha quattro macchie: due stanno in basso, due molto in alto. La TLC è stata effettuata con cicloesano/etile acetato 90/10. Effettuo la colonna con quelle proporzioni tra i solventi? Occorre molto tempo per eluire le due macchie in basso







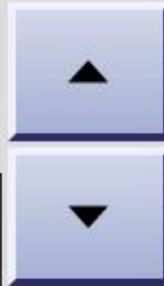
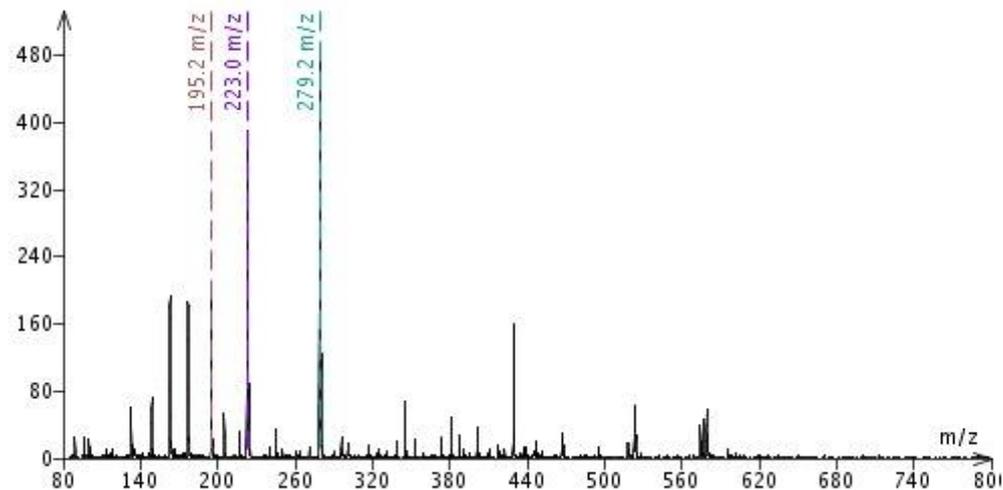
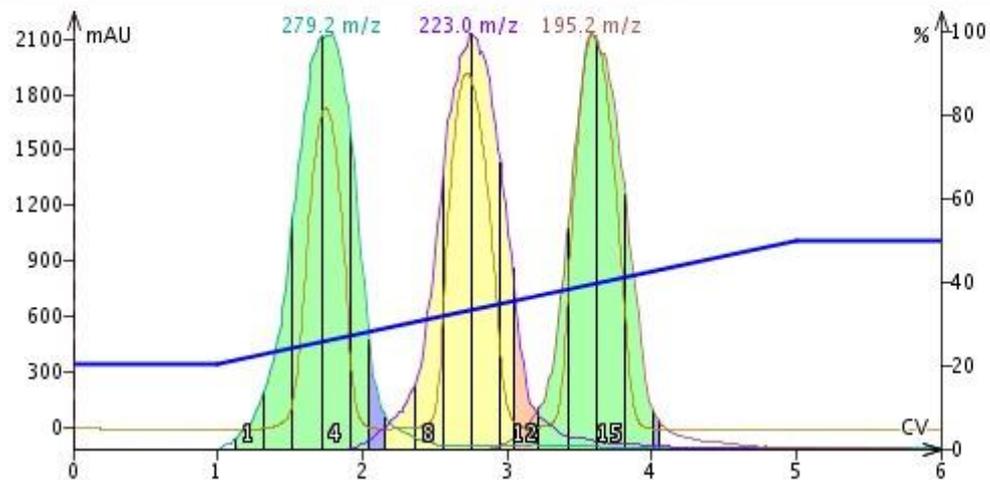
Result Selection
Lars
2013-May-24 13:50

Report Setup

Fractions Report

Archive Report

Main Menu



1.0 bar

Turn Lamp Off

Resume

Mass Detector
Running

Help



Print

Method



Save

Status



Save

Results

Setup