

REGOLE DEL LABORATORIO CHIMICO

COMPORTAMENTO PERSONALE

- Portare sempre gli occhiali di protezione, se da vista con lenti infrangibili. E' assolutamente vietato usare le lenti a contatto senza gli occhiali di sicurezza.
- Indossare sempre il camice di protezione (di cotone o comunque di materiale non infiammabile).
- Portare scarpe che proteggano interamente i piedi (NON i sandali in laboratorio)
- Utilizzare i guanti con reagenti molto tossici, corrosivi e irritanti
- Tenere i capelli (se lunghi) raccolti dietro la nuca.
- Familiarizzare rapidamente con il laboratorio e gli impianti di sicurezza (docce, lavaocchi, uscite di sicurezza, estintori, sabbia, coperte antifiamma).
- Tenere pulito e in ordine il banco di lavoro, le cappe, gli strumenti, le bilance e la vetreria di uso comune.
- NON fumare, NON mangiare, NON bere in laboratorio.
- Lavarsi le mani prima di uscire dal laboratorio.
- NON correre né fare scherzi di ogni genere.
- NON tenere nei laboratori zaini, borse, cappotti, impermeabili etc. etc.
- NON intrattenere amici e conoscenti (estranei al corso che si sta svolgendo in quel momento).
- NON annusare o peggio assaggiare le sostanze chimiche.
- NON pipettare liquidi aspirando con la bocca.
- NON versare solventi sulle mani.

REGOLE DEL LABORATORIO CHIMICO

ATTIVITA' DI LABORATORIO

- Chiedere sempre in caso di dubbio.
- Verificare il funzionamento della cappa in cui lavorate, e avvertite in caso di mancato funzionamento.
- Maneggiare le sostanze chimiche con cura. TUTTI i prodotti chimici possono essere pericolosi, dovete conoscere i vostri reattivi e i vostri reagenti (tossicità, infiammabilità) PRIMA di usarli.
- NON usare sostanze tossiche o puzzolenti fuori di una cappa aspirante.
- NON fare esperimenti non autorizzati.
- NON lavorare mai da soli o in locali non autorizzati.
- NON usare fiamme libere o sorgenti di calore senza avvertire i vicini di banco.
- Avvertire immediatamente nel caso in cui sostanze chimiche si siano rovesciate in laboratorio.
- NON buttare via niente nei lavandini (escluso soluzioni acquose di sali organici non tossici); scaricare le sostanze chimiche negli appositi contenitori.
- Attenzione alle sostanze MOLTO REATTIVE: devono essere distrutte prima del loro smaltimento (vedi scheda DISTRUZIONE SOSTANZE MOLTO REATTIVE)
- Leggere sempre le istruzioni prima di iniziare un esperimento.
- Controllare che gli apparecchi siano montati correttamente.

REGOLE DEL LABORATORIO CHIMICO

RICORDARSI DI.....

- NON SCALDARE MAI delle miscele ORGANICHE lasciando fuoriuscire i vapori. La PRESENZA DI UN REFRIGERANTE E' OBBLIGATORIA, non solo per le miscele che vengono portate a riflusso.
- Quando portate una miscela a riflusso, assicuratevi sempre di avere aperto il rubinetto dell'acqua prima di cominciare a scaldare. Controllare la continuità di flusso dell'acqua nei refrigeranti.
- Assicuratevi sempre che la vostra reazione o la vostra apparecchiatura abbia uno "sfiato" da qualche parte (a meno che non sia un sistema sotto vuoto). In altre parole, MAI TAPPARE completamente un sistema (specialmente se state scaldando!).
- Prima di utilizzare un solvente organico infiammabile, verificate che non ci siano fiamme o apparecchi di riscaldamento nelle vicinanze (piastre riscaldanti, mantelli riscaldanti). L'etere etilico e l'etere di petrolio sono particolarmente infiammabili (in questi casi in particolare lavorare in una cappa il più sgombra possibile).
- Prima di portare una soluzione a ebollizione, mettere sempre un'ancorina magnetica oppure dei coccini di distillazione.
- Non esponete l'etere etilico e gli eteri in generale all'azione congiunta dell'aria e della luce. Rischiano di formarsi dei perossidi fortemente esplosivi.
- Mettere sotto vuoto unicamente recipienti appropriati (palloni, pere, in generale recipienti a forma sferica). I recipienti a fondo piatto (es. le beute) sono poco resistenti sotto pressione. Controllate che nei recipienti che mettete sotto vuoto non ci siano brecce nel vetro, che possono provocare delle implosioni.
- Quando lavorate con un apparecchio sotto vuoto, fatelo sempre sotto cappa. Proteggersi abbassando lo schermo.
- Ricordarsi di spegnere piastre e mantelli riscaldanti dopo l'uso.

PERICOLO DI FUOCO

•La prima cosa da fare in caso di incendio è allontanarsi dalla fonte di pericolo e AVVERTIRE I RESPONSABILI. Se lo potete fare senza esporvi ad alcun rischio, allontanate i prodotti infiammabili per prevenire il propagarsi dell'incendio.

•Se il fuoco è piccolo (dentro una beuta o un becker), soffocate l'uscita con una placca di vetro oppure un becker più grande. Anche la SABBIA è molto utile per estinguere un piccolo fuoco.

•NON USARE MAI l'acqua per spengere un fuoco che proviene da un solvente.

•Per fuochi di entità maggiore, è necessario l'uso di un estintore.

•Non utilizzate mai un estintore a CO_2 per dei fuochi di metalli alcalini o di organometalli, ma unicamente sabbia.

•Impedite a persone i cui abiti stanno prendendo fuoco di correre, metteteli sotto la doccia (se molto vicina) oppure fate rotolare la persona per terra per spengere le fiamme oppure copritelo con una coperta.

•NON USARE MAI UN ESTINTORE SU UNA PERSONA.

DISTRUZIONE DELLE SOSTANZE MOLTO REATTIVE

Non si smaltiscono mai delle sostanze reattive senza averle prima rese inoffensive con i metodi seguenti:

POTASSIO (K): gettare in piccoli pezzi nell'alcol *terz*-butilico; fra aggiunta e aggiunta, attendere la dissoluzione; aggiungere etanolo, versare in ghiaccio e poi smaltire nelle soluzioni basiche.

SODIO (Na): gettare in piccoli pezzi nell'etanolo o nell'isopropanolo; attendere fra aggiunta e aggiunta che la reazione sia terminata, quindi versare in ghiaccio. Se il sodio è immerso in solventi eterici, mettere in bagno di ghiaccio e aggiungere piano piano, a 0°C, alcol etilico denaturato aspettando dopo ogni aggiunta che abbia smesso di "fumare", quindi aggiungere poco alla volta pezzettini di ghiaccio, e infine versare in ghiaccio. Smaltire nelle soluzioni basiche.

Sodio in dispersione, NaH, NaNH₂, organolitio: mettere in sospensione di diossano o tetraidrofurano; aggiungere con prudenza etanolo o isopropanolo fino a quando lo sviluppo di idrogeno si arresta e poi versare in acqua. Smaltire nelle soluzioni basiche.

LiAlH₄: in soluzione o in sospensione nell'etere, il tetraidrofurano o il diossano; aggiungere lentamente acetato di etile o acetone, poi versare in acqua. Smaltire nelle soluzioni basiche.

NaBH₄: gettare in piccole quantità nell'acqua acidulata.

Alcolati: versare in acqua. Smaltire nelle soluzioni basiche.

Catalizzatori di idrogenazione a base di platino e palladio: recuperare separatamente, umidi, in una bottiglia a loro riservata (sono infiammabili allo stato secco).

Altri catalizzatori di idrogenazione (nickel raney) e polveri metalliche: conservare con un po' d'acqua in una bottiglia da distruggere (infiammabili allo stato secco).

Come si controlla se una reazione è avvenuta?

- TLC
- GAS CROMATOGRAFIA

CROMATOGRAFIA

Tutte le tecniche cromatografiche si basano sulla diversa distribuzione dei vari componenti di una miscela fra due fasi

fase stazionaria
(solido o liquido)

fase mobile
(liquido o gas)

PRINCIPIO

Una sostanza viene fatta assorbire su una **fase stazionaria** (assorbente), su questa viene fatta scorrere la **fase mobile** (l'eluente). A seconda dell'affinità della sostanza per l'una o per l'altra fase, la fase mobile sarà in grado di spostare la sostanza dalla fase su cui è assorbita, e le farà fare un certo percorso lungo la fase stazionaria (lastrina, colonna). Se una sostanza ha maggiore affinità per la fase mobile, "correrà di più".

THIN LAYER CHROMATOGRAPHY (TLC)



Eluizione

Si mette l'eluente in un barattolo e si immerge la lastra, stando attenti che il livello non arrivi al punto di deposizione

Alla fine si segna il livello del fronte del solvente, e lo si lascia evaporare

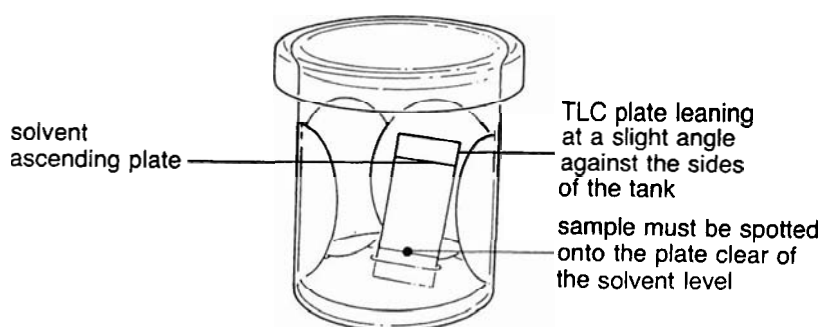
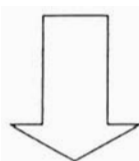


Figure 3.57. Developing a TLC plate.

Le macchie, a meno casi particolari, non si vedono a occhio nudo!!



METODI DI RIVELAZIONE DELLE
LASTRE CROMATOGRAFICHE

In pratica abbiamo delle lastre su cui è depositato un piccolo strato (thin layer) di silice (fase stazionaria)

Come si tagliano le lastre?

Come si prepara il campione?

Come si fa la deposizione?

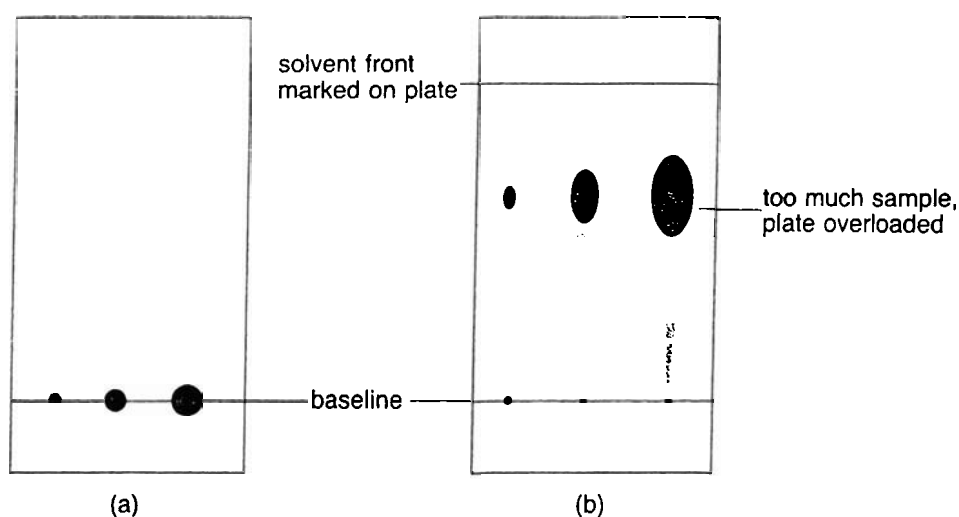


Figure 3.55. A TLC plate spotted with three different amounts of sample: (a) before development; (b) after development.

SCELTA DELL'ELUENTE

Serie eluotropiche dei solventi

Table 3.11. Eluotropic series.

	Silica	Alumina
Least polar	Cyclohexane	Pentane
	Pentane	Cyclohexane
	Carbon tetrachloride	Carbon tetrachloride
	Toluene	Toluene
	Chloroform	Diethyl ether
	Diethyl ether	Chloroform
	Ethyl acetate	Ethyl acetate
Most polar	Acetic acid	Methanol
	Methanol	Acetic acid

METODI DI RIVELAZIONE DELLE LASTRE CROMATOGRAFICHE

Lampada UV: assorbimento della fluorescenza per irraggiamento a 254 nm per lastre contenenti un indicatore fluorescente
Attenzione, la luce UV è dannosa, usare i guanti
Vantaggi: è un metodo non distruttivo

Vapori di I_2 (assorbiti reversibilmente)

H_2SO_4 al 50% e riscaldamento a 150 °C (uso generale, macchie nere)

Pancaldi: $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ e $Ce(SO_4)_2$ in H_2SO_4 (uso generale, macchie blu su fondo bianco)

Soluzione basica di $KMnO_4$: per alcoli, ammine, olefine, composti carbonilici, derivati degli acidi cabossilici (macchie bianche su fondo viola)

Soluzione acida di *p*-anisaldeide: per alcoli, composti carbonilici, esteri, ammine etc. (dà macchie di vari colori a seconda delle varie sostanze)

Soluzione acida di 2,4-dinitrofenilidrazina: per composti carbonilici (macchie rosse e gialle)

Soluzione acida da vanillina: uso generale (macchie di vari colori)

LA RIVELAZIONE CON LE SOLUZIONI SI FA SPRUZZANDO LA LASTRA O IMMERGENDOLA NELLA SOLUZIONE E POI SCALDANDO -SOTTO CAPP!

R_f (RETENTION FACTOR)

E' il rapporto fra la distanza percorsa dalla macchia e la distanza percorsa dal fronte del solvente -è un valore che dipende dall'eluente utilizzato!!

Perché abbia un senso fare una TLC, le macchie si devono muovere ($R_f > 0$) ma non devono arrivare in cima ($R_f < 1$)
 $0 < R_f < 1$

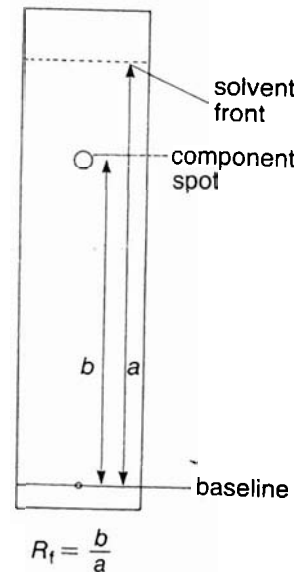


Figure 3.58. Determination of the retention factor.

$$R_f = \frac{\text{Distance moved by the product spot}}{\text{Distance moved by the solvent front}}$$

TECNICA DEL "DOUBLE SPOTTING"

Se due macchie hanno R_f molto simili, per sapere se sono la stessa cosa o no, fate una terza deposizione in cui deponete nello stesso punto le due sostanze

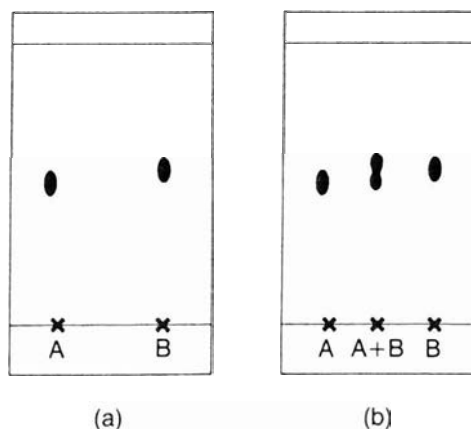


Figure 3.59. (a) Two compounds having similar R_f values may be indistinguishable, even when run on the same TLC plate. (b) Double spotting shows the typical 'figure of eight' appearance of the two closely running but different compounds.

GAS CROMATOGRAFIA

VPC: vapor phase chromatography

GLC: gas liquid chromatography

E' una tecnica analitica usata per separare miscele di composti volatili.

Il campione (cioè la miscela di composti volatili) da analizzare viene volatilizzato e trascinato da un gas inerte (*CARRIER GAS*, che è la fase mobile) attraverso una colonna (un tubo di lunghezza variabile) che contiene un liquido altobollente viscoso che agisce da assorbente (fase stazionaria)

I diversi componenti della miscela si ripartiscono tra fase mobile e fase stazionaria sulla base della loro volatilità e della loro affinità con la fase stazionaria, e di conseguenza rimangono all'interno della colonna per tempi diversi

Si misura il TEMPO DI RITENZIONE di ciascun componente, cioè il tempo che passa tra l'iniezione della miscela e l'uscita di una dato componente dalla colonna

La separazione dipende principalmente dalle differenze di solubilità di ognuno dei componenti nella fase stazionaria. All'interno della colonna si ha un adsorbimento e desorbimento continuo, ma i composti con tensione di vapore più alta (e quindi i composti più volatili) saranno meno solubili nel polimero e quindi verranno eluiti per primi.

Se la fase assorbente è polare, la separazione dipende anche dalla polarità delle sostanze (le sostanze più polari saranno eluite per ultime)

Schema di un gas cromatografo

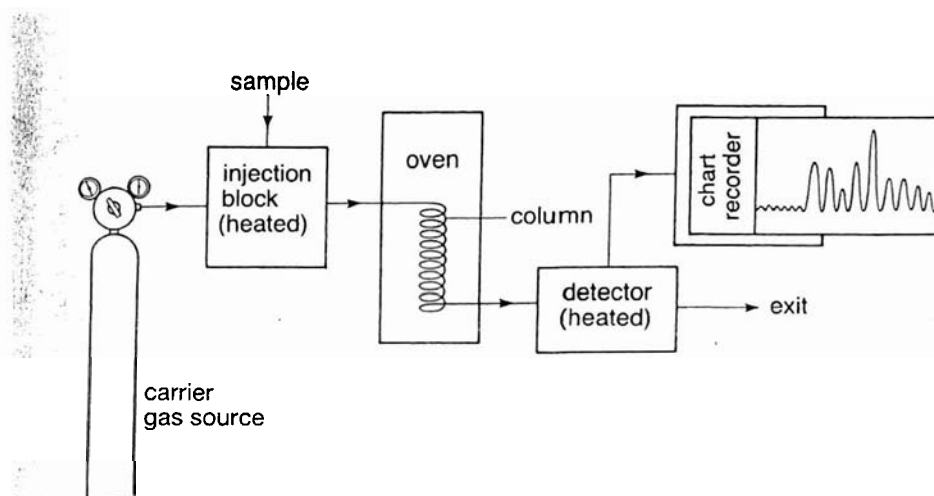


Figure 3.71. Schematic of the set-up for VPC analysis.

Iniettore: 250-300 °C. Il campione viene vaporizzato e trascinato dal gas carrier (fase mobile) nella colonna.

Gas carrier: gas inerte (N₂, He, Ar)

Il flusso del carrier è un parametro che possiamo variare per influire sui tempi di ritenzione.

Colonne: la sostanza entra in colonna trascinata dal carrier, e trova il polimero viscoso attaccato sulle pareti del tubo, con un piccolo passaggio per il gas. Assorbimento e desorbimento. La lunghezza della colonna influenza la separazione.

Colonne impaccate: 2-6 m di lunghezza, 3-5 mm diam.

Colonne capillari: 50 m di lunghezza, molto maggiore la risoluzione (il numero dei piatti teorici)

Colonne non polari: separano i componenti essenzialmente sulla base dei differenti punti di ebollizione

Colonne polari: entrano in gioco interazioni dipolo-dipolo

Table 3.15. Commonly used stationary phases for VPC.

Stationary phase (type)	Property	Maximum operating temperature (°C)	Applications
Squalane (hydrocarbon)	Nonpolar	150	General, halocarbons, hydrocarbons
Apiezon (hydrocarbon)	Nonpolar	280 (L), 200 (M), 200 (N)	General, hydrocarbons
SE-30 (methylsilicone)	Nonpolar	350	Nonpolar, high molecular weight compounds, silylated derivatives
OV-1, QV-101 (dimethylsilicone)	Nonpolar	300-350	Nonpolar, high molecular weight compounds
Carbowax 20M (polyglycol)	Polar	225	Low molecular weight polar compounds
PEGA (polyethyleneglycol adipate)	Polar	180	Low molecular weight polar compounds
DEGS (diethyleneglycol succinate)	Polar	190	Low molecular weight polar compounds
DC-550 (silicone oil)	Intermediate	275	Low molecular weight polar compounds, high molecular weight hydrocarbons

FORNO: le colonne sono immerse in un forno - controllo della temperatura - PROGRAMMATA DI RISCALDAMENTO - **TEMPO DI RITENZIONE** (va riportato per ogni composto, riportando le caratteristiche della colonna e il programma di riscaldamento)

Gradiente di eluizione = Programmata di riscaldamento

DETECTOR: FID (flame ionization detector)

Il componente in fase gassosa arriva in cima alla colonna e viene bruciato, si formano degli ioni.

Un sistema elettronico determina la corrente di ioni, che viene trasformata in corrente elettrica e quindi in un segnale visivo - IL PICCO CROMATOGRAFICO (quando arriva un componente, si ha un aumento della produzione di ioni e quindi di corrente)

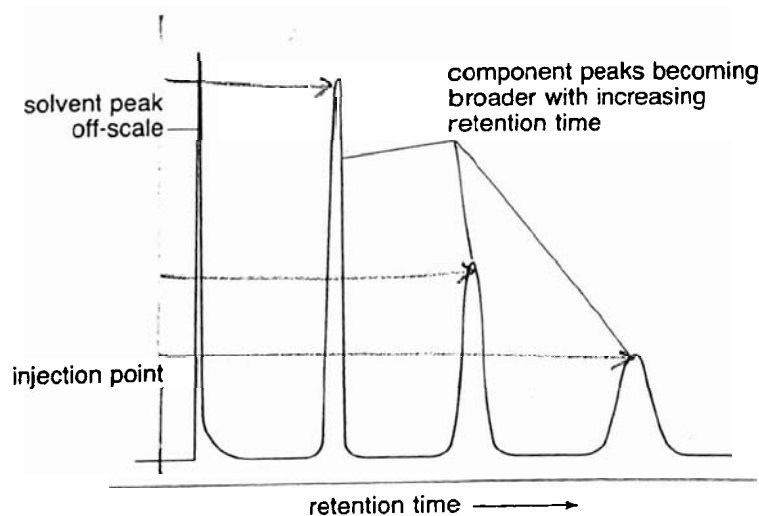


Figure 3.75. Idealized VPC trace of a sample mixture.

L'area sottesa dai picchi è proporzionale alla quantità di sostanza

In realtà però composti diversi bruciano in maniera diversa e quindi non tutti i composti hanno lo stesso **fattore di risposta** - STANDARD INTERNO per un'analisi quantitativa

LA PROGRAMMATA DI RISCALDAMENTO INFLUENZA I TEMPI DI RITENZIONE

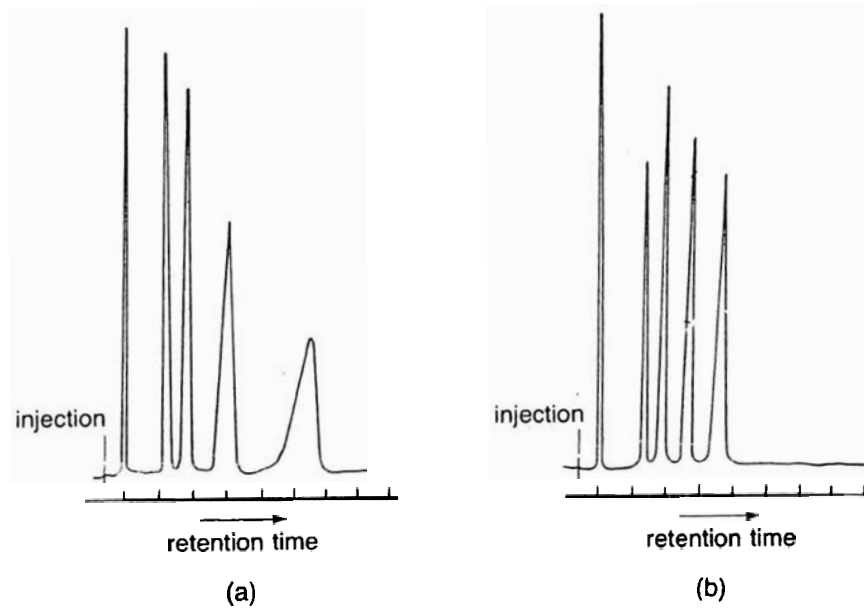


Figure 3.77. Typical packed column VPC traces: (a) isothermal conditions; (b) same sample analyzed with temperature programming — passage of the later components is speeded up by increasing the oven temperature.

la forma dei picchi

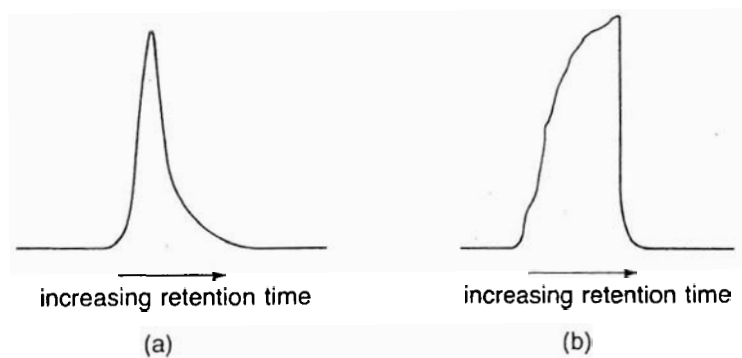
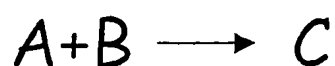


Figure 3.76. Typical irregularities in peak shapes: (a) tailing peaks; (b) shark's fin peaks.

Controllo della reazione



Prova su A

Prova su B

Prova sulla miscela

La GC è un ottimo metodo per determinare la purezza di un composto

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

- a) Iniezione diretta se liquido basso bollente non viscoso
- b) In soluzione se solido o liquido altobollente (Et_2O , acetone, etile acetato)

INIEZIONE:

con siringa da 10 μL , iniettare 1 μL -
RILAVARE LA SIRINGA PRIMA E DOPO
L'USO-

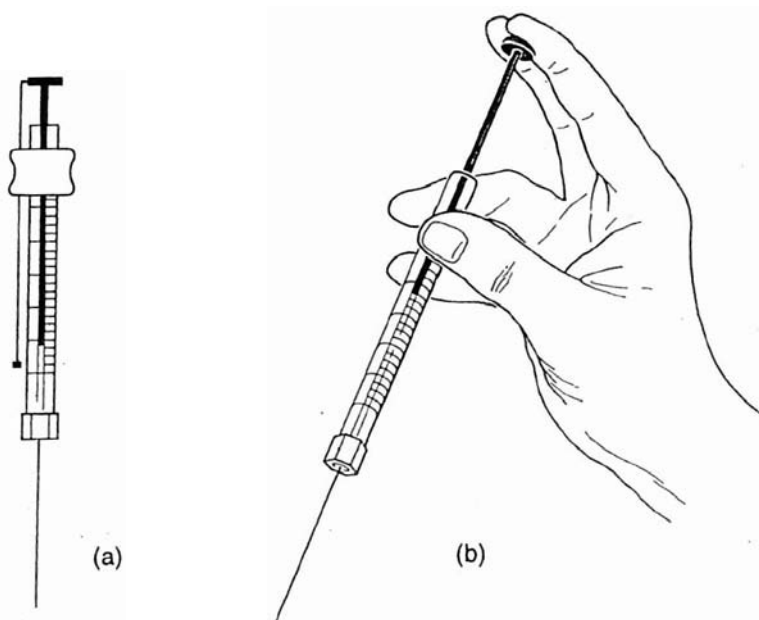


Figure 3.73. (a) A typical syringe for VPC analysis with a fitting for limiting plunger withdrawal; (b) technique for holding the syringe with one hand during rinsing and filling.

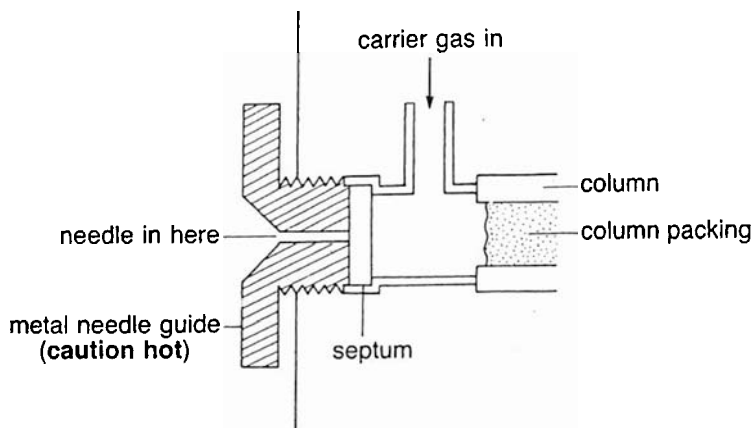


Figure 3.72. Cross-section through a VPC injection port.

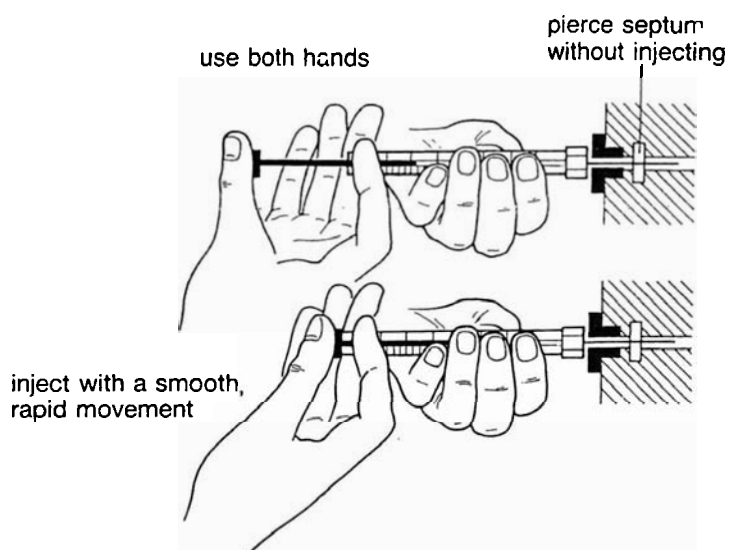


Figure 3.74. Injecting sample onto the column.

DOVETE riportare i tempi di ritenzione dei vostri prodotti di reazione in relazione ai reagenti, specificando il metodo utilizzato per fare la GC, cioè il tipo di colonna e la programmata di riscaldamento!

I confronti fra i diversi T_R hanno senso solo se si usa lo stesso metodo