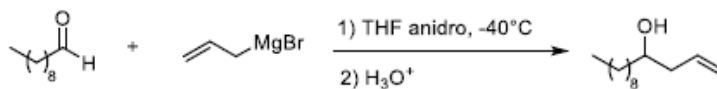


## Procedura di Laboratorio – Reazione di Grignard



### Materiale

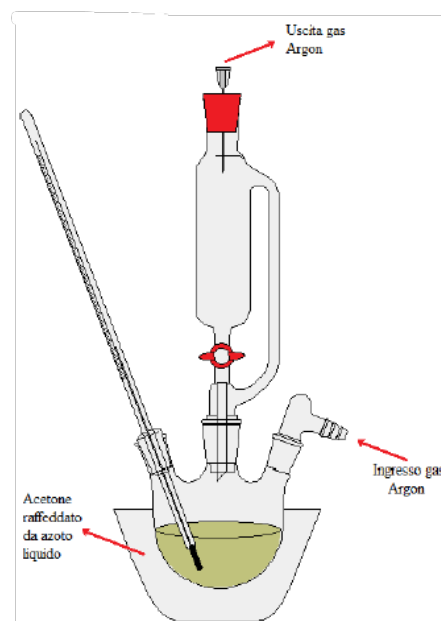
- ☐ Pallone a tre colli;
- ☐ Imbuto gocciolatore con compensatore;
- ☐ Termometro da freddo + Raccordo;
- ☐ 3 Fascette di Teflon + 3 Pinze di Keck;
- ☐ Rubinetto per collegare l'Ar;
- ☐ Suba seal;
- ☐ Siringhe usa e getta;
- ☐ Aghi corti e lunghi;
- ☐ Magnete;
- ☐ Agitatore;
- ☐ Dewar per  $\text{N}_2$  liquido;
- ☐ Elevatore;
- ☐ Agitatore;

### Preparazione e montaggio della vetreria

1. Anidrificare la vetreria ponendo le parti in vetro all'interno della stufa a  $120\text{--}125^\circ\text{C}$  per la notte.
2. Le parti in plastica della vetreria assieme al magnete, agli aghi, ed al rubinetto per collegare l'Argon vanno poste nell'essiccatore. Collegare la pompa ad acqua al coperchio dell'essiccatore assicurandosi che quest'ultimo sia in collegamento con il sistema (segno blu allineato con rubinetto del coperchio) per creare il vuoto al suo interno. Successivamente isolare il sistema dell'essiccatore (segno blu perpendicolare al rubinetto) e lasciare le parti della vetreria all'interno dell'essiccatore per la notte.

Il giorno seguente:

3. Prelevare il rubinetto dall'essiccatore, applicare la fascetta in PTFE (teflon) e collegarlo all'uscita dell'Ar, il cui flusso deve essere costante.
4. Aprire la stufa e, **utilizzando gli appropriati guanti e facendo attenzione a non scottarsi**, montare subito la vetreria presente in stufa seguendo lo schema riportato qui sopra.
5. Portare la vetreria montata sotto cappa e collegare subito il rubinetto connesso all'argon ed equipaggiato con fascetta in PTFE.
6. A questo punto si può aspettare qualche minuto affinché la vetreria diventi appena maneggiabile. Aggiungere quindi tutte le altre fascette velocemente, l'ancoretta, il termometro, il setto (Suba Seal) con infilato un ago di uscita per l'argon e applicare le pinze di Keck sui vari colli.



### ATTENZIONE:

- Se il flusso di argon è troppo forte la vetreria salta, se il flusso è troppo debole il sistema non rimarrà anidro ed inerte a lungo.
- Assicurarsi che l'ago di uscita del gas sia nuovo e non otturato.
- In generale un buon flusso di gas dovrebbe essere appena percepibile soffiando il gas nel vostro orecchio.

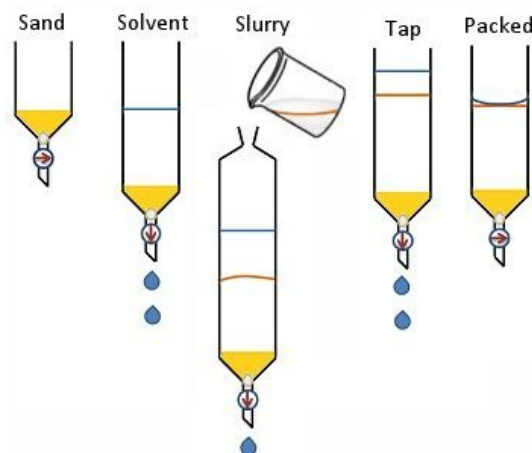
### Procedura per la reazione

1. Aggiungere al pallone 1.2 ml di decanale usando una siringa da 5 ml. Usare il collo del termometro.
2. Prelevare 8 ml di THF anidro. Per prelevare il volume necessario da reagenti anidri con setti in gomma: (1) utilizzare sempre gli stessi buchi ed evitare di farne di nuovi; (2) connettere il sistema all'argon utilizzando un ago connesso alla linea; (3) prima di prelevare il volume, "lavare" la siringa per 3 volte aspirando Ar dall'interno della bottiglia e svuotando il volume all'esterno.
3. Portare il sistema a -40 °C riempiendo un Dewar, posto fra il pallone e l'agitatore, con acetone fino al livello della soluzione presente nel pallone e con piccole aliquote di N<sub>2</sub> liquido, e controllando la temperatura del bagno con un secondo termometro a freddo.
4. Assicurarsi che ci sia un'agitazione vigorosa (rpm più alto possibile evitando che l'ancoretta schizzi da tutte le parti).
5. Trasferire nell'imbuto gocciolatore 1.2 eq. di Allilmagnesio cloruro tramite una siringa da 5 ml. Vedi punto 2 per come fare. **Lavare subito l'ago con acqua e acetone dopo l'aggiunta del reattivo per evitare che si intasi.**
6. Gocciolare lentamente il reattivo all'interno della soluzione controllando che la temperatura non vada sopra i -10 °C. Quando le aggiunte sono terminate si interrompe il flusso di Ar e si lascia in agitazione per 1h a -40 °C, seguita da 1h a T<sub>amb</sub>.
7. Spegnerla la reazione aggiungendo nel pallone 10-12 ml di una soluzione di HCl conc. 1:4 v/v dal collo del termometro. **Aggiungere molto lentamente, reazione vigorosa.**

### Separazione e colonna cromatografica

1. Trasferire la soluzione all'interno di un imbuto separatore per estrarre le molecole organiche con etere etilico. Recuperare la fase acquosa per riestrarla altre due volte sempre con etere etilico. Raccogliere tutte le fasi organiche all'interno della medesima beuta.
2. Lavare le fasi organiche con una soluzione di NaHCO<sub>3</sub> al 5% per riportare il pH alla neutralità. **Prima di fare ciò sciacquare l'imbuto con acqua per evitare che ci sia uno sviluppo eccessivo di CO<sub>2</sub>.**
3. Anidrificare la fase organica usando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro per un giorno. Realizzare una lastra TLC confrontando il grezzo e l'aldeide (il campione di aldeide per la TLC si realizza con una goccia di decanale in 1 ml di acetone, se ne fa uno per tutti!), per valutare l'andamento della reazione con una soluzione eluente 80 : 20 etere di petrolio e acetato d'etile.
4. Raccogliere all'interno di un pallone da 100 ml il crudo della reazione, aggiungere 4 spatole di silica gel e portare a secco usando il rotavapor.
5. In base alla quantità di grezzo ottenuto pesare la silica gel (30 g di silica per 1 g di grezzo) in un bicchiere e aggiungere la fase mobile (etere di petrolio e acetato d'etile 90:10), per creare il gel da caricare in colonna.
6. Inserire un batuffolo di cotone al termine della colonna, aiutandosi con una bacchetta in vetro, per evitare la fuoriuscita della silica. Dopodiché caricare un po' di fase mobile in colonna a cui aggiungere il gel. Velocizzare il processo di assemblaggio della colonna utilizzando un flusso di aria compressa

applicabile tramite un rotaflò. Mentre si impacca la colonna il rotaflò può essere tenuto sul collo della colonna con una mano, ma mentre si raccolgono le frazioni del crudo di reazione si deve fissare tramite un elastico alla colonna per evitare che salti. Quando la colonna è impaccata assicurarsi che il fronte della silica sia piatto. Quindi portare il livello della fase mobile al livello della silica, la cui superficie diventerà bianca.



7. Caricare il mix crudo/silica.
8. Lavare la silica con il crudo almeno 3 volte con piccole aliquote di fase mobile appena sufficienti a reidratarla.  
**Da questo punto in poi la colonna deve rimanere sempre aperta.** Per ora raccogliete l'eluente in una beuta.
9. Una volta lavata la silica con il crudo potete riempire il resto della colonna con l'eluente **facendo attenzione a smuovere la silica**. Potete quindi procedere a raccogliere almeno 30 mL di eluente nella beuta. Questa frazione dovrebbe contenere solo eluente e niente composti. Una volta raccolto questo volume potete cominciare a riempire le provette in vetro.
10. Verificare che effettivamente le prime provette non siano solo fase mobile caricando qualche goccia su una TLC e controllandola subito nella soluzione indicatrice di  $\text{KMnO}_4$ , cioè senza svilupparla con l'eluente. Se non si osserva la formazione di nessuna macchia gialla allora la provetta contiene solo fase mobile e può essere collezionata nella beuta (testa della colonna).
11. Il flusso d'aria all'interno della colonna deve essere tale da permettere un gocciolamento della soluzione moderato e le provette devono essere riempite circa per metà.
12. Terminata la raccolta delle frazioni preparare una lastra TLC usando il grezzo come confronto, porla nella camera con una miscela eluente 80:20 etere di petrolio e acetato d'etile e immergerla nell'indicatore, ossia una soluzione acida di  $\text{KMnO}_4$  (1.5 g  $\text{KMnO}_4$  in 400 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  e 5 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.).
13. Raccogliere in un pallone tarato da 100 ml le frazioni con il prodotto e rimuovere i solventi al rotavapor, calcolare la resa e registrare gli spettri IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR (solvente  $\text{CDCl}_3$ ) del prodotto purificato.

## NMR:

Ogni tubo NMR dovrà essere etichettato propriamente indicando:

- (1) Lab Organica 3
- (2) Cognomi dei 2 componenti del gruppo
- (3) Nome del campione
- (4) Solvente deuterato utilizzato

Il tubo NMR verrà consegnato al tutor che lo darà al tecnico per le misure.