

POLARITA' DI UNA SOSTANZA

Legame intramolecolare:

- Forze dipolo istantaneo-dipolo istantaneo
- Forze dipolo-dipolo indotto
- Forze dipolo-dipolo
- Legame idrogeno

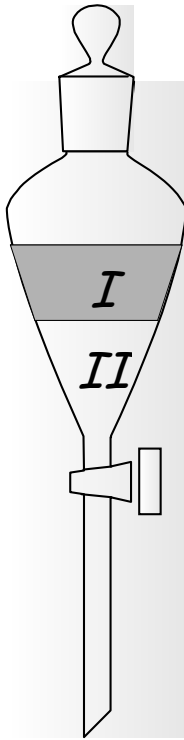
Una sostanza o un solvente è tanto più polare quanto più è in grado di dare origine a legami intramolecolari secondo l'ordine riportato sopra.

Esempi:

Acqua > Alcool etilico > Acetone > Diclorometano > Esano
 $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CO} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{C}_6\text{H}_{14}$

- Solventi simili (come struttura o polarità) sono miscibili (“*similia similibus solvuntur*”).
- I solventi agli estremi della scala di polarità sono immiscibili (es. acqua – olio).
- Miscele di solventi immiscibili tenderanno a stratificare in due fasi, in cui la fase sottostante è quella che presenta maggiore densità.
- Un soluto che si trova a contatto con una miscela di solventi immiscibili tenderà a distribuirsi o meglio a ripartire nelle due fasi in funzione della sua affinità per i due solventi. In una miscela acqua-esano i sali inorganici resteranno in fase acquosa, mentre le essenze profumate, ad esempio, resteranno in fase organica.

ESTRAZIONE E CROMATOGRAFIA



Esempi

<u>Esano</u>	<u>Acqua</u>	<u>Acetato di etile</u>
Acqua	Cloroformio	Acqua

K = coefficiente di ripartizione

$$K = \frac{c_I}{c_{II}}$$



K è funzione di:

- Soluti (sostanza da estrarre)
 - Solventi I e II impiegati
 - Temperatura (e pressione)
- Maggiore è il coefficiente di ripartizione, maggiore sarà la tendenza della sostanza da estrarre di passare dalla fase II alla fase I. Nel caso in cui $K > 1$, si faranno lavaggi successivi del solvente II con porzioni di solvente I.
 - Viceversa, se $K < 1$, la sostanza tenderà a concentrarsi nella fase I, e pertanto si faranno lavaggi successivi della fase I con porzioni del solvente II.

							FASE MOBILE NON POLARE
							FASE STAZIONARIA POLARE

○ Sostanza non polare □ Sostanza di polarità intermedia • Sostanza polare

							NON POLARE
							POLARE



							NON POLARE
							POLARE



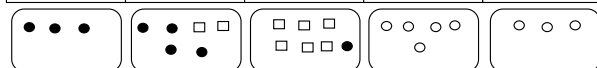
							NON POLARE
							POLARE



							NON POLARE
							POLARE



							NON POLARE
							POLARE



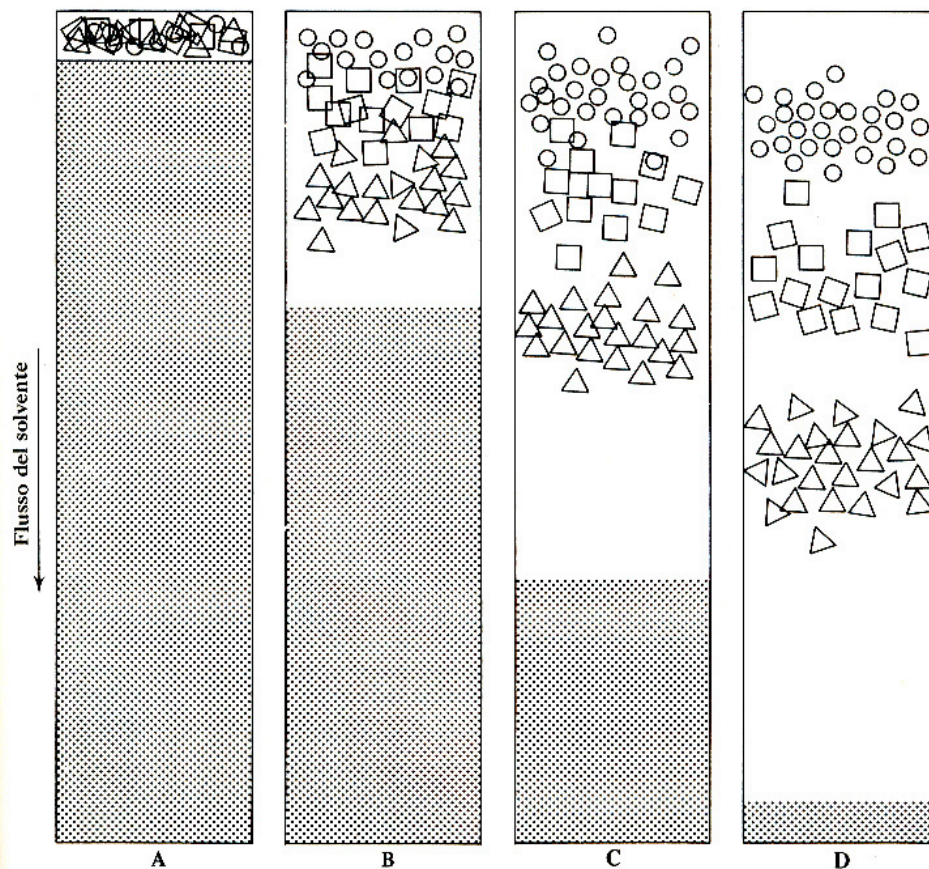
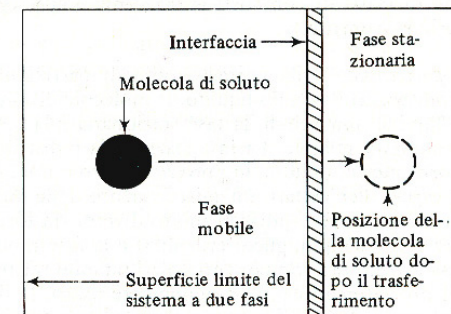
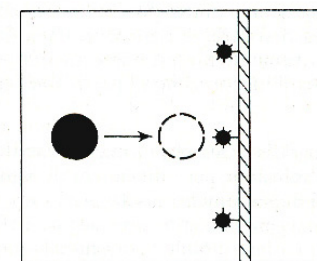


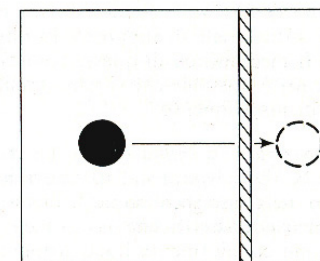
Figura 21.1. Separazione ipotetica di una miscela a tre componenti: Componente A: \triangle ; Componente B: \square ; Componente C: \circ ; L'area punteggiata rappresenta il solvente originale nella colonna, che viene "spostato" durante l'eluizione.



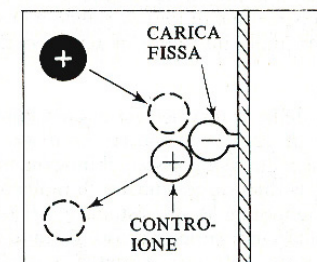
A. Trasferimento del soluto a una fase stazionaria generale



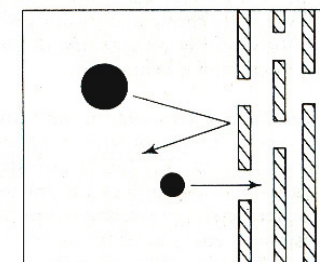
B. Liquido-solido



C. Liquido-liquido



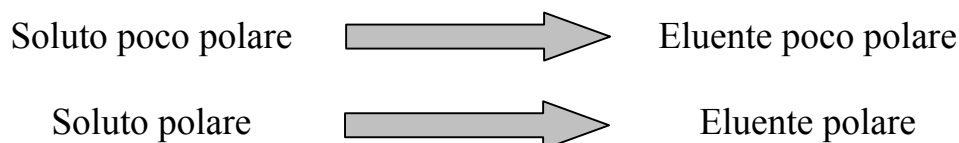
D. Scambio ionico



E. Esclusione

Figura 21.3. Rappresentazione schematica dei quattro meccanismi della cromatografia in fase liquida. Cortesia della Varian Associates.

Un soluto tende ad interagire con la fase mobile quanto più è affine a questa fase rispetto alla fase stazionaria.



Soluto da separare

Ordine di eluizione (ordine di uscita)

Fase stazionaria polare (eluente non polare)

Non polare	1°
Polare	2°

Fase stazionaria non polare (eluente polare)

Non polare	2°
Polare	1°

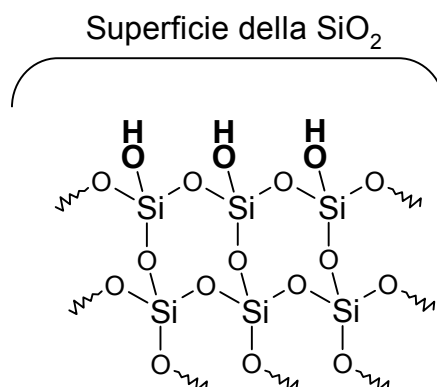
- Su fase stazionaria POLARE si ha una buona separazione dei soluti poco polari se si usa un eluente poco polare. I prodotti polari resteranno fermi all'inizio. Per separare e recuperare anche i soluti polari si deve incrementare la polarità dell'eluente (fase mobile più competitiva sulla fase stazionaria).
- Su fase stazionaria NON POLARE si ha una buona separazione dei soluti polari se si usa un eluente polare. I prodotti poco o non polari resteranno fermi all'inizio. Per separare e recuperare anche i soluti poco polari si deve diminuire la polarità dell'eluente (fase mobile più competitiva sulla fase stazionaria).

Esempio di fase stazionaria solida polare:

SiO₂ amorfa (non cristallina)

Può essere stratificata e depositata su un supporto di alluminio o vetro. Su questa fase viene fatto correre un eluente in genere poco polare.

Fase stazionaria utilizzata per la separazione di sostanze di intermedia polarità.



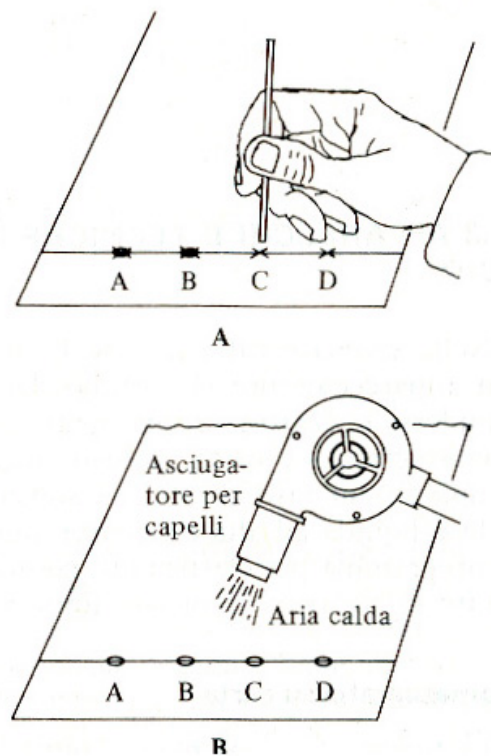


Figura 21.9. Applicazione del campione alla carta nella PC (o TLC). A: applicazione del campione alla carta, B: essiccazione delle macchie sulla carta. Da D. Abbott and R.S. Andrews, *An Introduction to Chromatography*, Boston: Houghton Mifflin, 1965, per gentile concessione dell'editore.

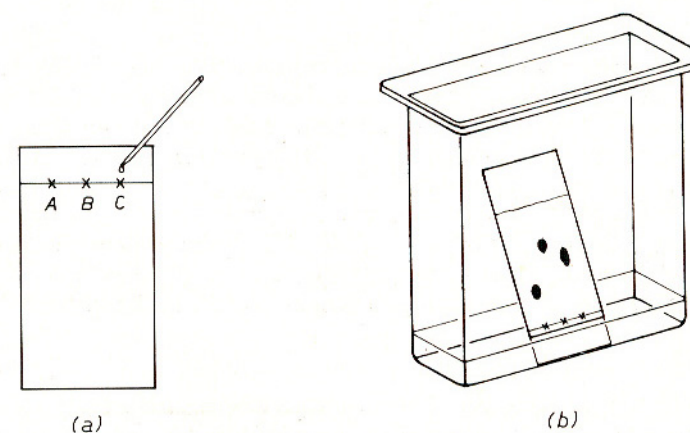


Fig. 9.12 Cromatografia su strato sottile: (a) applicazione del campione sulla lastra, (b) sviluppo del cromatogramma.

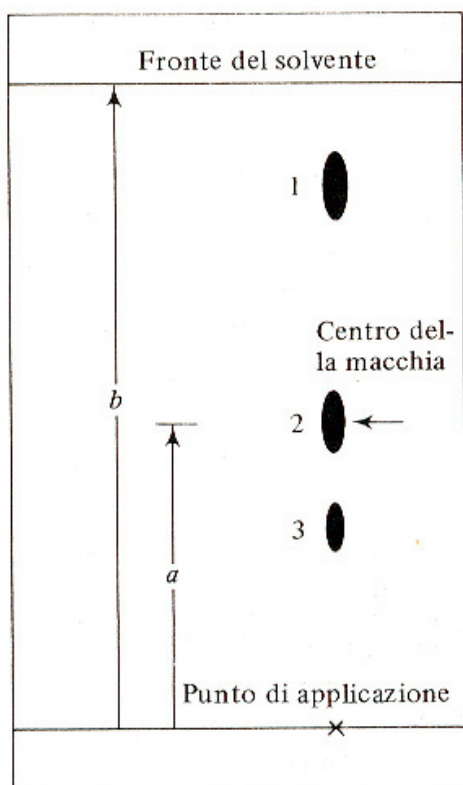


Figura 21.4. Misura del valore di R_f da un cromatogramma su carta o su strato sottile. R_f per il componente 2 = a/b .

R_f = Fattore di ritenzione

$$= \frac{d_{\text{(posizione della macchia)}}}{d_{\text{(fronte dell'eluente)}}} = \frac{a}{b}$$

Il fattore di ritenzione è funzione:

- del composto da separare (analita)
- dell'eluente utilizzato
- del tipo di fase stazionaria
- della temperatura

A parità di eluente, fase stazionaria e temperatura, il fattore di ritenzione per un dato composto è definito. Il valore di R_f viene pertanto utilizzato per scopi riconoscitivi, ovvero per stabilire se quella macchia è o no quella del composto di interesse.

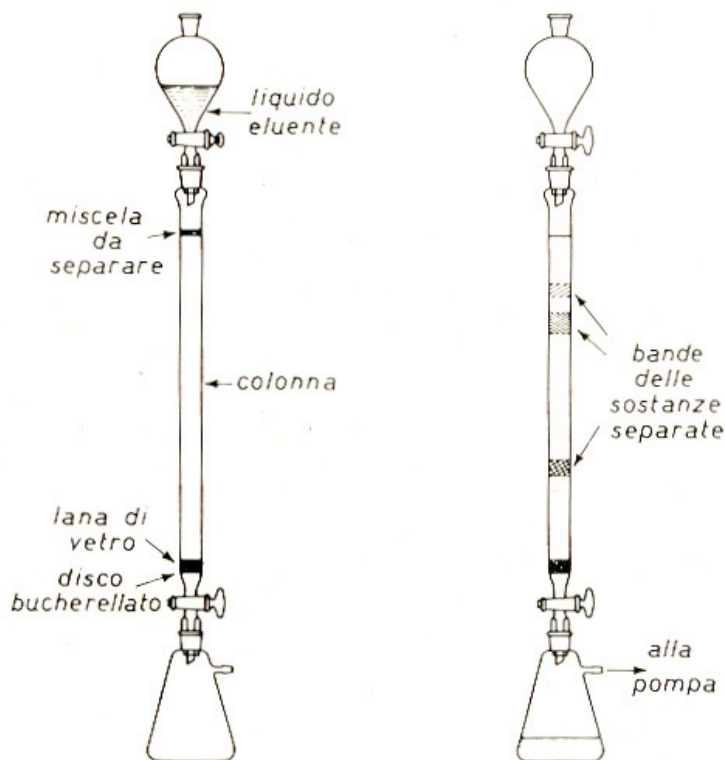
SERIE ELUOTROPICA

- E' in relazione al potere eluente dei solventi nei confronti di una data fase stazionaria. Riflette a grandi linee la scala di polarità.

Serie eluotropica rispetto SiO_2 o Al_2O_3

Esano	- <i>competitivo</i>
Benzene	
Cloroformio	
Diclorometano	
Acetone	
Acetato di etile	
Alcool etilico	
Acqua	+ <i>competitivo</i>

N.B. Se la fase stazionaria è non polare, l'ordine di competitività si inverte!



Esempio di cromatografia su colonna

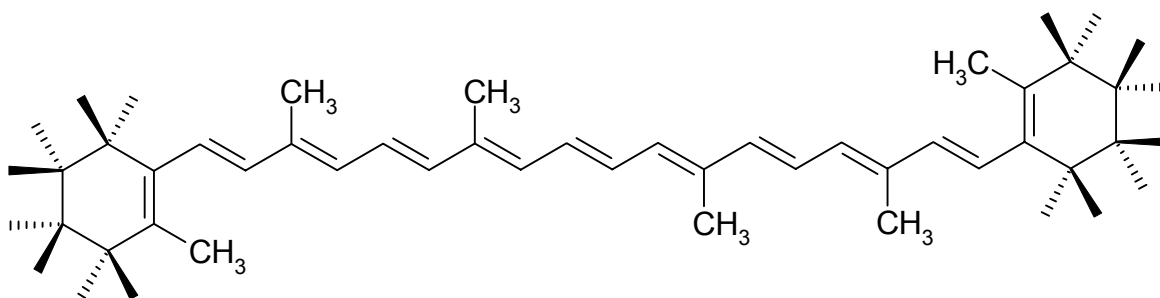
SEPARAZIONE DI PIGMENTI FOGLIARI MEDIANTE CROMATOGRAFIA

Composti da identificare sulla TLC:

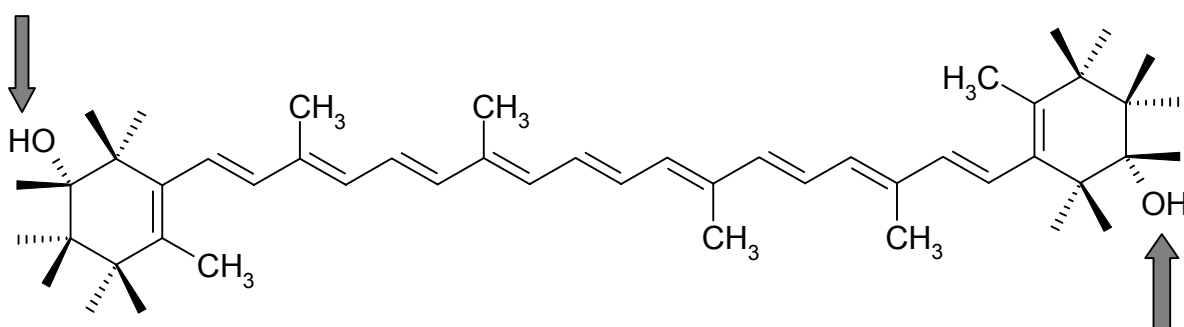
(in ordine di polarità)

β -carotene	1 macchia, giallo arancio
Feofitina a	grigia, meno intensa della clorofilla b
Feofitina b	grigia, può essere non visibile
Clorofilla a	blu verde, più intensa di clorofilla b
Clorofilla b	verde
Xantofille	3 spot, gialli

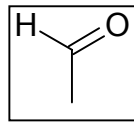
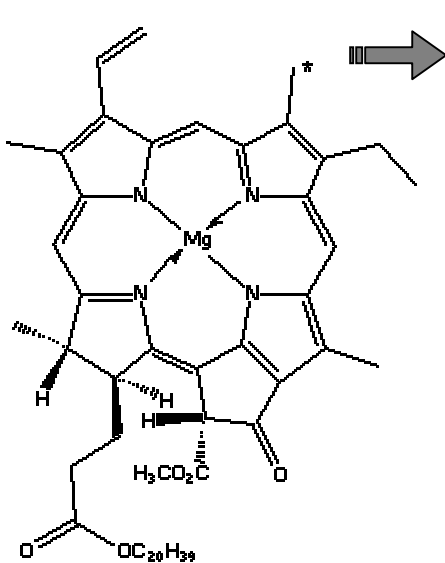
β -carotene:



Xantofille (qui riportata una delle diverse xantofille):



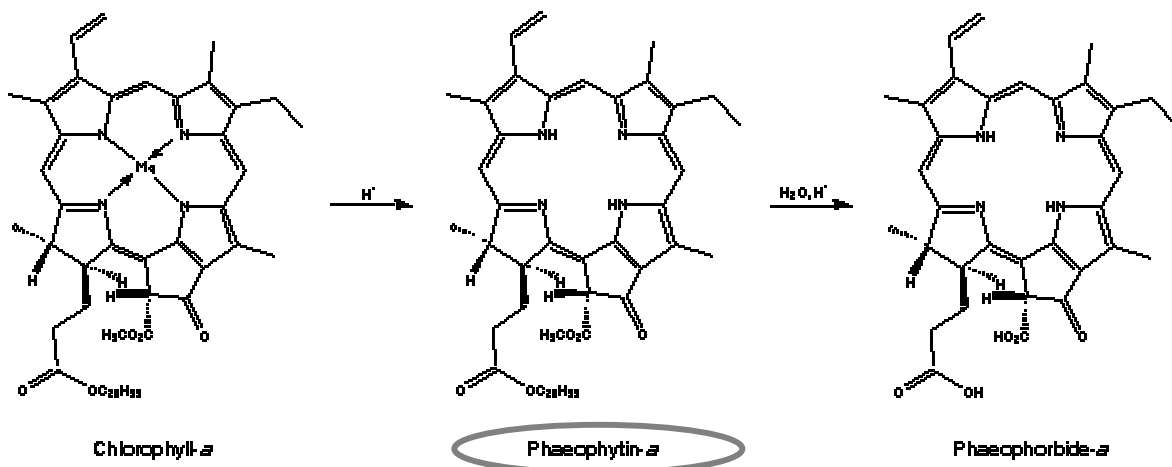
Clorofilla a e b:



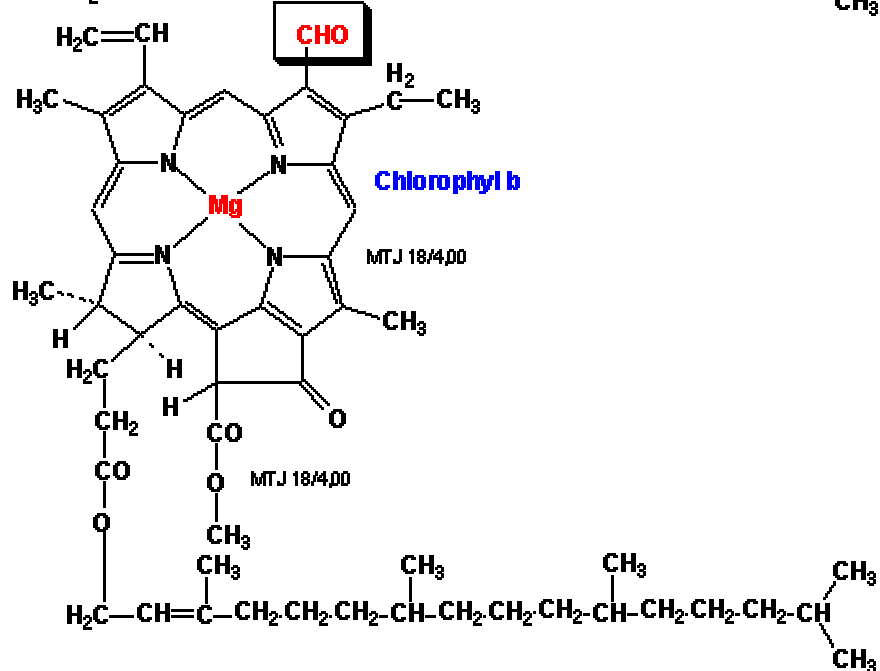
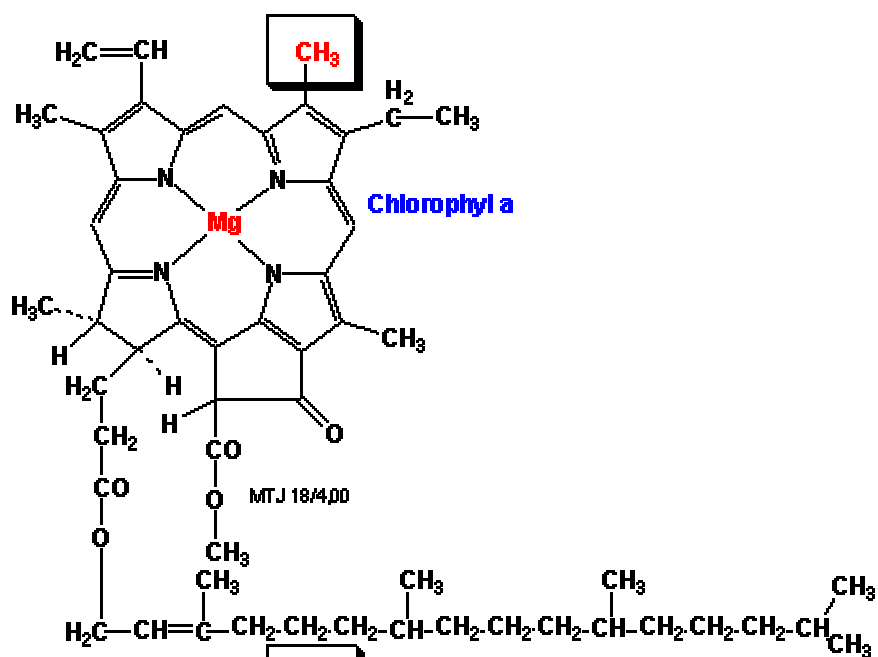
Struttura della clorofilla a.

La clorofilla b è analoga, ma nella posizione marcata con un asterisco, il gruppo metile $-\text{CH}_3$ è sostituito con un gruppo aldeidico $-\text{CHO}$ (vedi riquadro).

Feofitina a e b (analoghe di clorofilla a e b in cui è stato rimosso il catione Mg^{2+}):



La feofitina b è analoga alla feofitina a, con il gruppo $-\text{CHO}$ al posto del gruppo $-\text{CH}_3$, come per le relative clorofille.



Spettri di assorbimento dei pigmenti fogliari

