

3. GRUPPI FUNZIONALI

A. COMPOSTI OSSIDRILATI

- **ALCOLI**
- **FENOLI**

B. COMPOSTI CARBONILICI

- **ALDEIDI E CHETONI**
- **ACIDI CARBOSSILICI**
- **ESTERI E AMMIDI**

C. AMMINE

D. NITROGRUPPI

A. COMPOSTI OSSIDRILATI

- **ALCOLI (e POLIALCOLI)** Metodi chimici e strumentali (UV e IR)

- **PRINCIPALI REAZIONI**

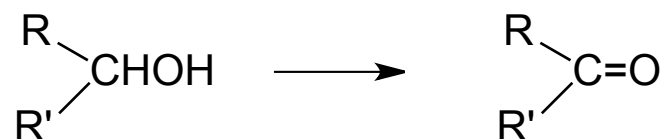
1. Reazioni di ossidazione:

- Si formano aldeidi (poi acidi) o chetoni a seconda che il substrato sia un alcool primario o secondario; gli alcoli 3° NON vengono ossidati!

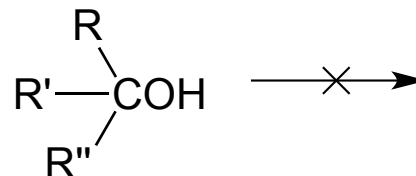
ALCOLI PRIMARI



ALCOLI SECONDARI

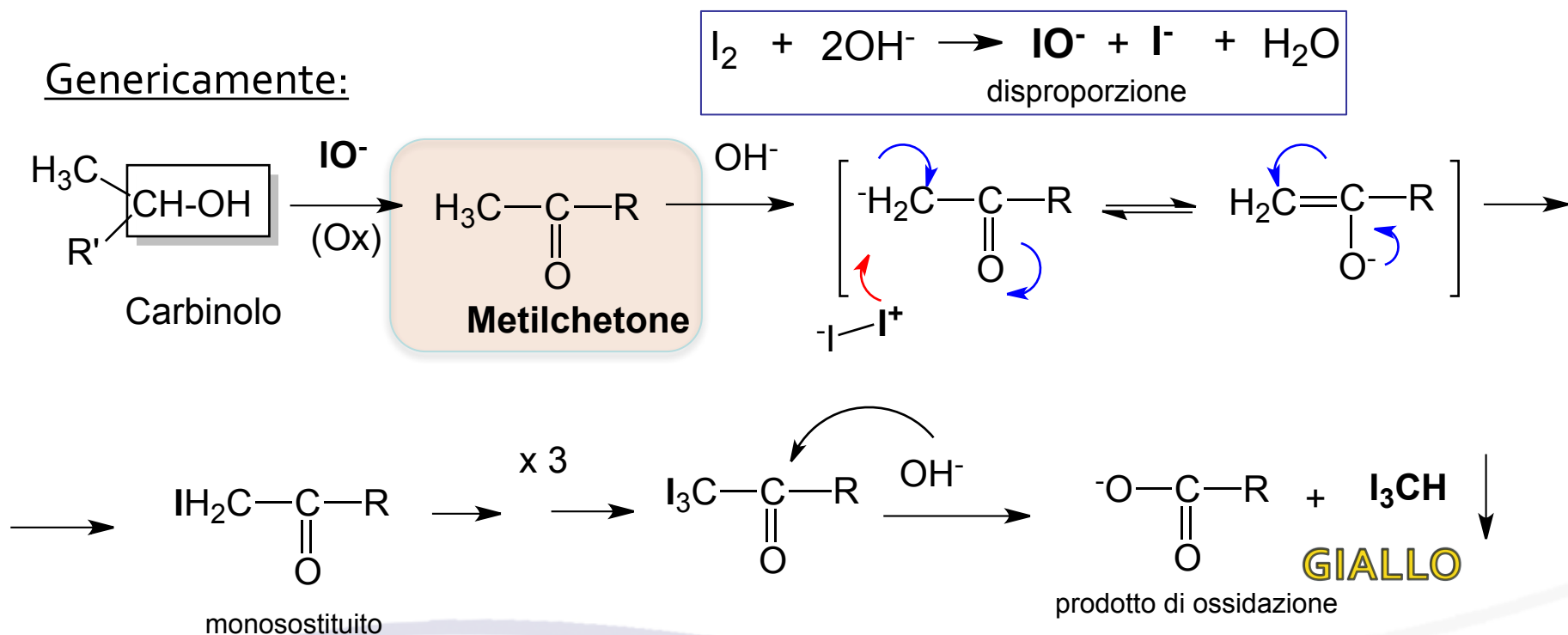


ALCOLI TERZIARI



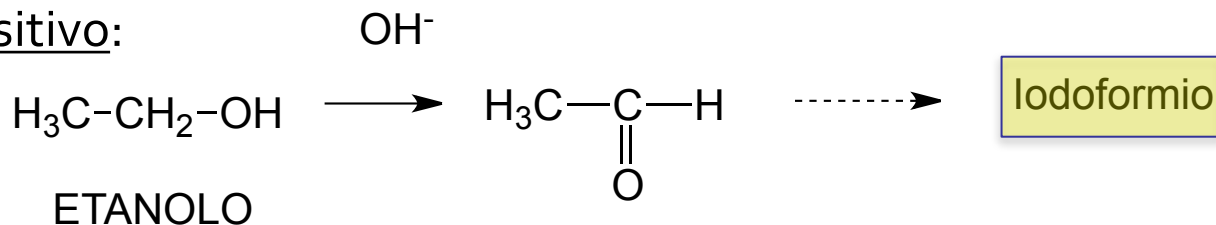
- In ambiente acido con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (arancione) che si ridurrà a Cr^{3+} (verde) e KMnO_4 (violetto) che si ridurrà a Mn^{2+} (incolore): REDOX
- In ambiente alcalino con I_2/OH^- : Reazione IODOFORMICA (o di Lieben)
 E' così chiamata in quanto si forma iodoformio I_3CH giallo dal caratteristico odore di disinfettante. E' positiva per alcoli alifatici con un gruppo CH_3 in α (anche per l'aldeide acetica e metilchetoni).

Genericamente:

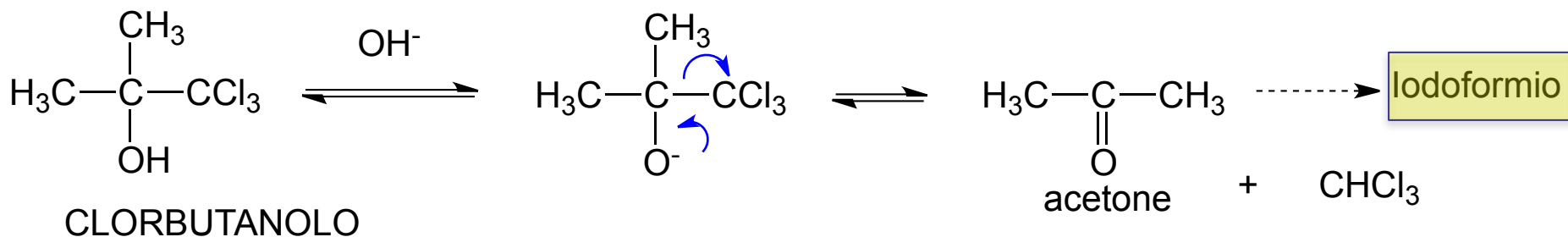


Danno saggio positivo:

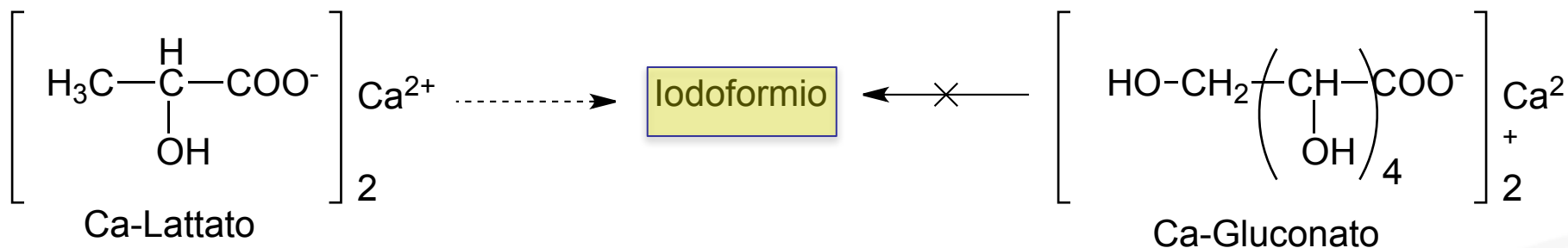
-Etanolo;



-**Clorbutanolo** (F.U., antiseptico);

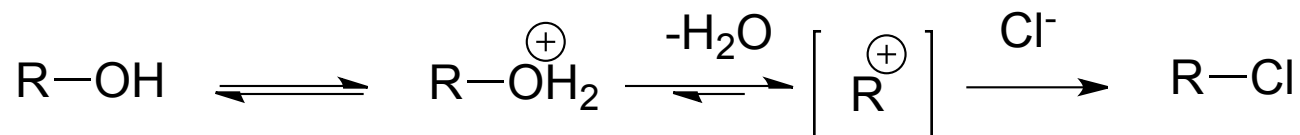
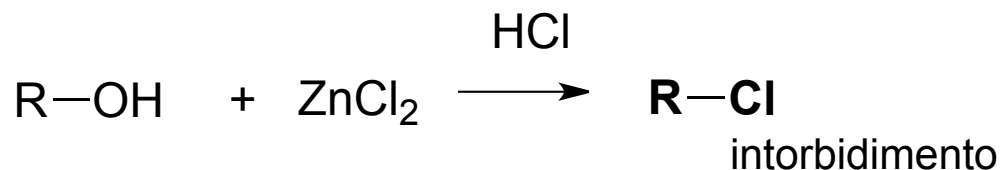


-**Ca-Lattato** (F.U. per distinguerlo dal Ca-gluconato che non forma metilchetone;



2. Saggio di Lucas:

E' limitato ad alcoli a basso P.M., fino a 6 atomi di C. E' utile per differenziare gli alcoli I, II e III.



Meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ regolato dalla stabilità del carbocatione:

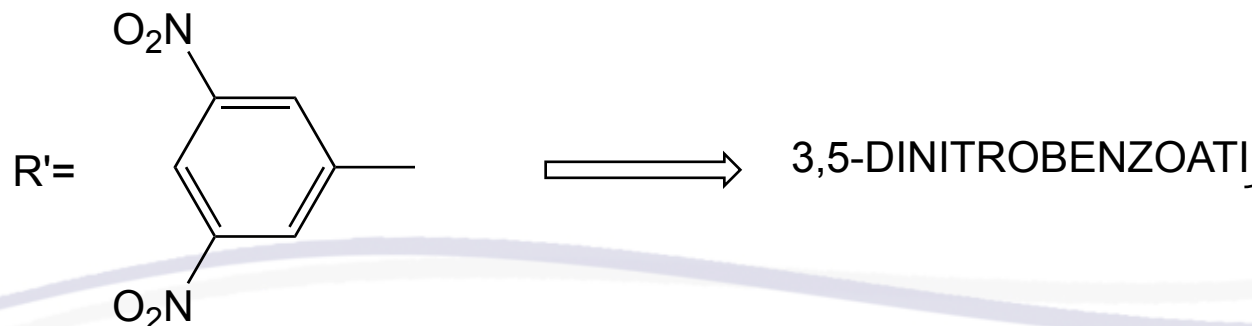
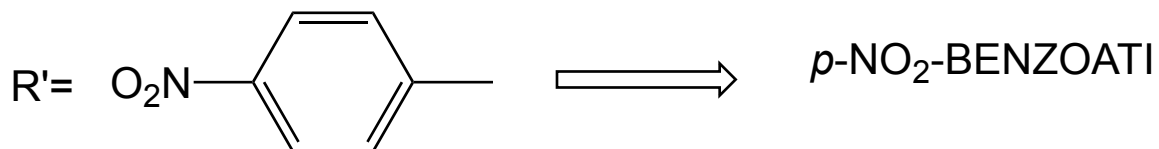
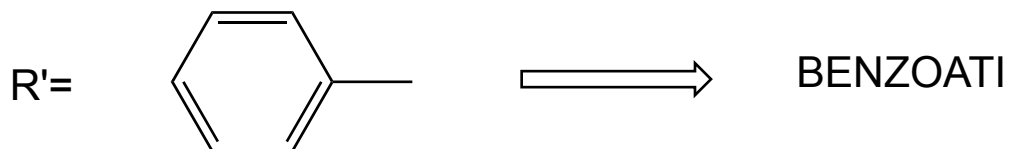
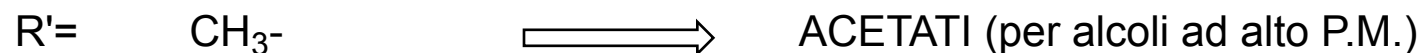
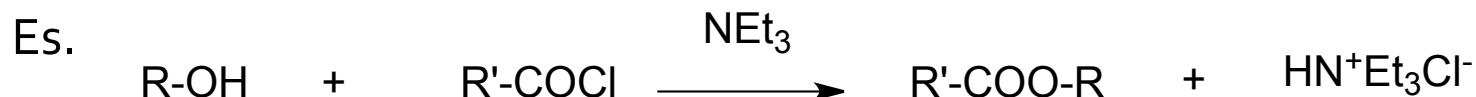
Alcoli III > Alcoli II > Alcoli I NON REAGISCONO



Anche in assenza di ZnCl_2 : DIFFERENZIAZIONE ALCOLI III DA II

3. Formazione di derivati cristallini:

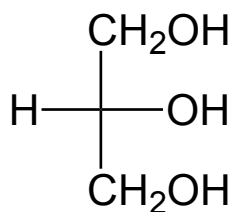
Gli alcoli danno reazione di esterificazione formando derivati cristallini con p.f. differenti dall'alcol di partenza (spesso liquidi) !!



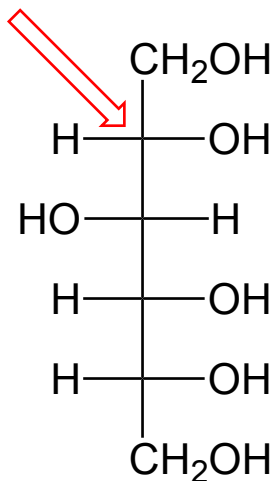
(per alcoli a basso P.M.)

POLIALCOOLI

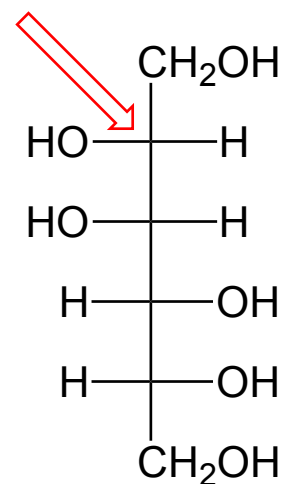
Ad es. **Glicerina** (F.U., eccipiente), **Sorbitolo** e il **Mannitolo** (F.U., dolcificanti)



Glicerolo



D-Sorbitolo



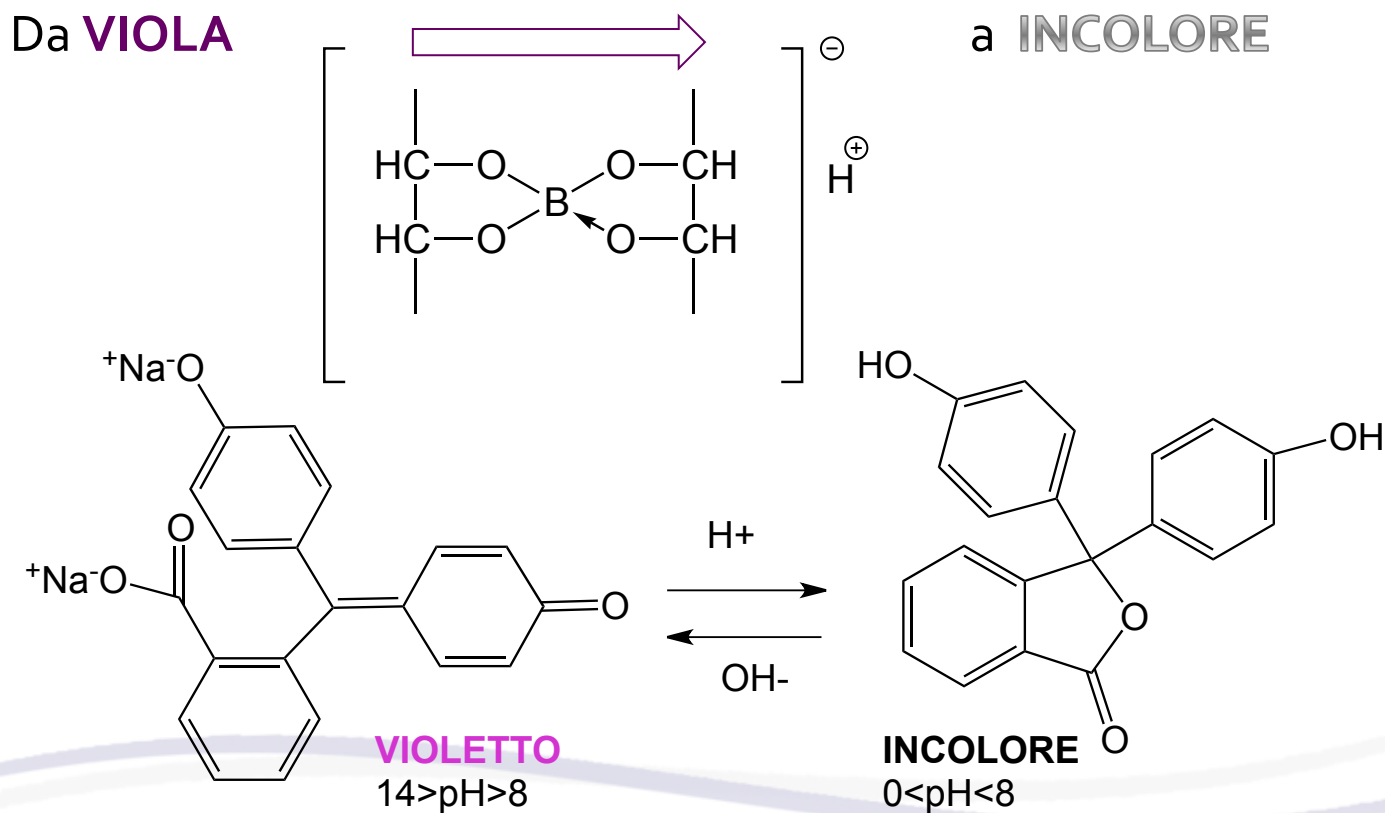
D-Mannitolo

Il Sorbitolo e il Mannitolo sono **EPIMERI**: disteroisomeri con inversione della configurazione assoluta in C₂

- Complessazione con H_3BO_3

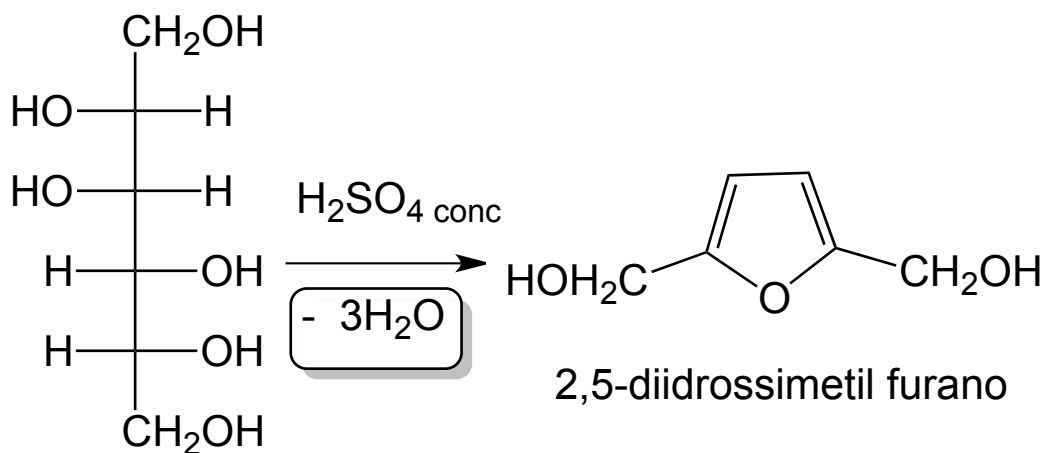
E' la reazione di riconoscimento del Borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Una soluzione acquosa del polialcol decolorerà, per complessazione, una soluzione (viola) di fenolftaleina + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a causa della formazione di un acido forte (Es. ac. mannitoborico) che abbasserà il pH della soluzione neutra di colorante.



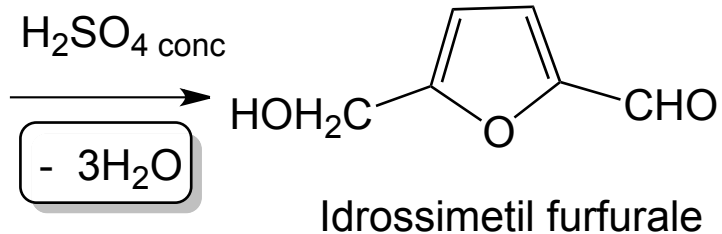
○ Reazione di DISIDRATAZIONE: (tipica anche per CARBOIDRATI)

E' una tipica reazione di disidratazione ad opera dell' H_2SO_4 (conc.) che porta alla formazione di un gruppo carbonilico per eliminazione di acqua.

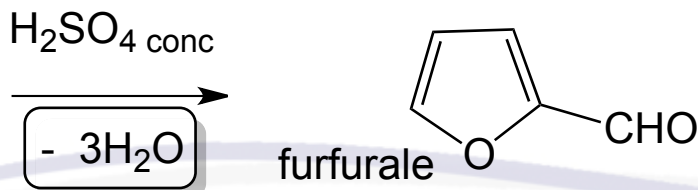


D-Mannitolo

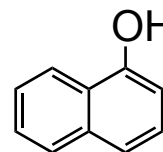
ESOSI



PENTOSI

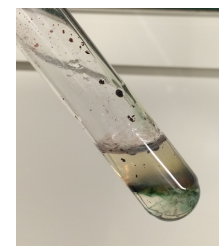


(α -Naftolo)



(r. di Molisch)

VERDE SCURO



α -Naftolo
(r. di Molisch)

VIOLA



RIASSUMENDO:

- Carattere acido debolissimo; tendono facilmente ad ossidare.
 - Generalmente liquidi i termini inferiori e solidi quelli più ramificati o ad alto P.M.
-
1. Reazione di ossidazione con KMnO_4 (per H^+) o I_2 (per OH^- : r. iodoformica); con HIO_4 i polialcoli;
 2. Reazione di Lucas per differenziare alcoli I° (non reagiscono) da II° e III°;
 3. Formazione di derivati esterei cristallini a p.f. netto e \neq dall'alcol di partenza;
 4. Complessazione con H_3BO_3 per i polialcoli;
 5. I polialcoli vengono facilmente disidratati da H_2SO_4 (vedi carboidrati più avanti).

• FENOLI (e POLIFENOLI)

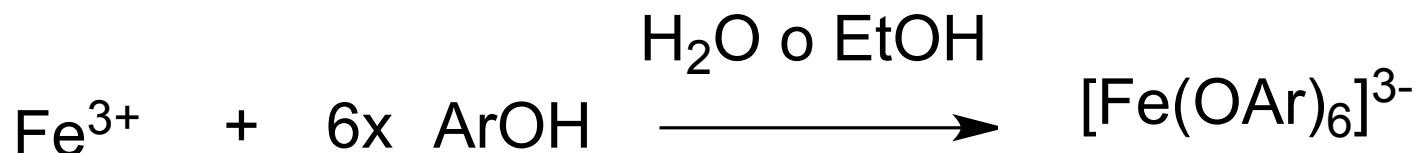
Metodi chimici e strumentali (UV e IR)

1. Solubilità in ambiente alcalino per NaOH (in NaHCO_3 solo i polifenoli):

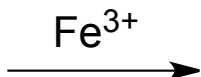
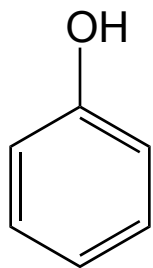
La presenza dell'anello aromatico aumenta notevolmente l'acidità dei fenoli ($\text{pK}_a \approx 10$) rispetto agli alcoli alifatici. Il fenolo non sostituito è abbastanza solubile (leg.H).

2. Reazioni cromatiche:

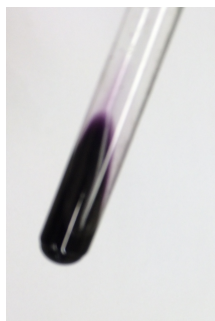
- Complessazione FeCl_3 (vista nel cap.2 nei saggi preliminari):



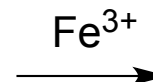
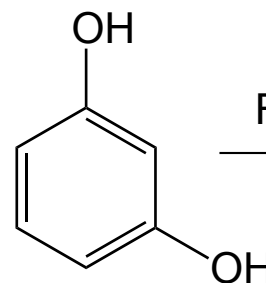
Nello specifico:



violetto

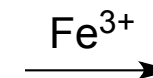
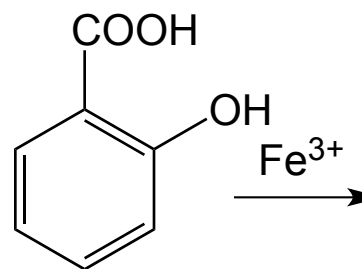


FENOLO (E.P.)
(Antisettico)



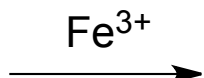
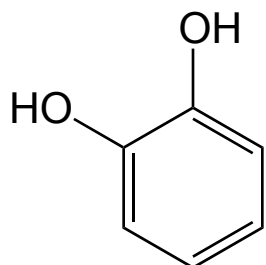
violetto-blu

RESORCINA (E.P.)
(Antisettico, antimicotico)



viola intenso

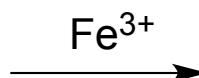
AC. SALICILICO (E.P.)
(Antiinfiammatorio, cheratolitico)



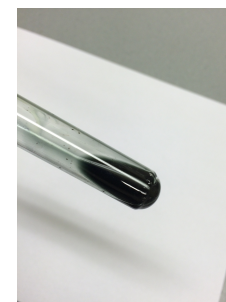
verde

PIROCATECHINA (E.P.)
(Antiossidante)

ACIDO TANNICO (E.P.)
(Polifenolo a struttura complessa
Antidoto da Stricnina)

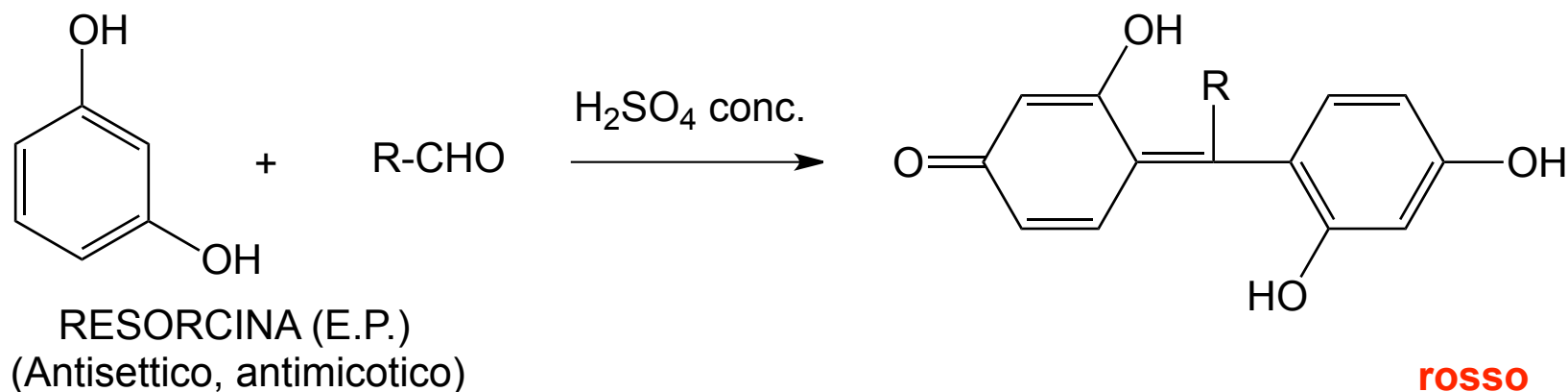


BLU-NERO



- Reazione di LE ROSEN (con H_2SO_4 conc. e aldeidi, vista nel cap.2)

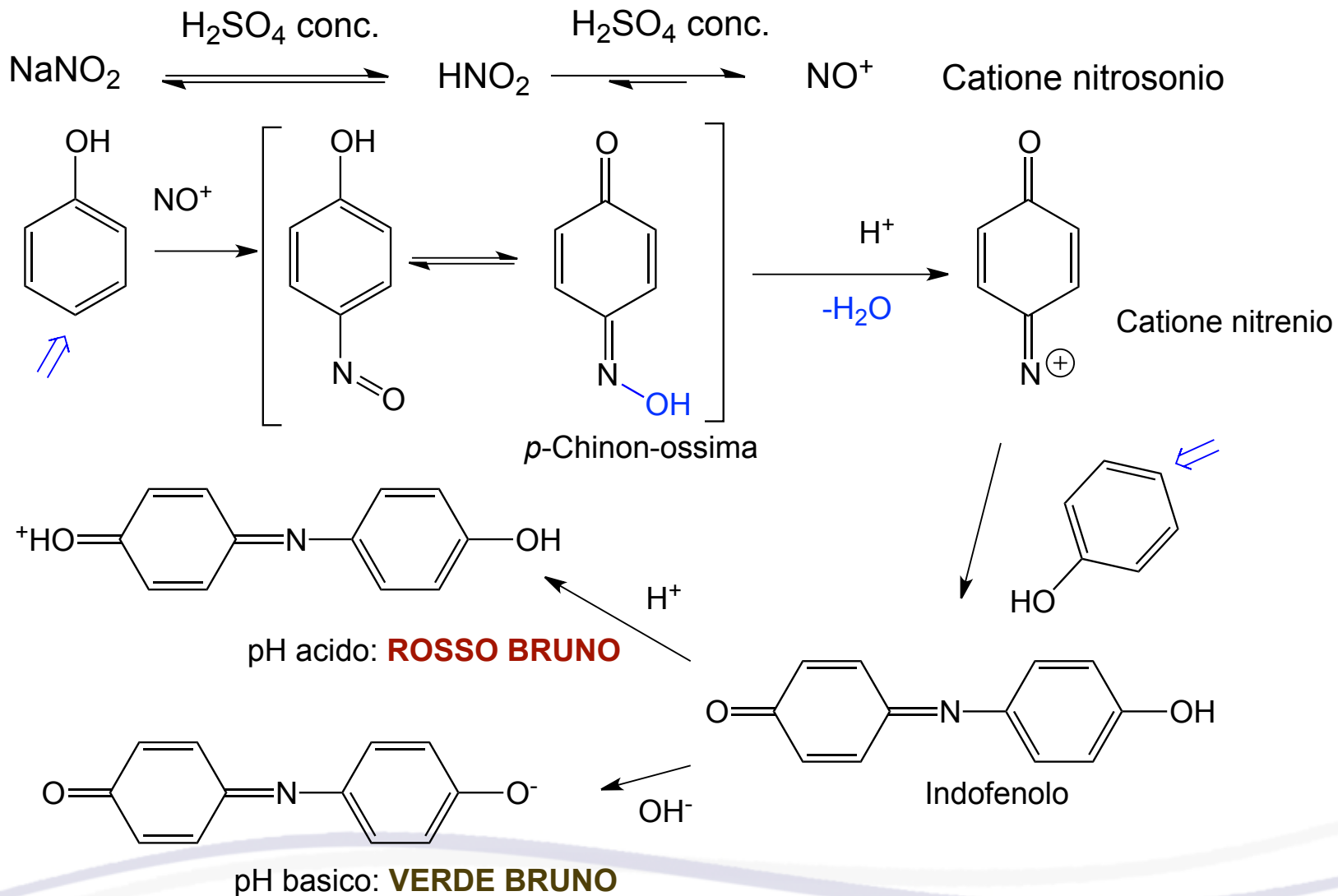
Il meccanismo generale lo abbiamo già visto. Per i fenoli e polifenoli si formano derivati del difenilmetano colorati di **rosso** (resorcina) o **viola** (fenolo).



NO in LAB.

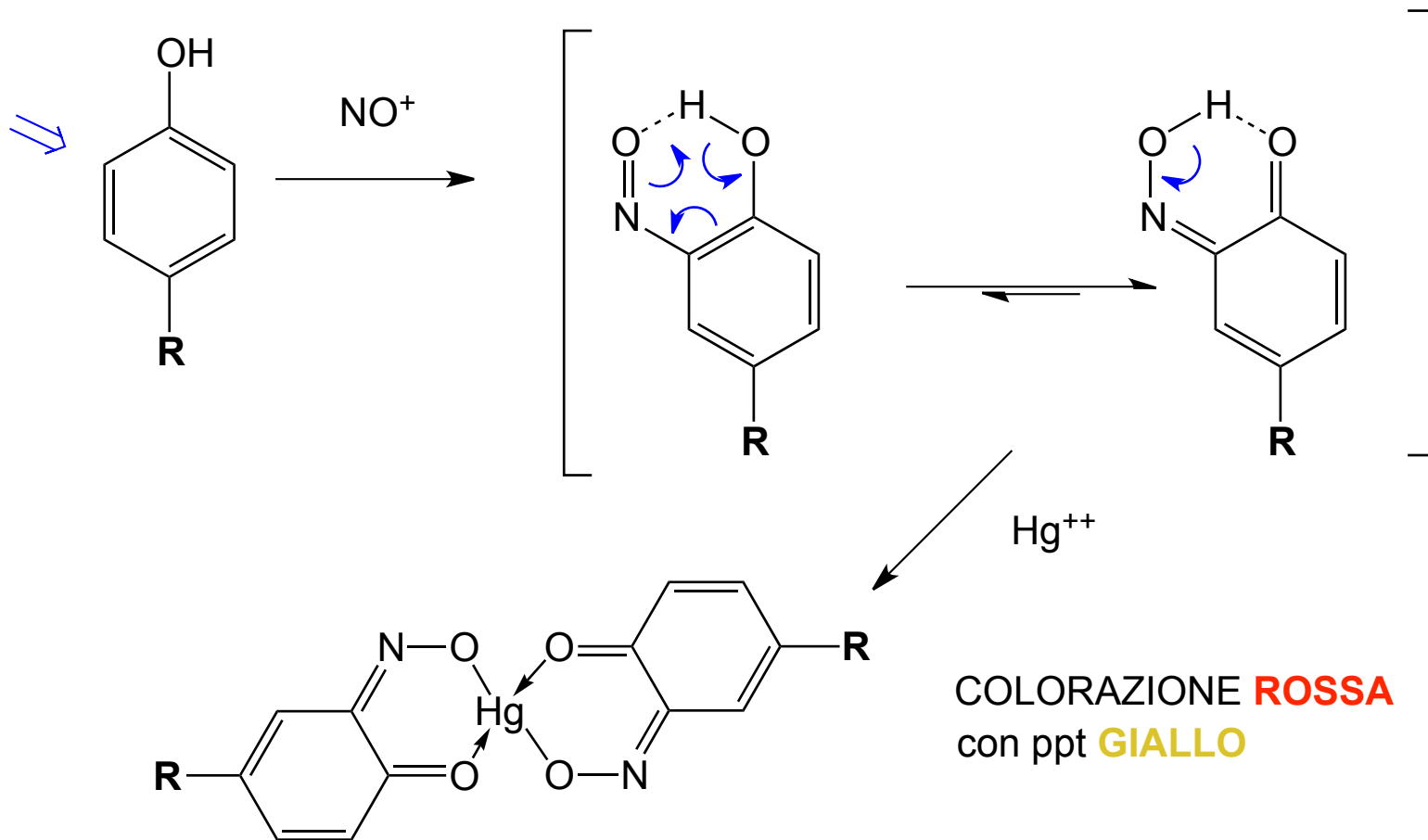
3. Reazioni specifiche:

- Reazione di LIEBERMANN (o dell'INDOFENOLO). Il fenolo è in eccesso! Vale per fenoli con la posizione para libera! E' una SE aromatica.

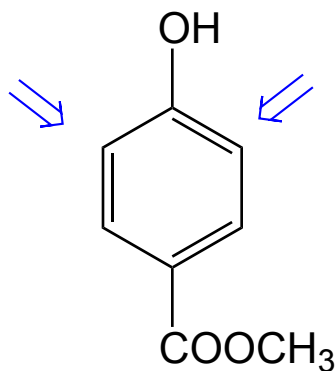


- Reazione di MILLON : $\text{Hg}^0 + \text{HNO}_{3\text{conc.}}$ (Hg^+ , Hg^{2+} , NO^+ , NO_2^+)

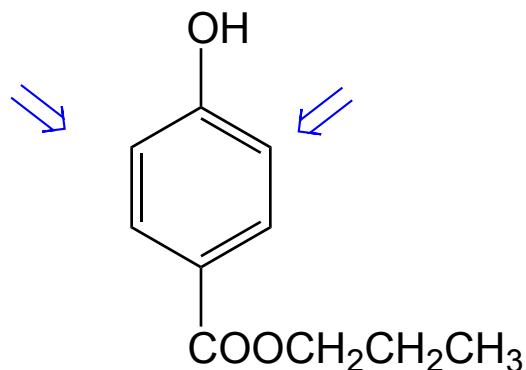
Vale per fenoli con la posizione para occupata con almeno una posizione orto libera! Reazione di formazione di complesso un chelato del mercurio.



Alcune sostanze F.U. positive a Millon:

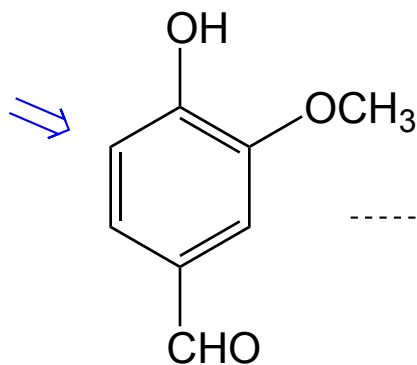


METIL-*p*-IDROSSIBENZOATO (F.U.)
(conservante)



PROPIL-*p*-IDROSSIBENZOATO (F.U.)
(conservante)

Differenziabili dal \neq *p.f.* (*danno le stesse reazioni di riconoscimento*)

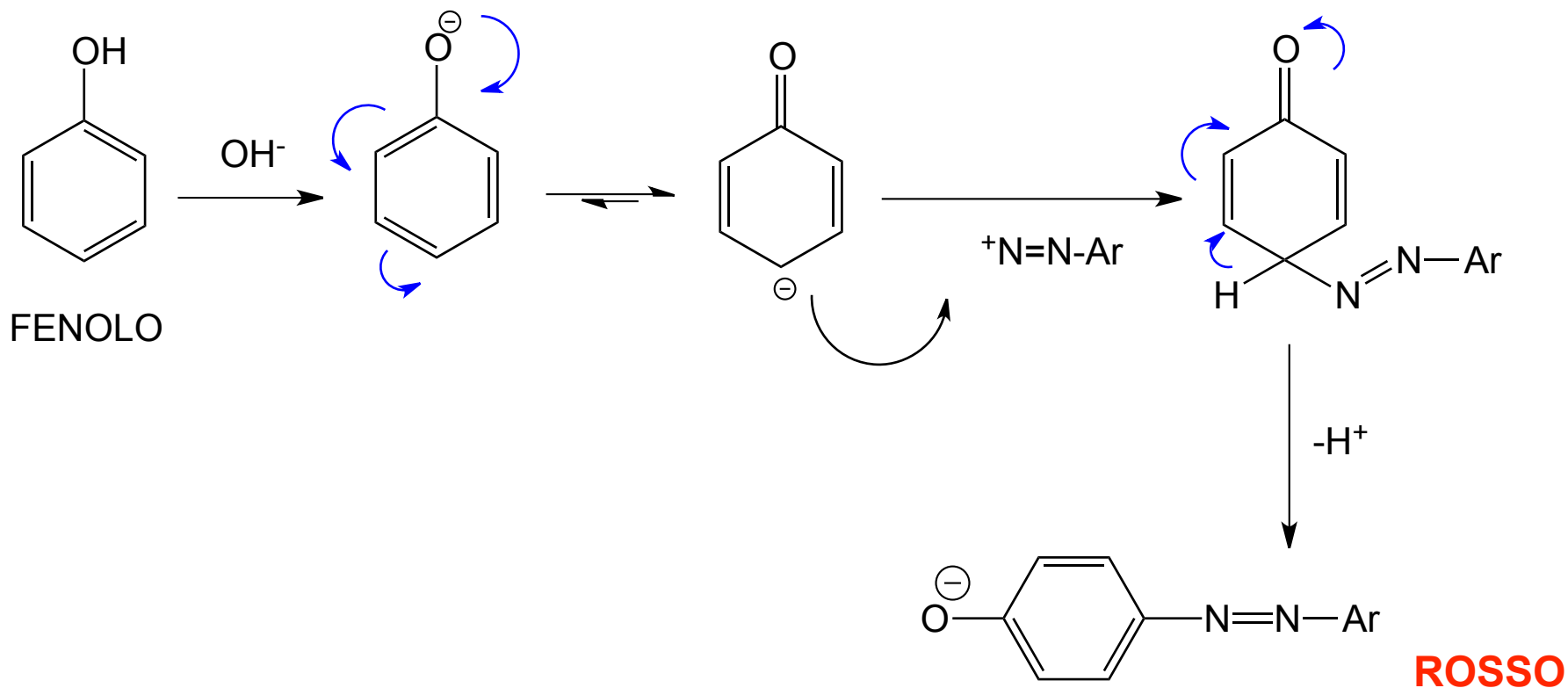


VANILLINA (F.U.)
(reattivo)

Avendo solo 1 posizione orto libera darà una reazione più lenta e la formazione del chelato avviene più lentamente!

- Reazione di COPULAZIONE con sali di diazonio (reagente) in ambiente alcalino.

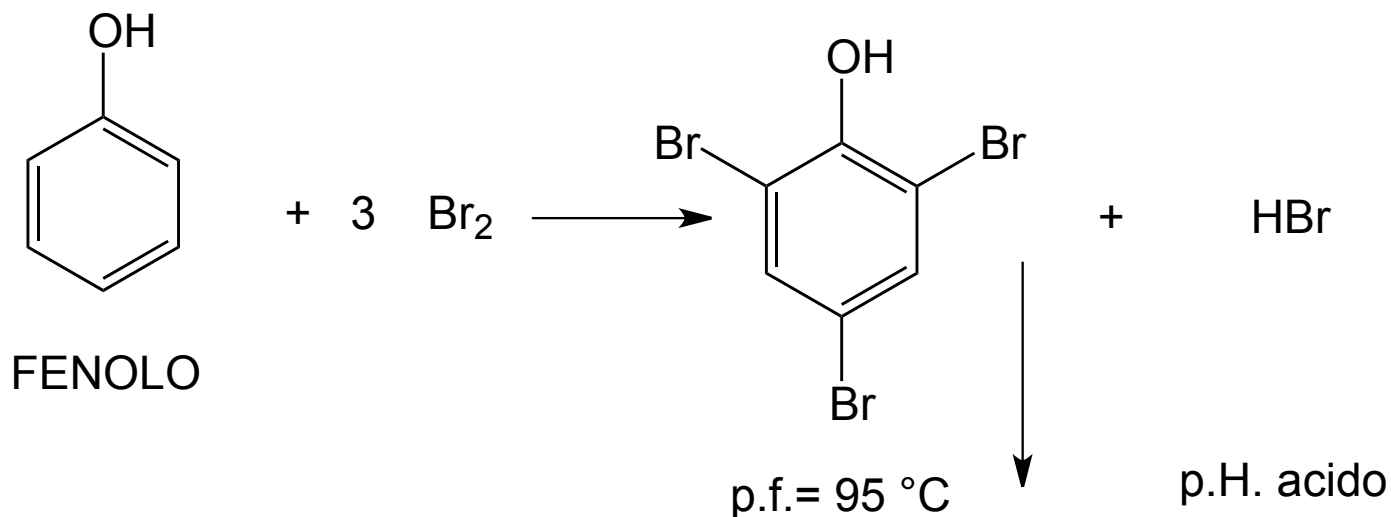
Avevamo già visto nel cap.2 i meccanismi vari.



3. Reazioni di ossidabilità:

- Positivo con KMnO_4 e all'acqua di Br_2 . DECOLORAZIONE (e ppt bianco-giallino)

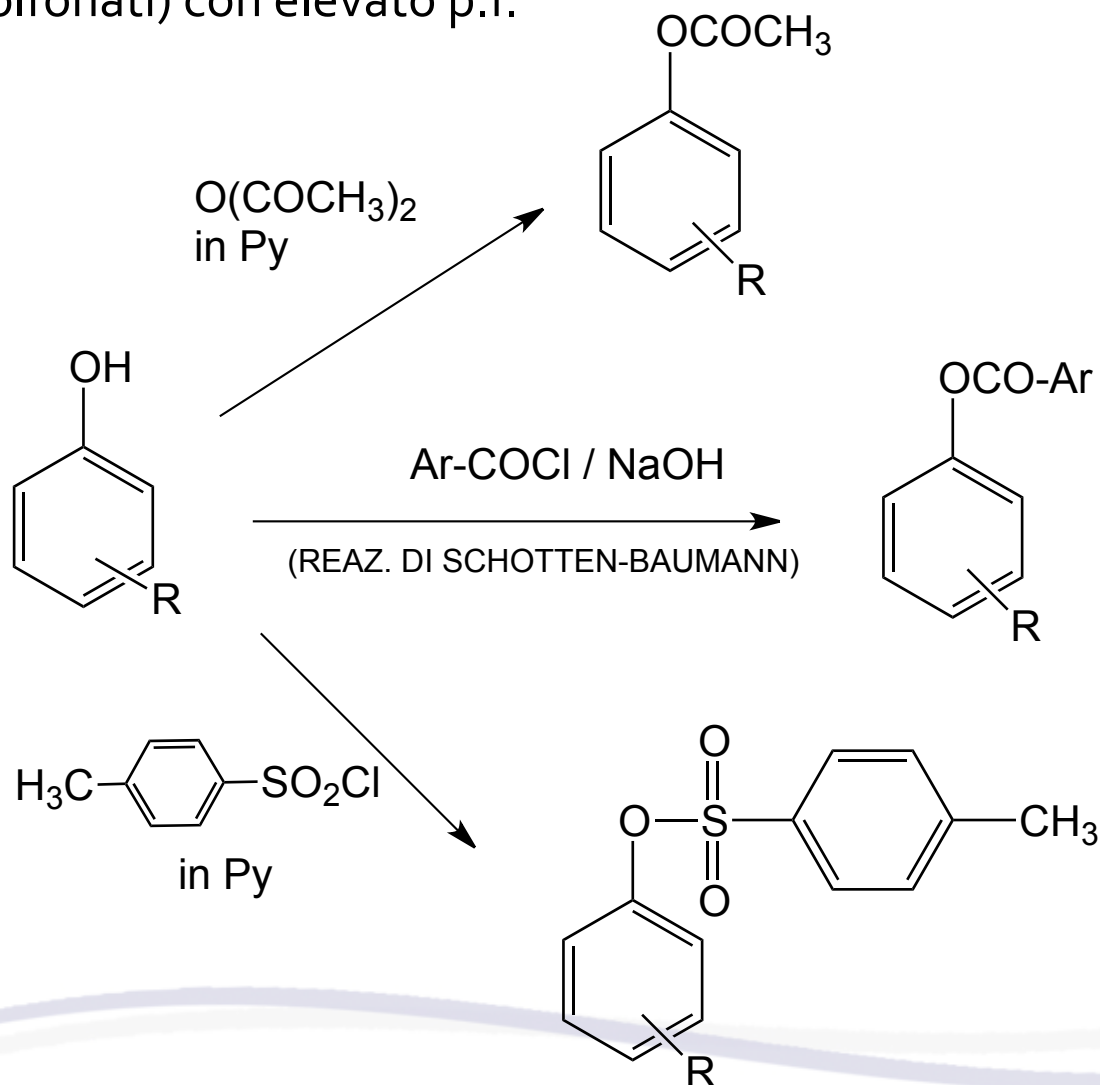
Es.



4. Formazione di derivati cristallini:

- In generale formazione di derivati esterei (acetati, benzoati, toluensolfonati) con elevato p.f.

Es.



RIASSUMENDO:

- Carattere acido, solubili in basi (NaOH o NaHCO_3);
 - Generalmente solidi con p.f. netto;
1. Reazione di complessazione con ioni Fe^{3+} a dare colorazioni generalmente **VIOLA**;
 2. Reazione di Le-Rosen con aldeidi a dare derivati colorati del difenilmetano;
 3. Reazione di Liebermann dell'indofenolo (fenoli con *para* libera); colorazioni **ROSSE** (H^+) e **VERDE** (OH^-);
 4. Reazione di copulazione con sali di diazonio; colorazioni **ARANCIO-ROSSE**;
 5. Reazione di ossidazione con $\text{H}_2\text{O}/\text{Br}_2$ sull'anello;
 6. Formazione di derivati esterei cristallini a p.f. netto e \neq dall'alcol di partenza.