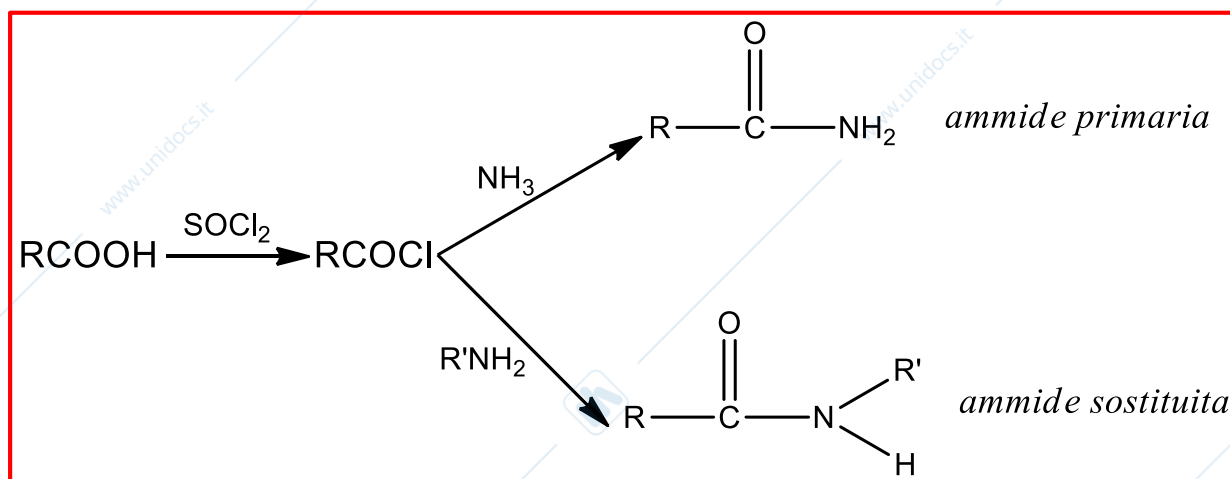


Acidi carbossilici

Ammidi

L'acido carbossilico è convertito inizialmente ad alogenuro acilico per trattamento con SOCl_2 e poi convertito, per aggiunta di NH_3 ad ammidi primaria o, per aggiunta di un'ammina primaria ad un'ammido variamente sostituita.

Sono tutti derivati dei quali è possibile misurare il punto di fusione e risalire all'acido carbossilico di partenza.

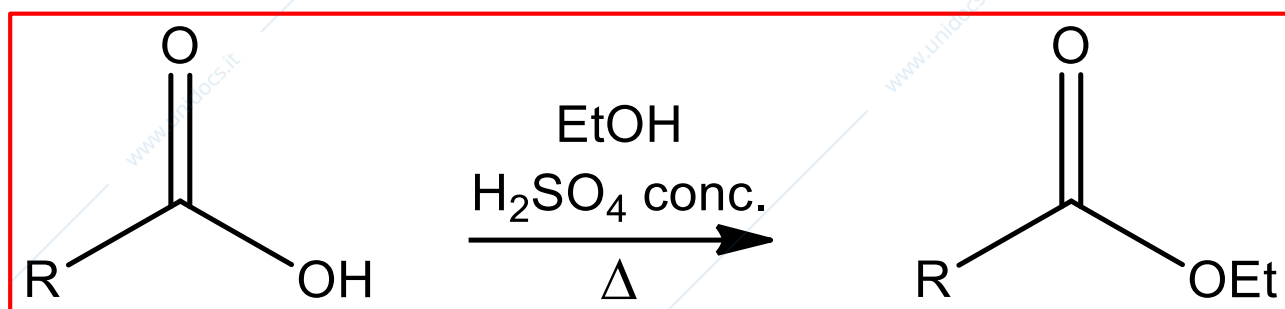


Acidi carbossilici

Esteri

Sono scarsamente utilizzati poiché hanno un punto di fusione decisamente più basso dei corrispettivi acidi carbossilici.

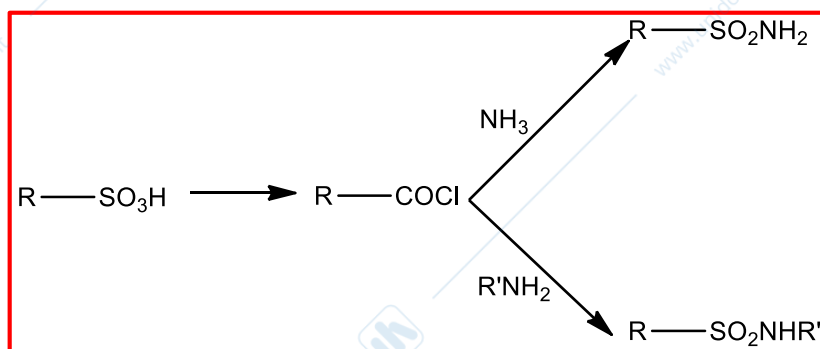
Sono utili solamente in caso di presenza di acidi carbossilici con alta temperatura di fusione: in caso di acidi carbossilici con punto di fusione poco elevato o liquidi, non è possibile preparare questo tipo di derivati cristallini.



Acidi solfonici

Solfonammidi

È possibile preparare una solfonammide a partire dall'acido solfonico per trattamento iniziale con SOCl_2 e successivo trattamento con NH_3 o un'ammina primaria.



α -amminoacidi

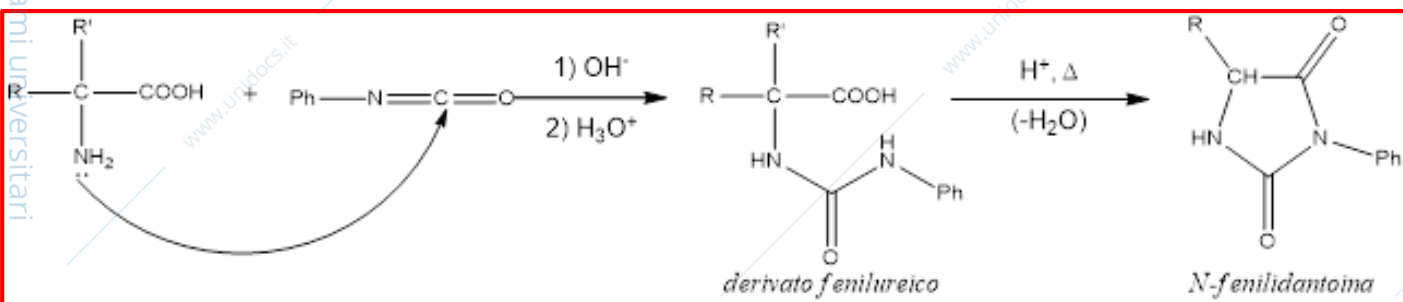
Derivati fenilidantoinici

I derivati sono preparati trattando l'amminoacido con fenile isocianato (PhNCO) in ambiente prima alcalino e poi acidificato: si ottiene un prodotto derivante dalla reazione con l'azoto amminico che, con il suo doppietto, va ad attaccare il carbonio centrale elettrofilo dell'isocianato.

Il pH basico è necessario per far sciogliere meglio l'amminoacido, dato che a pH neutro sarebbe insolubile e perché l'ambiente alcalino permette di impedire lo sviluppo della forma zwitterionica $-\text{NH}_3^+$, riportando la molecola ad essere nucleofila e la base libera (NH_2) in soluzione.

È necessaria comunque l'acidificazione per permettere la precipitazione del prodotto, una fenilurea o un derivato fenilureico: è possibile misurare direttamente la temperatura di fusione di questo prodotto oppure procedere con acidificazione e riscaldamento e misurare la temperatura di fusione della N-fenilidantoina che si viene a produrre.

In particolar modo, il derivato N-fenilidantoinico viene a generarsi se e solo se il prodotto di partenza è un α -amminoacido.



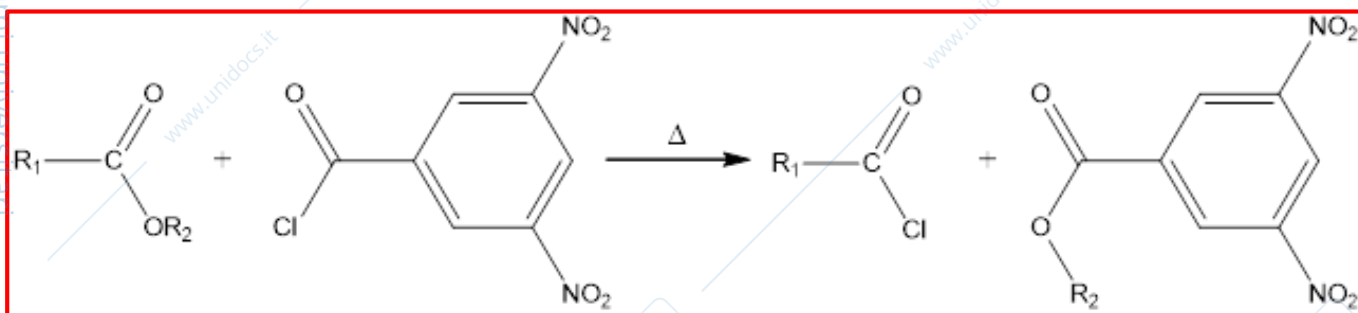
Esteri

Acido 3,5-dinitrobenzoico

Permette la caratterizzazione della componente alcolica dell'estere, portando alla formazione di derivati cristallini che prendono il nome di 3,5-dinitrobenzoati.

Facendo reagire l'estere con l'acido 3,5-dinitrobenzoico si ottiene un sequestro da parte dell'acido che va a trattenere la porzione alcolica: l'acido ha un carbonio fortemente elettrofilo per la presenza dei due gruppi nitro sull'anello aromatico.

L'alcol va quindi a legarsi con il carbonio, formando un derivato poco solubile che precipita come solido cristallino: una volta separato dalla miscela è possibile verificarne il punto di fusione e ipotizzare la presenza di una certa porzione alcolica rispetto ad un'altra.

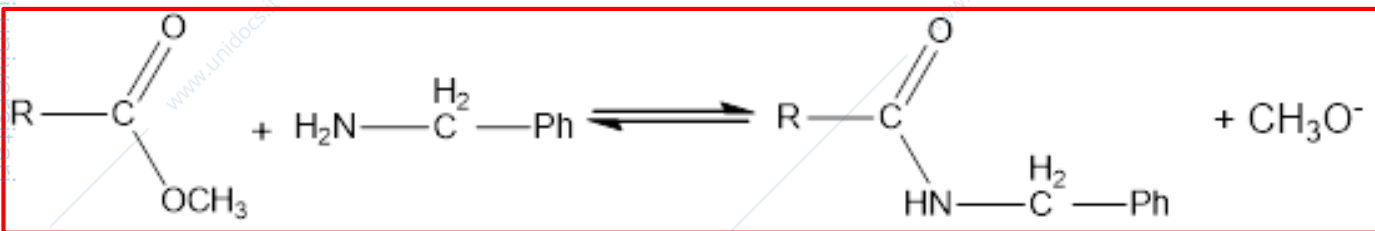


Esteri

Benzilammidi

Derivati cristallini ottenuti direttamente sull'estere e che permettono di caratterizzare la componente acida, ottenuti per trattamento diretto dell'estere con benzilammina.

Si scalda in ambiente contenente cloruro di ammonio e si ottiene la benzilammide della componente acida e la liberazione dell'alcol: la benzilammide tende a precipitare come solido cristallino e, nuovamente, è possibile determinarne il punto di fusione.

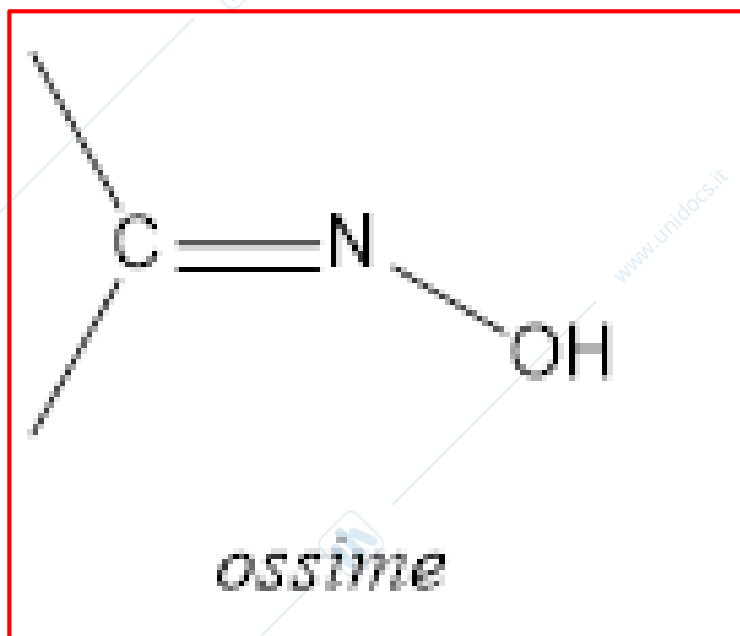


Derivati carbonilici

Ossime

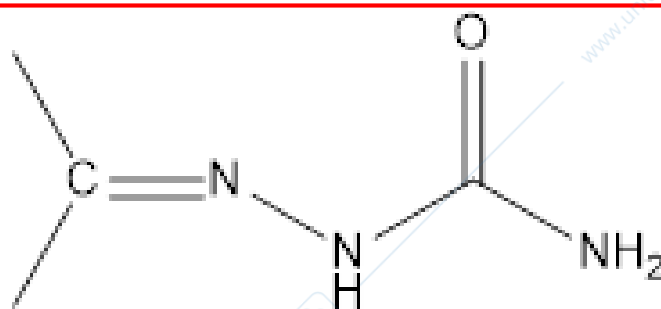
Sono ottenute per addizione di idrossilammina (NH_2OH) al carbonile.

A seconda dei sostituenti sul carbonio è possibile avere l'isomero E o Z, per questo motivo è preferibile l'utilizzo delle ossime laddove possano dare prevalentemente una forma (aldeidi e chetoni ingombrati danno generalmente forma trans) oppure dove presentino sostituenti simmetrici che non danno problemi di isomerie.



Derivati carbonilici

Semicarbazoni

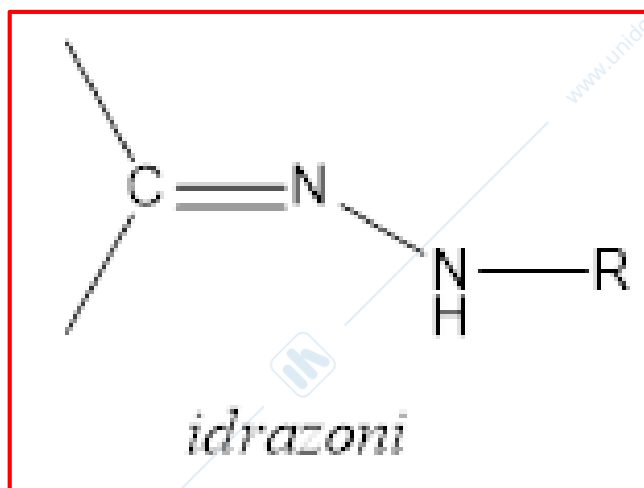


semicarbazoni

Derivati carbonilici

Idrazoni

Derivano dalla reazione dell'idrazina (NH_2NH_2) con il carbonile, possono essere variamente sostituiti (dal saggio 2,4-DNPH si ottengono idrazoni isolabili e di cui è possibile misurare il punto di fusione).



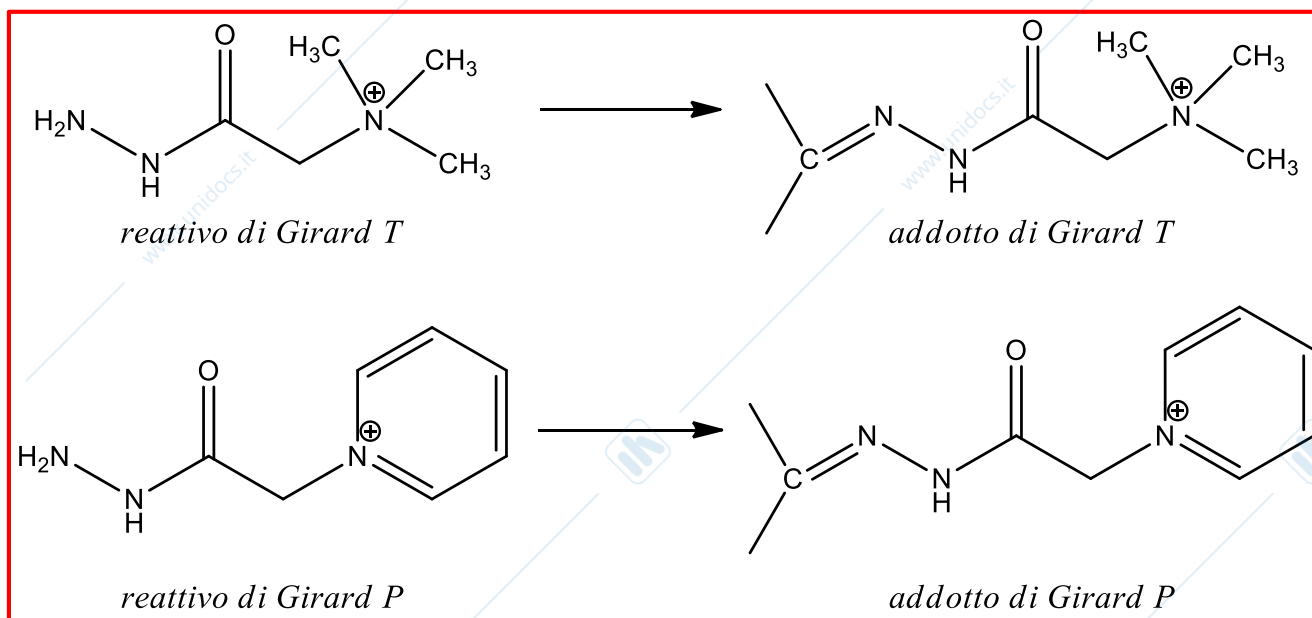
Derivati carbonilici

Addotti di Girard T, P

Si tratta di reattivi utilizzati per convertire derivati carbonilici in Sali ionici solidi e sono utili anche per la risoluzione di problemi di separazione di miscele. La nomenclatura "T" e "P" deriva dal fatto che uno è costituito da trimetilammonio e uno da piridinio.

Gli addotti di Girard mostrano la caratteristica peculiare di convertire un derivato carbonilico, normalmente solubile in etere e insolubile in acqua, a diventare insolubile in solventi organici ma solubile in acqua.

È possibile usare questi derivati come derivati cristallini per valutarne il punto di fusione e per la separazione di miscele di composti.

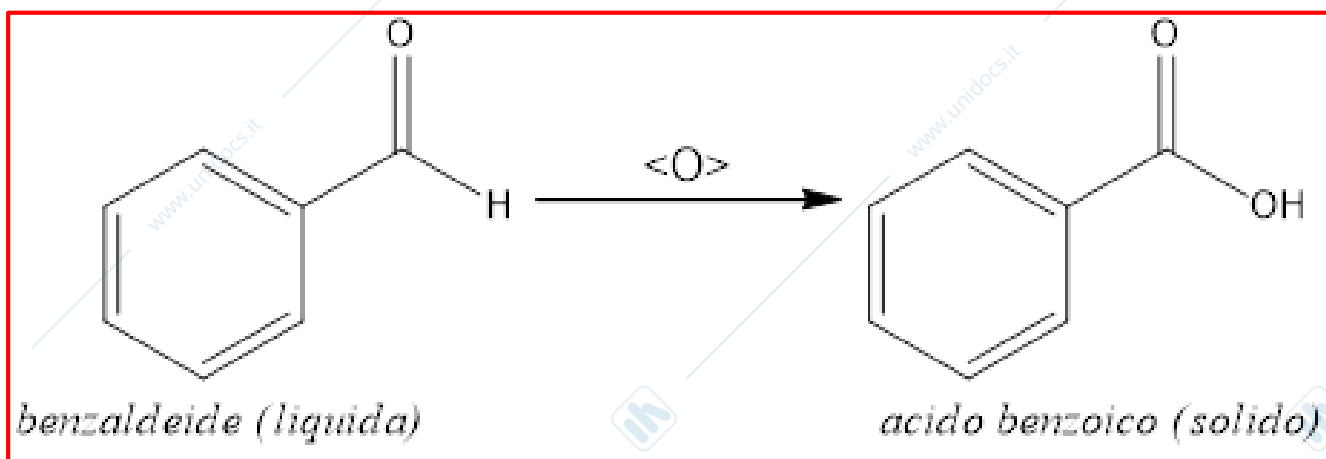


Derivati carbonilici

Carbossilati

Le aldeidi, in aggiunta alle caratteristiche dei chetoni, hanno la possibilità di essere convertite nel corrispettivo acido carbossilico per ossidazione.

Molto spesso le aldeidi sono presenti in forma liquida mentre il corrispettivo carbossilico risulta un solido, come dimostra l'esempio della benzaldeide convertita ad acido benzoico.



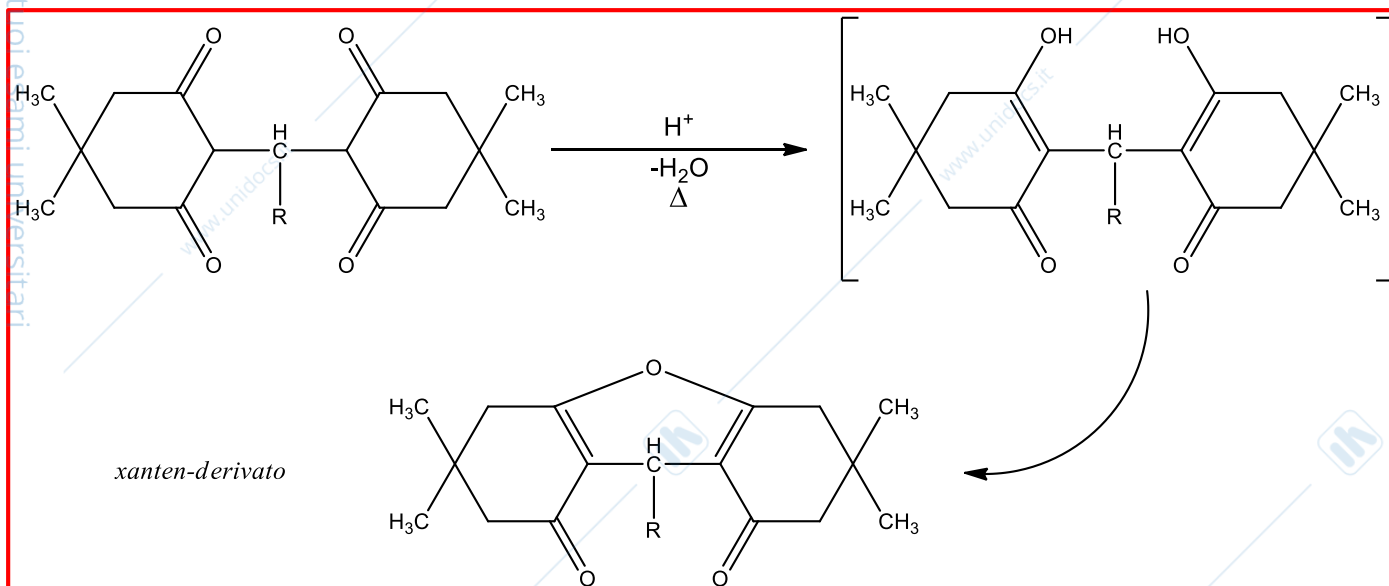
Derivati carbonilici

Xantenderivati

È possibile sfruttare anche i derivati del dimedone, ottenuti per trattamento di un'aldeide con dimedone in piperidina e ottenimento di un solido bianco insolubile: il solido, estratto e purificato, fornisce uno specifico punto di fusione.

Lo stesso solido, se trattato in ambiente acido in condizioni disidratanti, come il riscaldamento prolungato, dà origine a xanten-derivati, il cui punto di fusione fornisce un ulteriore dato nel quadro complessivo di analisi.

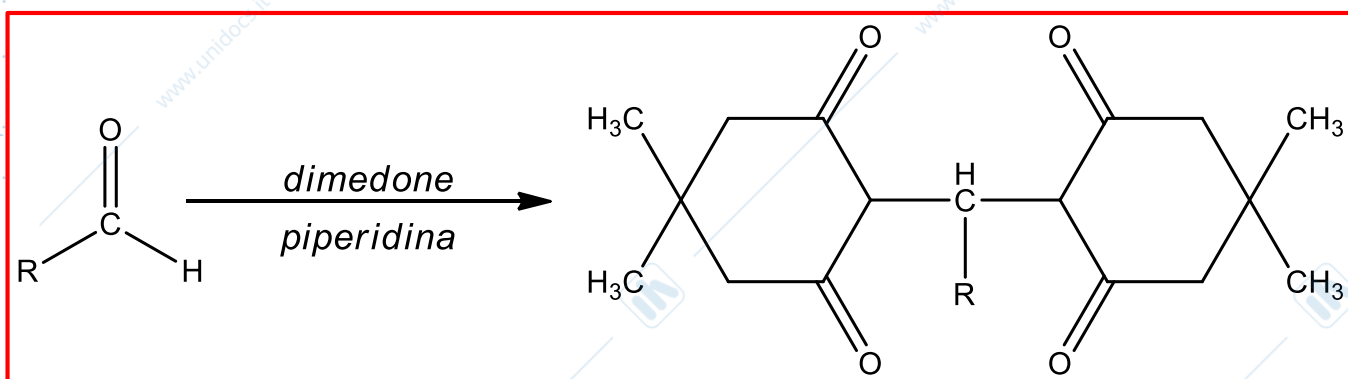
La ciclizzazione intramolecolare avviene per perdita di una molecola d'acqua e formazione del prodotto finale tricyclico, ancora meno solubile dell'addotto dimedonico stesso.



Derivati carbonilici

Derivati del dimedone

I derivati del dimedone sono ottenuti per trattamento di un'aldeide con dimedone in piperidina e ottenimento di un solido bianco insolubile: il solido, estratto e purificato, fornisce uno specifico punto di fusione.



Carboidrati

Osazoni

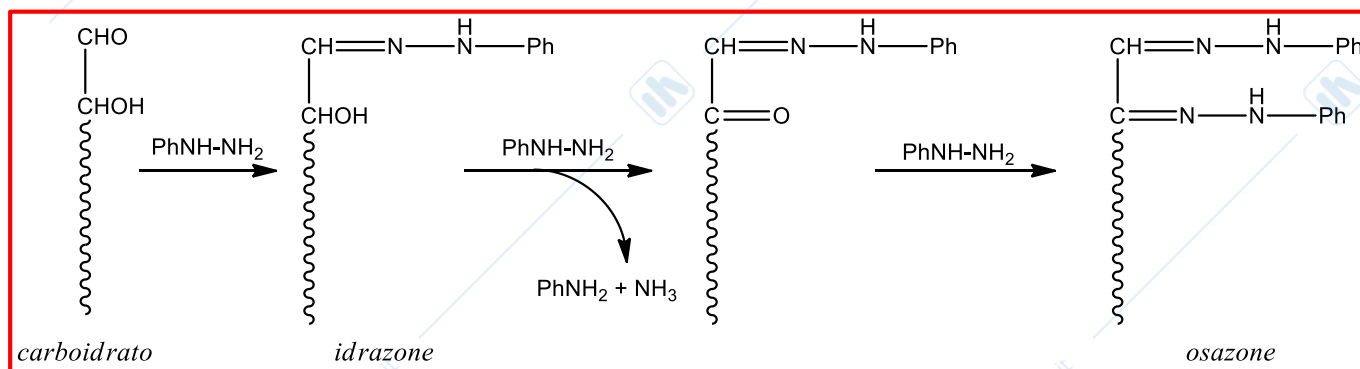
Il carboidrato è fatto reagire con fenilidrazina, ottenendo un primo addotto che è il derivato idrazonico: nei derivati carbonilici la reazione si ferma e si misura la T_{fus} dell'idrazone formatosi, nei carboidrati invece no.

In questo caso la reazione procede e coinvolge un'ulteriore molecola di fenilidrazina che funziona da ossidante e non da nucleofilo: questa si riduce ad anilina ed ammoniaca e converte l'alcol in chetone.

L'agente ossidante è la porzione idrazinica in cui il legame N-N è ridotto con formazione di Ph-NH₂, l'idrogeno che riduce l'idrazina proviene dall'ossidazione dell'alcol secondario a chetone: si genera un gruppo carbonilico che è in grado a sua volta di reagire con una terza molecola di fenilidrazina che si può comportare nuovamente da nucleofilo andando a formare l'osazone.

La reazione si ferma e non procede perché si forma un addotto stabilizzato che tende a precipitare: l'osazone è stabile, avendo un legame a idrogeno intramolecolare.

L'osazone con due molecole di idrazina con legame a idrogeno intramolecolare cristallizza e tende a precipitare nel mezzo di reazione, formando strutture cristalline ad elevato grado di purezza che permettono di rilevare attendibilmente la T_{fus} : si tratta di derivati cristallini di colore giallo.



Carboidrati

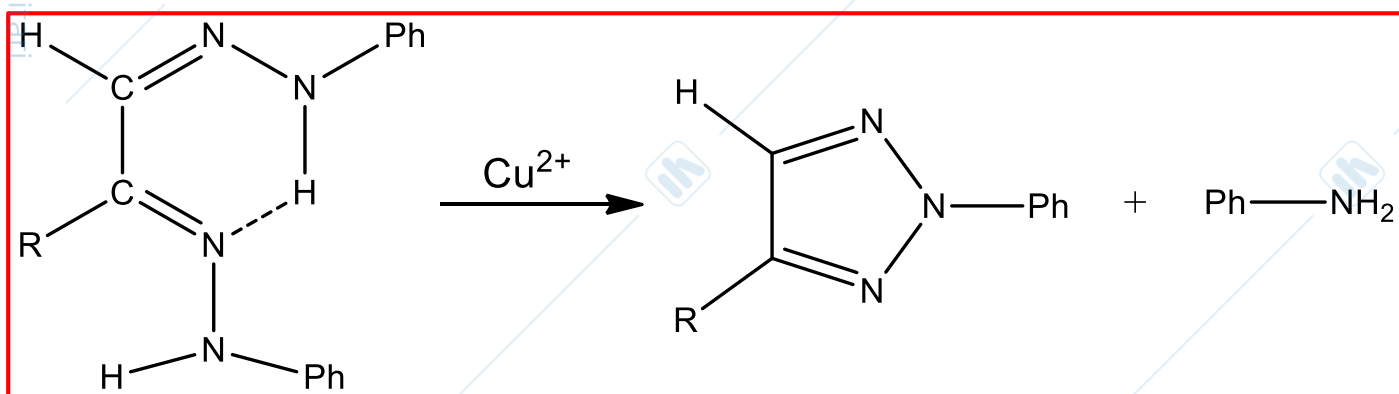
Osotriazoli

Gli osazoni derivati dai carboidrati possono formare ulteriori derivati cristallini per trattamento con sali di Cu^{2+} in quanto l'osazone, se trattato con lo ione di rame, tende a dar luogo a ciclizzazione intramolecolare e formazione di un ciclo a 5 termini e precipitazione di osotriazolo e liberazione di una molecola di anilina.

Il triazolo che si forma deriva da un carboidrato, quindi prende il nome di osotriazolo: è una molecola ancora meno solubile dell'osazone che mostra un punto di fusione diverso dal precedente, utile per caratterizzare definitivamente il carboidrato di partenza: questo derivato prende più precisamente il nome di N-fenilosotriazolo.

Questa tipologia di derivato cristallino risulta molto utile ma mostra anche una certa limitazione nell'uso, cioè nel caso di zuccheri i cui derivati osazonici coincidano.

I derivati sono coincidenti quando gli zuccheri differiscono tra loro per la chiralità della molecola: gli osazoni permettono di distinguere carboidrati a partire da C3 in poi mentre per C1 e C2 non fa distinzione.

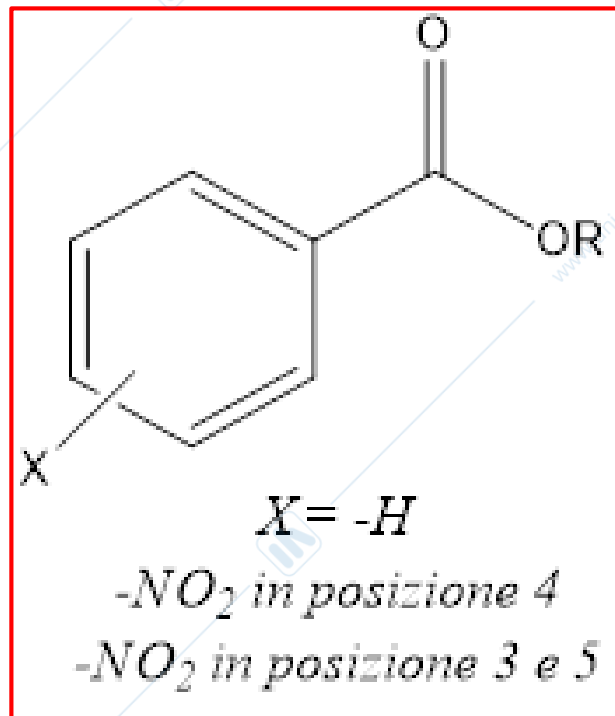


Alcoli e glicoli

Benzoati

Si tratta dei principali derivati cristallini, ottenibili con più di un sostituito sull'anello aromatico per ottenere più derivati con diversi punti di fusione.

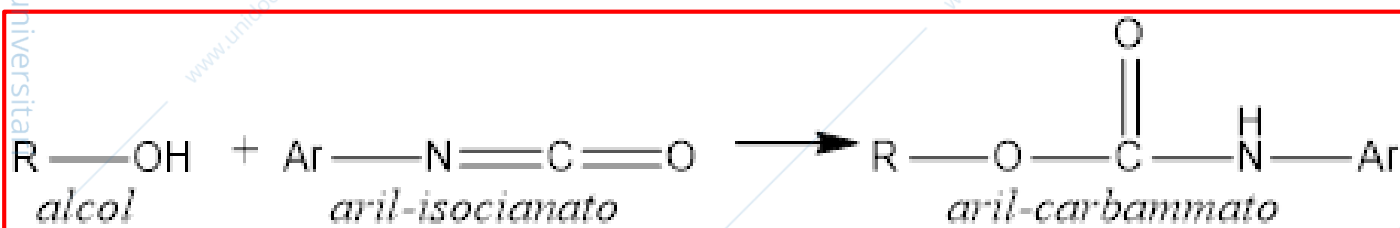
Sono tipicamente preparati dei benzoati sostituiti con gruppi nitro per avere un'elevata reattività e una più facile cristallizzazione.



Alcoli e glicoli

Fenilcarbammati

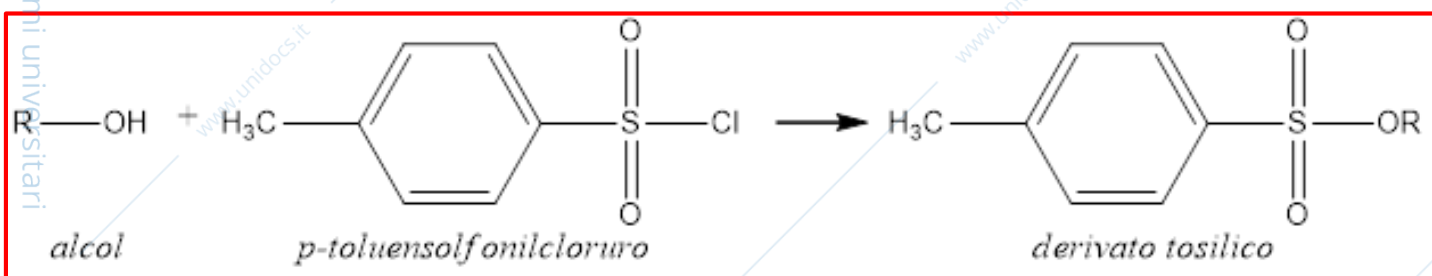
Sono ottenuti per reazione tra l'alcol e l'aril-isocianato con formazione dell'arilcarbammato che può essere un fenile o un arile di tipo diverso.



Alcoli e glicoli

Tosilati

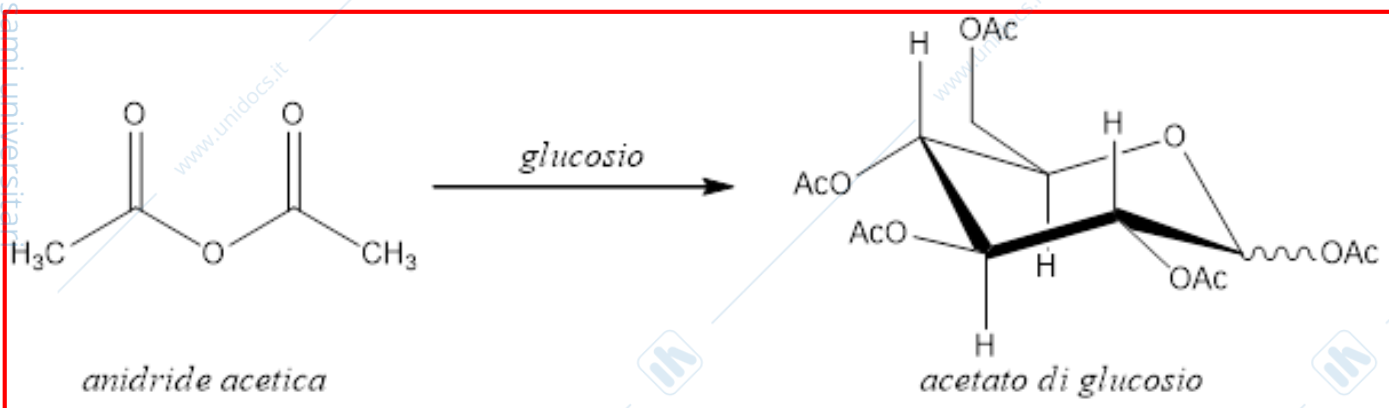
Sono derivati cristallini ottenuti per reazione dell'alcol con *p*-toluensolfonilcloruro. Il gruppo tosilico è abbreviato con "Ts"



Alcoli poliossidrilati

Acetati

Sono derivati ottenuti per reazione con anidride acetica con derivati come il glucosio. Non sono utilizzabile su alcoli o glicoli di piccole dimensioni in quanto non mostrano punti di fusione sufficientemente alti



1,2-glicoli

Benziliden derivati

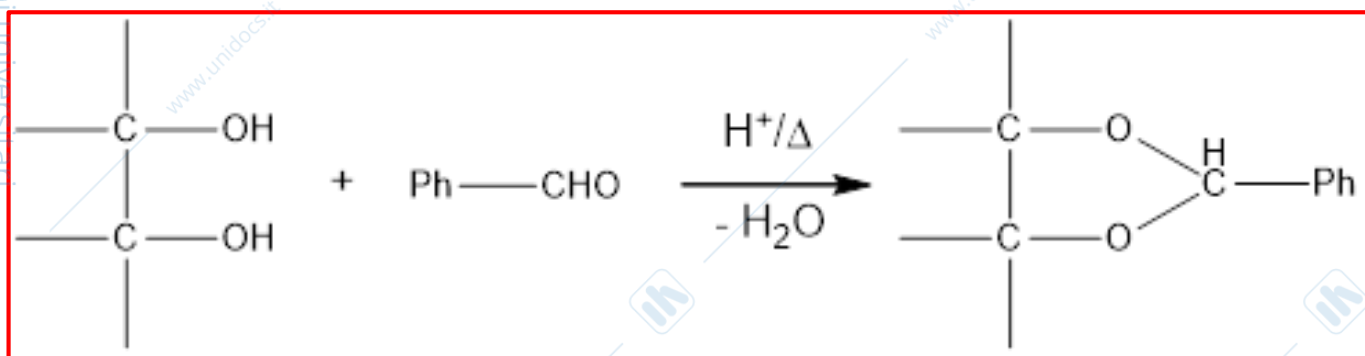
Sono ottenuti per trattamento della porzione glicolica con benzaldeide in condizioni acido-catalizzate a refluxo (con trappole di Dean-Stark).

Non sono utilizzabili alcol semplici ma sono necessari almeno due o più gruppi alcolici vicinali: a differenza di un saggio, la preparazione di un derivato deve prevedere meno passaggi ed essere il più semplice e pura possibile dal punto di vista del prodotto.

In questo caso, la presenza di più alcoli può dare difficoltà di identificazione, dato che non è possibile capire quali tra questi abbia effettivamente reagito.

Parimenti, sussiste il problema nel caso di molecole prive di simmetria dove si ha la formazione di una miscela di derivati con punto di fusione inferiore ai singoli punti di fusione dei distinti composti.

L'uso di benziliden derivati deve essere quindi ricondotta alle sole porzioni 1,2-glicoliche simmetriche per non avere complicazioni diastereoisomeriche.



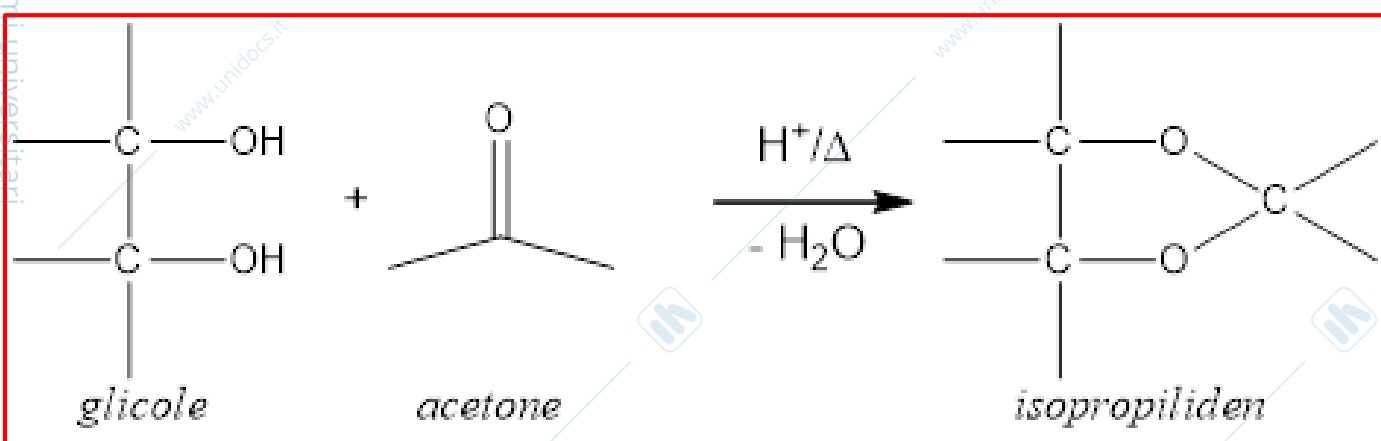
1,2-glicoli

Isopropiliden derivati

Sono composti ottenuti per trattamento del glicole in condizioni di reazione simili a quelle dei benziliden derivati.

Si ottiene un derivato chiamato isopropiliden che è privo di centri chirali perché il carbonio ha due sostituenti uguali che non danno problemi di chiralità come nel caso precedente.

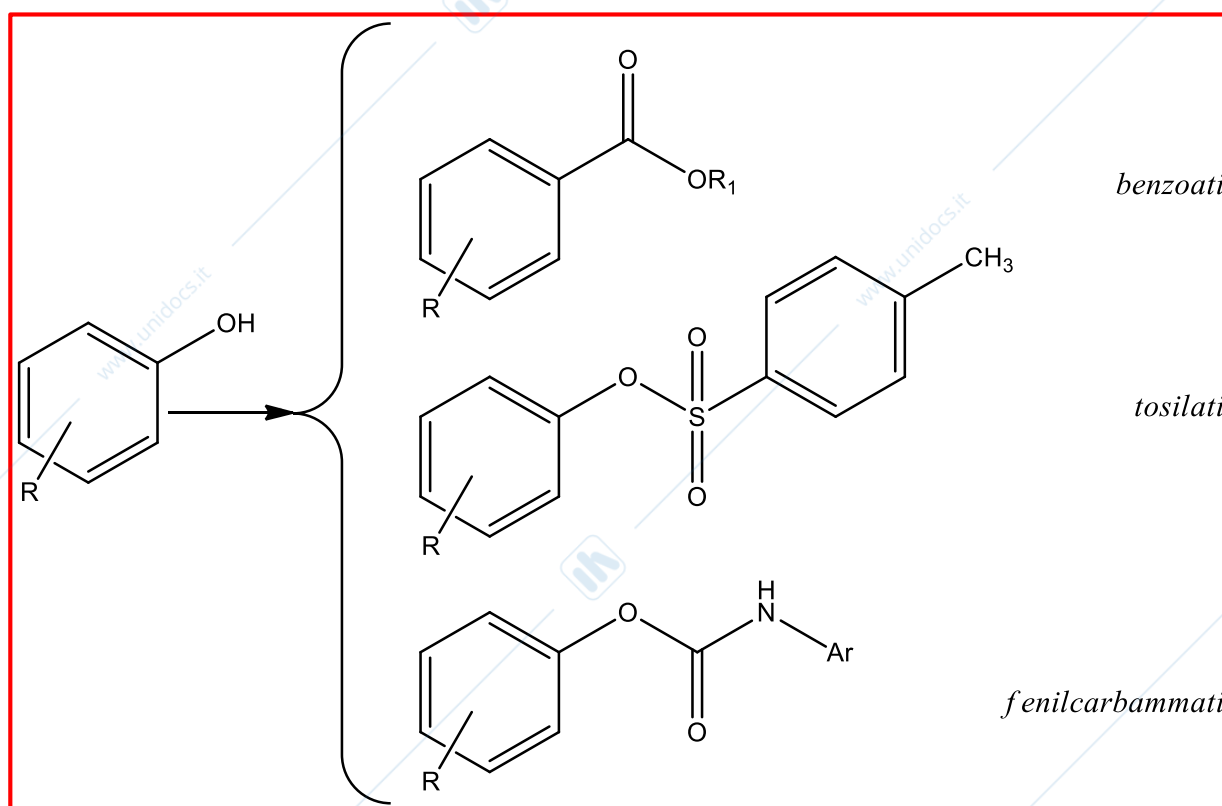
Rispetto ai benziliden derivati, gli isopropiliden derivati presentano lo svantaggio di essere derivati di più basso peso molecolare e dare derivati cristallini non solidi: è necessario quindi partire da glicoli quasi solidi per ottenere un derivato solido cristallino.



Fenoli

Benzoati, tosilati, fenilcarbammati

I derivati sono preparati analogamente a quanto previsto per i derivati alcolici.

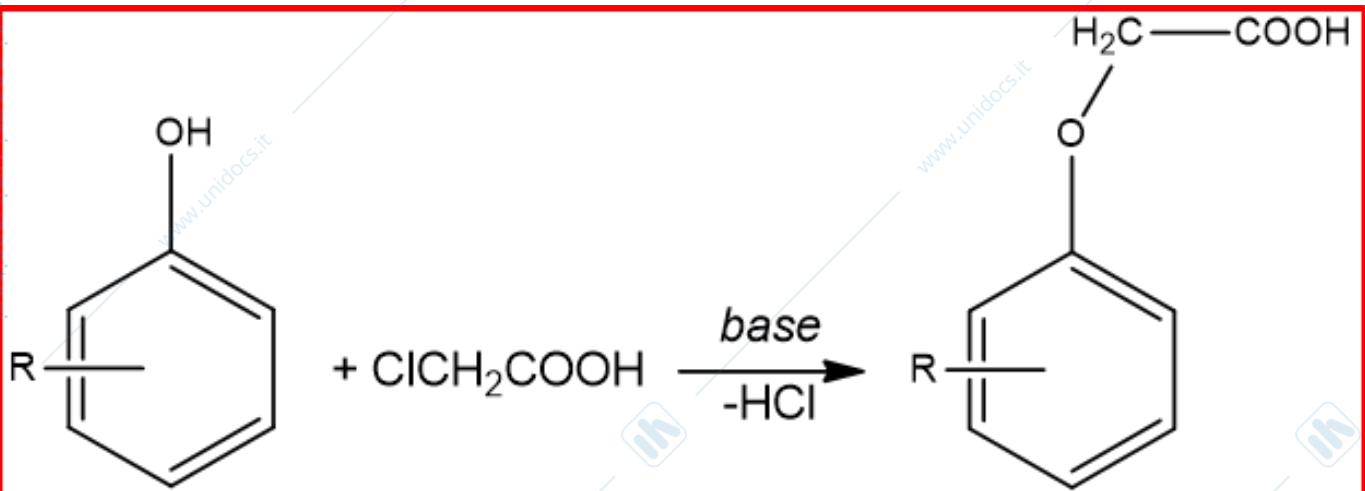


Fenoli

Acidi arilossiacetici

Sono derivati per trattamento del fenolo con acido cloroacetico che porta alla formazione di un composto che precipita come derivato cristallino e di cui è misurabile il punto di fusione.

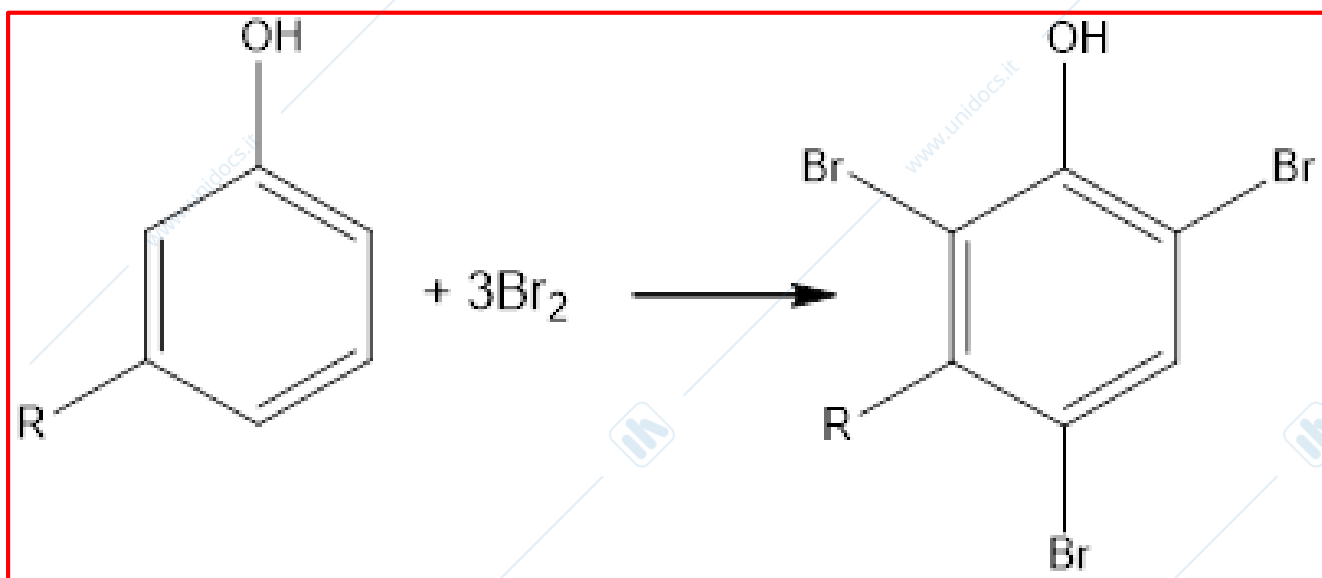
La reazione è favorita dall'ambiente basico, utilizzando basi non nucleofile.



Fenoli

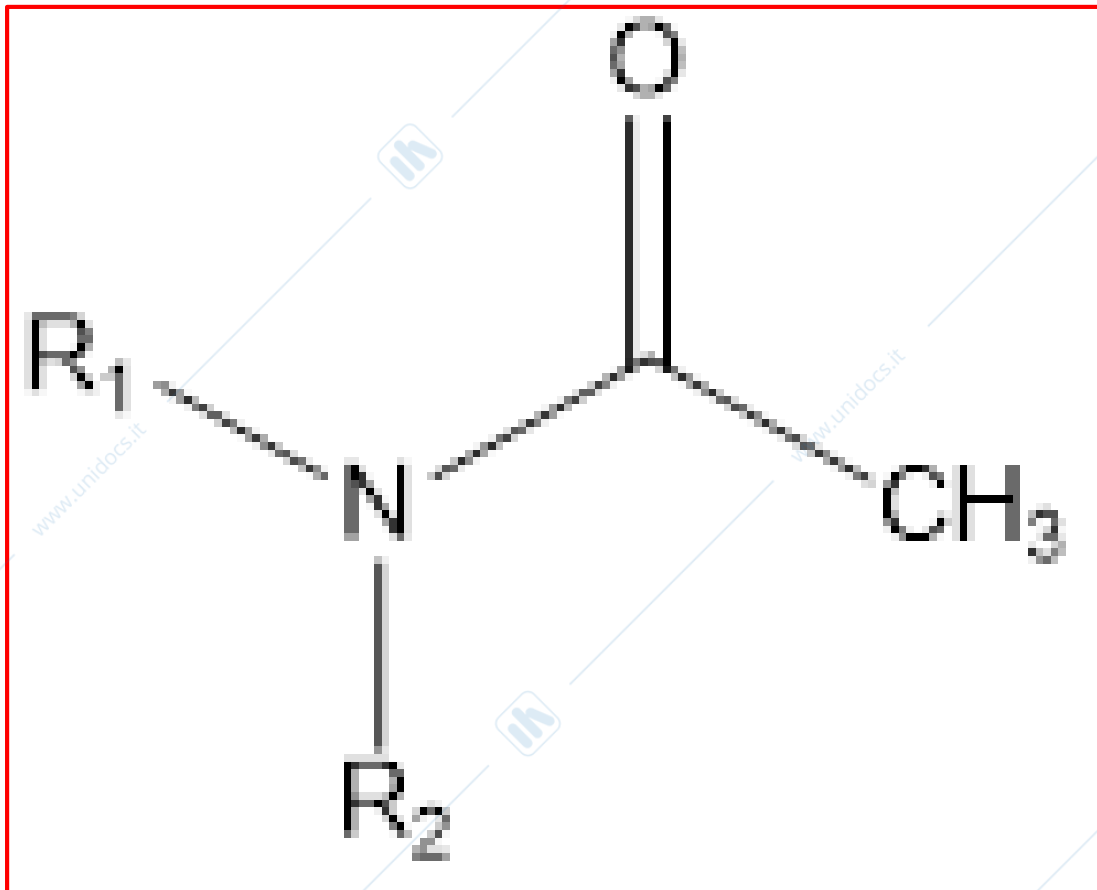
Tribromoderivati

Le posizioni orto e para devono essere libere e si ottiene un prodotto che precipita in quantità consistenti e permette la rivelazione del punto di fusione



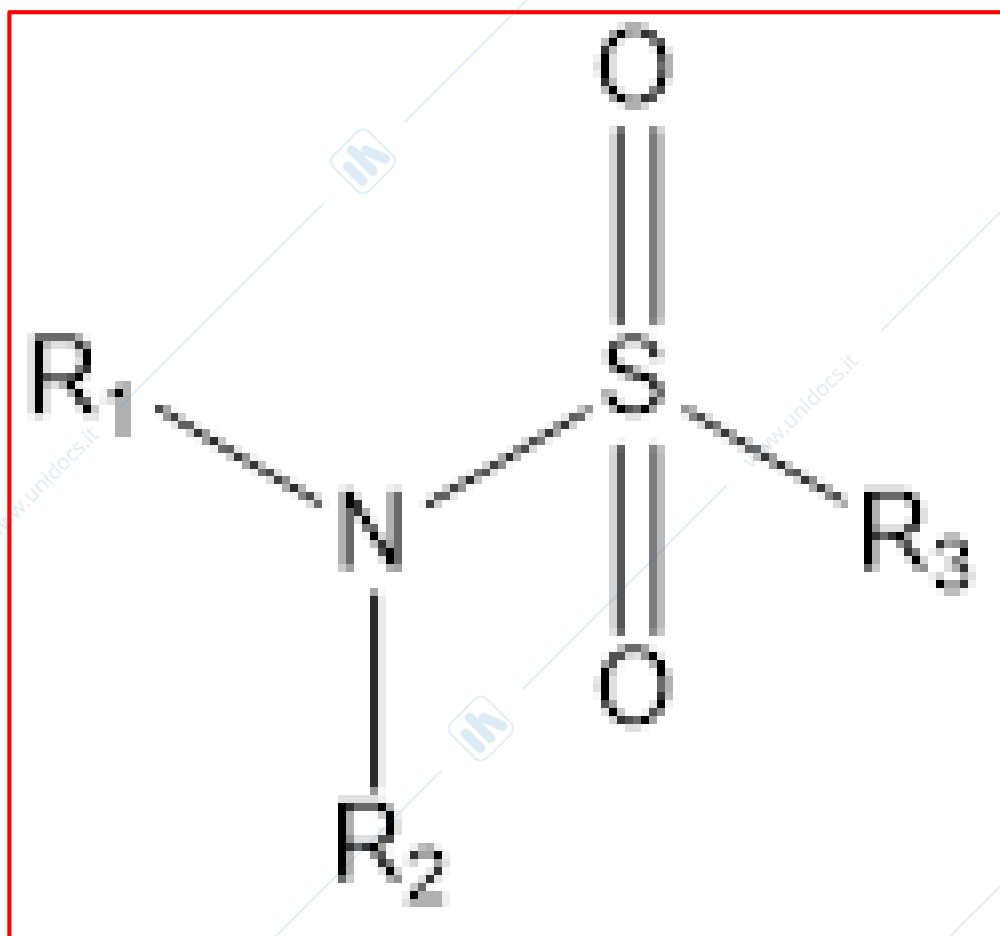
Ammine

Acetammide



Ammine

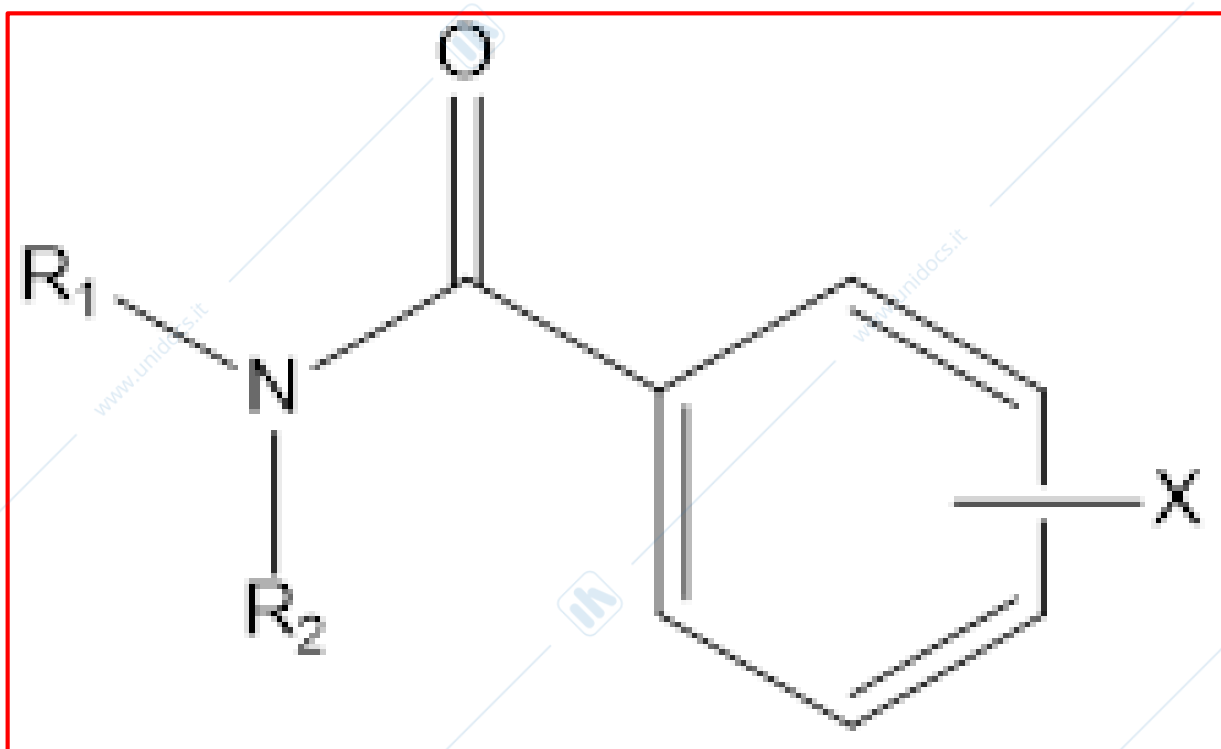
Solfonammide



Ammine

Benzammide

Con $X=H$, $4-NO_2$ o $3,5-(NO_2)_2$



Ammine

Sali idrati

AMMINA

+ HCl

cloridrato

AMMINA

+ HBr

bromidrato

AMMINA

+ Acido Picrico

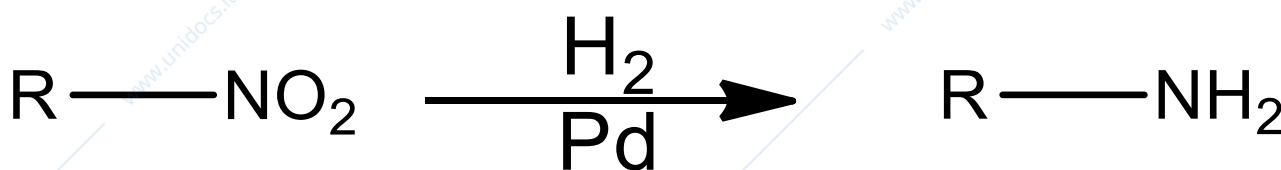
picrato

Nitroderivati

Derivati per nitroderivati alifatici

La reazione elettiva è in questo caso l'idrogenazione catalitica su palladio, che è possibile svolgere a pressione atmosferica senza necessità di autoclave.

La reazione è condotta in alcoli per cui è possibile recuperare il palladio per filtrazione e l'idrogeno che non ha reagito va in soluzione come acqua.



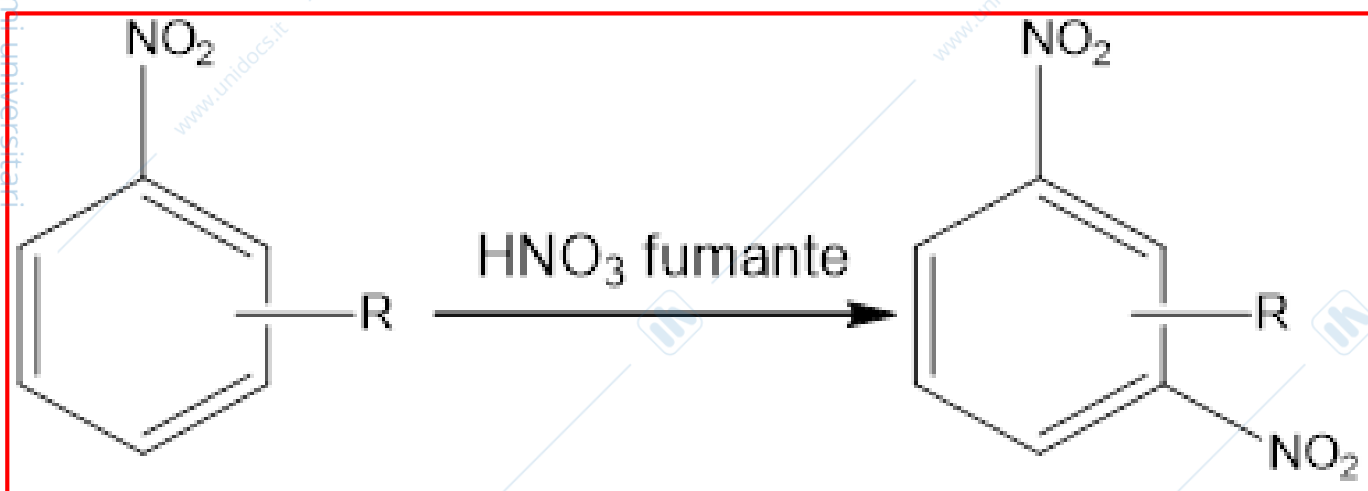
Nitroderivati

Derivati per nitroderivati aromatici

Una prima derivatizzazione può essere operata trattando il composto con acido nitrico fumante: questo può avvenire in caso di presenza di un singolo nitrogruppo sull'anello aromatico.

In queste condizioni, nonostante l'anello risulti abbastanza disattivato, con una posizione in meta libera, è possibile ottenere un 1,3-dinitroderivato che è cristallizzabile e se ne può determinare il punto di fusione.

La nitratura deve necessariamente avvenire in meta e la mancata reazione può essere riscontrata tramite diverse tecniche, come la TLC (Thin Layer Chromatography) che permette di capire in modo qualitativo se la reazione sta procedendo correttamente o meno.



Nitroderivati

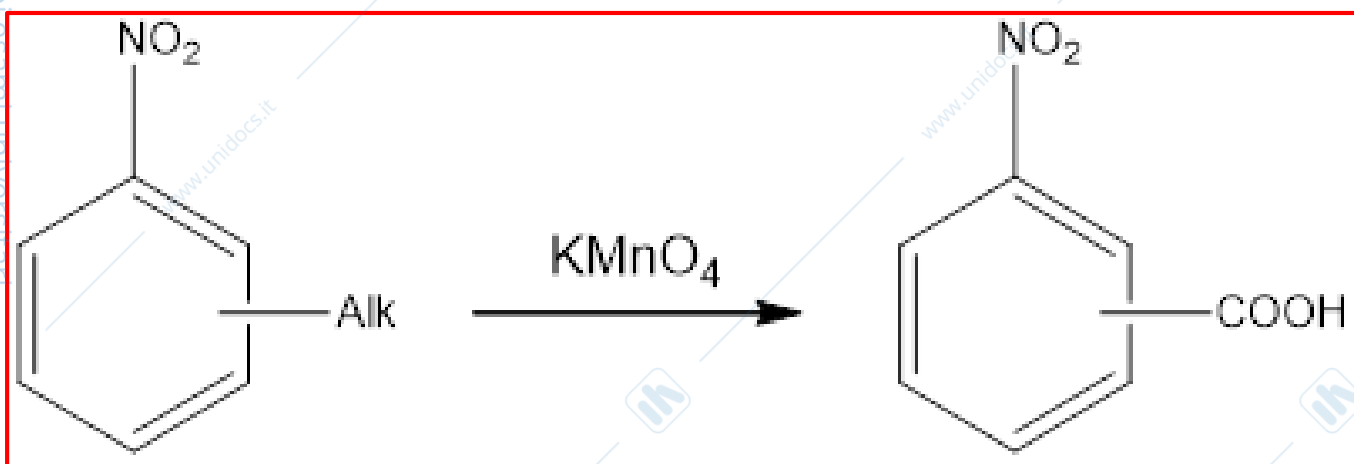
Derivati nitroarilici con catena alifatica su anello aromatico

Si utilizza un reattivo in grado di convertire esclusivamente una catena alifatica di un anello aromatico in un gruppo carbossilico: il reattivo di elezione è il permanganato di potassio.

Si ottiene un nitroderivato con un gruppo COOH presente in una delle varie posizioni dell'anello aromatico: si tratta anche in questo caso di un solido cristallizzabile e del quale è ricavabile la temperatura di fusione.

Il vantaggio è che si può determinare con esattezza la posizione occupata dalla catena alchilica ma lo svantaggio è che si perde la memoria di ciò che era presente in catena alchilica.

È possibile quindi sfruttare il primo derivato cristallino per determinare che cosa è presente in catena mentre il secondo derivato per capirne la posizione.



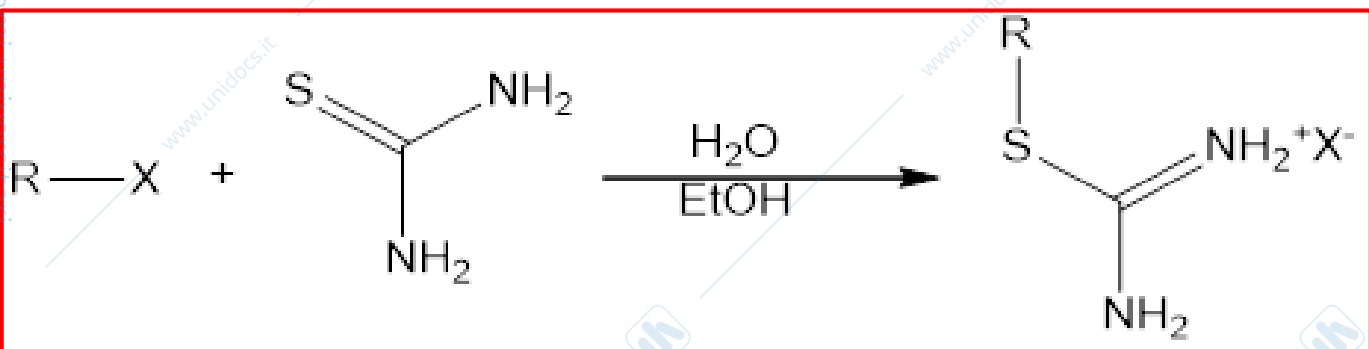
Alogenoderivati

Sali di alchilisotiuonio

Tra i principali derivati cristallini rientrano i sali di alchilisotiuonio e i picrati: si tratta di sali, solidi cristallini dei quali è possibile misurare il punto di fusione con precisione.

Trattando l'alogenuro alchilico con tiourea in una miscela idroalcolica di etanolo per permettere all'alogenoderivato di sciogliersi, si ottiene l'addotto indicato in figura.

Il derivato non è sempre cristallizzabile per cui si aggiunge acido picrico che permette di formare il derivato cristallino finale che tende a precipitare come cristalli purificabili e isolabili e dei quali è possibile misurare il punto di fusione.



Alogenoderivati

Picrati

Il derivato sale di alchilisoturonio non è sempre cristallizzabile per cui si aggiunge acido picrico che permette di formare il derivato cristallino finale che tende a precipitare come cristalli purificabili e isolabili e dei quali è possibile misurare il punto di fusione.

La cristallizzazione avviene perché la specie carica positivamente ha una carica delocalizzata su una porzione planare π .

I cristalli hanno un impaccamento particolare e quindi possono precipitare con agglomerati di grandi dimensioni: questi derivati prendono il nome di picrati di S-alchilisoturonio.

