

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



ANALISI DEI MEDICINALI

Prof. Valentina Gandin

AA 2023-24

SOSTANZE ORGANICHE

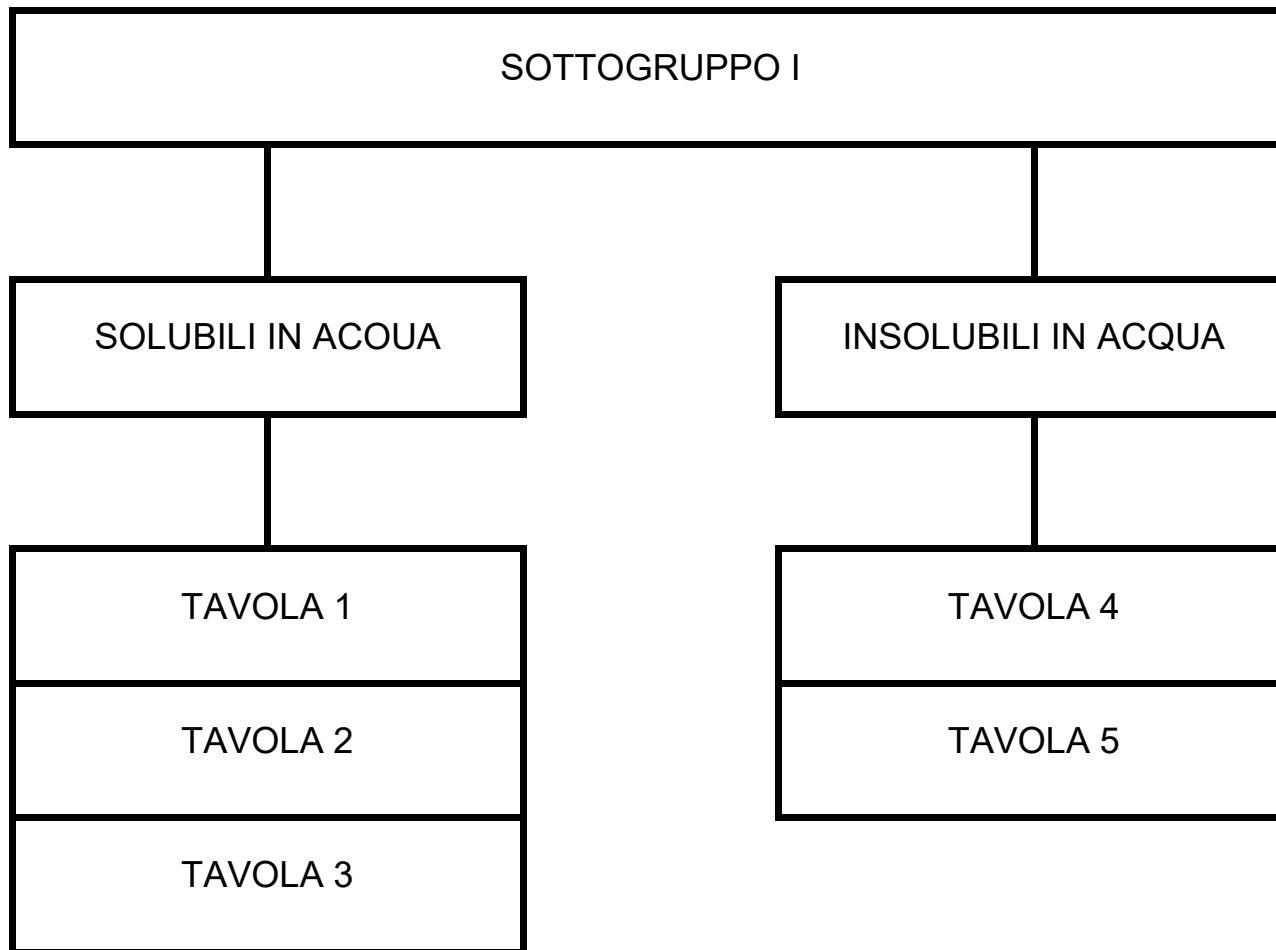
in base alla **COMPOSIZIONE**

Sottogruppo I C - H - O

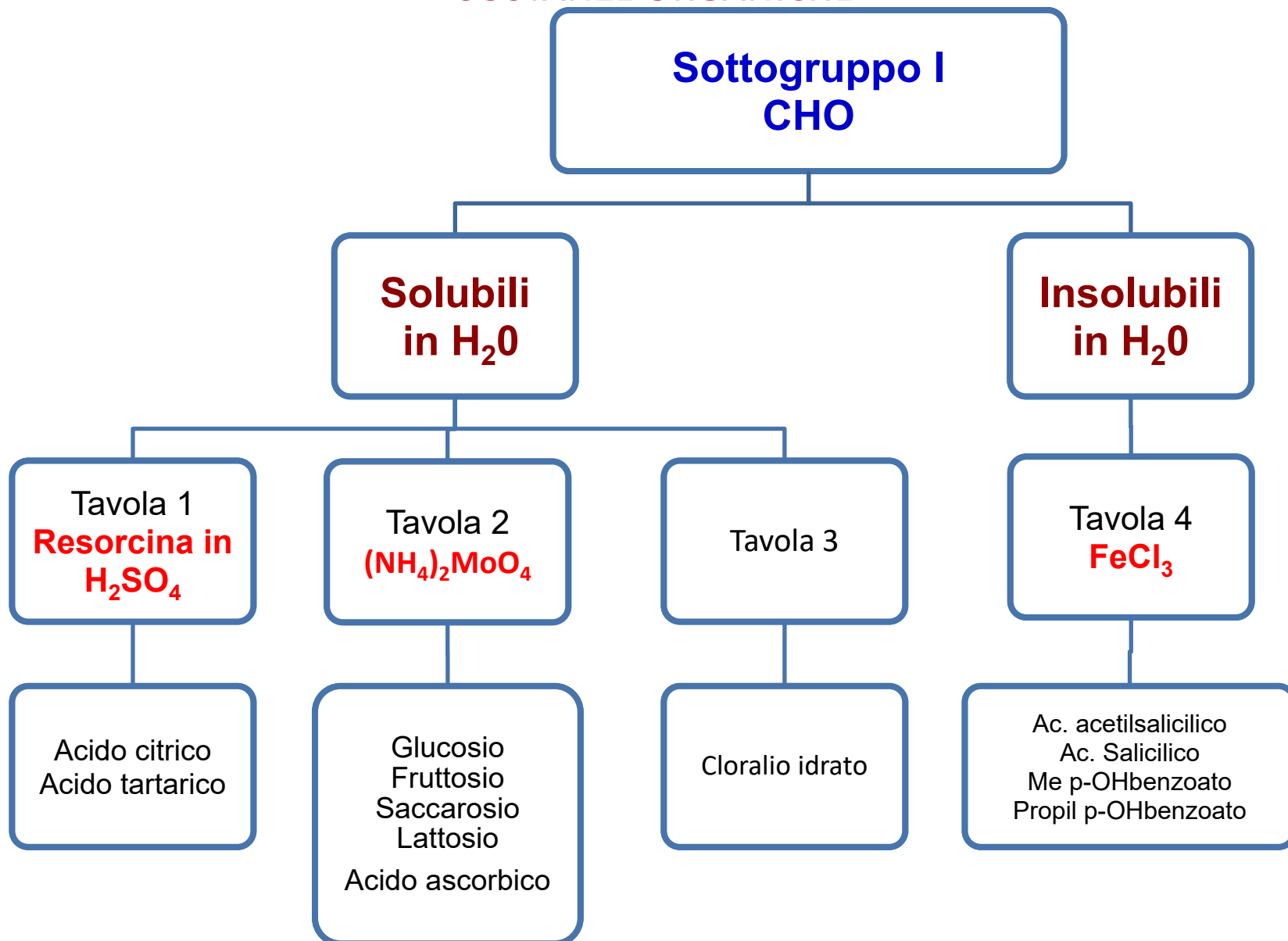
Sottogruppo II C - H - O - N

Sottogruppo III C - H - O - S- N

SOSTANZE ORGANICHE



SOSTANZE ORGANICHE



SOTTOGRUPPO I

Saggio di gruppo:

TAVOLA 1

Si mescolino 10 mg di sostanza con 20 mg di **resorcina**, 20 gocce di **acido solforico concentrato** e 5 gocce di potassio permanganato 0.02M.

La miscela, tenuta in bagno di glicerina a 160°C per 10 minuti, si colora in rosso.

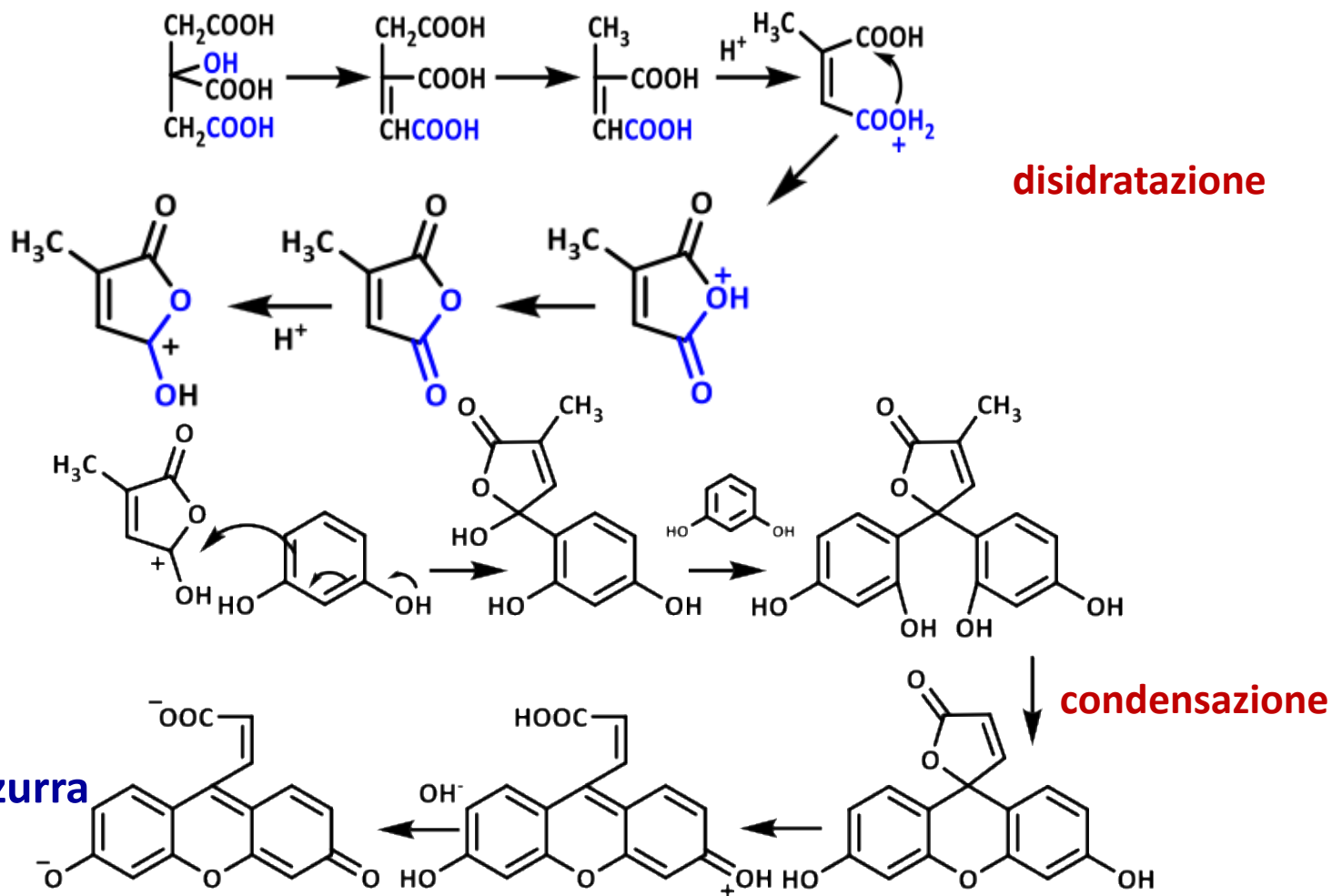
Si versi la soluzione in circa 50 ml di acqua, si prelevino circa 10 gocce e si alcalinizzi con sodio idrossido 2M, si mettano 2 gocce della soluzione alcalina su di un pezzo di carta da filtro; si asciughi con aria calda.

Osservando alla lampada UV si nota una macchia fluorescente. Alternativamente, si può osservare la soluzione, eventualmente diluita, in una provetta esposta alla luce UV.

RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO

**SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 1**

RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO



SEA

Resorcina
(resorcinolo,
1,3-benzendiolo)

Fluorescenza azzurra

SOTTOGRUPPO I**TAVOLA 1****RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO**

Saggio di gruppo:

Si mescolino 10 mg di sostanza con 20 mg di resorcina, 20 gocce di acido solforico concentrato e 5 gocce di potassio permanganato 0.02M.

La miscela, tenuta in bagno di glicerina a 160°C per 10 minuti, si colora in rosso/rosso-viola.

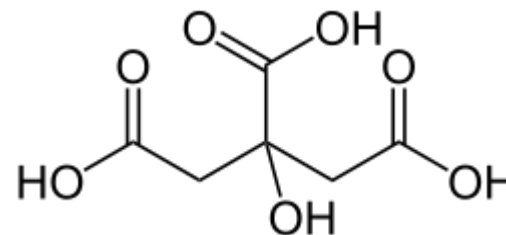
Si versi la soluzione in circa 50 ml di acqua, si prelevino circa 10 gocce e si alcalinizzi con sodio idrossido 2M, si mettano 2 gocce della soluzione alcalina su di un pezzo di carta da filtro; si asciughi con aria calda.

Osservando alla lampada UV si nota una macchia fluorescente. Alternativamente, si può osservare la soluzione, eventualmente diluita, in una provetta esposta alla luce UV.

- **Acido citrico** **Fluorescenza azzurra**
- **Acido tartarico** **Fluorescenza azzurro - verde**

SOTTOGRUPPO I**TAVOLA 1****ACIDO CITRICO**

Solubilissimo in acqua



1- Solubilità: solubile in 1 parte di acqua.

2- Punto di fusione: non presenta un punto di fusione riproducibile, tuttavia fonde tra 100°C e 130°C.

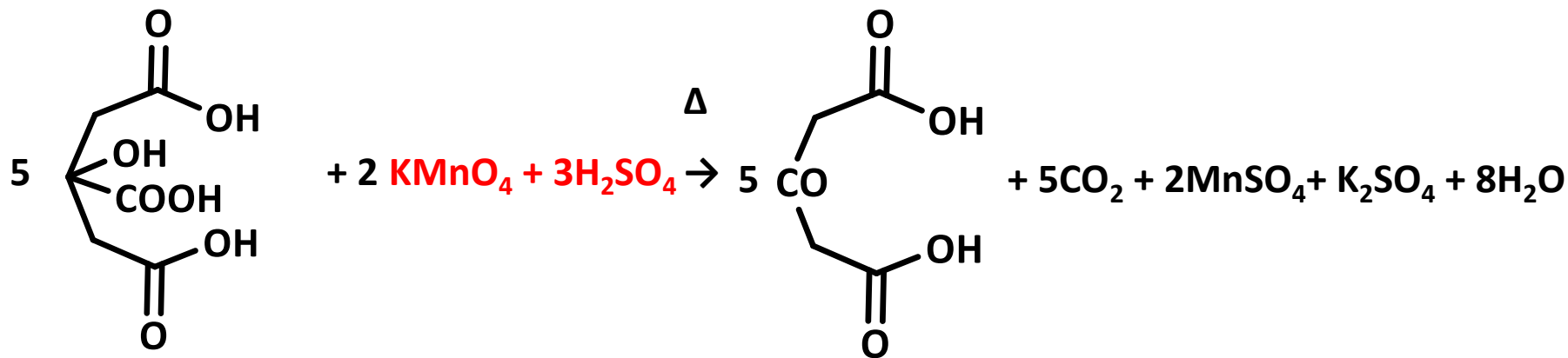
SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO CITRICO

3- A 10 mg di sostanza sciolta in 10 gocce di acqua si aggiungano 3 gocce di reattivo di Denigés, si scaldi all'ebollizione, si aggiungano 2–3 gocce di soluzione di potassio permanganato 0.02M: si ha decolorazione della soluzione e formazione di un precipitato bianco

\rightarrow HgSO_4 in H_2SO_4 (reattivo di Deniges)

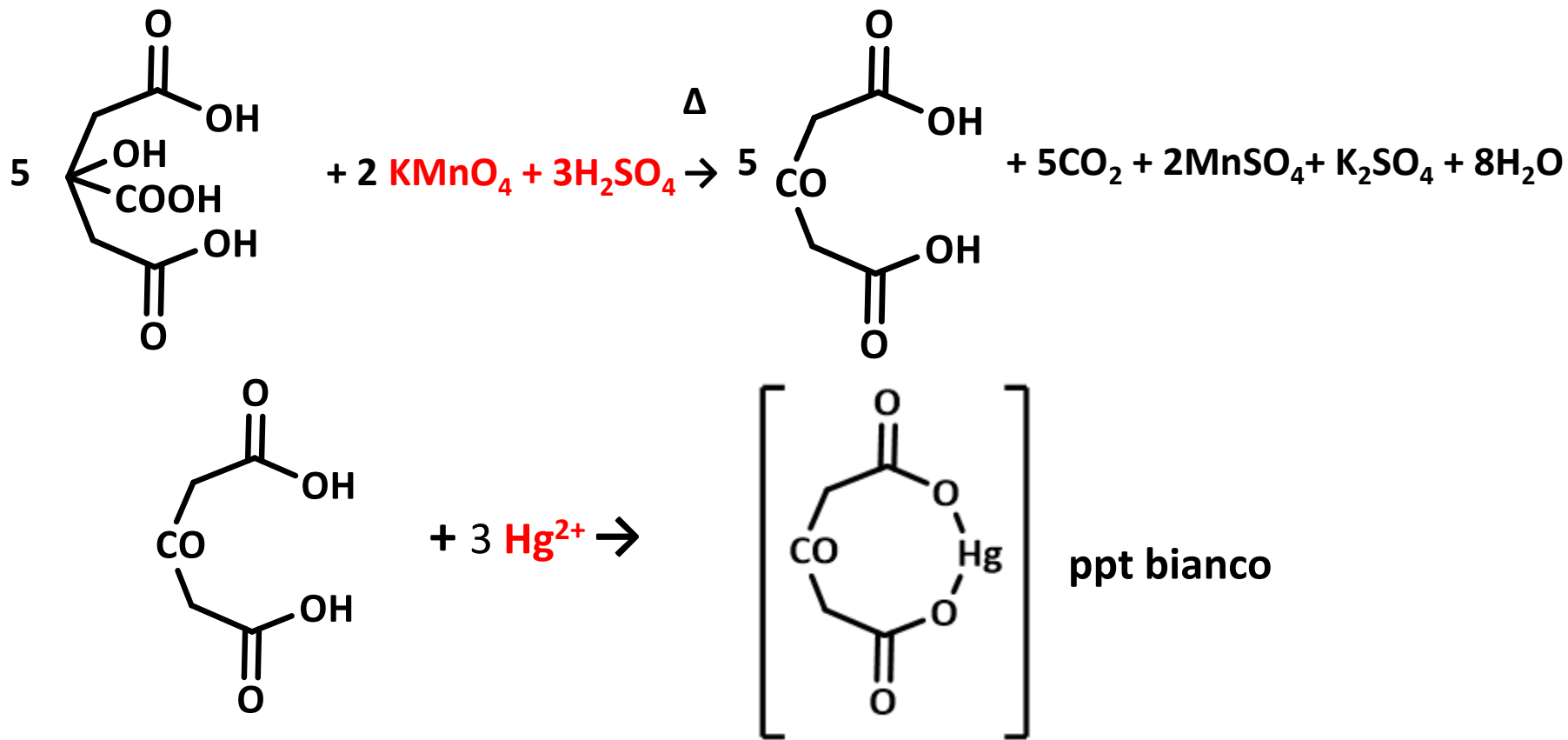


Acido acetondicarbossilico

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO CITRICO



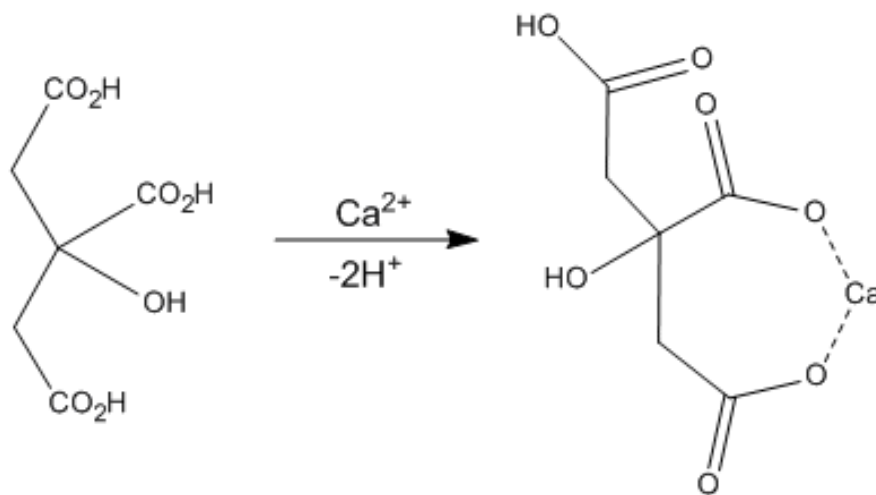
N.B. Metto prima il reattivo Deniges e poi KMnO_4 per evitare decomposizione (decarbossilazione) dell'acido acetondicarbossilico ad acetone, non reattivo.

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO CITRICO

4) A 20 mg di sostanza sciolta in 10 gocce di acqua si aggiunge sodio idrossido 2M fino a pH alcalino. Si aggiungano poi 10 gocce di soluzione di calcio cloruro e si faccia bollire la soluzione per 3 minuti: si ha comparsa di un precipitato bianco cristallino.



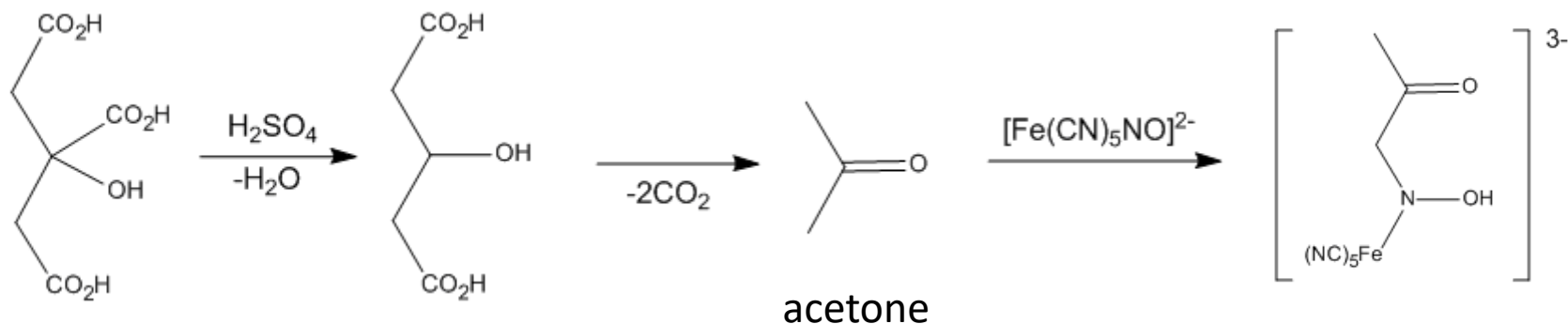
BIANCO

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO CITRICO

5- Si scaldino 10 mg di sostanza con 5 gocce di acido solforico concentrato per 10 minuti a bagnomaria bollente; dopo raffreddamento si aggiungano 10 gocce di acqua e si alcalinizzi con sodio idrossido 1M; per aggiunta di 2 gocce di soluzione di sodio nitroprussiato si ha comparsa di una colorazione rosso-viola.



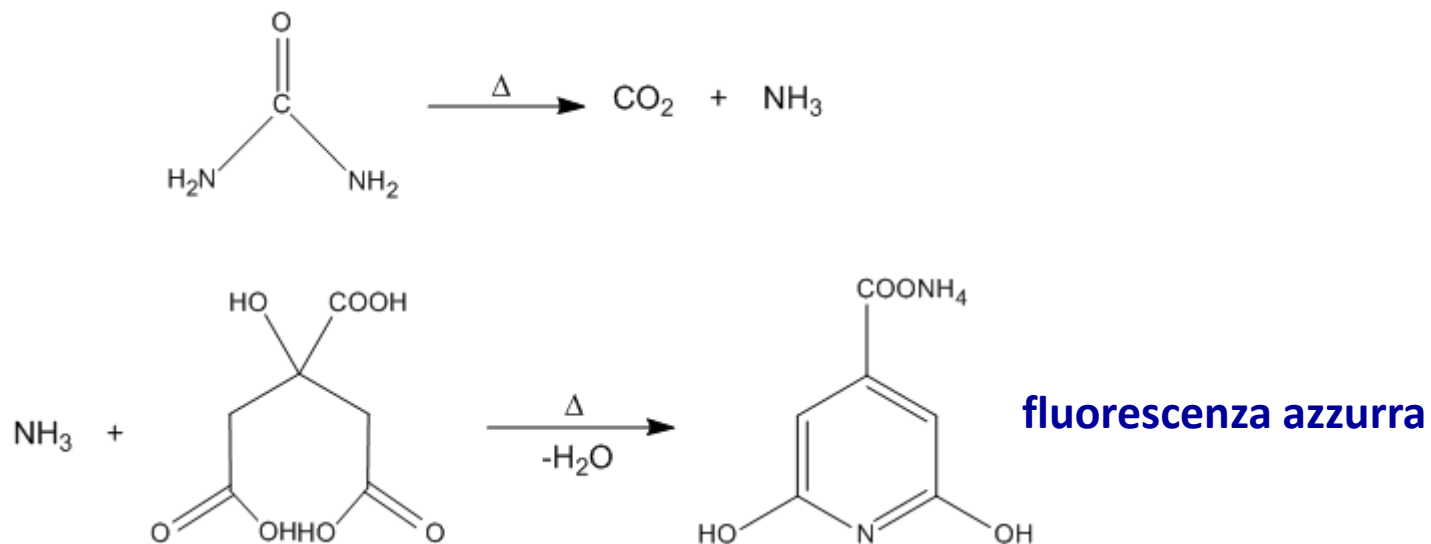
ROSSO-VIOLA

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO CITRICO

6- Si mescolino 10 mg di sostanza con una quantità doppia di urea e si tenga per 2 minuti in bagno di glicerina preriscaldato a 150°C. Il solido deve fondere formando un liquido giallo. Dopo raffreddamento, il solido viene ripreso con 20 gocce di acqua ed esaminato alla luce ultravioletta: si nota un'intensa fluorescenza azzurra.

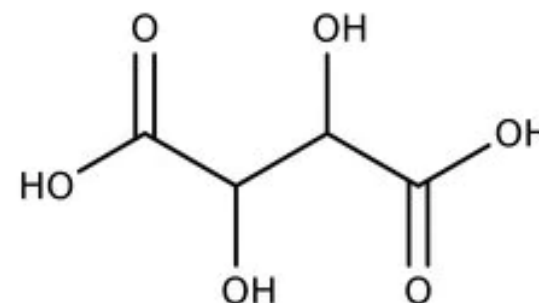


SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO TARTARICO

Solubilissimo in acqua



- 1- Solubilità: solubile in 0.8 parti di acqua.
- 2- Il colore della soluzione solforica del saggio di gruppo è rosso-viola.
- 3- Punto di fusione: fonde a 170°C, a temperatura più alta imbrunisce.

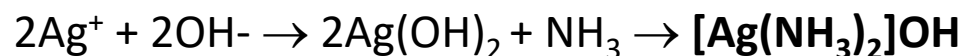
SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO TARTARICO

4- Si sciolgano 10 mg di sostanza in 10 gocce di acqua a caldo, si raffreddi, si neutralizzi con sodio idrossido 0.1M: per aggiunta di 2–3 gocce di soluzione di argento nitrato si ottiene un precipitato bianco; si aggiungono alcune gocce di ammoniaca 6M, il precipitato bianco si discioglie e riscaldando si deposita argento metallico come specchio sulle pareti oppure come precipitato nero.

CARATTERE RIDUCENTE



PPT NERO

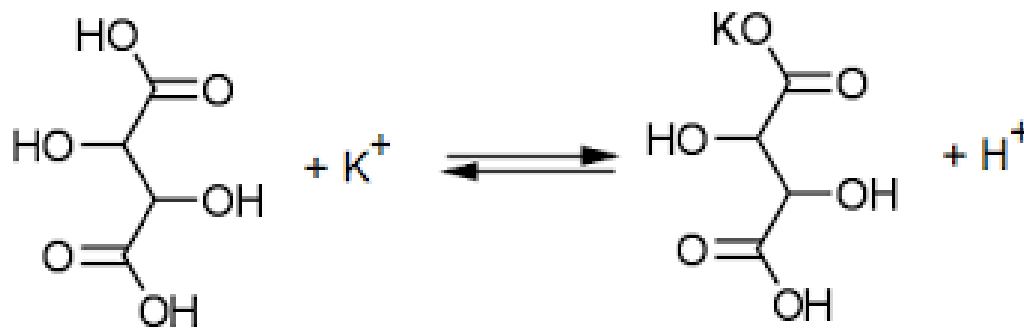
SPECCHIO

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

ACIDO TARTARICO

5- A 10 mg di sostanza sciolta in 10 gocce di acqua si aggiungono alcune gocce di soluzione di acetato potassico: si forma immediatamente un precipitato cristallino.



BIANCO

Solubilità 1390g/L

Solubilità 5.7 g/L

tartrato acido di potassio

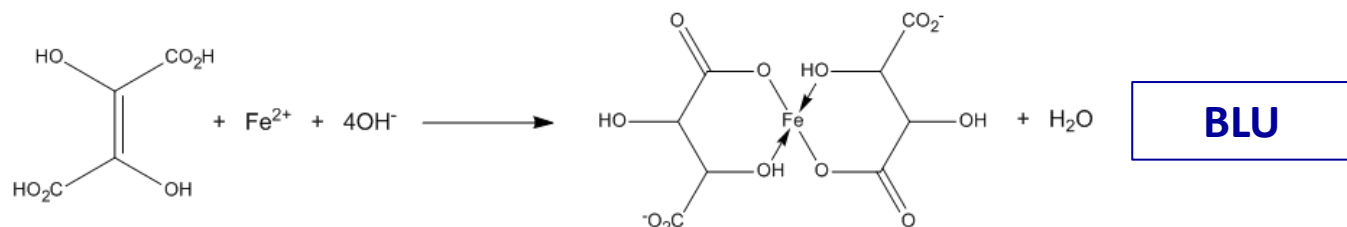
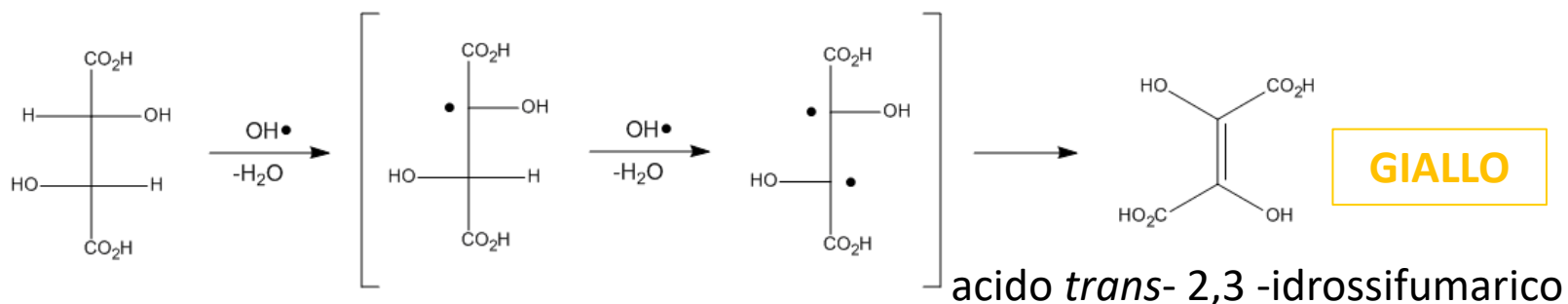
SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 1

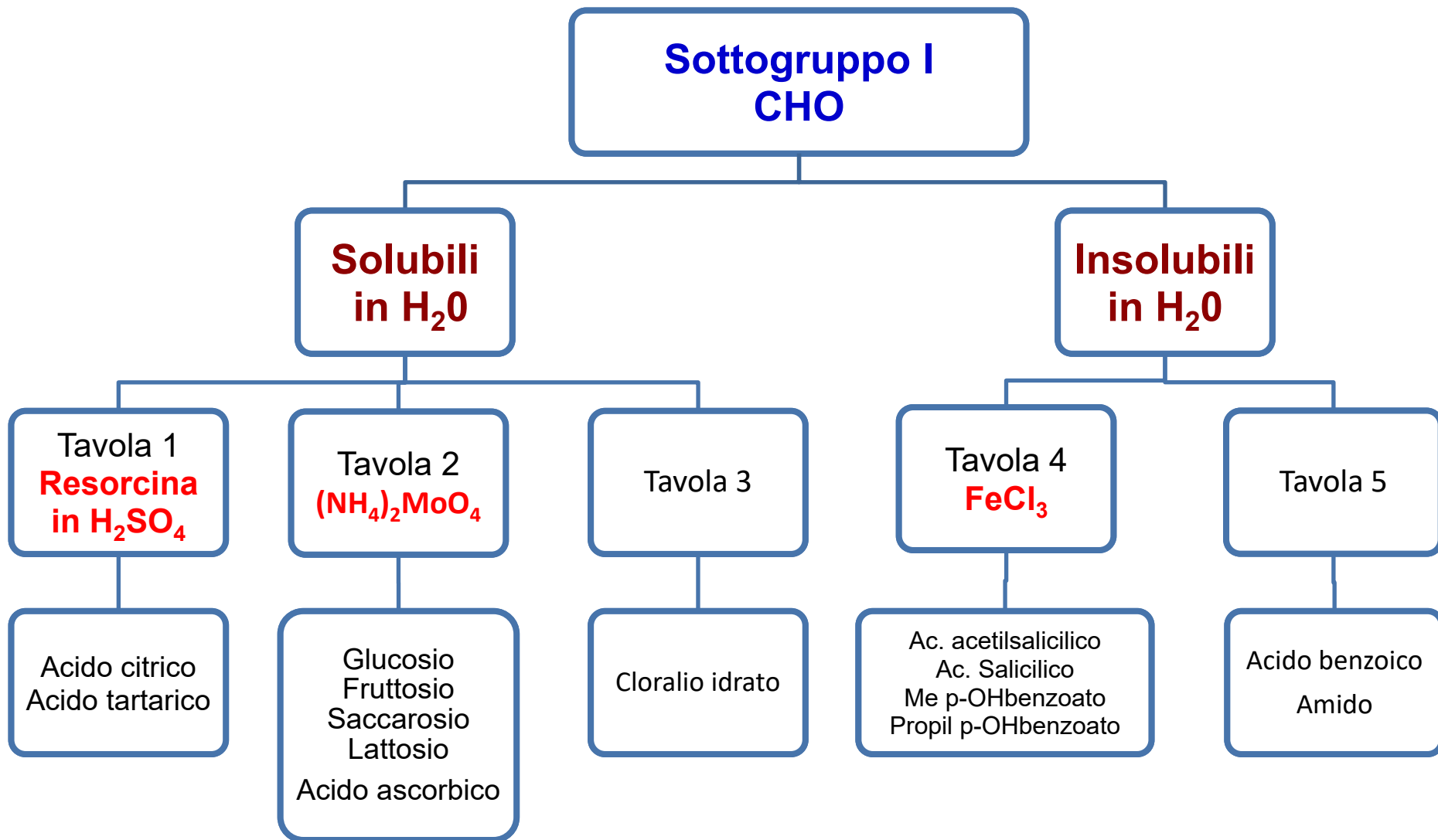
ACIDO TARTARICO

6- Si sciolgono 10 mg di sostanza in 10 gocce di acqua e si aggiungono 2-3 gocce di FeSO_4 (preparato di fresco) e 1 goccia di H_2O_2 (33 volumi). Si sviluppa una colorazione gialla che svanisce nel tempo sotto agitazione aggiungendo goccia a goccia NaOH 2M: si sviluppa una intensa colorazione blu.

Reazione di Fenton



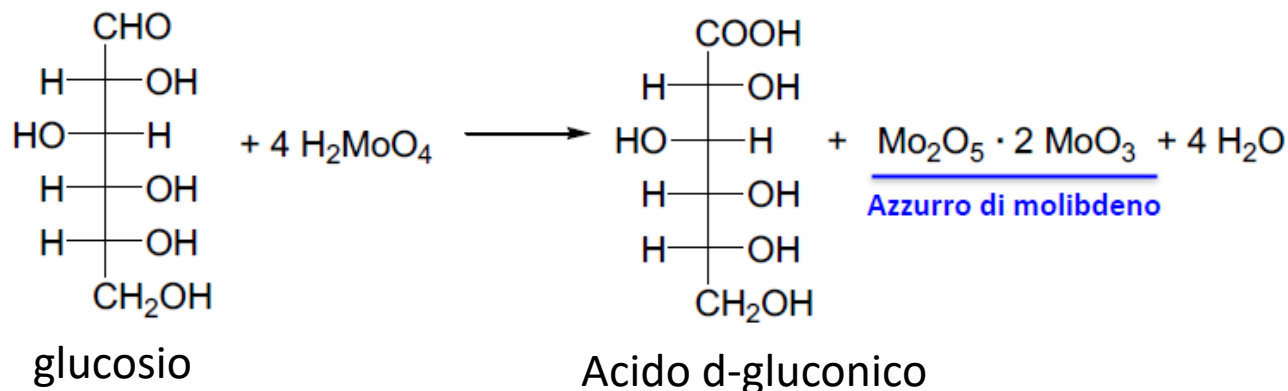
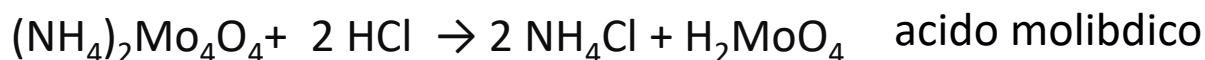
SOSTANZE ORGANICHE



SOTTOGRUPPO I TAVOLA 2

Saggio di gruppo:

1) A 10 mg di sostanza sciolta in 10 gocce di acqua si aggiungano 2 gocce di acido cloridrico concentrato e 10 mg di ammonio molibdato; per riscaldamento si ottiene una colorazione azzurra molto intensa.

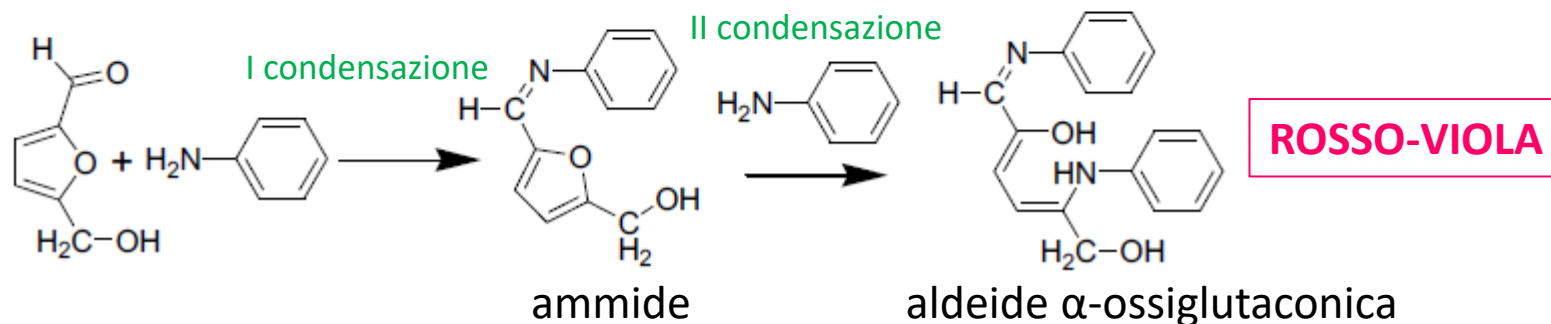
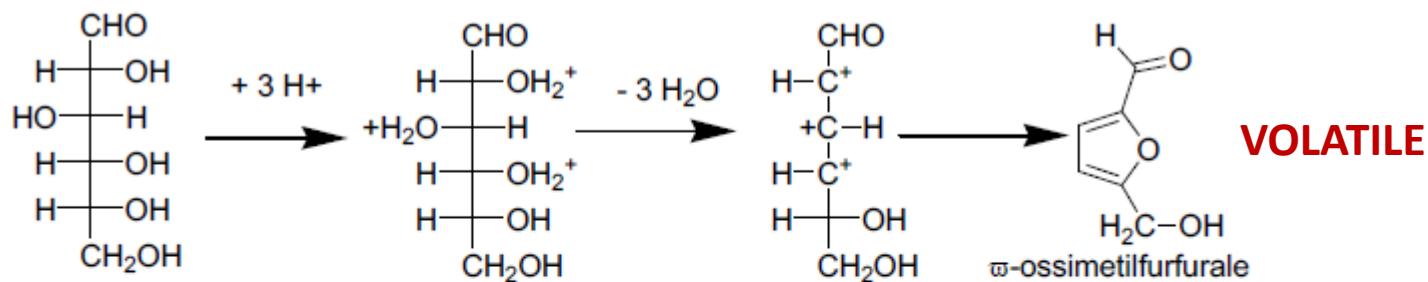


ATTENZIONE! Questa colorazione non compare immediatamente con il lattosio, mentre con l'acido ascorbico si manifesta già a freddo, sia pure debolmente. Colorazioni azzurrine pallide indicano un risultato negativo.

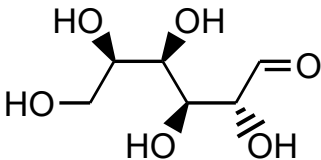
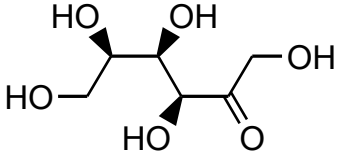
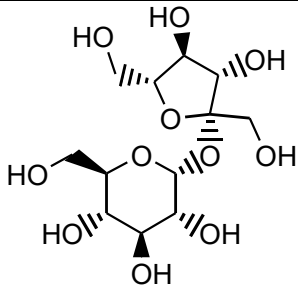
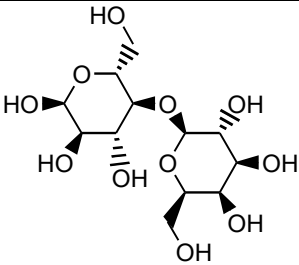
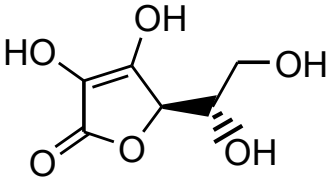
SOTTOGRUPPO I TAVOLA 2

Saggio di gruppo:

1) A 10 mg di sostanza si aggiungano 5 gocce di acido fosforico (provetta asciutta!) concentrato: si chiuda l'imboccatura della provetta con un pezzo di carta da filtro bagnata con una goccia di soluzione di anilina acetato. Per riscaldamento su fiamma diretta si ha formazione di una macchia rosso-viola sulla carta da filtro.



**SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2**

Sostanze Organiche SOTTOGRUPPO I – TAVOLA 2		
		
Glucosio	Fruttosio	Saccarosio
		
Lattosio	Acido ascorbico	

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2

Carattere riducente:

Acido fosfomolibdico – R. di Fehling – R. di Tollens

Saggio per la ricerca del gruppo carbonilico:

Con dinitrofenilidrazina → Derivati fenilidrazonici colorati in **rosso-arancione**

Solubilità

Punto di fusione

Potere rotatorio specifico

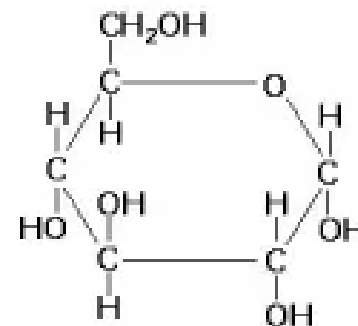
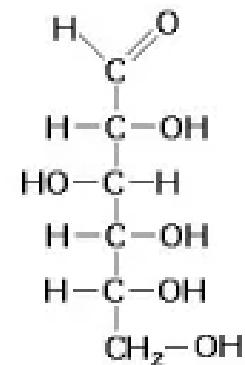
Spettro UV non significativo

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2
GLUCOSIO

Carboidrato, monosaccaride aldoso, esoso

- 1) Solubilità: solubile in 1 parte di acqua.
- 2) Punto di fusione: 147°C.

Potere rotatorio specifico



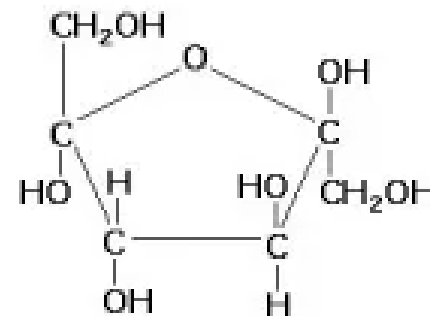
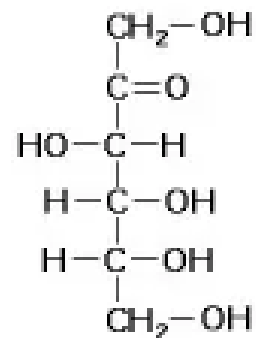
forma più stabile

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 2

FRUTTOSIO

Carboidrato, monosaccaride chetoso, esoso



forma più stabile

1) Solubilità: solubile in meno di 1 parte di acqua.

2) Punto di fusione: 114–117°C; non è ben riproducibile, tuttavia è il solo elemento per distinguerlo dal glucosio, che ha punto di fusione: 147°C.

Potere rotatorio specifico

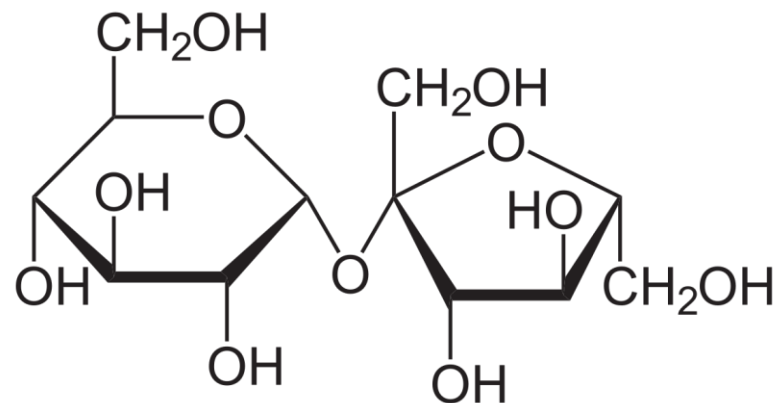
SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 2

SACCAROSIO

Carboidrato, disaccaride

ATTENZIONE!!! Zucchero riducente solo dopo idrolisi



glucosio + fruttosio.

1) Solubilità: solubile in 0.5 parti di acqua.

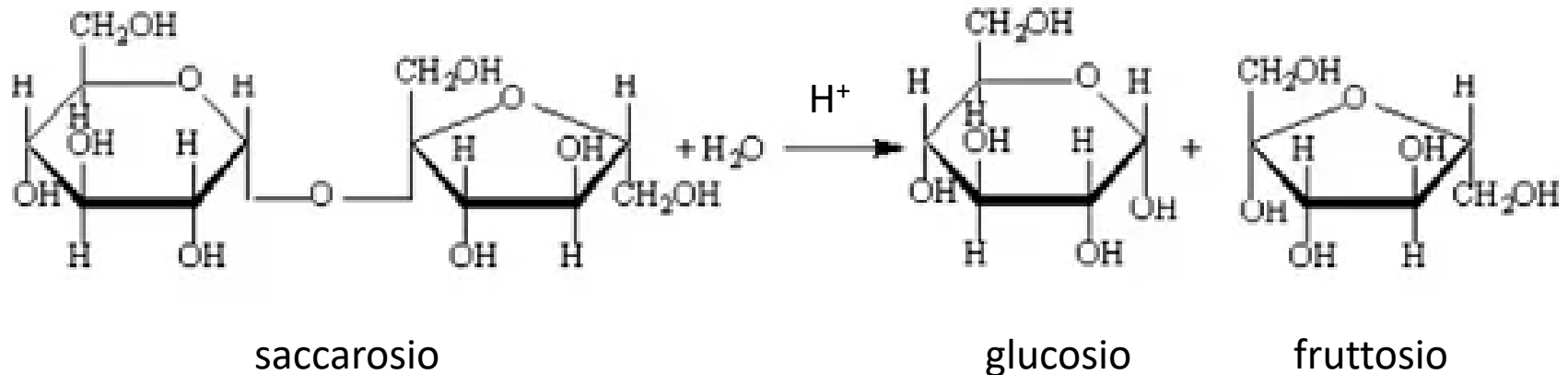
2) Punto di fusione: 187°C.

Potere rotatorio specifico

Il legame chimico tra i due saccaridi interessa la funzione aldeidica (C-1) del glucosio e quella chetonica (C-2) del fruttosio.

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2
SACCAROSIO

IDROLISI



ATTENZIONE!!! Zucchero riducente solo
dopo idrolisi

SOTTOGRUPPO I**TAVOLA 2****SACCAROSIO**

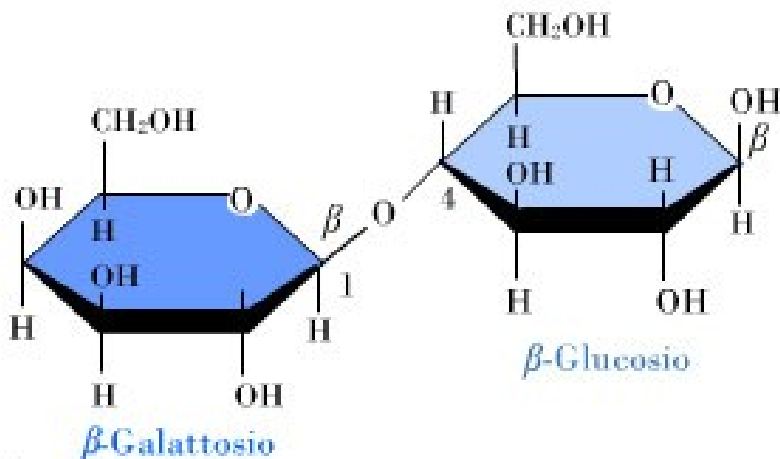
3- A 10 mg di sostanza sciolti in 10 gocce di acqua si aggiunge **una goccia di acido cloridrico 2M e si faccia bollire per 1 minuto**: si aggiungano 10 mg di ammonio molibdato e si riscaldi nuovamente. Si ottiene una intensa colorazione azzurra.

4- A 50 mg di sostanza sciolti in 10 gocce di acqua si aggiungano **una goccia di acido cloridrico 2M e si faccia bollire per 2–3 minuti**; si aggiungano quindi 10 gocce di reattivo di Fehling (preparato mescolando, a parte, 5 gocce di Fehling A e 5 gocce di Fehling B) e si riscaldi nuovamente: la colorazione scompare e si ottiene un precipitato rosso–mattone. **Ripetendo questa prova omettendo il trattamento con acido cloridrico, si ottiene un risultato negativo.**

**ATTENZIONE!!! Zucchero riducente solo
dopo idrolisi**

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2
LATTOSIO

Carboidrato, disaccaride



Galattosio e glucosio legati tra C-1 (galattosio) e C-4 (glucosio) con legame 1,4-glicosidico → **zucchero riducente**

- 1) Solubilità: solubile in 6 parti di acqua.
- 2) Punto di fusione: 212–214°C, con decomposizione.

Potere rotatorio specifico

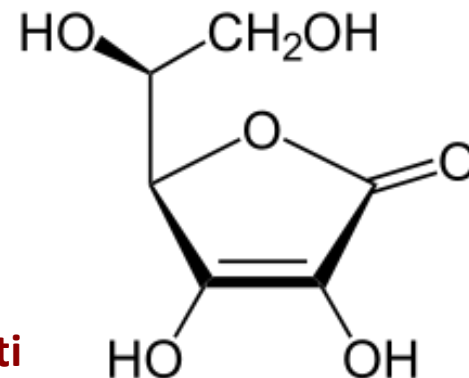
SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2
ACIDO ASCORBICO

γ -lattone dell'acido gluconico α,β -insaturo

Vitamina idrosolubile con reazione acida

($pK_{a1} = 4.17$; $pK_{a2} = 11.6$)

gruppo enediolico sul C2 e C3: **proprietà acide + riducenti**



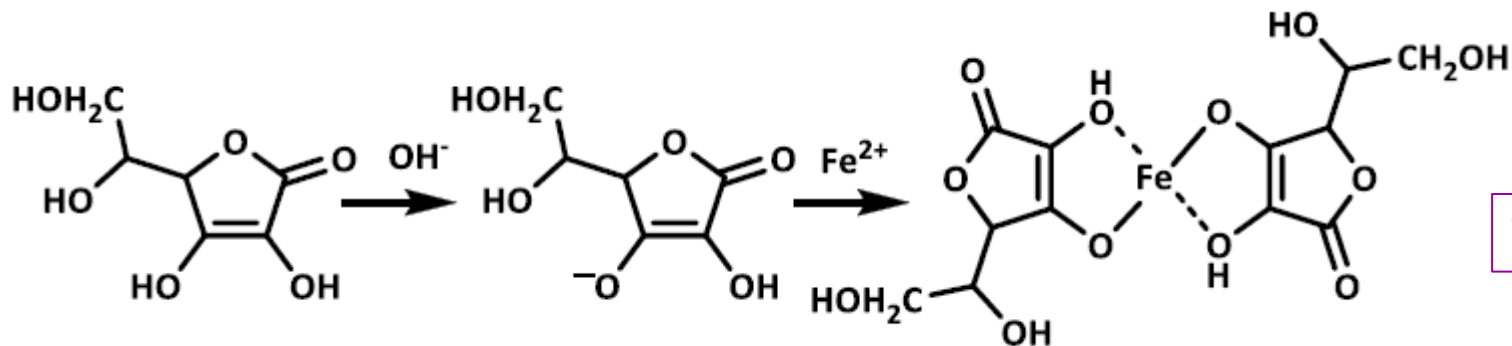
1) Solubilità: solubile in 3–4 parti di acqua.

2) Punto di fusione: 190–192°C.

8) La soluzione acquosa ha un pH di circa 2–3 (pHmetro).

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2
ACIDO ASCORBICO

7) A 10 mg di sostanza sciolta in 10 gocce di acqua si aggiungano alcune gocce di soluzione di sodio bicarbonato (pH circa 7–8); per aggiunta di alcune gocce di soluzione di ferro solfato (circa al 2%, preparato al momento) si produce una colorazione violetta intensa, che scompare per acidificazione con acido solforico 1M.

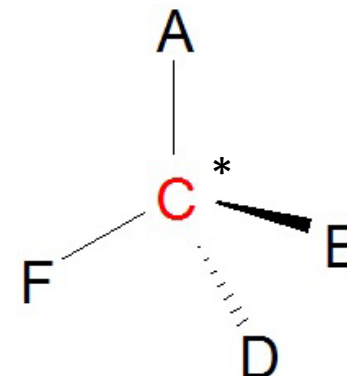


SOTTOGRUPPO I

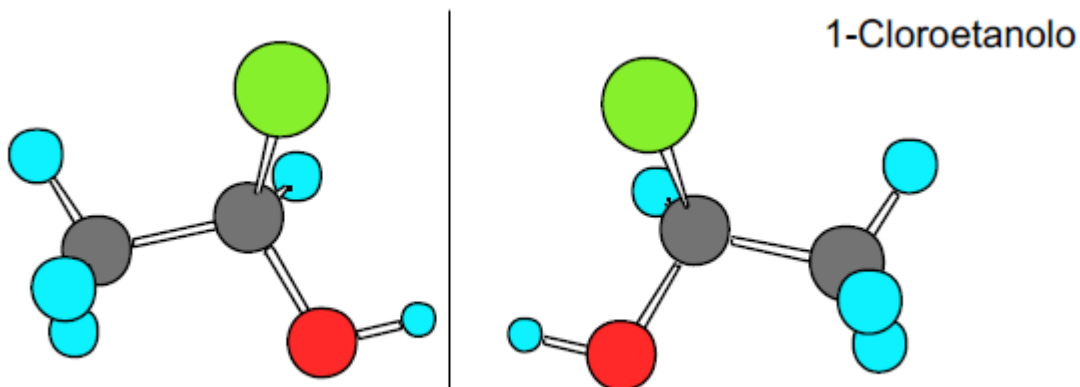
TAVOLA 2

POTERE OTTICO ROTATORIO

Negli zuccheri sono presenti numerosi C* asimmetrici



Una molecola è **CHIRALE**: se non è sovrapponibile alla sua immagine speculare



ENANTIOMERI o antipodi ottici

POTERE OTTICO ROTATORIO

ENANTIOMERI: differiscono per un'unica proprietà fisica: diverso senso di rotazione del piano di vibrazione della luce polarizzata

Potere destrorotatorio: $d (+)$ *dexter*

Potere levorotatorio: $l (-)$ *laevus*



DETERMINAZIONE DEL POTERE ROTATORIO DEGLI ZUCCHERI

POLARIMETRIA

Metodo di analisi NON DISTRUTTIVO che si basa sulla capacità delle **molecole chirali** di deviare il **piano della luce polarizzata linearmente**.

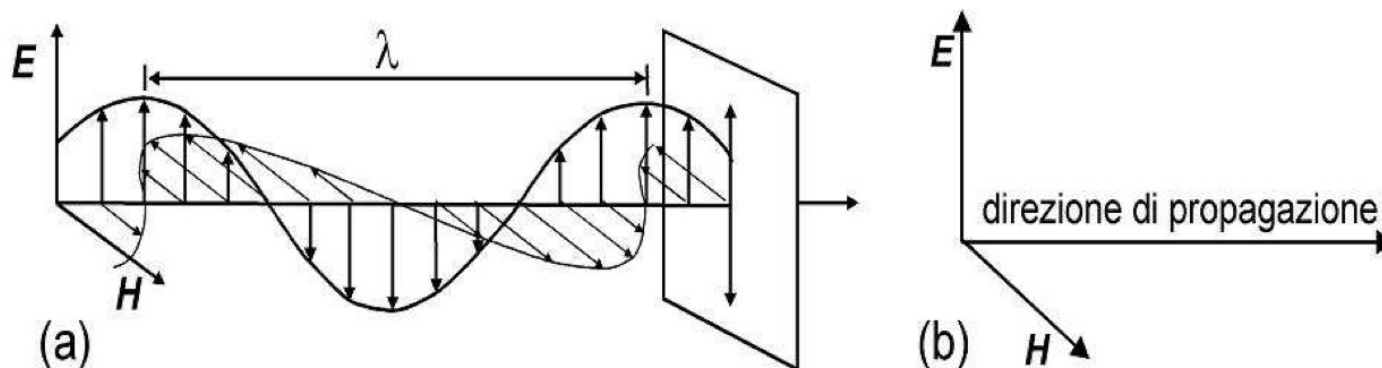
Applicazioni:

- determinazione del potere rotatorio,
- identificazione di uno specifico enantiomero, valutazione della sua purezza
- determinazione della concentrazione di sostanze chirali (zuccheri)

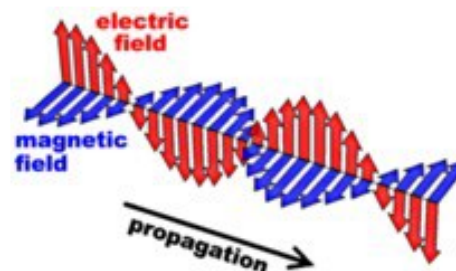
Misurazione pratica e molto veloce.

POLARIMETRIA

La luce è un'onda elettromagnetica che consiste in un campo elettrico E e un campo magnetico H oscillano **perpendicolari tra loro e alla direzione di propagazione**.



Secondo una convenzione generale, per le onde elettromagnetiche si assume come vettore caratteristico l'intensità del campo elettrico, per cui il piano di vibrazione è quello che contiene tale vettore

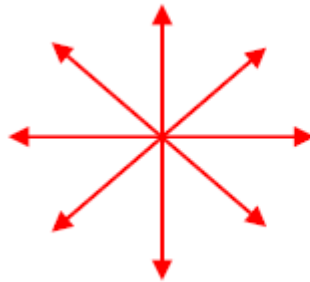


Il piano di polarizzazione è il piano su cui oscilla il campo elettrico E .

POLARIMETRIA

Un fascio di luce è costituito normalmente da onde il cui campo elettrico vibra in tutti gli infiniti piani perpendicolari alla direzione di propagazione dell'onda.

Nella luce polarizzata linearmente, invece, il piano di vibrazione è unico.



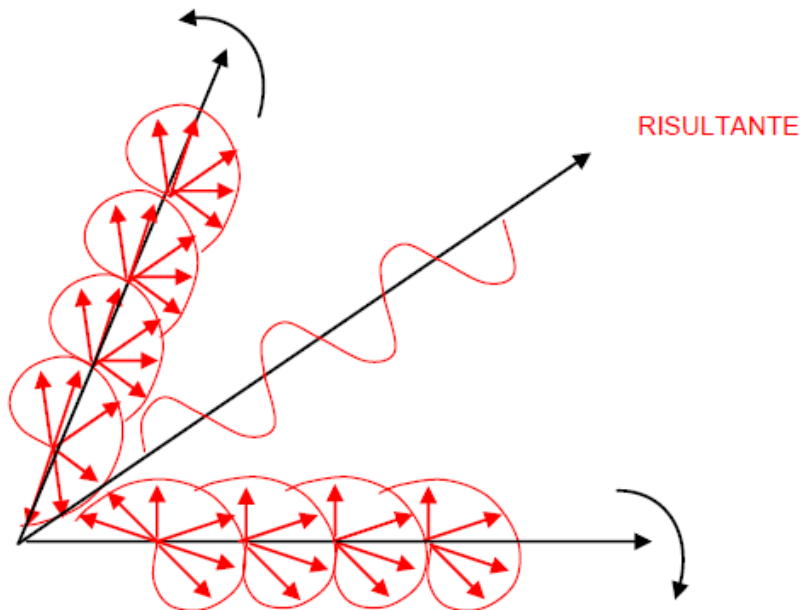
Luce ordinaria



Luce polarizzata linearmente

POLARIMETRIA

Un raggio polarizzato linearmente può essere considerato ad ogni istante come la risultante di due vibrazioni circolari polarizzate ruotanti in senso opposto, di uguale frequenza ed ampiezza, in concordanza di fase.



piano di polarizzazione spostato di 45° rispetto ai piani di polarizzazione delle due onde originarie

POTERE OTTICO ROTATORIO

Cosa succede se faccio passare la luce linearmente polarizzata attraverso sostanze otticamente attive?

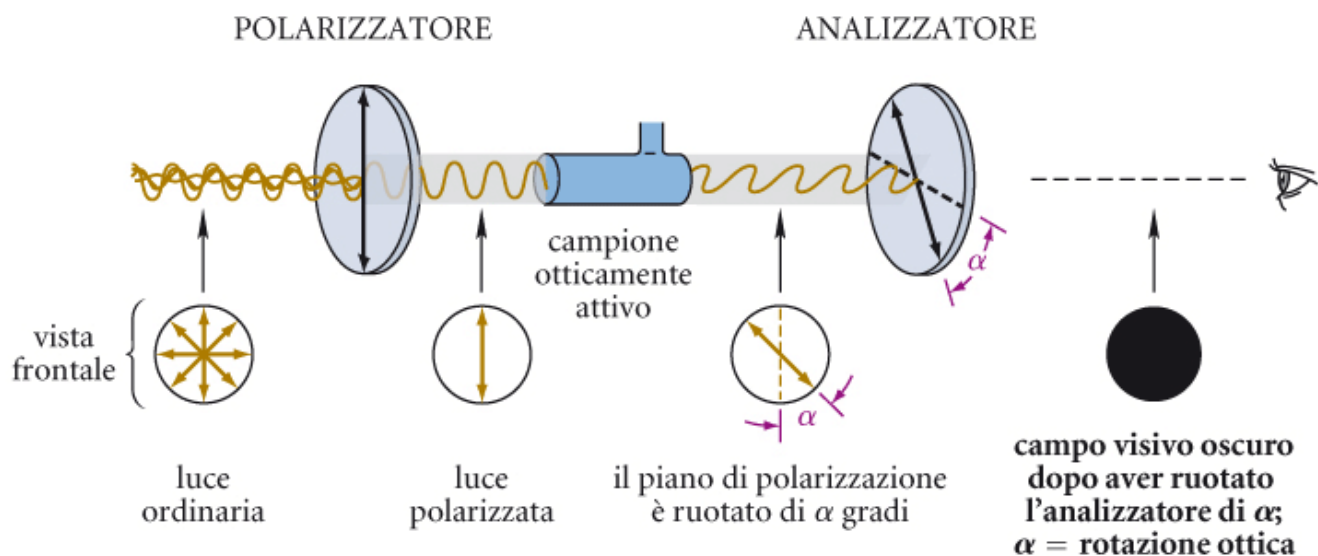
Le due componenti si propagheranno con velocità diverse, cioè quella componente che ha più affinità elettrica con la distribuzione elettronica del composto, reagirà in modo diverso rispetto all'altra componente.

Sommando le due componenti si ottiene sempre una luce linearmente polarizzata ma la direzione di polarizzazione sarà ruotata di un certo angolo (α) rispetto alla direzione originale.

POTERE OTTICO ROTATORIO

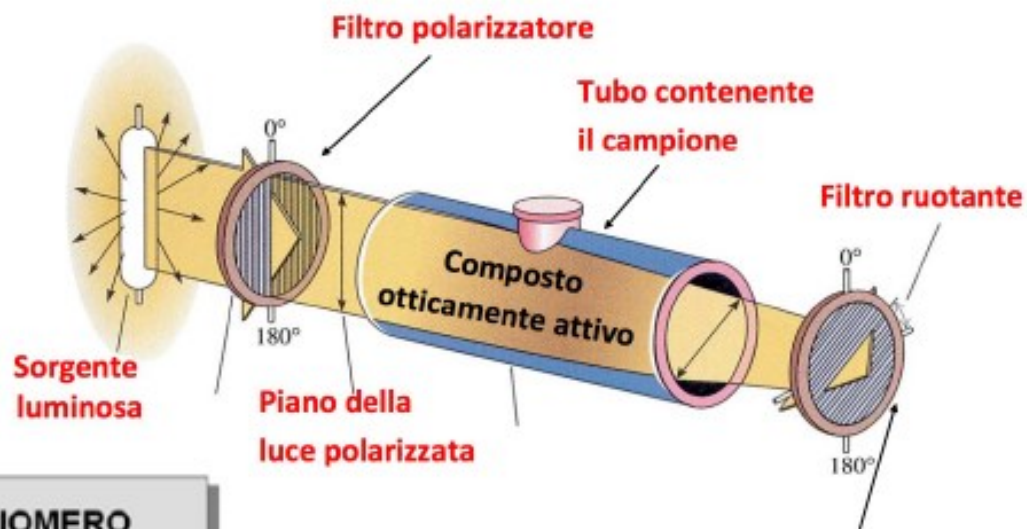
Molte sostanze dotate di asimmetria molecolare, ossia **chirali**, sono otticamente attive e quando vengono attraversate da un fascio di luce polarizzata linearmente **fanno deviare il piano di polarizzazione di un certo angolo**.

L'angolo di deviazione: rotazione ottica (si misura in gradi)



POLARIMETRO

Strumento che permette la misurazione del potere rotatorio di sostanze otticamente attive.



Consente di stabilire la rotazione del piano della luce polarizzata

ENANTIOMERO LEVOGIRO	ENANTIOMERO DESTROGIRO
↓	↓
rotazione in senso antiorario (-)	rotazione in senso orario (+)
$-\alpha$	$+\alpha$

POTERE OTTICO ROTATORIO

L'entità della rotazione del piano della luce polarizzata per una data sostanza dipende da molti fattori:

- Lunghezza della cella
- Temperatura
- Lunghezza d'onda della luce polarizzata
- Concentrazione della specie otticamente attiva
- Natura del solvente
- Tempo trascorso (mutarotazione)

POTERE OTTICO ROTATORIO

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α = angolo di rotazione

t = temperatura

λ = lunghezza d'onda radiazione monocromatica

l = lunghezza dello strato di soluzione

c = concentrazione (g/100 mL)

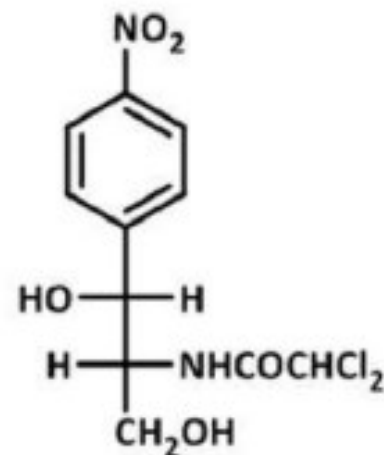
d = densità del campione liquido (g/mL)

POTERE OTTICO ROTATORIO

Es. cloramfenicolo

$$[\alpha]_D^{20} = (d) + 18,6 \text{ in etanolo}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (l) -22,5 \text{ in etile acetato}$$



POTERE OTTICO ROTATORIO



2.2.7. POTERE ROTATORIO

Il potere rotatorio è la proprietà posseduta dalle sostanze chirali di fare ruotare il piano di polarizzazione della luce polarizzata.

La rotazione ottica è considerata essere positiva (+) per le sostanze destrorotatorie (i. e. quelle che ruotano il piano di polarizzazione in senso orario) e negativa (-) per le sostanze levorotatorie.

Il potere rotatorio specifico $[\alpha_m]_{\lambda}^t$ è la rotazione, espressa in radianti (rad) e misurata alla temperatura t e alla lunghezza d'onda λ , data da uno strato dello spessore di 1 metro di un liquido o di una soluzione contenente 1 chilogrammo di sostanza otticamente attiva per metro cubo di soluzione. Per ragioni pratiche, il potere rotatorio specifico $[\alpha_m]_{\lambda}^t$ è comunemente espresso in milliradianti per metri quadrati per chilogrammo ($\text{mrad}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$).

La Farmacopea adotta le seguenti definizioni convenzionali.

POTERE OTTICO ROTATORIO



L'*angolo di rotazione ottica* di un liquido non diluito è l'angolo di rotazione α , espresso in gradi ($^{\circ}$), del piano di polarizzazione alla lunghezza d'onda della riga D del sodio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$), misurato a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando uno strato di 1 decimetro. Nel caso di una soluzione, il metodo di preparazione è stabilito nella monografia.

Il *potere rotatorio specifico* $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ di un liquido è l'angolo di rotazione α , espresso in gradi ($^{\circ}$), del piano di polarizzazione alla lunghezza d'onda della riga D del sodio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$), misurato a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sulla sostanza liquida in esame, riferito ad uno strato di 1 decimetro e diviso per la densità espressa in grammi per centimetro cubo.

Il *potere rotatorio specifico* $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ di una sostanza in soluzione è l'angolo di rotazione α , espresso in gradi ($^{\circ}$), del piano di polarizzazione alla lunghezza d'onda della riga D del sodio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$), misurato a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, su una soluzione della sostanza in esame, riferito ad uno strato di 1 decimetro e ad una concentrazione di 1 grammo di sostanza per millilitro. Il potere rotatorio specifico di una sostanza in soluzione viene sempre riferito ad un determinato solvente e ad una data concentrazione.



POTERE OTTICO ROTATORIO



Nel sistema convenzionale adottato dalla Farmacopea, il potere rotatorio specifico è espresso mediante il suo valore senza unità; le unità attuali, gradi per millilitri per decimetro per grammo $[(^\circ)\cdot\text{ml}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}]$, sono sottointese.

Il fattore di conversione dal Sistema Internazionale a quello della Farmacopea è il seguente:

$$[\alpha_m]_\lambda^t = [\alpha]_\lambda^t \times 0,1745$$

In certi casi precisati, nella monografia, l'angolo di rotazione può essere misurato a temperature diverse da 20 °C e ad altre lunghezze d'onda.

Il polarimetro deve permettere letture di circa 0,01°. Il controllo della scala dell'apparecchio si esegue generalmente facendo uso di lame di quarzo certificate. La linearità della scala può essere verificata con l'impiego di soluzioni di saccarosio.

Metodo. Determinare lo zero del polarimetro e l'angolo di rotazione della luce polarizzata alla lunghezza d'onda della riga D del sodio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) a $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

POTERE OTTICO ROTATORIO



Le misure possono essere effettuate a temperature diverse solo se la monografia indica la correzione di temperatura da apportare al potere rotatorio misurato.

Determinare lo zero dell'apparecchio con il tubo chiuso, vuoto nel caso di sostanze liquide, o riempito con il solvente prescritto nel caso di sostanze solide.

Calcolare il potere rotatorio specifico applicando le seguenti formule.

$$\text{Per le sostanze liquide non diluite: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot \rho_{20}}$$

$$\text{Per le sostanze in soluzione: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{1000\alpha}{l \cdot c}$$

dove c è la concentrazione della soluzione in g/l.

POTERE OTTICO ROTATORIO



Calcolare il contenuto c in g/l o il contenuto c' in per cento m/m di una sostanza disciolta usando le seguenti formule:

$$c = \frac{1000\alpha}{l \cdot [\alpha]_D^{20}} \quad c' = \frac{1000\alpha}{l \cdot [\alpha]_D^{20} \cdot \rho_{20}}$$

α = angolo di rotazione, espresso in gradi, letto a $20 \pm 0,5$ °C;

l = lunghezza, in decimetri, del tubo polarimetrico;

ρ_{20} = densità a 20 °C in grammi per centimetro cubo. Per gli scopi della Farmacopea, la densità è sostituita dalla densità relativa (2.2.5);

c = concentrazione della sostanza in g/l;

c' = contenuto della sostanza in per cento m/m .

POTERE OTTICO ROTATORIO

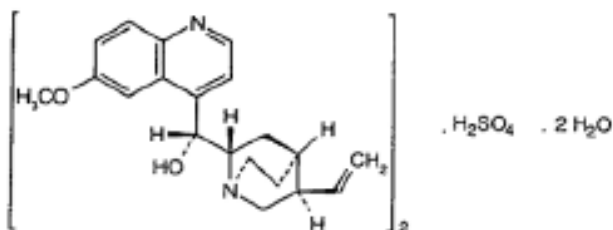
Potere Rotatorio Specifico di alcuni composti di interesse farmaceutico (*)

COMPOSTO	$[\alpha]_D$	T (°C)	C (% m/v)	Solvente
L-Ascorbic acid	+ 48	23	1	Methanol
Benzyl penicillin	+ 269	20	0.6	Methanol
Camphor	+ 43.8	20	7.5	Ethanol
Chloramphenicol	+ 18.6	27	4.9	Ethanol
Chloramphenicol	- 25.5	25		Ethyl acetate
Cinchonidine	-109.2	20		Ethanol
Cinchonine	+229			Ethanol
Cocaine	- 16	20	4	Chloroform
Codeine	-112	15	2	Chloroform
Cortisone	+209	25	1.2	Ethanol
Diacetylmorphine	-166	25	1.5	Methanol
Digitoxin	+ 4.8	20	1.2	Dioxane
Ephedrine hydrochloride	- 34	25	5	Water
Epinephrine	- 52	25	5	0.5 N HCl
Erythromycin	- 78	25	2	Ethanol
Folic acid	+ 23	25	0.5	0.1 N NaOH
Hydrocortisone	+ 167	22	1	Ethanol
Kanamycin	+ 121	23	1	Water
Morphine	+ 132	25	1	Methanol
Prednisolone	+ 102	25		Dioxane
Quinidine	+ 258	17	1	Ethanol
Quinine	-169	15	2	Ethanol
Reserpine	-118	23	1	Chloroform
Strychnine	- 139	18	1	Chloroform
Tetracycline	- 239	25	1	Methanol

POTERE OTTICO ROTATORIO

CHININA SOLFATO

Chinini sulfas



$C_{40}H_{50}N_4O_8S \cdot 2H_2O$

M_r 783

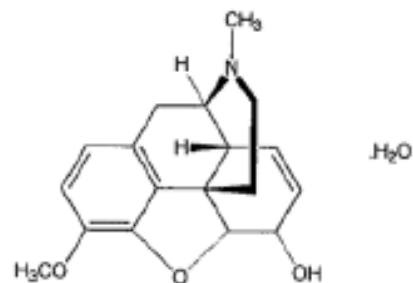
SAGGI

Soluzione S. Disciogliere 0,500 g in *acido cloridrico* 0,1 M e diluire a 25,0 ml con lo stesso acido.

Potere rotatorio specifico (2.2.27). Da -237° a -245° , determinato utilizzando la soluzione S e calcolato con riferimento alla sostanza essiccata.

CODEINA

Codeinum



$C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_2O$

M_r 317,4

SAGGI

Soluzione S. Disciogliere 50 mg in *acqua esente da anidride carbonica R* e diluire a 10 ml con lo stesso solvente.

Potere rotatorio specifico (2.2.7). Disciogliere 0,50 g in *alcol R* e diluire a 25,0 ml con lo stesso solvente. Il potere rotatorio specifico, calcolato con riferimento alla sostanza essiccata, è compreso tra -142° e -146° .

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2
POTERE OTTICO ROTATORIO

α → OH sotto il piano nella proiezione di Haworth

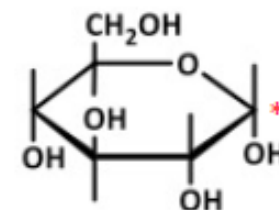
β → OH sopra il piano nella proiezione di Haworth

A e β possiedono proprietà chimico-fisiche diverse

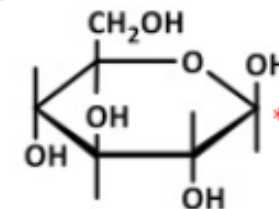
Diastereoisomeri non enantiomeri

Sono **anomeri, epimeri**

***C1**, carbonio anomero



α -glucopiranosio



β -glucopiranosio

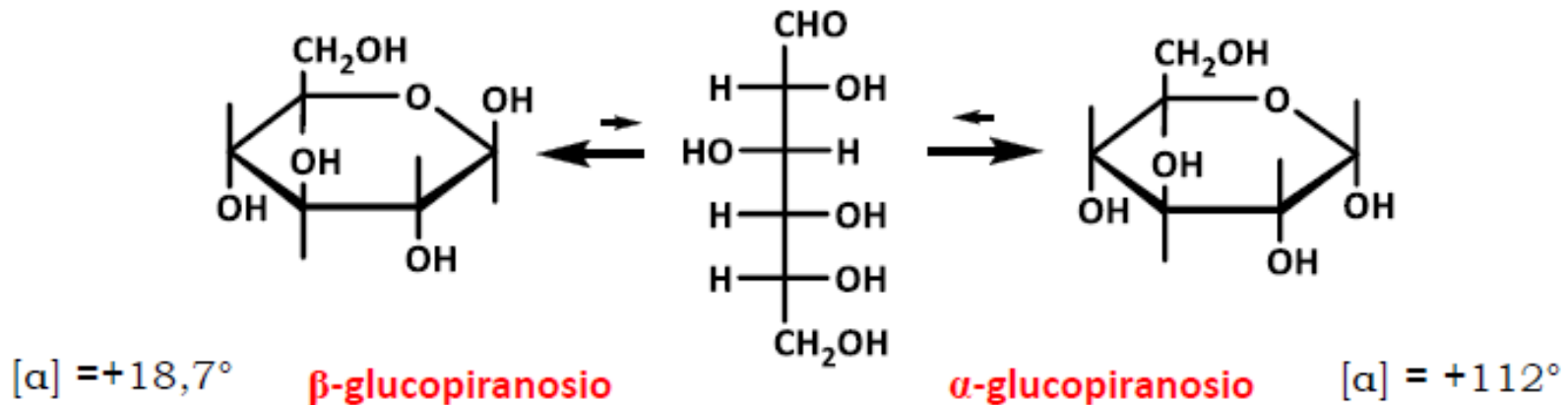
α -D-glucopiranosio: p.f. 146°C e potere rotatorio specifico $[\alpha] = +112^\circ$

β -D-glucopiranosio: p.f. 150°C e potere rotatorio specifico $[\alpha] = +18,7^\circ$

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 2
POTERE OTTICO ROTATORIO

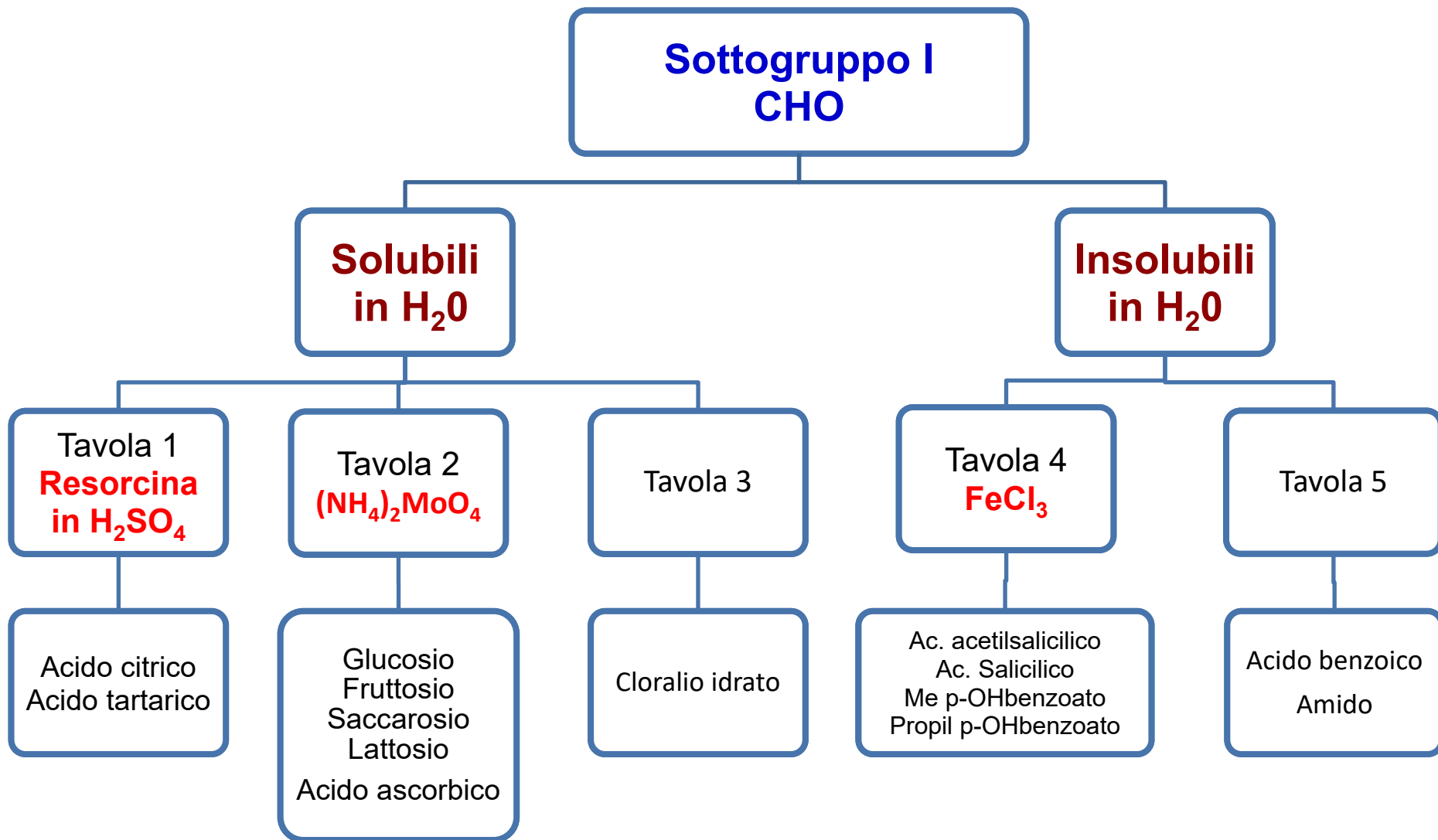
Mutarotazione

Interconversione dei due anomeri attraverso la forma aldeidica aperta intermedia →
lenta variazione del potere rotatorio in soluzione anche partendo da anomero puro



GLUCOSIO: 64% di β e 36 % di α con potere rotatorio di $52,5^\circ$

SOSTANZE ORGANICHE



SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 3

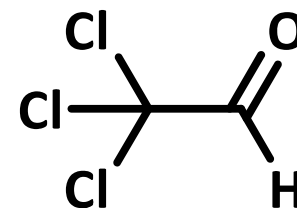
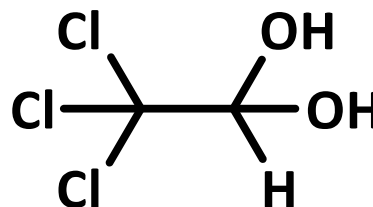
- Solubili in H₂O
- Nessun saggio di gruppo
- Negatività saggi precedenti: Resorcina/H₂SO₄

H₃PO₄ e Anilina acetato / Molibdato

Cloralio idrato

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 3
CLORALIO IDRATO

TRICLOROACETALDEIDE in forma
idrata: è un DIOLO GEMINALE

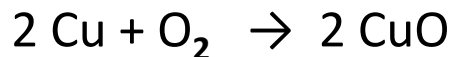
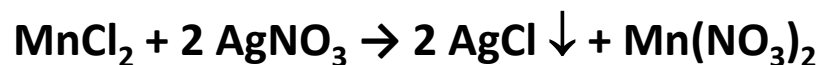
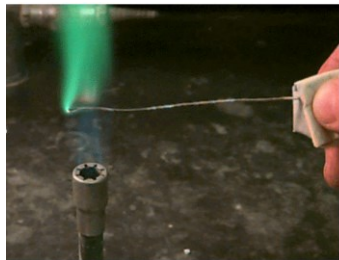


- 1) Solubilità: estremamente solubile in acqua.
- 2) Punto di fusione: 51–57°C.

Liquefa immediatamente alla prova del coccio. Pf= 51-55 °C

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 3
CLORALIO IDRATO

5) Riconoscimento del cloro con filo di rame e MnO_2



BIANCO

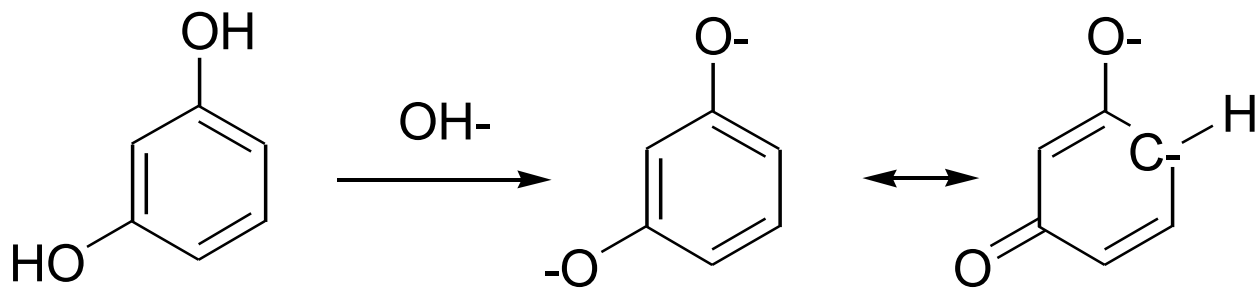
SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 3

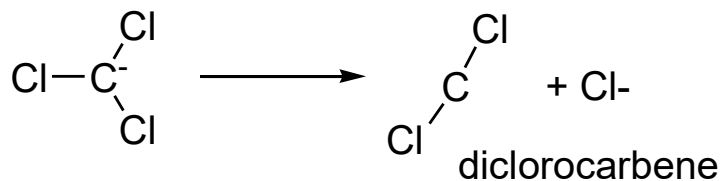
CLORALIO IDRATO

3) Si mescolino 10 mg di sostanza con una quantità doppia di resorcina, si aggiungano 10 gocce di sodio idrossido 2M e si scaldi cautamente: si ottiene una colorazione rossa.

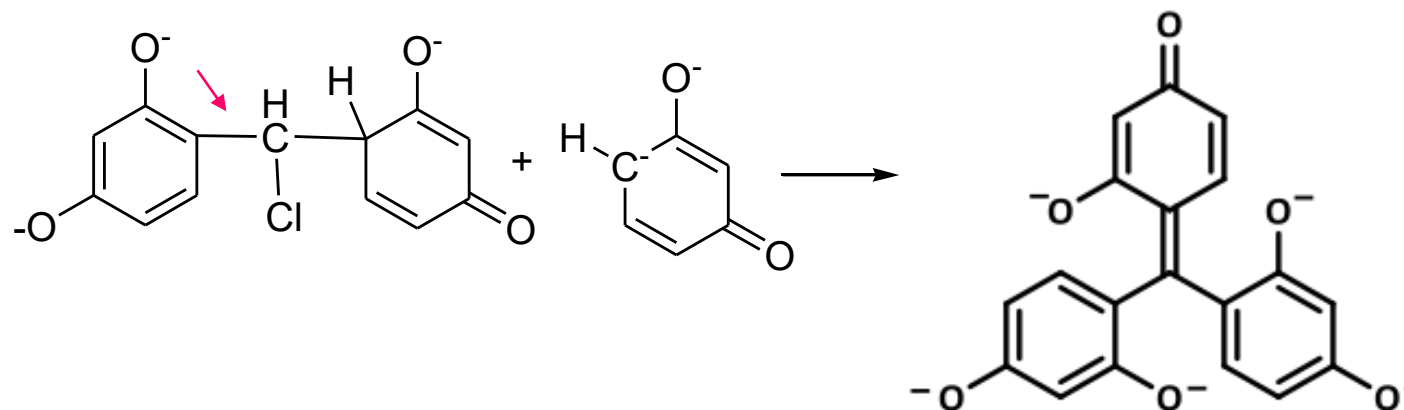
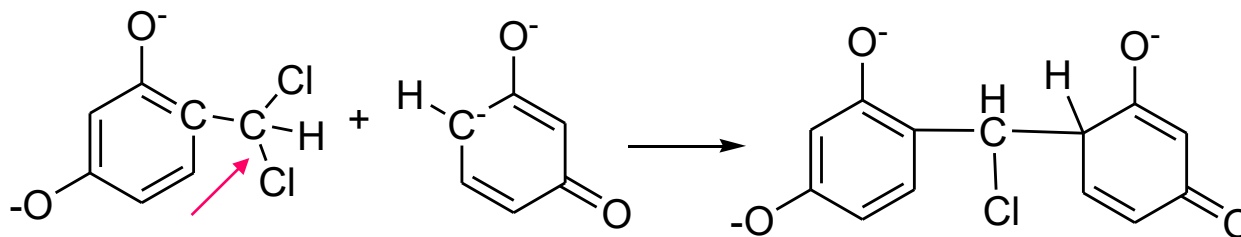
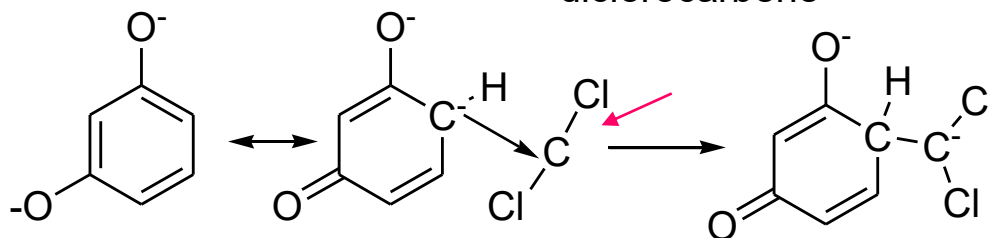
Reazione con resorcina in **ambiente basico**, che si comporta da acido e si formano due cariche negative nette: **formazione del DIANIONE**



CLORALIO IDRATO



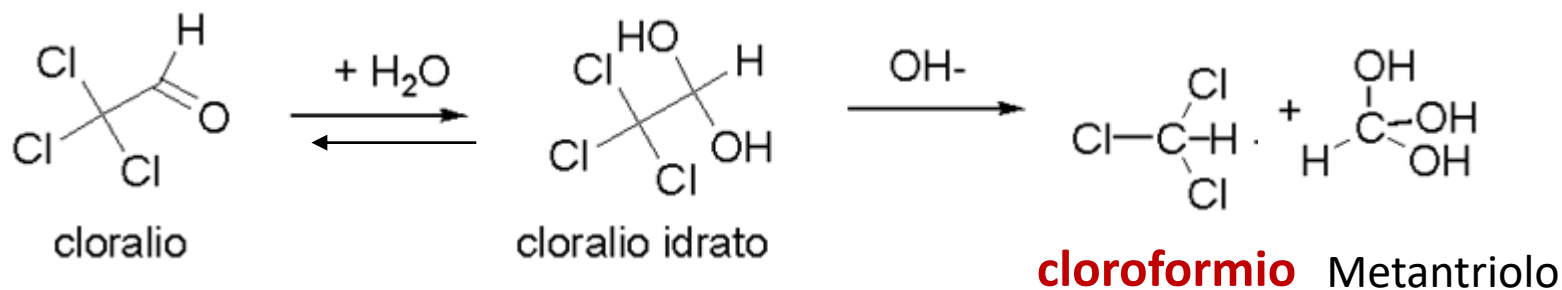
δ^+



ROSSO

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 3
CLORALIO IDRATO

4) Si mescolino 20 mg di sostanza con 10 gocce di sodio idrossido 10M; per blando riscaldamento a fiamma diretta si sviluppa il caratteristico odore del cloroformio.



SOSTANZE ORGANICHE

Sottogruppo I CHO

**Solubili
in H₂O**

**Insolubili
in H₂O**

Tavola 1
**Resorcina in
H₂SO₄**

Tavola 2
(NH₄)₂MoO₄

Tavola 3

Tavola 4
FeCl₃

Acido citrico Acido
tartarico

Glucosio Fruttosio
Saccarosio Lattosio
Acido ascorbico

Cloralio idrato

Ac. acetilsalicilico
Ac. Salicilico
Me p-OHbenzoato
Propil p-OHbenzoato

SOTTOGRUPPO I**TAVOLA 4****Sostanze Insolubili in acqua**

Saggi di gruppo:

- 1) A 10 mg di sostanza sospesi in 20 gocce di acqua si aggiungano 1–2 gocce di soluzione di ferro cloruro e si prenda nota dei fenomeni; se non accade nulla, si riscaldi all'ebollizione.
- 2) A 10 mg di sostanza si aggiungano 10–15 gocce di reattivo di Millon e si scaldi all'ebollizione.

REAZIONI DI COMPLESSAZIONE: RICONOSCIMENTO GRUPPO FENOLICO

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 4

- **Acido Acetilsalicilico**

Saggio n. 1: COLORAZIONE **VIOLA** ALL'EBOLLIZIONE

Saggio n. 2: COLORAZIONE **ARANCIO-ROSSA**

- **Acido Salicilico**

Saggio n. 1: INTENSA COLORAZIONE **VIOLETTA** A FREDDO

Saggio n. 2: COLORAZIONE **ARANCIO-ROSSA**

- **Metile p-idrossibenzoato**

Saggio n. 1: **VIOLETTO** A FREDDO, **ROSSO-ARANCIO** A CALDO

Saggio n. 2: COLORAZIONE **ROSSO VIOLA**

- **Propile p-idrossibenzoato**

Saggio n. 1: **GIALLINO** A FREDDO, **ROSSO-ARANCIO** A CALDO, PRECIPITA PER RAFFREDDAMENTO

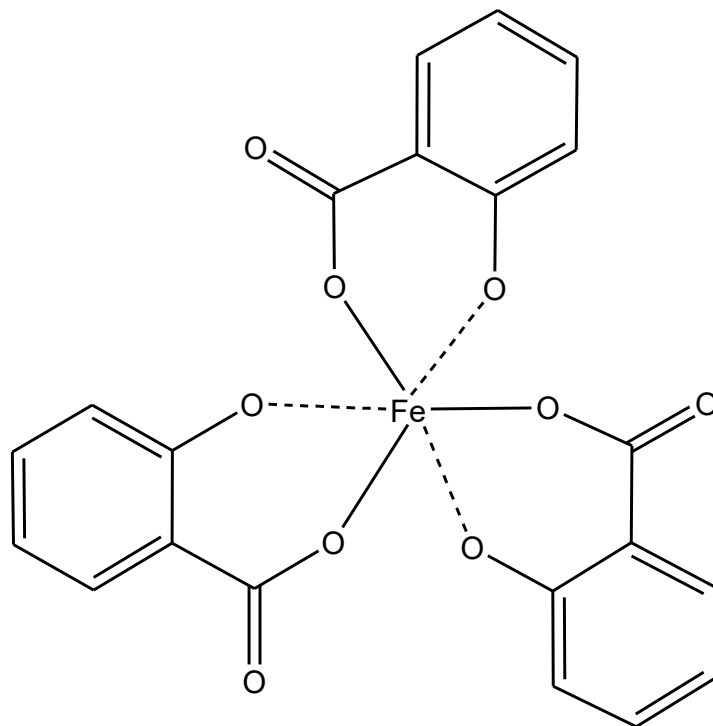
Saggio n. 2: COLORAZIONE **ROSSO VIOLA**

SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 4

Saggi di gruppo:

1) A 10 mg di sostanza sospesi in 20 gocce di acqua si aggiungano 1–2 gocce di soluzione di ferro cloruro e si prenda nota dei fenomeni; se non accade nulla, si riscaldi all'ebollizione.



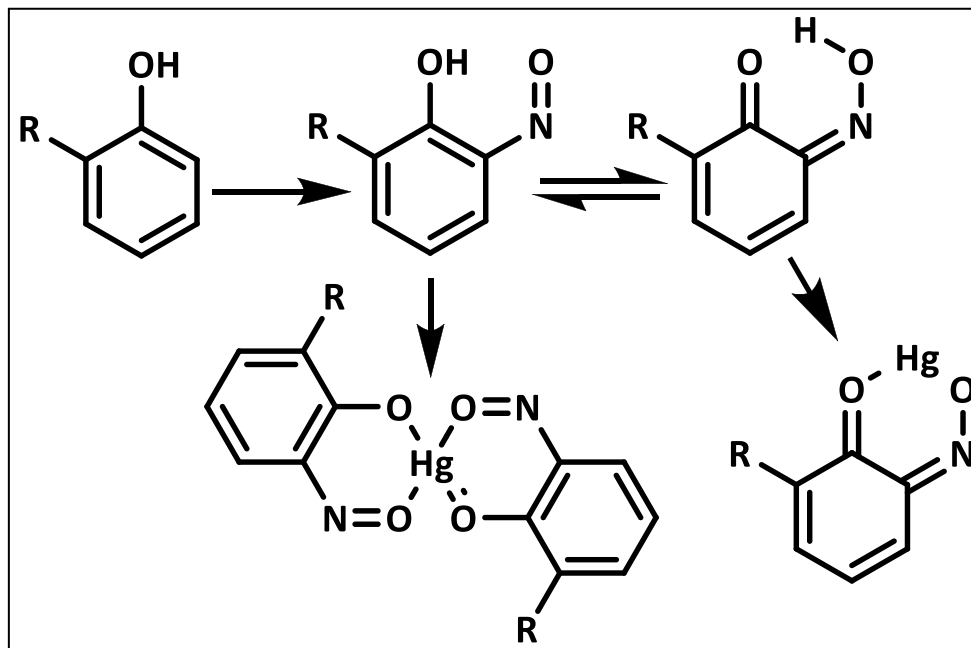
SOTTOGRUPPO I TAVOLA 4

Saggi di gruppo:

2) A 10 mg di sostanza si aggiungono 10–15 gocce di reattivo di Millon e si scaldi all'ebollizione.

Reazione di NITROSAZIONE e COMPLESSAZIONE:

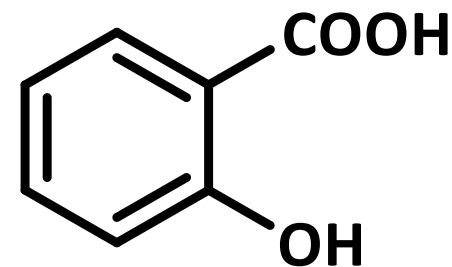
Soluzione acida contenente
 Hg^{+1} , Hg^{+2} , NO^{2-} e NO^{3-}



SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 4
ACIDO SALICILICO

Saggio n. 1: INTENSA COLORAZIONE **VIOLETTA** A FREDDO

Saggio n. 2: COLORAZIONE **ARANCIO-ROSSA**



Antisettico
Cheratolitico

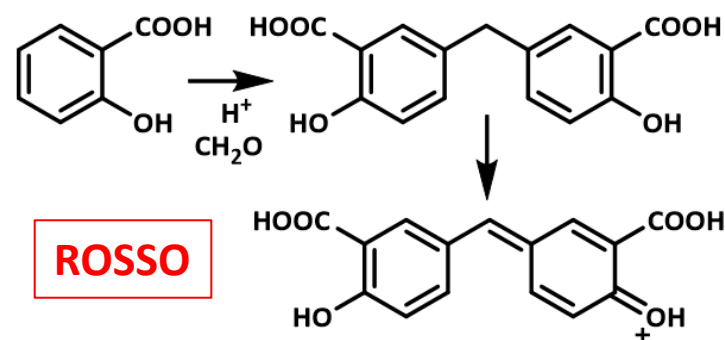
- 1) Solubilità: solubile in 500 parti di acqua a freddo ed in 15 parti di acqua all'ebollizione.
- 2) Punto di fusione: 157°C.

SOTTOGRUPPO I TAVOLA 4 ACIDO SALICILICO

3) 10 mg di sostanza sciolti in 20 gocce di soluzione di sodio bicarbonato al 2% presentano un'intensa fluorescenza azzurra alla luce UV.

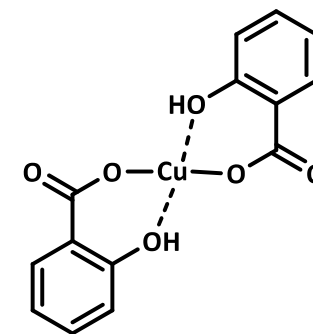


4) Si mescolino 10 mg di sostanza con pari quantità di urotropina e 10 gocce di acido solforico concentrato e si tenga in bagno di glicerina per 10 minuti a 130°C: si nota la comparsa di una colorazione rossa.



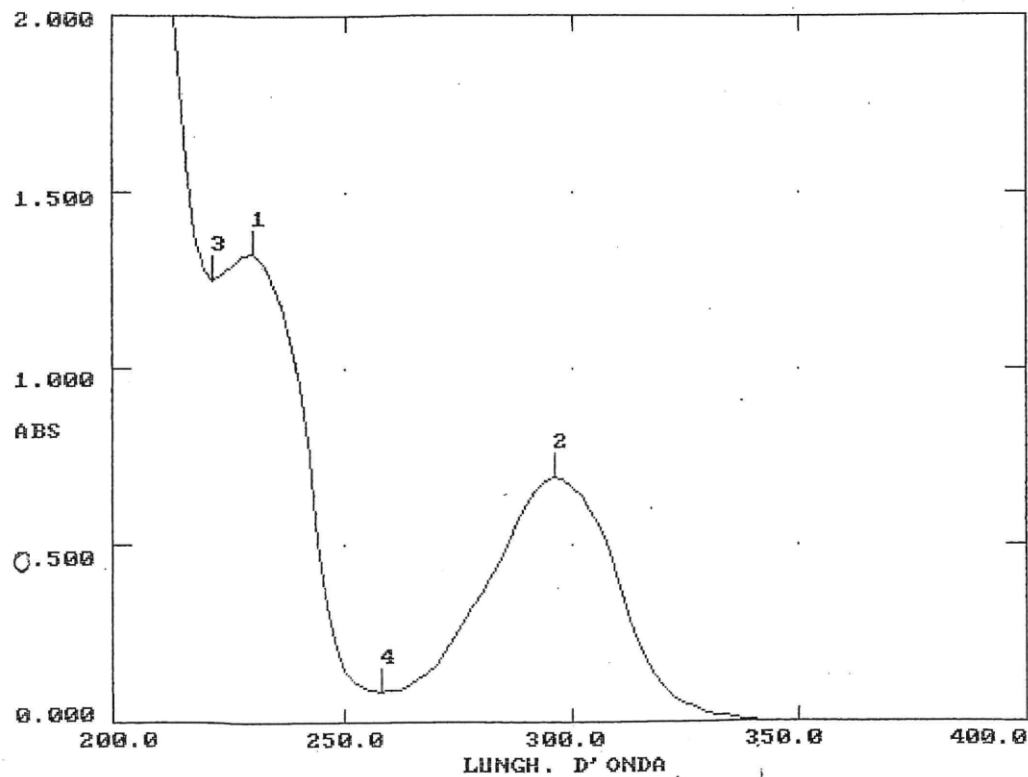
5) Si sciolgano 10 mg di sostanza in 20 gocce di piridina al 10%, con 2 gocce di reattivo di Zwicker danno una colorazione azzurrina che va al verde dopo riscaldamento.

VERDE

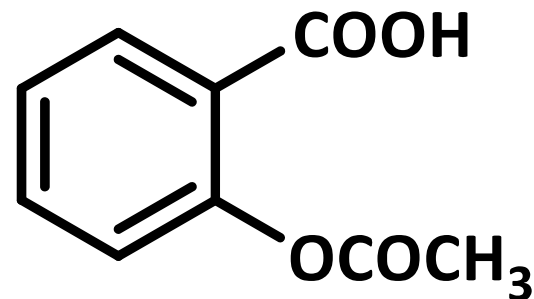


SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 4
ACIDO SALICILICO

6) Lo spettro UV della sostanza è significativo Max: 298, 230; min: 260, 222.



SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 4
ACIDO ACETILSALICILICO



FANS

Saggio n. 1: COLORAZIONE **VIOLA** ALL'EBOLLIZIONE

Saggio n. 2: COLORAZIONE **ARANCIO-ROSSA**

1) Solubilità: solubile in 300 parti di acqua.

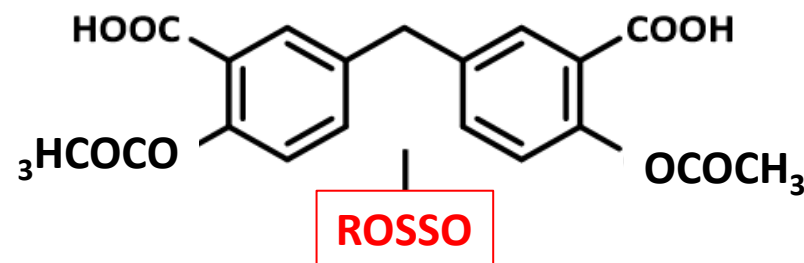
2) Punto di fusione: 136–138°C.

SOTTOGRUPPO I

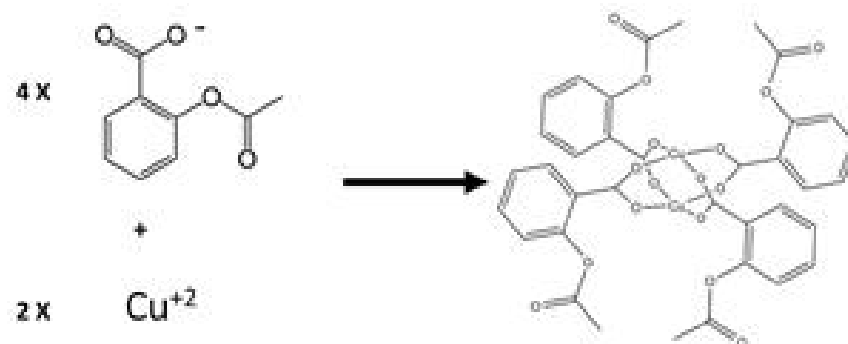
TAVOLA 4

ACIDO ACETILSALICILICO

3) Si mescolino 10 mg di sostanza con pari quantità di urotropina e 10 gocce di acido solforico concentrato e si tenga in bagno di glicerina per 10 minuti a 130°C: si nota la comparsa di una colorazione rossa.



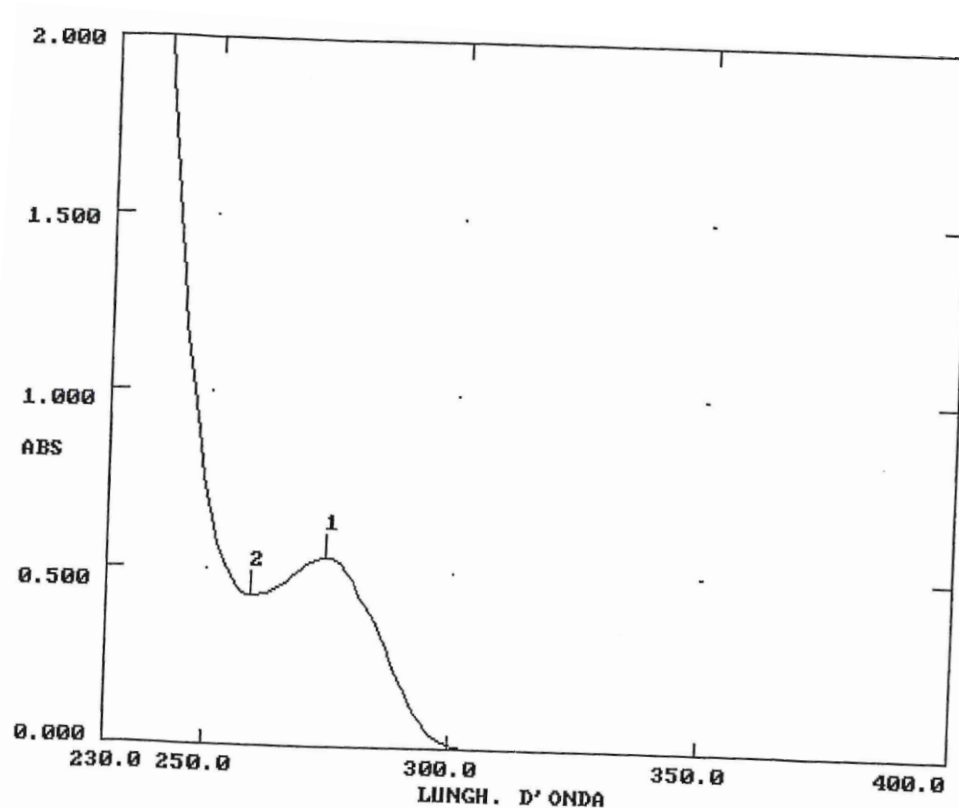
4) Si sciolgano 10 mg di sostanza in 20 gocce di piridina al 10%: con 2–3 gocce di reattivo di Zwicker danno, a freddo, una colorazione azzurra, che all'ebollizione vira gradatamente al verde.



VERDE

SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 4
ACIDO ACETILSALICILICO

5) Lo spettro UV della sostanza è significativo (Max:270, min:260).



SOTTOGRUPPO I
TAVOLA 4

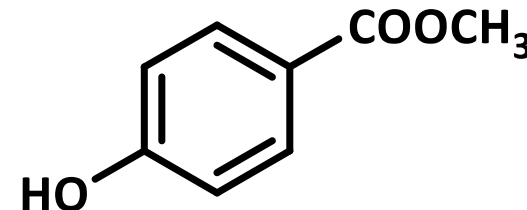
Conservanti

METILE p-IDROSSIBENZOATO

Estere metilico dell'acido paraidrossibenzoico

Saggio n. 1: **VIOLETTO** A FREDDO, **ROSSO-ARANCIO** A CALDO

Saggio n. 2: COLORAZIONE **ROSSO VIOLA**

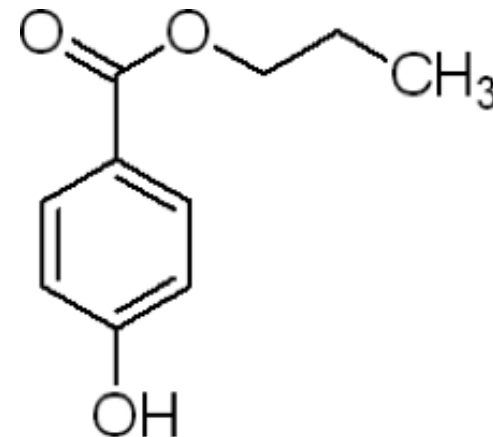


PROPILE p-IDROSSIBENZOATO

Estere propilico dell'acido paraidrossibenzoico

Saggio n. 1: **GIALLINEO** A FREDDO, **ROSSO-ARANCIO** A CALDO, PRECIPITA PER
RAFFREDDAMENTO

Saggio n. 2: COLORAZIONE **ROSSO VIOLA**



SOTTOGRUPPO I

TAVOLA 4

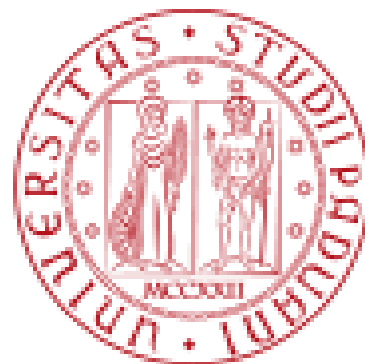
METILE p-IDROSSIBENZOATO

- 1) Punto di fusione: 125–128°C.
- 2) Lo spettro UV della sostanza è significativo, ma molto simile, quasi identico, a quello del propile–para–idrossibenzoato.

PROPILE p-IDROSSIBENZOATO

- 1) Punto di fusione: 95–98°C.
- 2) Lo spettro UV della sostanza è significativo, ma molto simile, quasi identico, a quello del metile–para–idrossibenzoato.

1222 · 2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA