

Лекция №14

Качественные реакции на функциональные группы

Функциональная группа – это атом или группа атомов неуглеводородного характера, которые определяют принадлежность соединения к определённому классу.

Функциональные группы обуславливают:

- свойства веществ;
- характер реакций идентификации;
- методов количественного определения.

Классификация функциональных групп

1) обуславливающие кислые свойства вещества:

□ карбоксильная (-COOH);

□ имидная (-NH);

□ енольная [C=C(OH)];

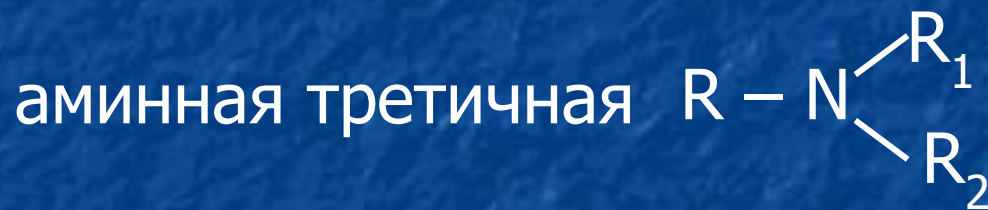
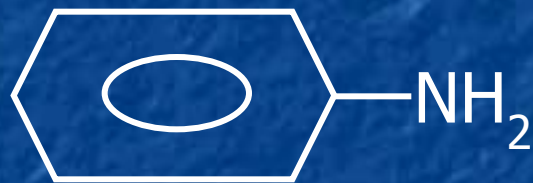
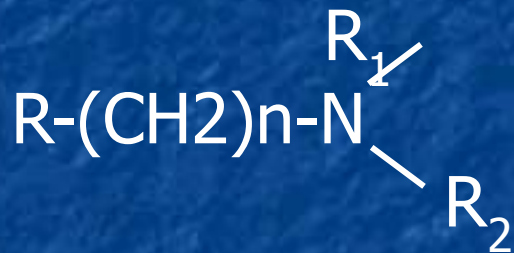
□ ендиольная (-C = C-);
 | |
 OH OH

□ фенольный гидроксил

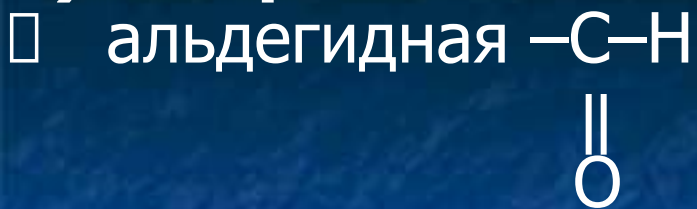


2) обуславливающие основные свойства вещества

– первичная аминогруппа (в алифатических и ароматических соединениях) свободная и замещенная;



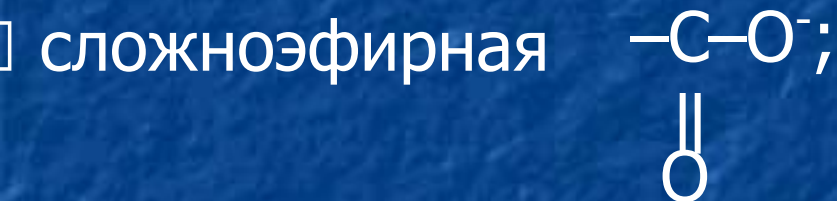
3) не проявляют ни кислые, ни основные свойства:



□ метоксильная (OCH_3);

□ оксиметильная или первичноспиртовая $\text{R-CH}_2\text{OH}$;

□ эфирная (R-O-R_1);

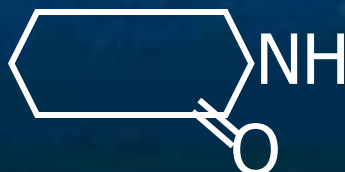


□ группы с неопределенной или ненасыщенной углеродной связью ($=\text{C}=\text{C}=\text{}$);

□ лактонная



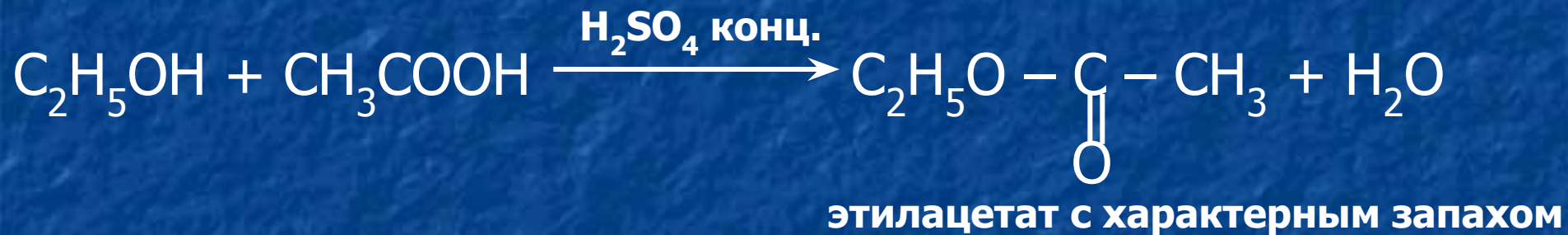
□ лактамная



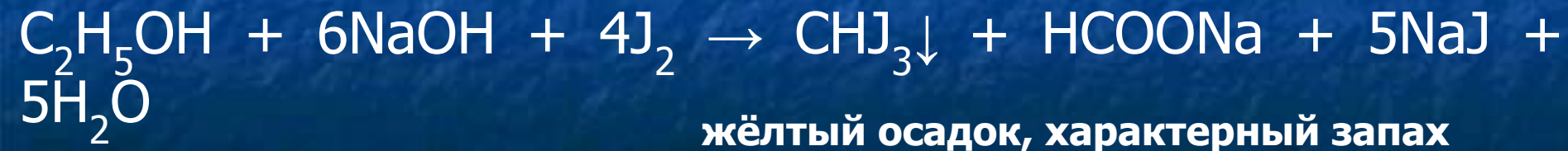
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

I. Гидроксильная группа – спиртовая (одно-
атомные спирты).

Образование сложного эфира:



Образование йодоформа:



II. Гидроксильная группа – фенольная.

Лекарственные средства, содержащие фенольную группу:

- салициловая кислота;
- ацетилсалициловая кислота;
- салицилат натрия;
- резорцин;
- адреналин;
- пиридоксин;
- морфин.

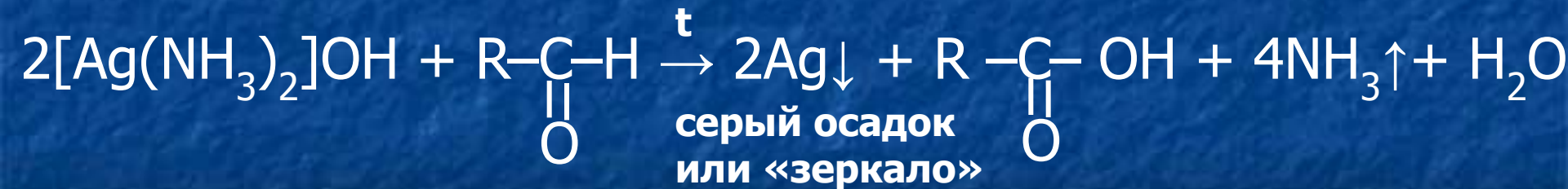


III. Карбонильная группа – альдегидная.

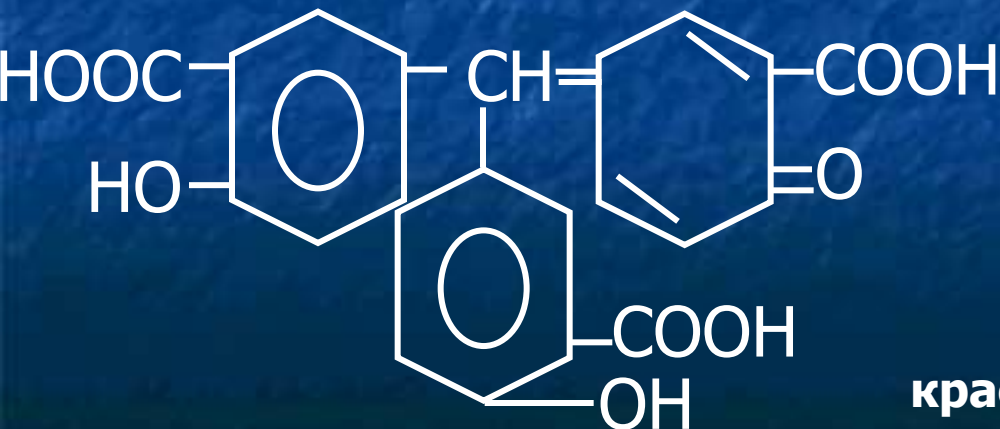
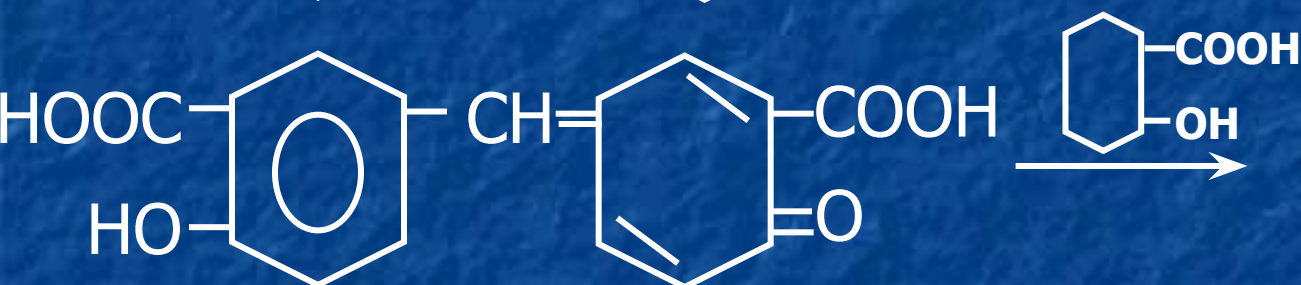
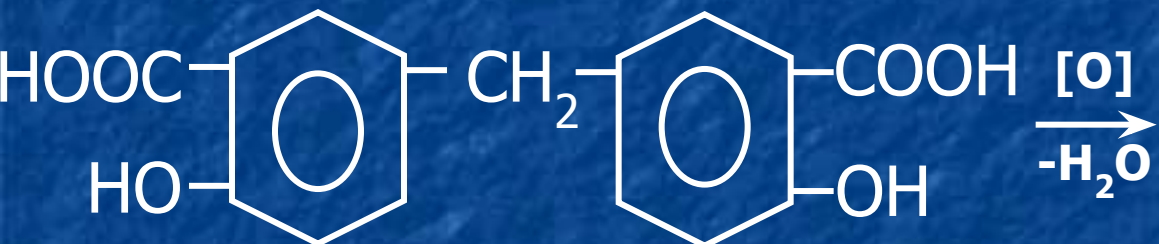
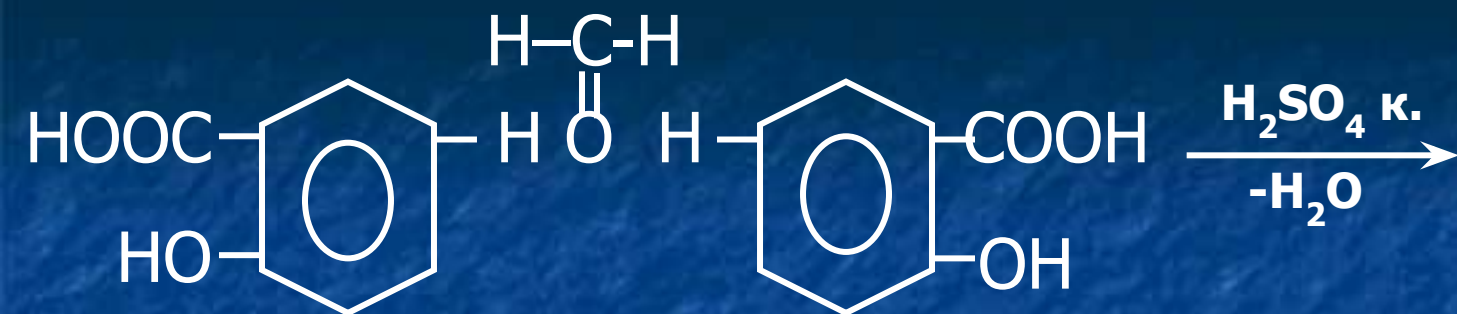
Лекарственные средства:

- глюкоза;
- раствор формальдегида.

Реакция «серебряного зеркала»

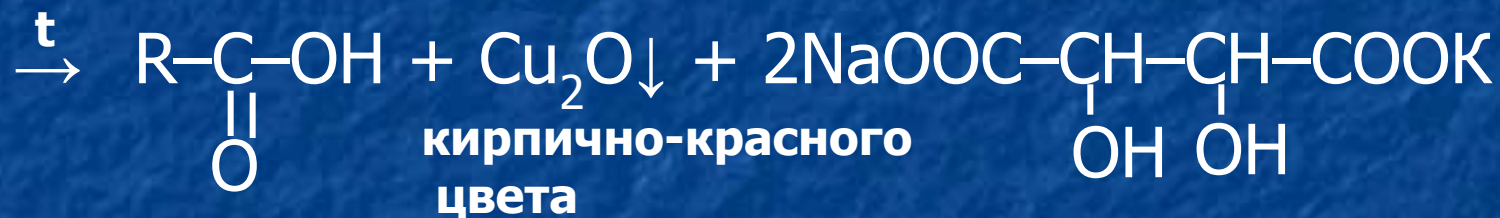
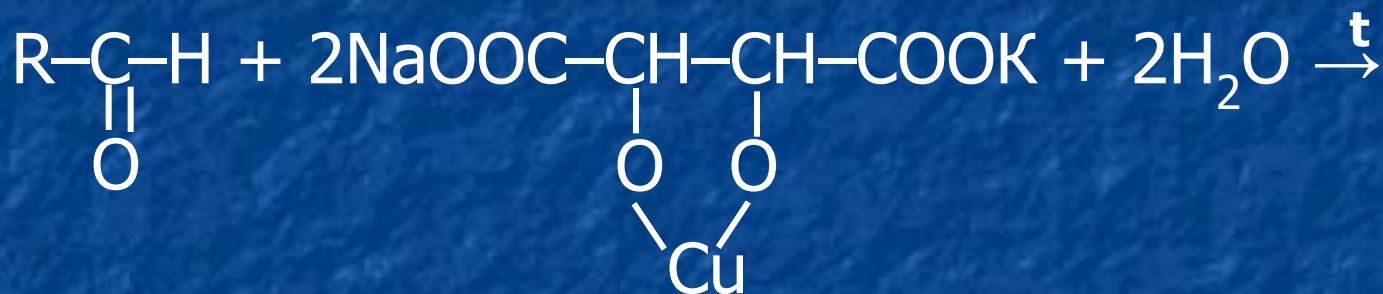


Образование ауринового красителя (раствор формальдегида).



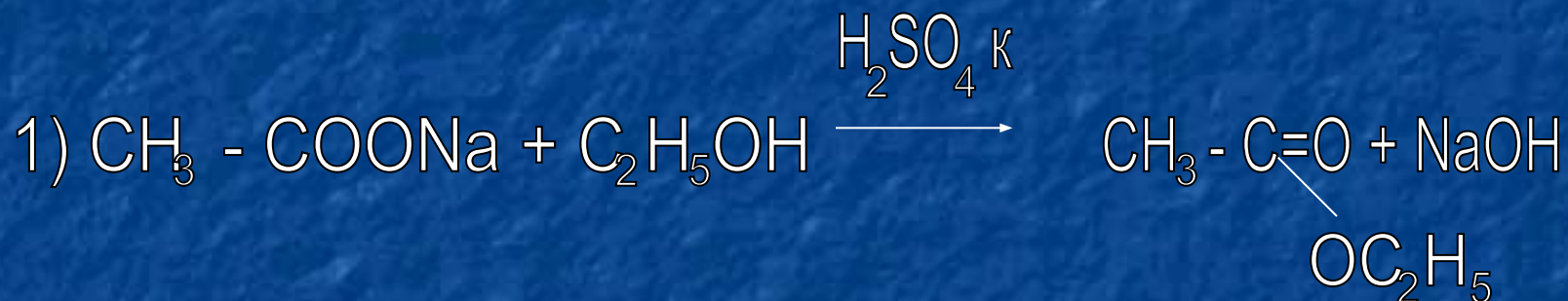
красное окрашивание

Реакция с жидкостью Фелинга



IV. Карбоксильная группа

Ацетаты

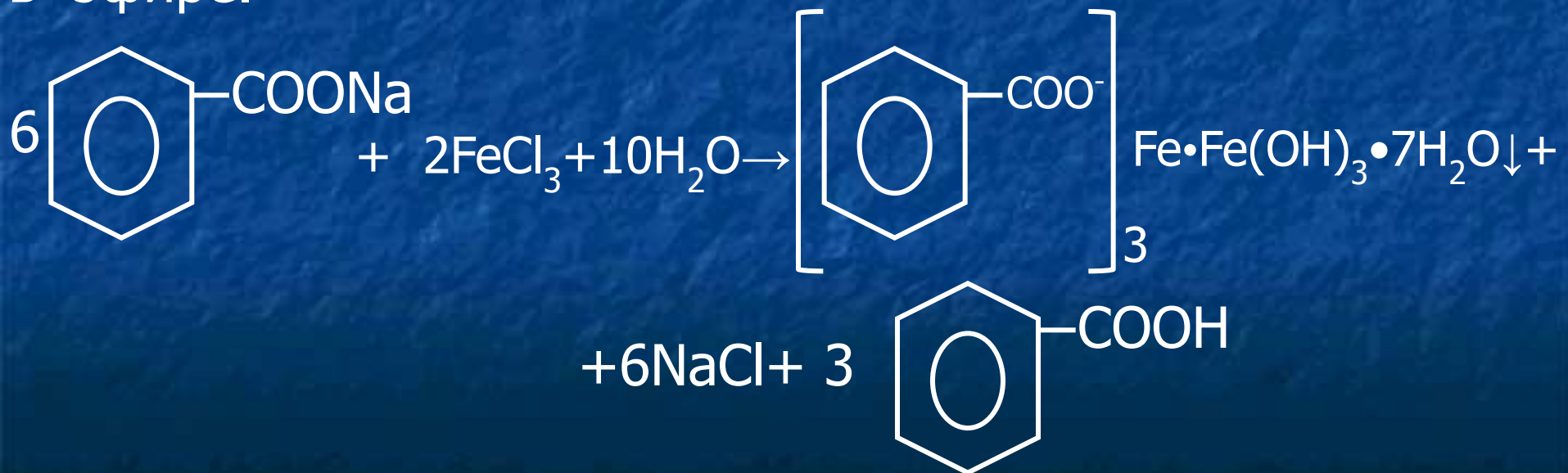


Бензоаты.

Лекарственные средства:

- ▣ натрия бензоат;
- ▣ бензойная кислота.

с раствором FeCl_3 розовато-желтый осадок, растворимый в эфире.

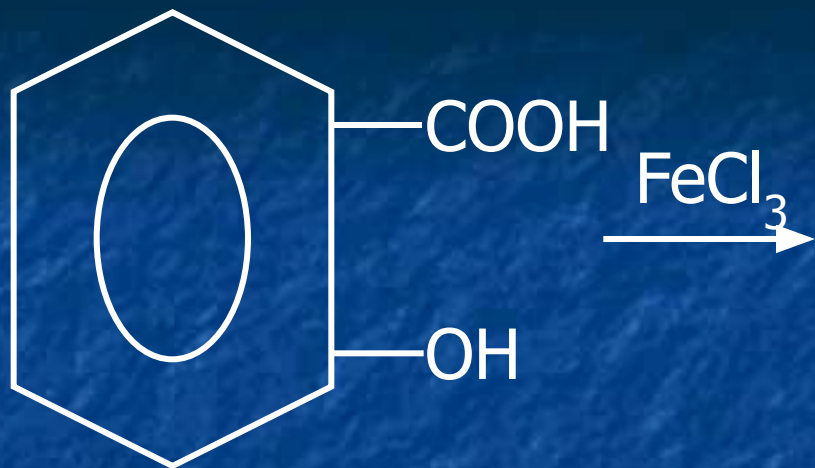


Салицилаты.

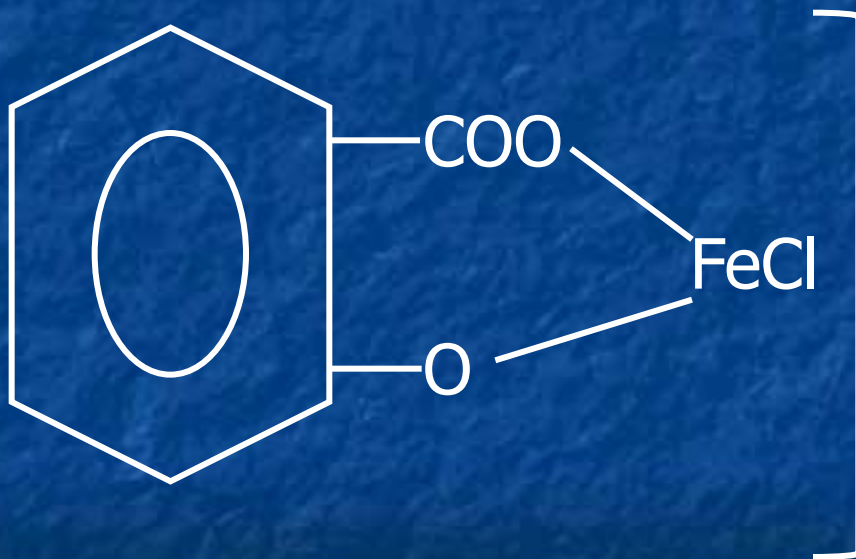
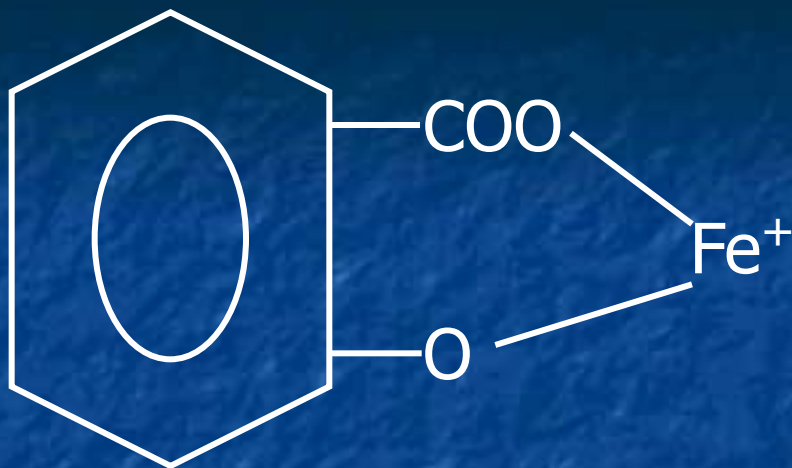
Лекарственные средства:

- салициловая кислота;
- натрия салицилат.

с раствором FeCl_3 появляется сине-фиолетовое или красное окрашивание, сохраняется в присутствии разведенной уксусной кислоты, исчезает при прибавлении хлороводородной кислоты.



салициловая кислота

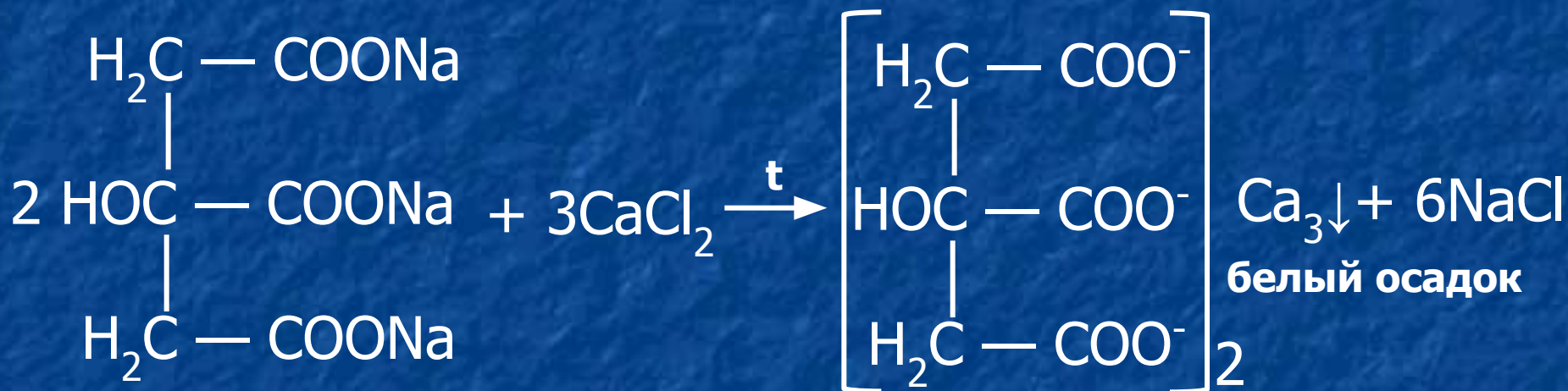


сине-фиолетовое окрашивание

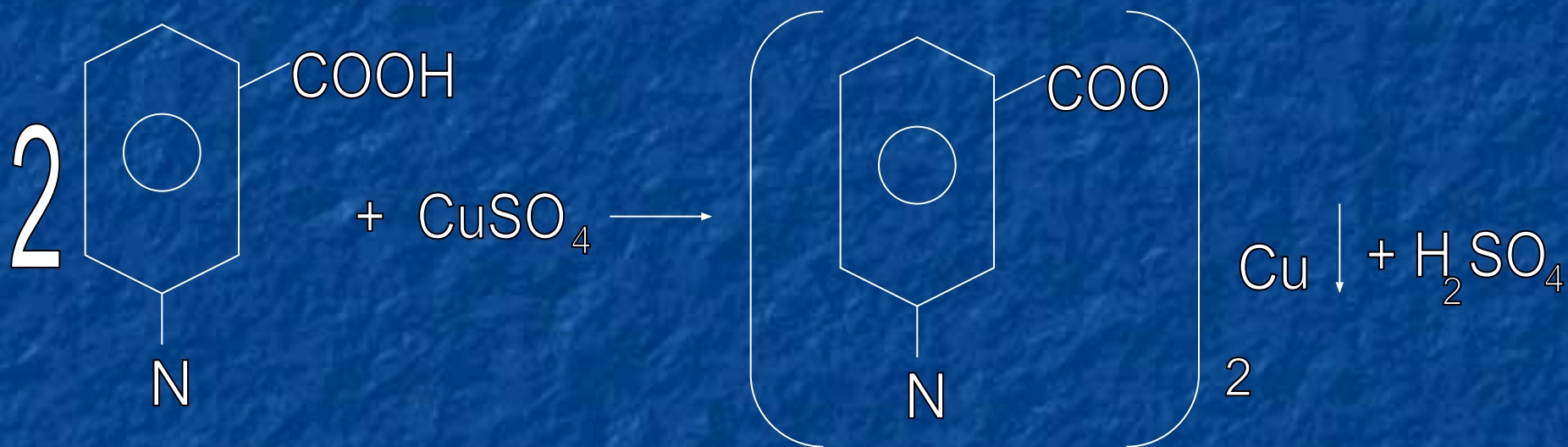
Цитраты.

Лекарственные средства:

- цитрат натрия;
- гидроцитрат натрия.



НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА



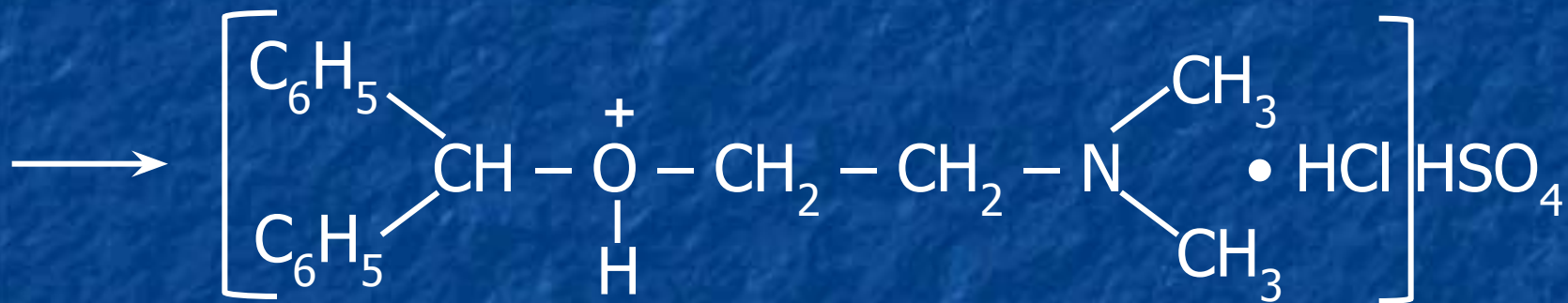
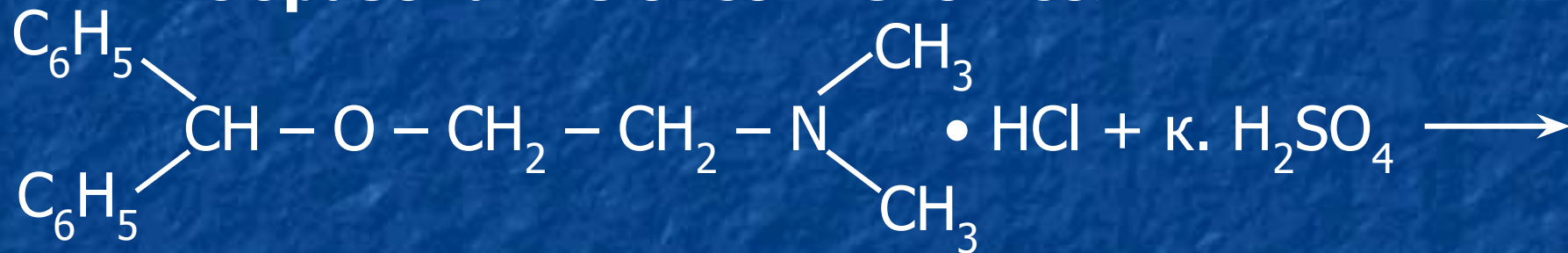
голубой

V. Простые эфиры (R – O – R)

Лекарственное средство:

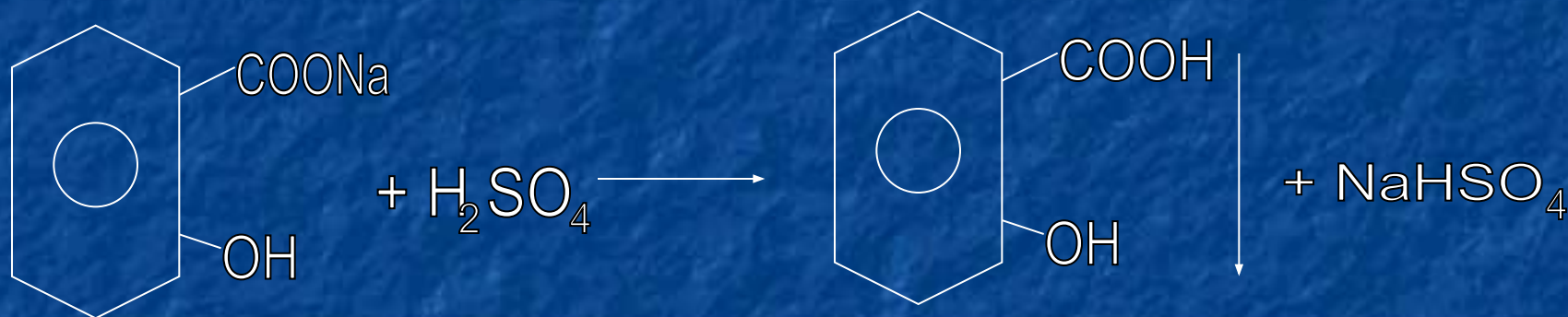
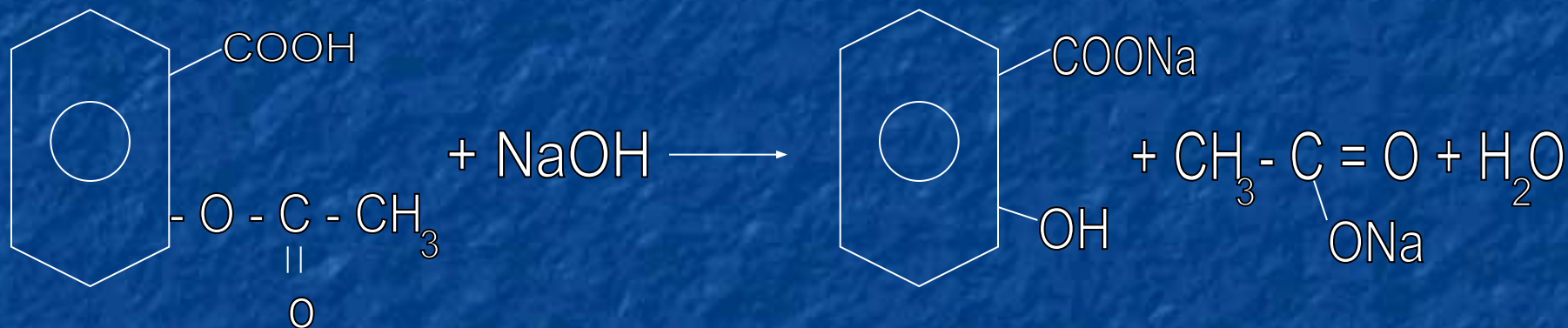
□ димедрол

Образование оксониевой соли



ярко-желтое окрашивание, исчезает от воды

VI сложноэфирная группа



с FeCl₃ \rightarrow фиолет.



с этиловым спиртом \longrightarrow уксусно-этиловый эфир

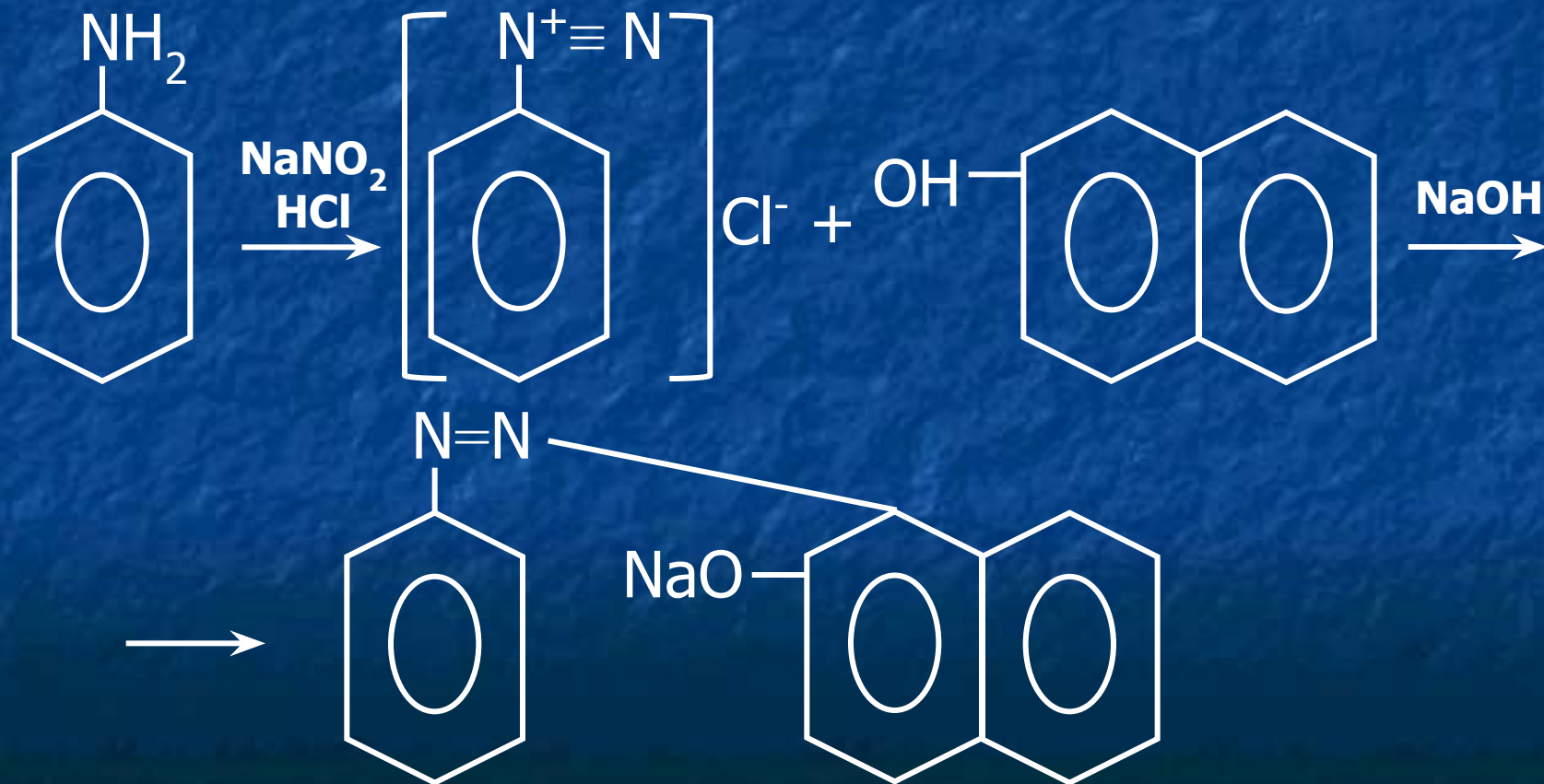
VII. Амины ароматические первичные (R – NH₂)

Лекарственные средства:

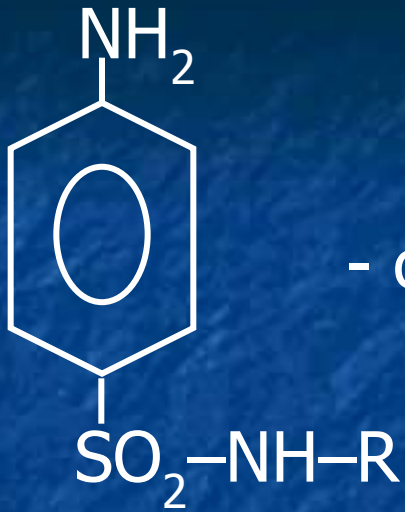
- анестезин;
- новокаин;
- стрептоцид;
- норсульфазол;
- сульфацил натрия;
- натрия пара-аминосалицилат.

Реакция образования азокрасителя

Препарат растворяют в разведенной хлористоводородной кислоте, прибавляют раствор нитрита натрия. Полученный раствор прибавляют к щелочному раствору β-нафтола, образуется вишнево-красное окрашивание или оранжево-красный осадок.

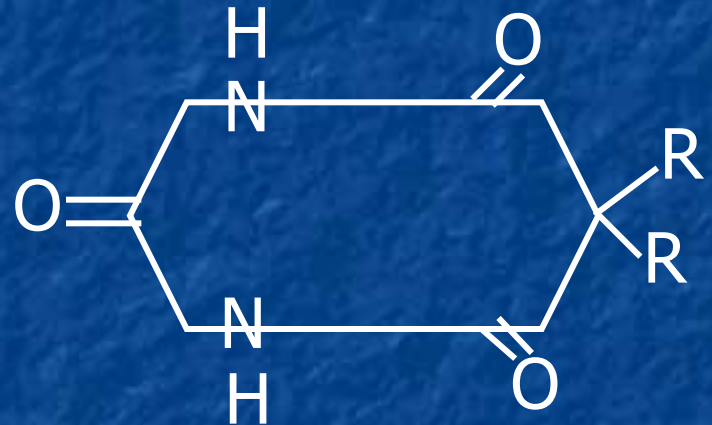


VIII. Имидная группа (–NH–)



- сульфаниламидные препараты

барбитураты -



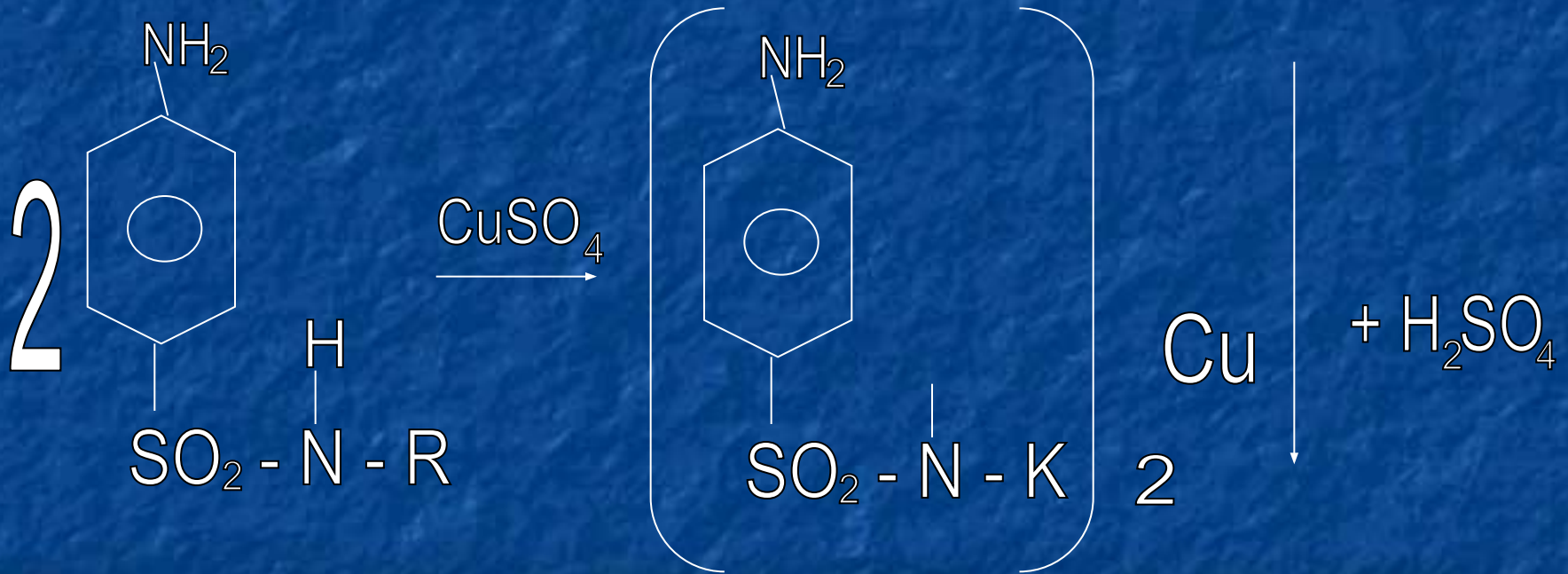
Лекарственное средство растворяют в 0,1N растворе NaOH (натриевые соли растворяют в воде), прибавляют раствор сульфата меди (II), образуются осадки различного цвета.

Сульфацил натрия – голубовато-зелёный

Фенобарбитал – бледно-сиреневый

VIII Имидная группа.

Сульфаниламидные препараты,
барбитураты, пуриновые основания.



сульфацил натрия

голубовато-зеленый осадок

Кислотно-основное титрование в неводных средах

Определяют вещества, которые в водной среде невозможно определить методом нейтрализации

1. Из-за плохой растворимости
2. Нечеткий переход окраски индикатора
3. Из-за нейтрального характера солей

МЕТОД НЕВОДНОГО ТИТРОВАНИЯ

Классификация растворителей

1) Амфитропные или амфотерные:

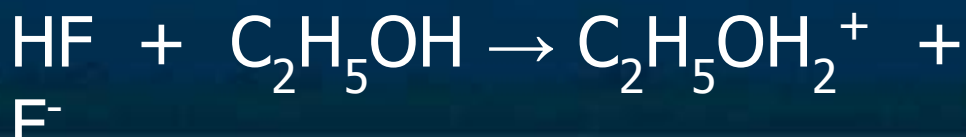
H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и другие.

Эти растворители играют роль основания по отношению к кислотам и роль кислоты по отношению к основаниям.

2) Протогенные или кислотные:

HF , H_2SO_4 , HCOOH , CH_3COOH и другие вещества кислотного характера.

Молекулы протогенных растворителей склонны отдавать свои протоны и превращаться в основания:



3) Протофильные или основные:

NH_3 , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ и другие вещества основного характера.

Молекулы протофильных растворителей отличаются большим сродством к протону и поэтому легко присоединяют протоны:



4) Апротонные или апротные:

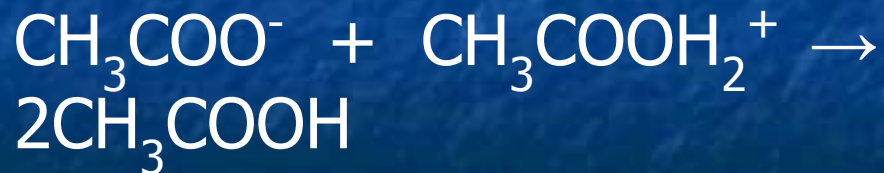
C_2H_6 , C_6H_{12} , CCl_4 и другие вещества нейтрального характера, молекулы которых не способны ни отдавать, ни присоединять протоны, т.к. молекулы апротонных растворителей не диссоциированы.

Преимущество метода кислотно-основного титрования в неводных средах состоит и в том, что он позволяет определять соли органических оснований или кислот по физиологически активной части молекулы.

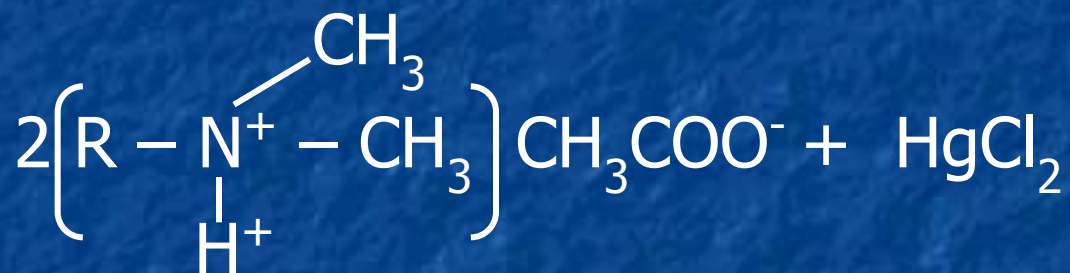
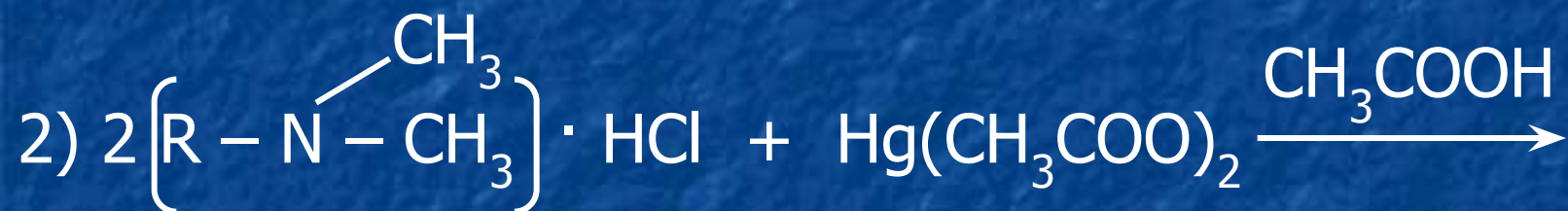
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВАНИЙ И ИХ СОЛЕЙ.



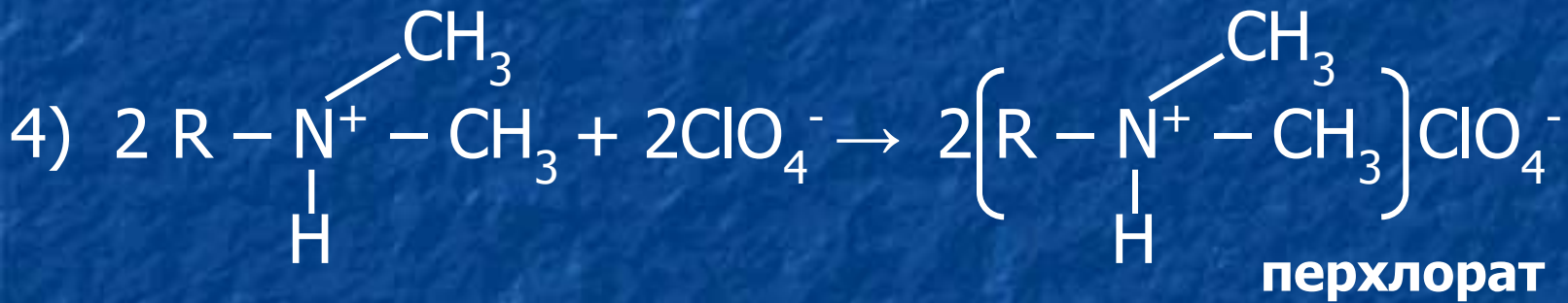
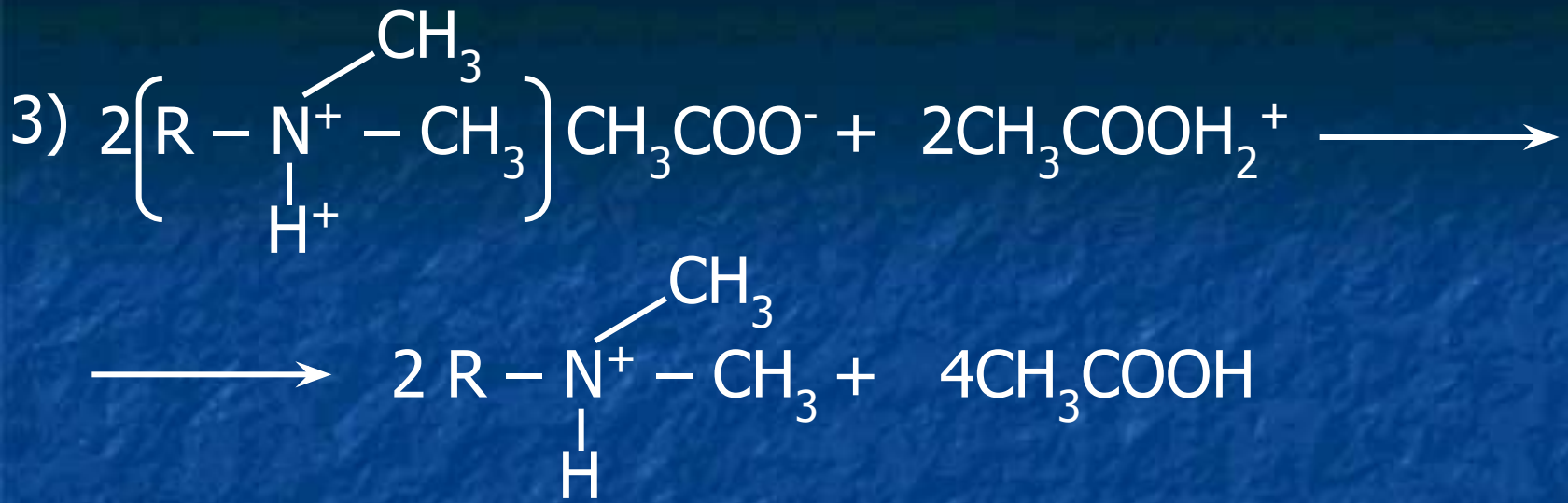
Ацетат-ионы, обуславливающие в безводной уксусной кислоте щелочность раствора, нейтрализуются ионами ацетония, обуславливающими в том же растворителе кислотность раствора:



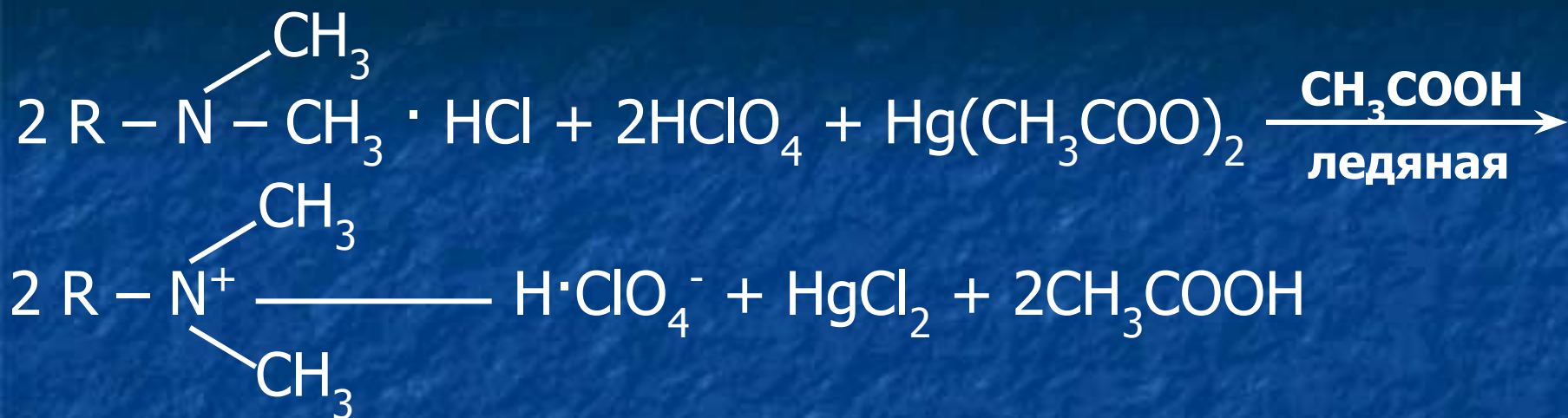
Реакция нейтрализации сопровождается образованием молекул того растворителя, в среде которого протекает данная реакция.



ацетат димедрола



Суммарно:



При количественном определении лекарственных веществ в растворах для инъекций методом неводного титрования необходимо предварительно удалить воду. Это достигается либо упариванием на водяной бане (например, раствор димедрола для инъекций 1%), либо нагреванием с уксусным ангидридом, при этом вода превращается в уксусную кислоту.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ.

Определение фармакопейных препаратов барбитуратов проводится в среде ДМФА путем титрования более сильных кислот (барбитал, фенобарбитал) 0,1 N раствором NaOH в смеси метилового спирта и бензола.

