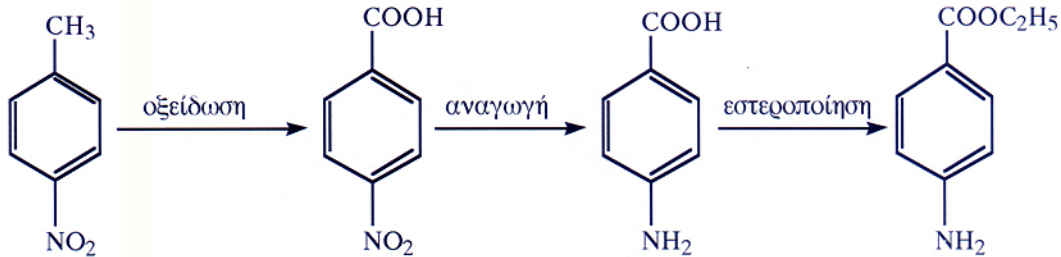


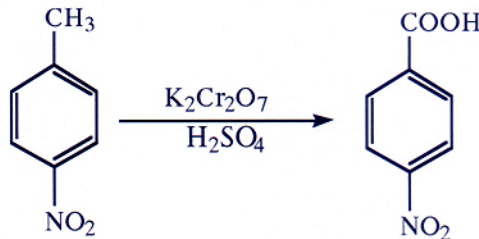
**Σύνθεση βενζοκαΐνης (π-αμινοβενζοϊκός αιθυλεστέρας),  
C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, M.B. 165,19)**

**Αρχή:** Λαμβάνεται με οξείδωση του π-νιτροτολουολίου προς π-νιτροβενζοϊκό οξύ, αναγωγή αυτού προς π-αμινοβενζοϊκό οξύ και εστεροποίηση του τελευταίου:



**α) Παρασκευή π-νιτροβενζοϊκού οξέος από π-νιτροτολουόλιο**

**Αντίδραση:**



**Μέθοδος:** Σε σφαιρική φιάλη των 250ml βάζετε 6g π-νιτροτολουολίου 17g κρυ-σταλλικού διχρωμικού καλίου και 40ml νερού. Με διαχωριστικό χωνί προσθέτετε 25ml πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κατά σταγόνες, ενώ συγχρόνως αναδεύετε το περιεχόμενο της φιάλης με ράβδο. Ρυθμίζετε την ταχύτητα της προσθήκης έτσι ώστε να μη θερμαίνεται πολύ το μίγμα. Μετά την προσθήκη του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> προσαρμόζετε στη σφαιρική κάθετο ψυκτήρα, αφού πρώτα προσθέσετε πέτρα βρασμού, και βράζετε το μίγμα ήπια, σε μικρή φλόγα λύχνου Bunsen για μισή ώρα. Ψύχετε το περιεχόμενο της φιάλης σε θερμοκρασία δωματίου και το μεταφέρετε σε ποτήρι ζέσης που περιέχει 100-120ml H<sub>2</sub>O. Συλλέγετε με διήθηση "υπό κενό" το παραγόμενο π-νιτροβενζοϊκό οξύ, το πλένετε με H<sub>2</sub>O, και το καθαρίζετε από προσμίξεις όπως περιγράφεται παρακάτω:

Μεταφέρετε το ίζημα σε κωνική φιάλη, προσθέτετε 50-70ml διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% και θερμαίνετε σε υδατόλουτρο μέχρι διάλυσης (αν μείνει αδιάλυτη ελαιώδης κηλίδα, η οποία είναι π-νιτροτολουόλιο που δεν αντέδρασε, αποχύνετε το υκερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι). Ψύχετε και ξαναδιηθείτε "υπό κενό".

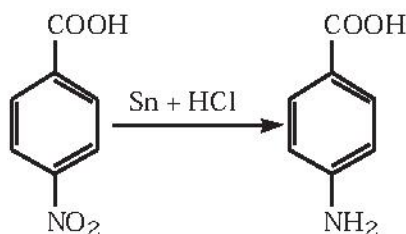
Μεταφέρετε το ίζημα σε ποτήρι ζέσης, προσθέτετε διάλυμα NaOH 5%(50-70ml) και θερμαίνετε ήπια σε λύχνο μέχρι διάλυσης (το διάλυμα πρέπει να είναι αλκαλικό). Στο διάλυμα προσθέτετε 1-2g ενεργού άνθρακα, θερμαίνετε ήπια με ανάδευση για 5 λεπτά και διηθείτε το θερμό μίγμα από πτυχωτό ηθμό.

Μεταφέρετε το διήθημα σε 50-60ml διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% με ανάδευση και ελέγχετε το pH (πρέπει να είναι όξινο). Ψύχετε και διηθείτε "υπό κενό". Το ίζημα συλλέγεται, ξηραίνεται,

ζυγίζεται, σημειώνεται η απόδοση και ταυτοποιείται με προσδιορισμό του σ.τ. (σ.τ. π-νιτροβενζοϊκού οξέος 237°C).

**β) Παρασκευή π-αμινοβενζοϊκού οξέος από π-νιτροβενζοϊκό οξύ**

**Αντίδραση:**

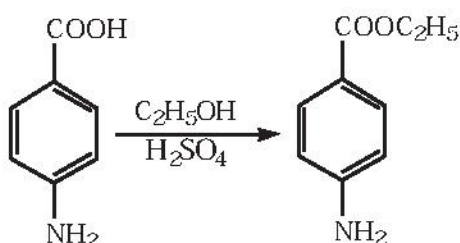


**Μέθοδος:** Σε σφαιρική φιάλη των 250ml (απαγωγός) βάζετε 5g π-νιτροβενζοϊκού οξέος, 12g κασσίτερου και 25ml πυκνού HCl. Προσαρμόζετε κάθετο ψυκτήρα και θερμαίνετε ήπια με λύχνο μέχρι ν' αρχίσει η αντίδραση. Εάν η αντίδραση γίνει βίαιη, απομακρύνετε το λύχνο. Φροντίζετε να διατηρείτε την αντίδραση ήπια και με συνεχή έκλυση αερίου. Μετά από 35-40 λεπτά ο περισσότερος κασσίτερος θα έχει διαλυθεί. Απομακρύνετε το λύχνο, αφήνετε για λίγο το μίγμα να ψυχθεί και αποχύνετε το υπερκείμενο σε ποτήρι ζέσης (των 400ml). Πλένετε τον κασσίτερο που περίσσεψε με λίγο νερό (5-10ml) και προσθέτετε τα υγρά της πλύσης στο ποτήρι. Προσθέτετε πυκνή αμμωνία (απαγωγός) μέχρι αλκαλικής αντίδρασης. Διηθείτε το ανόργανο υλικό "υπό κενό" και πλένετε το ίζημα με λίγο νερό (10ml). Εάν το διήθημα είναι θολό, το διηθείτε από πτυχωτό ηθμό. Ο συνολικός όγκος του διηθήματος δεν πρέπει να είναι περισσότερος από 50-60ml. Οξινίζετε το διήθημα με οξικό οξύ (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί), ψύχετε σε παγόλουτρο και διηθείτε το προϊόν "υπό κενό" (εάν δε σχηματιστεί ίζημα πρέπει να γίνει συμπύκνωση του υγρού στα 30ml περίπου).

Το ίζημα συλλέγεται, ξηραίνεται, ζυγίζεται, σημειώνεται η απόδοση και ταυτοποιείται με προσδιορισμό του σ.τ. (σ.τ. π-αμινοβενζοϊκού οξέος 187°C)

**γ) Παρασκευή βενζοκαΐνης (π-αμινοβενζοϊκού αιθυλεστέρα)**

**Αντίδραση:**



**Μέθοδος:** Σε στεγνή σφαιρική φιάλη των 250ml βάζετε 2g π-αμινοβενζοϊκού οξέος (καλά ξηραμένου) και 15ml απόλυτης αιθανόλης. Με ανάδευση προσθέτετε 2,5-3ml πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Βάζετε πέτρα βρασμού και βράζετε το μίγμα, για 2 ώρες, τουλάχιστο, με κάθετο ψυκτήρα. Κατόπιν απομακρύνετε το λύχνο, αφήνετε το μίγμα να κρυώσει και μεταφέρετε το περιεχόμενο της φιάλης

σε ποτήρι ζέσης των 250ml που περιέχει περίπου 20ml πάγου. Αλκαλοποιείτε με πυκνή αμμωνία (απαγωγός) και συνεχίζετε την ψύξη. Διηθείτε το ίζημα που σχηματίζεται "υπό κενό".

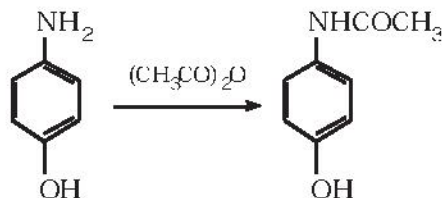
Το προϊόν συλλέγεται, ξηραίνεται, ζυγίζεται, σημειώνεται η απόδοση και ταυτοποιείται με λήψη φάσματος υπερύθρου (IR) ή φάσματος πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ ).

### ***Ερωτήσεις - Ασκήσεις:***

1. Στο πρώτο στάδιο, το συλλεγόμενο ίζημα μετά την αντίδραση θερμαίνεται με αραιό διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Γιατί;
2. Πώς θα μπορούσε να γίνει, διαφορετικά, η οξείδωση του π-νιτροτολουλίου σε π-νιτροβενζοϊκό οξύ.
3. Στο δεύτερο στάδιο, από τι αποτελείται το ανόργανο υλικό; Γιατί χρησιμοποιείται οξικό οξύ για την τελική οξίνιση.
4. Στο τρίτο στάδιο ποιος είναι ο ρόλος του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στην εστεροποίηση. Γιατί χρησιμοποιείται πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  αντί π.χ. πυκνού  $\text{HCl}$  ή  $\text{HNO}_3$ ;
5. Συνθέστε τη βενζοκαΐνη ξεκινώντας από βενζόλιο
6. Αναφέρετε τις κύριες χρήσεις και πιθανές ασυμβασίες της βενζοκαΐνης.
7. Αναφέρετε και δικαιολογήστε τις απορροφήσεις που εμφανίζονται στο φάσμα IR της βενζοκαΐνης που παρασκευάσατε.
8. Αναφέρετε τρόπους ποσοτικού προσδιορισμού της βενζοκαΐνης.
9. Αναφέρετε και δικαιολογήστε τις κορυφές που εμφανίζονται στο  $^1\text{H-NMR}$ .

### Σύνθεση παρακεταμόλης (π-ακεταμινοφαινόλη $C_8H_9NO_2$ , M.B. 151,16)

Γίνεται με ακετυλίωση της π-αμινοφαινόλης με οξικό ανυδρίτη.



**Μέθοδος:** Σε κωνική φιάλη των 100 ml αιωρήσετε 5,5g (0,05 mol.) p-αμινοφαινόλης σε 15ml νερό. Προσθέσετε (στον απαγωγό) 6ml (0,06 mol.) οξικού ανυδρίτη. Αναδεύσετε το μίγμα καλά και θερμάνετε σε υδατόλουτρο. Το στερεό υλικό σταδιακά διαλύεται. Μετά από θέρμανση επί 10-15 min, απομακρύνετε τη φιάλη από το υδατόλουτρο, ψύξετε σε παγόλουτρο και διηθείστε το αποβαλλόμενο προϊόν υπό κενό. Πλύνετε το ίζημα με μικρή ποσότητα κρύου νερού και συλλέξετέ το. Ανακρυσταλλώσετε το ακετυλιωμένο παράγωγο από ζεστό νερό (περίπου 40 ml), ξηράνετέ το σε ξηραντήρα κενού και βρείτε την απόδοσή σας.

Η απόδοση συνήθως είναι περίπου 7 g (93%). Σ.τ. παρακεταμόλης: 169<sup>o</sup> C.

**Σημείωση:** Εάν το σ.τ. που θα βρείτε δεν είναι ικανοποιητικό, προχωρείστε ως εξής:

Διαλύσετε το προϊόν σε αραιό κρύο υδατικό διάλυμα NaOH (περίπου 5% β/ο) και καταβυθίστε πάλι την παρακεταμόλη προσθέτοντας σταδιακά υδατικό διάλυμα HCl-οξέος (περίπου 10%) μέχρι εξουδετέρωσης (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί). Ψύξετε σε παγόλουτρο, ξαναδιηθείστε υπό κενό και ξηράνετε. Με την διαδικασία αυτή υδρολύεται το ακετυλιωμένο (στο φαινολικό OH) παραπροϊόν που τυχόν σχηματίζεται και συγκαθιζάνει. Η αμιδική ομάδα δεν επηρεάζεται εάν χρησιμοποιηθεί αραιό και ψυχρό διάλυμα καυστικού αλκαλίου, σε αντίθεση με την εστερική.

Η ταυτότητα και καθαρότητα του τελικού προϊόντος ελέγχονται:

α) Με προσδιορισμό σ.τ. β) Με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (διαλύτης ανάπτυξης οξικός αιθυλεστέρας). γ) Με λήψη φάσματος IR (αίωρημα σε Nujol). δ) Με λήψη φάσματος <sup>1</sup>H-NMR (σε CDCl<sub>3</sub>).

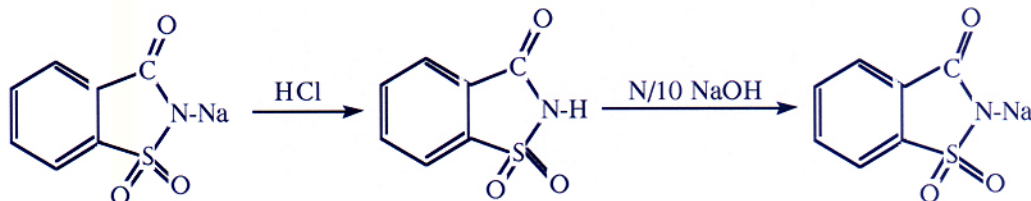
#### Ερωτήσεις - Ασκήσεις:

1. Αναφέρετε και δικαιολογήστε τις απορροφήσεις που εμφανίζονται στο φάσμα IR και <sup>1</sup>H-NMR της παρακεταμόλης που παρασκευάσατε.
2. Αναφέρετε τρόπο ποσοτικού προσδιορισμού της παρακεταμόλης.
3. Αναφέρετε τρόπο σύνθεσης της π-αμινοφαινόλης. Η π-αμινοφαινόλη ή η ο-αμινοφαινόλη είναι πτητικότερη και γιατί;
4. Γράψετε τους μεταβολίτες της παρακεταμόλης. Ποιός από αυτούς είναι ηπατοτοξικός, και γιατί;

**Προσδιορισμός σακχαρινικού νατρίου**  
( $C_7H_4NNaO_3S$ , M.B. 205,16)

**Αρχή:** Στηρίζεται στη μετατροπή του άλατος σε ελεύθερη σακχαρίνη, παραλαβή αυτής και ογκομέτρησή της με διάλυμα N/10 NaOH.

**Αντίδραση:**



**Μέθοδος:** Το δείγμα μεταφέρεται ποσοτικά με τη βοήθεια νερού (80ml) σε ογκο-μετρική φιάλη των 100ml. Αναδεύεται μέχρι διαλυτοποίησης και συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή. Από το διάλυμα λαμβάνονται 50ml ακριβώς (σιφόνιο πλήρωσης), μεταφέρονται σε διαχωριστικό χωνί και οξινίζονται με 2ml περίπου HCl 37% (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί). Το διάλυμα εκχυλίζεται 4 φορές με 25ml τη φορά, μίγματος χλωροφορμίου-αιθανόλης 9:1, (μετά από κάθε εκχύλιση ελέγχεται το pH της υδατικής στιβάδας που πρέπει να είναι όξινο). Το σύνολο των οργανικών εκχυλισμάτων (που αποτελούν την κατώτερη στιβάδα) συλλέγεται σε μεγάλο ποτήρι ζέσης και εξατμίζεται σε υδατόλουτρο μέχρι ξηρού.

Το ξηρό υπόλειμμα παραλαμβάνεται με σταδιακή προσθήκη συνολικά 70ml ζεστού νερού που μεταφέρονται σε κωνική φιάλη, προστίθενται 3-4 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης (αλλαγή χρώματος στην αλκαλική περιοχή) και ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα N/10 NaOH μέχρι μόνιμου ρόδινου χρώματος ενόσω το διάλυμα που ογκομετρείται είναι θερμό.

Με το υπόλοιπο δείγμα μπορεί να γίνει άλλος ένας προσδιορισμός.

**Υπολογισμοί:**

Από την αντίδραση προκύπτει η ανιστοιχία των χημικών ισοδυνάμων.



Από αυτή μπορεί να βρεθεί η ποσότητα του σακχαρινικού νατρίου που υπάρχει στο δείγμα.

**Παρατηρήσεις:**

1. Η σακχαρίνη είναι δυσδιάλυτη στο κρύο νερό, διαλυτή σε ζεστό νερό, σε χλωρο-φόρμιο και πολύ διαλυτή στην αιθανόλη. Κατά την εκχύλιση η αιθανόλη προστίθεται σε μικρή ποσότητα α) για να αυξήσει τη διαλυτότητα της σακχαρίνης στο μίγμα, και β) για να υπάρχει σαφής διαχωρισμός των στιβάδων (αντιαφριστικό μέσο).

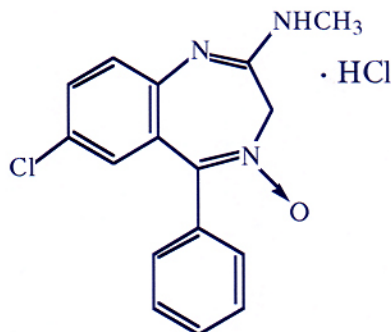
**Κατηγορία:**

Το σακχαρινικό νάτριο είναι τεχνητή γλυκαντική ύλη.

**Ερωτήσεις - Ασκήσεις:**

1. Συνθέστε τη σακχαρίνη ξεκινώντας από βενζόλιο.
2. Αναφέρετε άλλες τεχνητές γλυκαντικές ύλες.

**Προσδιορισμός υδροχλωρικού χλωροδιαζεποξειδίου  
(C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O, M.B. 336,22)**



**Αρχή:** Βασίζεται στον προσδιορισμό του ιονικού και του ολικού χλωρίου και την εύρεση από αυτά της καθαρότητας του δείγματος.

**Μέθοδος:**

**α) Προσδιορισμός ιονικού χλωρίου (Κατά Volhard).**

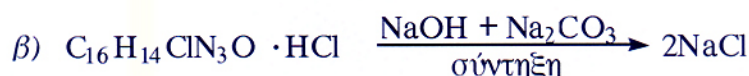
Ζυγίζονται ακριβώς 130-160mg δείγματος και διαλύονται σε 100ml απιονισμένου νερού με τη βοήθεια ελαφράς θέρμανσης. Προστίθενται 2ml πυκνού HNO<sub>3</sub>, 5ml φθαλικού διβουτυλεστέρα (με ογκομετρικό κύλινδρο) και 20ml διαλύματος N/10 AgNO<sub>3</sub> ακριβώς (προχοΐδα ή σιφόνιο πλήρωσης). Στη συνέχεια προστίθεται δείκτης FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2ml) και η περίσσεια του νιτρικού αργύρου ογκομετρείται με διάλυμα NH<sub>4</sub>SCN N/10 μέχρι να εμφανιστεί καστανέρυθρο χρώμα.

**β) Προσδιορισμός ολικού χλωρίου (κατά Volhard)**

Σε χωνευτήριο νικελίου ζυγίζονται ακριβώς 230-250mg δείγματος, προστίθενται 1g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 1g κονιοποιημένου NaOH και αναμιγνύονται καλά. Το χωνευτήριο καλύπτεται με φύλλο αλουμινόχαρτου και θερμαίνεται σε οξειδωτική φλόγα λύχνου Bunsen μέχρι πλήρους καταστροφής της οργανικής ένωσης και μετατροπής της σε λευκή μάζα. Αφού αφηθεί το χωνευτήριο να ψυχθεί, το περιεχόμενό του παραλαμβάνεται ποσοτικά με σταδιακή προσθήκη ζεστού απιονισμένου νερού (συνολικά περίπου 60ml) και μεταφέρεται σε κωνική φιάλη,

Το σύνολο των υγρών οξινίζεται με πυκνό HNO<sub>3</sub>, προστίθενται 5ml φθαλικού διβουτυλεστέρα (με ογκομετρικό κύλινδρο) και 40ml διαλύματος N/10 AgNO<sub>3</sub> ακριβώς (με προχοΐδα). Στη συνέχεια προστίθενται 5ml δείκτη FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> και η περίσσεια του AgNO<sub>3</sub> ογκομετρείται με διάλυμα N/10 NH<sub>4</sub>SCN μέχρι να εμφανιστεί καστανέρυθρο χρώμα.

**Αντιδράσεις-Υπολογισμοί:**

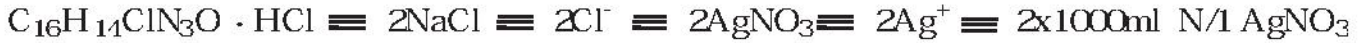


Από την α) αντίδραση, η αναλογία των χημικών ισοδυνάμων είναι:



Από αυτή βρίσκεται πόσα ml διαλύματος N/10  $\text{AgNO}_3$  αντιστοιχούν σε 100mg δείγματος.

Η αντιστοιχία των χημικών ισοδυνάμων στις αντιδράσεις β) και γ) είναι:



Από αυτή βρίσκεται πόσα ml διαλύματος N/10  $\text{AgNO}_3$  αντιστοιχούν σε 100mg δείγματος.

Από τις παραπάνω αντιστοιχίες φαίνεται ότι μετά τη σύντηξη του υδροχλωρικού χλωροδιαζεποξειδίου απαιτείται η διπλάσια ποσότητα διαλύματος N/10  $\text{AgNO}_3$  από όσο για τον προσδιορισμό του ιονικού χλωρίου. Εάν αυτό δε συμβαίνει, σημαίνει ότι η ουσία είναι νοθευμένη, οπότε με τη βοήθεια των παραπάνω δύο αντιστοιχιών μπορεί να βρεθεί η "επί τοις εκατό" περιεκτικότητα του δείγματος σε υδροχλωρικό χλωρο-διαζεποξείδιο.

**Κατηγορία:** Το υδροχλωρικό χλωροδιαζεποξείδιο είναι αγχολυτικό φάρμακο, παράγωγο της βενζοδιαζεπίνης.

#### **Ερωτήσεις - Ασκήσεις**

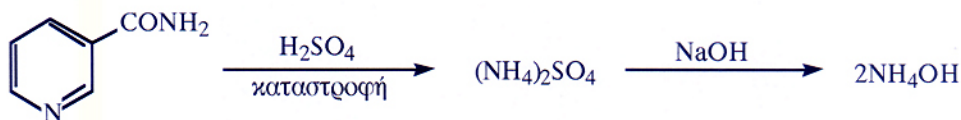
1. Γιατί είναι απαραίτητη η οξίνιση του διαλύματος πριν από την προσθήκη  $\text{AgNO}_3$ .
2. Αναφέρετε άλλους τρόπους ποσοτικού προσδιορισμού του υδροχλωρικού χλωρο-διαζεποξειδίου.



### Προσδιορισμός νικοτιναμιδίου ( $C_6H_6N_2O$ , M.B. 122,2)

**Αρχή:** Βασίζεται στην καταστροφή της οργανικής ένωσης με  $H_2SO_4$ , μετατροπή του αζώτου σε  $(NH_4)_2SO_4$  και τελικά σε αμμωνία, που προσδιορίζεται ογκομετρικά. (Μέθοδος Kjeldahl).

**Αντίδραση:**

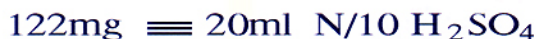
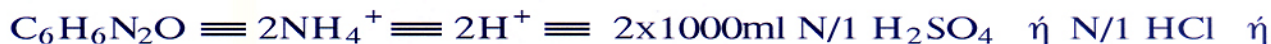


**Μέθοδος:** Το δείγμα μεταφέρεται ποσοτικά σε φιάλη Kjeldahl. Στη φιάλη προστίθενται 15ml π. $H_2SO_4$ , 15g άνυδρου  $Na_2SO_4$  και 400mg περίπου κίτρινου οξειδίου του υδραργύρου ( $HgO$ ). Το μίγμα ανακινείται ελαφρά. Στηρίζετε τη φιάλη σε στήριγμα με κλίση περίπου  $45^\circ$ , προσαρμόζετε σύστημα απαγωγής αερίων σε αντλία κενού και θερμαίνετε προσεκτικά με λύχνο Bunsen μέχρι να ληφθεί άχρωμο διαυγές υγρό. Θερμαίνετε για ακόμη 20 λεπτά περίπου και αφήνετε το μίγμα να κρυώσει.

Μεταφέρετε το μίγμα ποσοτικά με τη σταδιακή προσθήκη  $H_2O$  (όχι περισσότερα από 70ml, συνολικά) σε σφαιρική φιάλη. Προσθέτετε διάλυμα 3g  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  σε 20ml  $H_2O$ , κόκκους ψευδαργύρου και τελικά 75ml ψυχρού διαλύματος  $NaOH$  30%. Αμέσως συνδέετε τη συσκευή για απόσταξη και συλλέγετε την αμμωνία που αποστάζει με υδρατμούς σε κωνική φιάλη που περιέχει 50ml ακριβώς (προχοΐδα ή σιφόνιο πλήρωσης) διαλύματος N/10  $H_2SO_4$  (ή N/10  $HCl$ ). Αφού συλλεγούν 100ml, περίπου, αποστάγματος απομακρύνετε την κωνική φιάλη, προσθέτετε 4-5 σταγόνες δείκτη ερυθρό του μεθυλίου και ογκομετρείτε την περίσσεια του  $H_2SO_4$  (ή  $HCl$ ) με διάλυμα N/10  $NaOH$  μέχρι μετατροπής της αρχικής ερυθράς χροιάς σε υποκίτρινη.

**Υπολογισμοί:**

Η αντιστοιχία των χημικών ισοδυνάμων είναι:



Από αυτή μπορεί να βρεθεί η ποσότητα του νικοτιναμιδίου που υπήρχε στο δείγμα.

**Παρατηρήσεις:**

1. Η μέθοδος Kjeldahl μπορεί να εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό των περισσότερων οργανικών αζωτούχων ενώσεων. Δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ορισμένες, π.χ. εκείνες στις οποίες το άζωτο υπάρχει σε νιτρο-, αζω-, κυανο- και υδραζωομάδες.
2. Η προσθήκη του  $Na_2SO_4$  (ή  $K_2SO_4$ ) γίνεται για να αυξήσει το σ.ζ. του μίγματος (πάνω από τους  $360^\circ$ ) ώστε να επιτυγχάνεται η καταστροφή της ένωσης σε λιγότερο χρόνο και πληρέστερα. Το  $HgO$  προστίθεται ως καταλύτης για ποσοτική αποσύνθεση της ένωσης σε λογικό χρόνο (Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες άλατα πολλών μετάλλων όπως υδραργύρου, σεληνίου και

χαλκού). Το διάλυμα θειοθειικού νατρίου προστίθεται για να ανάγει τον  $\text{HgS}$  προς  $\text{Hg}$  ενώ ο  $\text{Zn}$  εμποδίζει απο-τελεσματικά τις εκτινάξεις κατά την απόσταξη.

**Κατηγορία:** Το νικοτιναμίδιο είναι βιταμίνη του συμπλέγματος Β (βιταμίνη PP).

**Ερωτήσεις - Ασκήσεις:**

1. Συνθέστε το νικοτιναμίδιο από β-πικολίνη
2. Αναφέρετε άλλους τρόπους ποσοτικού προσδιορισμού του νικοτιναμιδίου.

## Ταυτοποίηση άγνωστης ένωσης με φασματοσκοπία IR

**Αρχή:** Ταυτοποιείται μία άγνωστη ένωση που χρησιμοποιείται στη θεραπευτική με βάση το φάσμα IR αυτής (κυρίως) και με τη βοήθεια ορισμένων φυσικών σταθερών π.χ. του σημείου τήξης.

**Μέθοδος:** Η άγνωστη ένωση είναι μία από τις παρακάτω:

-Φαινοβαρβιτάλη

-Προκαΐνη (υδροχλωρική)

-Ασπιρίνη

-Χλωροπρομαζίνη (υδροχλωρική)

-Νικοτιναμίδιο

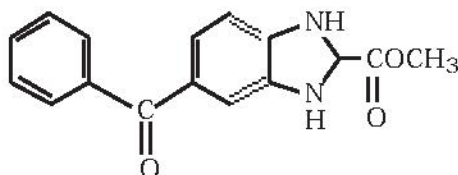
-Χλωραμφαινικόλη

-Αλοπεριδόλη

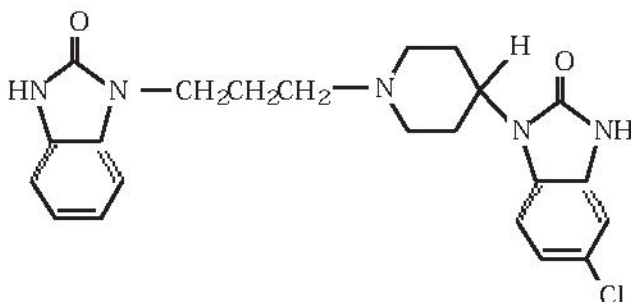
-Κινναριζίνη: 1-(διφαινυλομεθυλο)-4-(3-φαινυλο-2-προπενυλο)πιπεραζίνη

-Λιδοφλαζίνη: 4-[4,4-Δις(-4-δισ(4-φθοροφαινυλο)βουτυλο)-N-[2,6-διμεθυλο-φαινυλο)-1-πιπεραζινοακεταμίδιο].

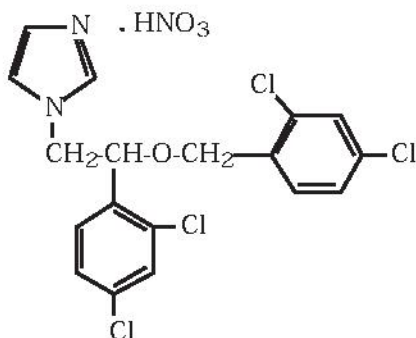
-Μεβενταζόλη



-Δομπεριδόνη



-Μικοναζόλη (νιτρική)



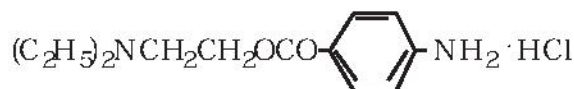
-Βισακοδόλη: [δισ(π-ακετοξοφαινυλο)-2-ποριδυλομεθάνιο]

Ετοιμάζεται αιώρημα της άγνωστης ένωσης με παραφινέλαιο (Nujol) λειοτριβώντας μικρή ποσότητα της ουσίας με Nujol σε γυδίο από αχάτη και λαμβάνεται φάσμα IR. Από τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις της ουσίας μπορούν να ληφθούν ενδείξεις για την ταυτοποίηση της άγνωστης ένωσης.

***Ερωτήσεις - Ασκήσεις:***

1. Αναφέρετε και δικαιολογήστε τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις στο φάσμα IR της ένωσης που ταυτοποιείται.
2. Γράψτε τον τύπο και τη χημική ονομασία της ένωσης που ταυτοποιήσατε.
3. Βρήτε το σ.τ. της ένωσης και συγκρίνετέ το με αυτό που δίνει η βιβλιογραφία.
4. Προτείνετε μεθόδους ποσοτικού προσδιορισμού της ένωσης που ταυτοποιήσατε.
5. Γράψτε τη φαρμακολογική δράση και τον κυριότερο μεταβολίτη της ένωσης που ταυτοποιήσατε.
6. Αναφέρετε την κύρια χρήση όλων των παραπάνω φαρμάκων.

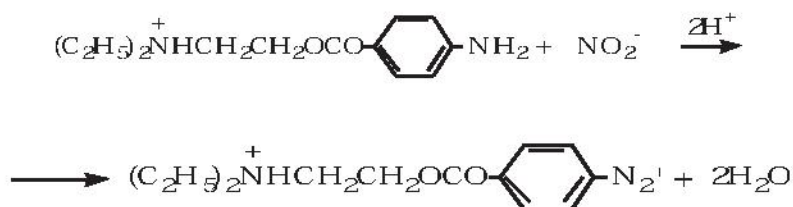
**Προσδιορισμός υδροχλωρικής προκαΐνης (C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M.B 273)**  
 [Υδροχλωρικό άλας του 4-αμινοβενζοϊκού 2-(διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα]



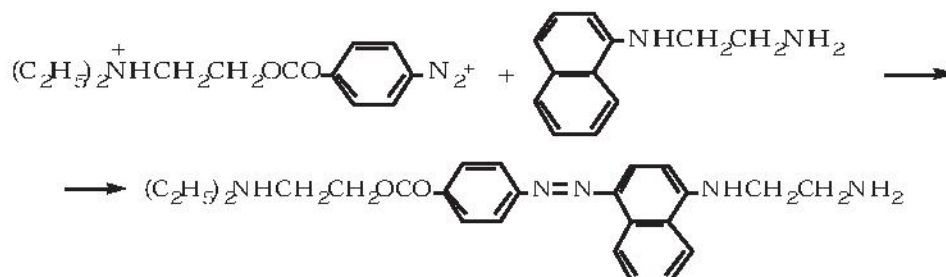
**Αρχή:** Προσδιορίζεται χρωματομετρικά (με βάση το νόμο Lambert-Beer) μετά από διαζώτωση και σύζευξη (σχηματισμός αζωχρώματος).

**Αντιδράσεις:**

α) Αντίδραση διαζώτωσης:



β) Αντίδραση σύζευξης:



γ) Καταστροφή περίσσειας νιτρώδους οξέος:



**Αντιδραστήρια:**

1) Διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4N: Σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml, που περιέχει περίπου 200 ml απιονισμένου νερού, προσθέσετε 6 ml πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και συμπληρώσετε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό - αναδεύσετε.

2) Διάλυμα NaNO<sub>2</sub> : Ζυγίσετε ακριβώς 500 mg NaNO<sub>2</sub> (αναλυτικός ζυγός), μετα-φέρετέ το ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml, διαλύσετε με προσθήκη απιονισμένου νερού και ανάδευση και συμπληρώσετε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή - αναδεύσετε.

- 3) Διάλυμα σουλφαμικού αμμωνίου: Ζυγίσετε ακριβώς 1250 mg  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$  (αναλυτικός ζυγός), μεταφέρετέ το ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml, διαλύστε με προσθήκη απιονισμένου νερού και ανάδευση και συμπληρώστε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή - αναδεύσετε.
- 4) Διάλυμα διυδροχλωρικής N-ναφθυλο-αιθυλενοδιαμίνης (Αντιδραστήριο Bratton-Marshall): Ζυγίσετε ακριβώς 250 mg διυδροχλωρικής N-ναφθυλο-αιθυλενοδιαμίνης (αναλυτικός ζυγός), μεταφέρετέ την ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml, διαλύστε με προσθήκη απιονισμένου νερού και ανάδευση και συμπληρώστε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή - αναδεύσετε. Το διάλυμα διατηρείται μόνο για μια ημέρα, προστατευμένο από το φως.
- 5) Διάλυμα υδροχλωρικής προκαΐνης 1 mg/ml: Ζυγίσετε ακριβώς 100 mg υδρο-χλωρικής προκαΐνης (αναλυτικός ζυγός), μεταφέρετέ την ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, διαλύστε με προσθήκη απιονισμένου νερού και ανάδευση και συμπληρώστε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή - αναδεύσετε.
- 6) Πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικής προκαΐνης: Από το διάλυμα υδροχλωρικής προκαΐνης 1 mg/ml μεταφέρετε ακριβώς 5 ml (σιφώνιο πλήρωσης) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώστε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή - ανα-δεύσετε.
- 7) Διάλυμα δείγματος: Μεταφέρετε το δείγμα σας ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml, διαλύστε με προσθήκη απιονισμένου νερού και ανάδευση και συμπληρώστε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή - αναδεύσετε.

**Μέθοδος:** Χρειάζονται πέντε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml: τρεις για τα διαλύματα αναφοράς μια για το δείγμα και μία για το τυφλό.

Σε κάθε μία από τις φιάλες προσθέστε (με τα κατάλληλα σιφώνια πλήρωσης) κατά σειρά:

Αντιδραστήριο	Τυφλό	Δ/μα αναφ.α'	Δ/μα αναφ.β'	Δ/μα αναφ.γ'	Δείγμα
Πρότυπο δ/μα HCl προκαΐνης	-	1 ml	2 ml	3 ml	-
Διάλυμα δείγματος	-	-	-	-	1 ml
Διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4$ 4N	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Διάλυμα $\text{NaNO}_2$	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Αναδεύσετε - Περιμένετε περίπου 5 min.					
Διάλυμα $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Αναδεύσετε - Περιμένετε περίπου 5 min.					
Διάλυμα N-ναφθυλο-αιθυλενοδιαμίνης ( $\cdot 2\text{HCl}$ )	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml

Αναδεύσετε, συμπληρώσετε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό και αναδεύσετε πάλι.

Μετρήσετε την απορρόφηση των διαλυμάτων αναφοράς και του δείγματος έναντι του τυφλού σε λ 545 nm.

Χαράξετε καμπύλη αναφοράς βάζοντας στον άξονα των x τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων αναφοράς (σε mg/ml) και στον άξονα των y τις αντίστοιχες τιμές απορρόφησης.

Από την καμπύλη αναφοράς και την τιμή απορρόφησης του δείγματος βρίσκετε τη συγκέντρωση του τελικού διαλύματος του δείγματος (σε mg/ml).

**Υπολογισμοί:**

Βάρος υδροχλωρικής προκαΐνης δείγματος =  $C \times 50 \times 500 \text{ mg}$ , όπου C είναι η συγκέντρωση σε mg υδροχλωρικής προκαΐνης / ml τελικού διαλύματος του δείγματος, η οποία βρέθηκε από την καμπύλη αναφοράς.

**Κατηγορία:** Η (υδροχλωρική) προκαΐνη είναι τοπικό αναισθητικό.

**Ερωτήσεις - Ασκήσεις:**

1. Συνθέσετε την προκαΐνη από τολουόλιο, αιθυλένιο και ανόργανα υλικά.
2. Αναφέρετε άλλους τρόπους ποσοτικού προσδιορισμού της υδροχλωρικής προ-καΐνης.
3. Γιατί χρειάζεται να γίνει η καταστροφή της περίσσειας του  $\text{HNO}_2$ ;