

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

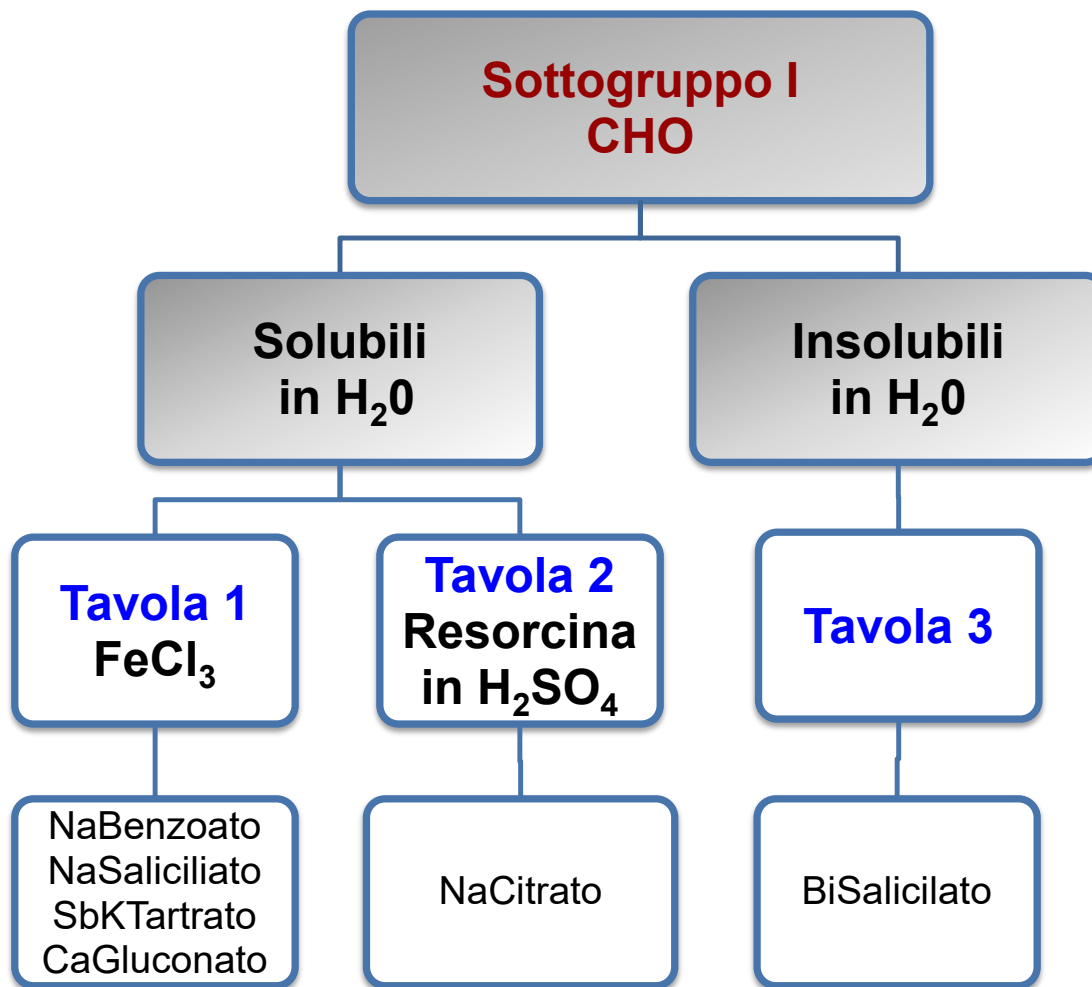


ANALISI DEI MEDICINALI

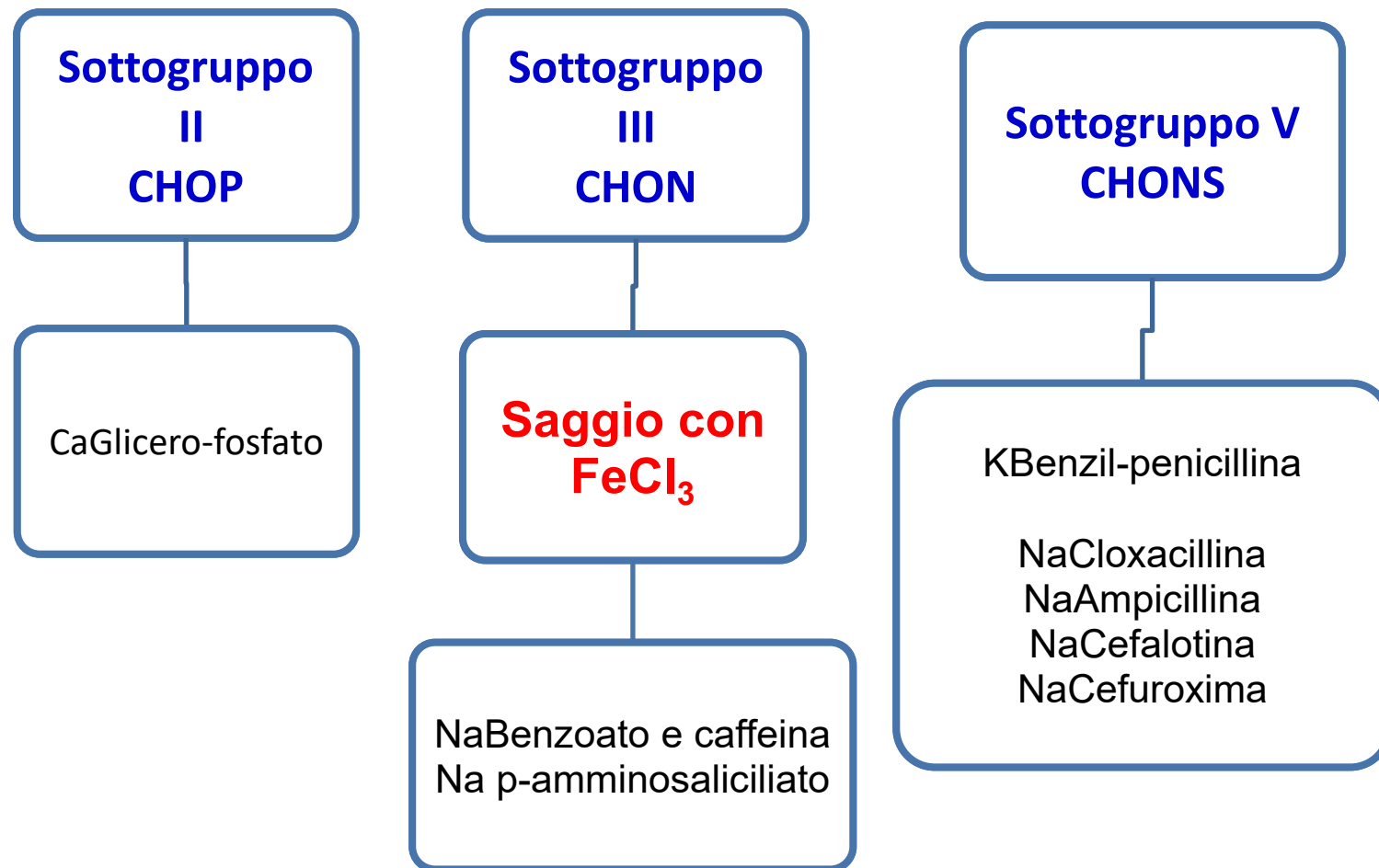
Prof. Valentina Gandin

AA 2023-24

SOSTANZE ORGANOMETALLICHE



SOSTANZE ORGANOMETALLICHE



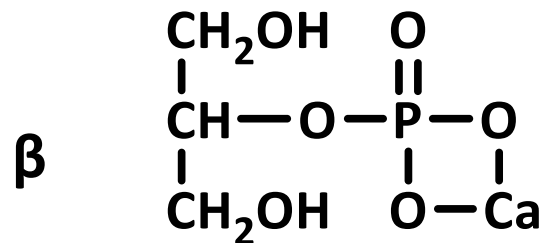
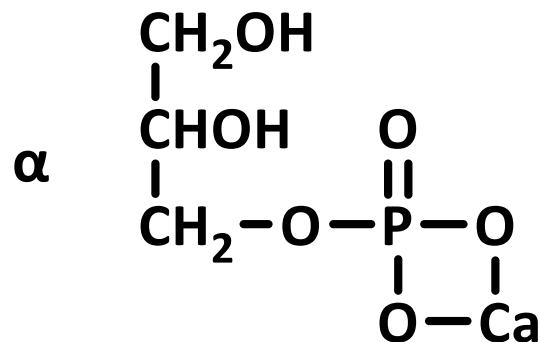
SOSTANZE ORGANOMETALLICHE

SOTTOGRUPPO II

CALCIO GLICEROFOSFATO

- Solubile in acqua
- Per FU è una miscela in proporzioni uguali di sali di Ca degli acidi alfa e beta

Ricostituente nella terapia fosforica e calcica per via orale, in veterinaria per additivo nei mangimi



SOTTOGRUPPO II

CALCIO GLICEROFOSFATO

CALCIO GLICEROFOSFATO

CARATTERI Polvere bianca, igroscopica, **moderatamente solubile in acqua**, praticamente insolubile in alcool.

1- Solubilità: solubile in 100 parti di acqua a 20°C.

SOTTOGRUPPO II

CALCIO GLICEROFOSFATO

2- Si sciolgano a freddo 30 mg di sostanza in 20 gocce di acqua; per riscaldamento si ottiene un **precipitato gelatinoso**.

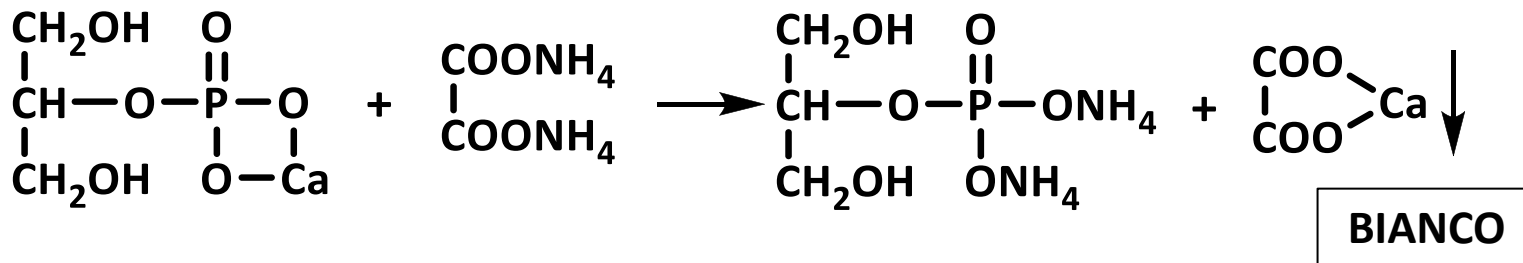
NON AVVIENE NESSUNA REAZIONE CHIMICA!

Il ppto gelatinoso è dovuto solo a variazioni per cause FISICHE della solvatazione del composto in soluz.

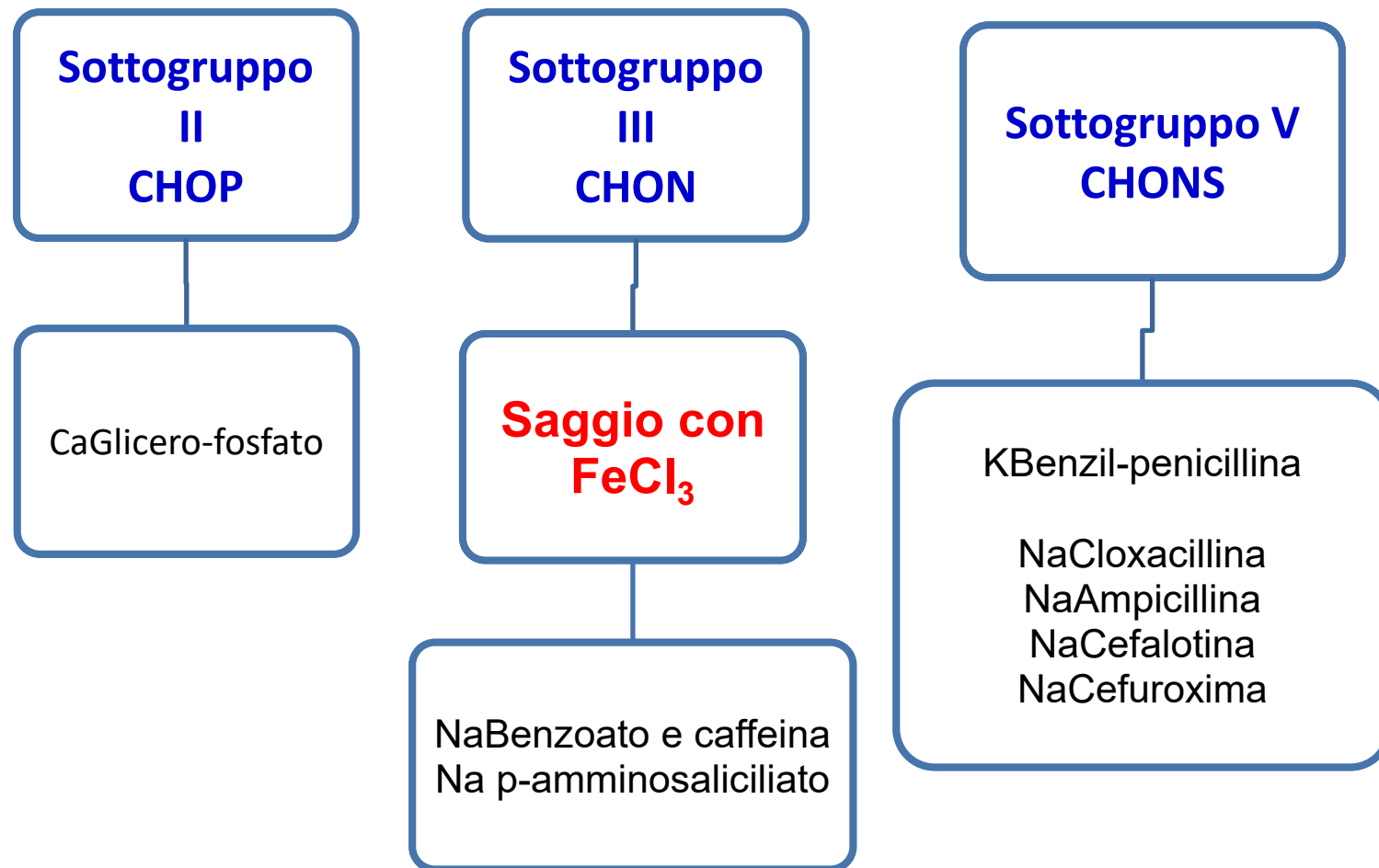
SOTTOGRUPPO II

CALCIO GLICEROFOSFATO

2- 10 mg di sostanza sciolti in 10 gocce di acqua per aggiunta di ammonio ossalato danno un precipitato bianco di ossalato di calcio.



SOSTANZE ORGANOMETALLICHE



SOTTOGRUPPO III**SAGGIO DI GRUPPO**

A 10 mg di sostanza sciolti in 10 gocce di acqua si aggiungano 1–2 gocce di soluzione di ferro cloruro:

- **Sodio benzoato e caffeina**
- **Sodio Aminosalicilato**

ROSA CARNE

ROSSO PORPORA

SOTTOGRUPPO 1 - TAVOLA 1**Reazione cromatica con ferro cloruro (FeCl₃)**

a 10 mg di sostanza sciolti in acqua o in alcool etilico si aggiungono 1–2 gocce di ferro cloruro. Moltissimi fenoli danno colorazioni violette, rosse, rosso aranciato, a freddo o a caldo.

- **Sodio Benzoato**
- **Sodio Salicilato**

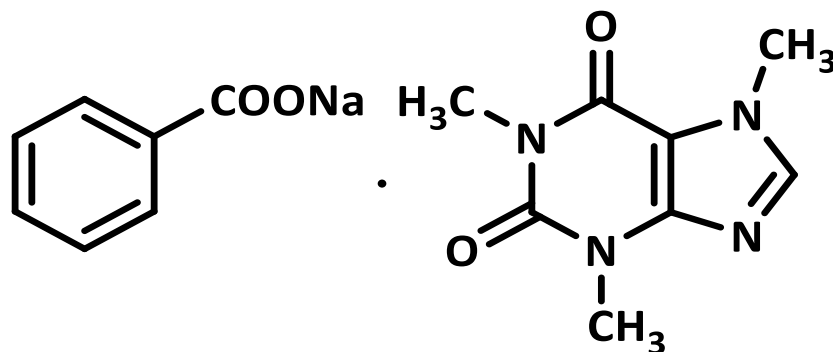
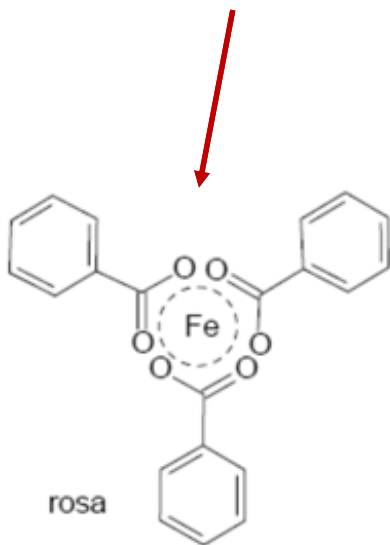
ROSA CARNE

VIOLA

SOTTOGRUPPO III

CAFFEINA E BENZOATO DI SODIO

- Solubile
- Con FeCl_3 : reazione significativa, ppto rosa carne



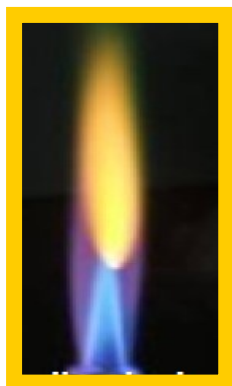
Agente psicostimolante

SOTTOGRUPPO III

CAFFEINA E BENZOATO DI SODIO

Riconoscimento parte metallica

1- Per calcinazione lascia al coccio un residuo bianco che colora la fiamma in giallo persistente.



Sodio



SOTTOGRUPPO III**CAFFEINA E BENZOATO DI SODIO**

Riconoscimento parte organica: caffeina

2- In una capsula di porcellana si sciolgono 10–20 mg di sostanza in 10–20 gocce di acido cloridrico concentrato, si aggiungano 5–7 gocce di soluzione di idrogeno perossido a 33 volumi e si evapori a bagnomaria bollente; il residuo, raffreddato, viene addizionato di alcune gocce di ammoniaca 2M: si sviluppa una colorazione rosso–porpora.



**Residuo dell'ossidazione
con H_2O_2**

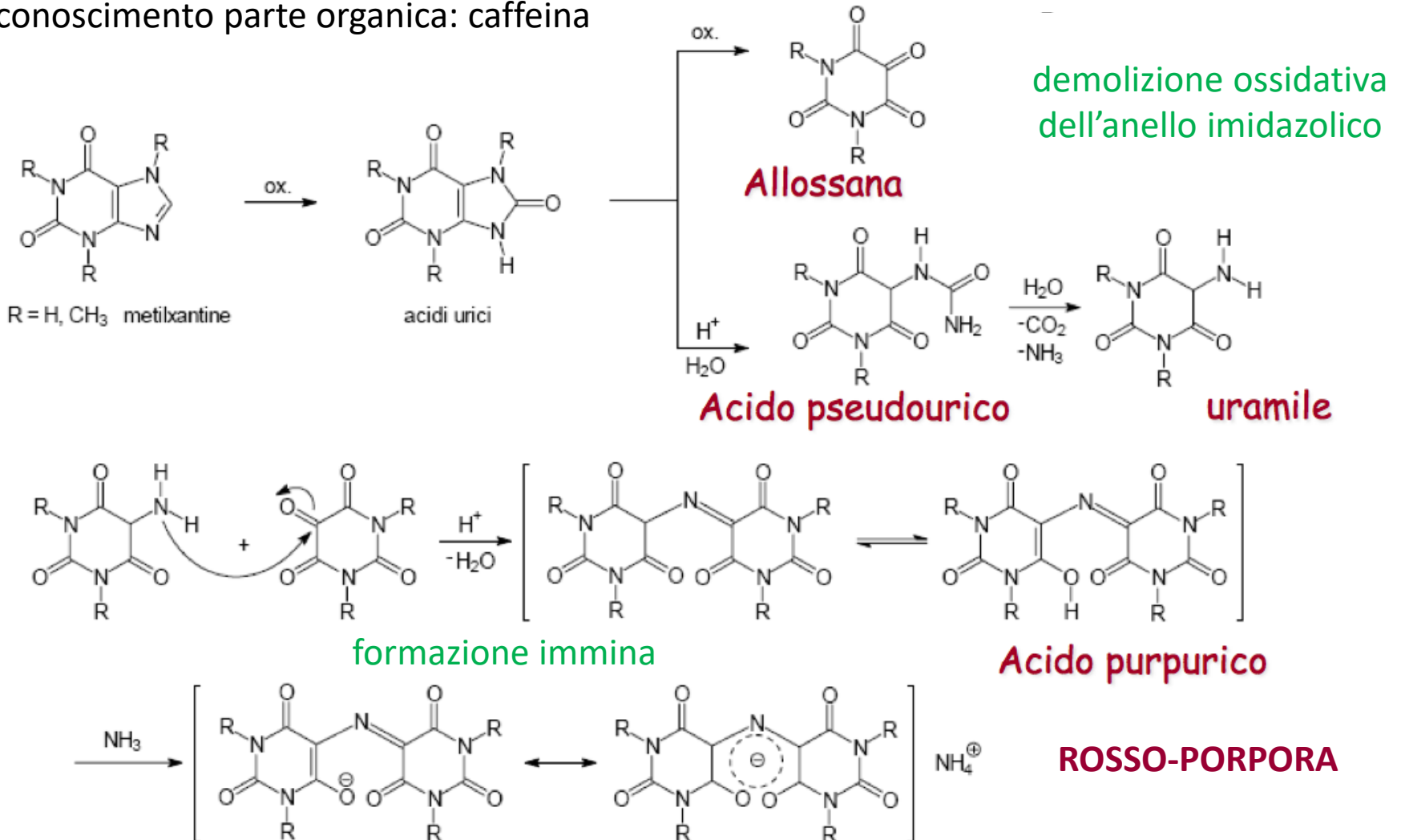


Aggiunta di NH_3 diluita



CAFFEINA E BENZOATO DI SODIO

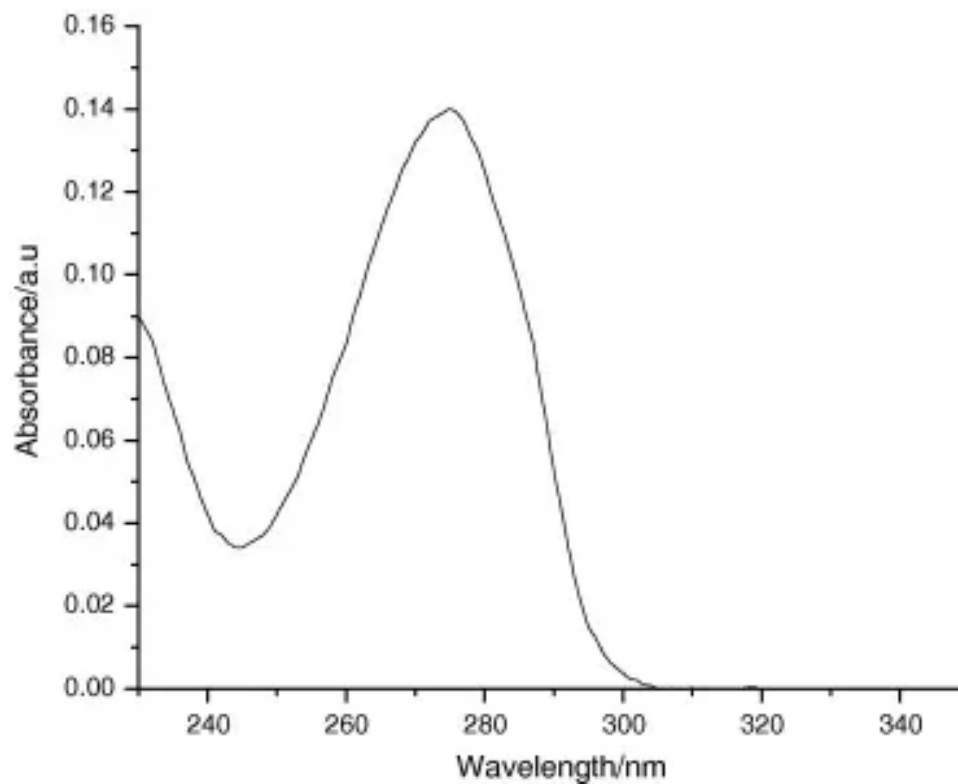
Riconoscimento parte organica: caffeina



SOTTOGRUPPO III

CAFFEINA E BENZOATO DI SODIO

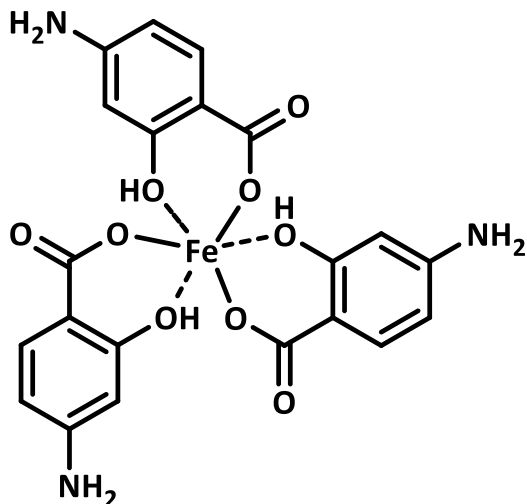
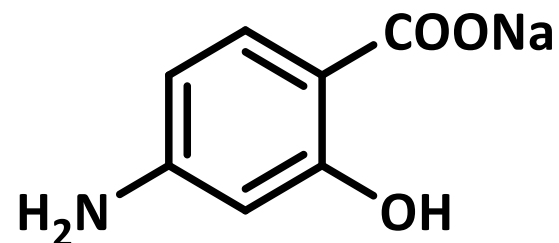
3- Lo spettro UV della sostanza è significativo (Max 272, min 250).



SOTTOGRUPPO III

SODIO AMINOSALICILATO

- Solubile
- Con FeCl_3 : reazione significativa, ppto rosso porpora

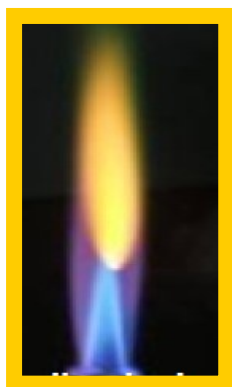


antitubercolare con azione batteriostatica (usato in combinazione con isoniazide e streptomicina nel trattamento della tubercolosi)

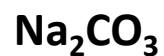
SOTTOGRUPPO III

SODIO AMINOSALICILATO

1- Il residuo della calcinazione al cocchio colora la fiamma in giallo persistente.



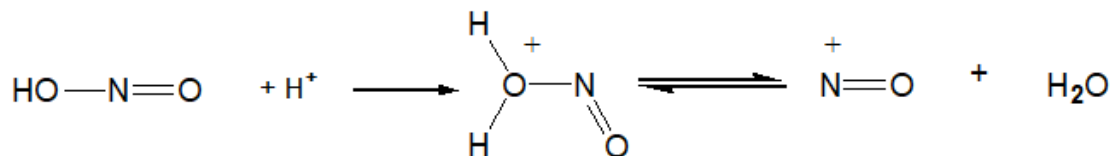
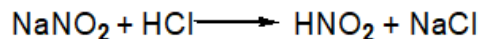
Sodio



SOTTOGRUPPO III

SODIO AMINOSALICILATO

2- A 10 mg di sostanza sciolti in 20 gocce di acido cloridrico 0.1M, raffreddati in ghiaccio, si aggiungano 3–4 gocce di soluzione di sodio nitrito, si mescoli bene e dopo 5 minuti si aggiunga, sotto agitazione, una punta di spatola di urea, allo scopo di eliminare l'eccesso di nitrito. Per aggiunta di 3–4 gocce di soluzione di β -naftolo, si ottiene una colorazione o un precipitato rosso.



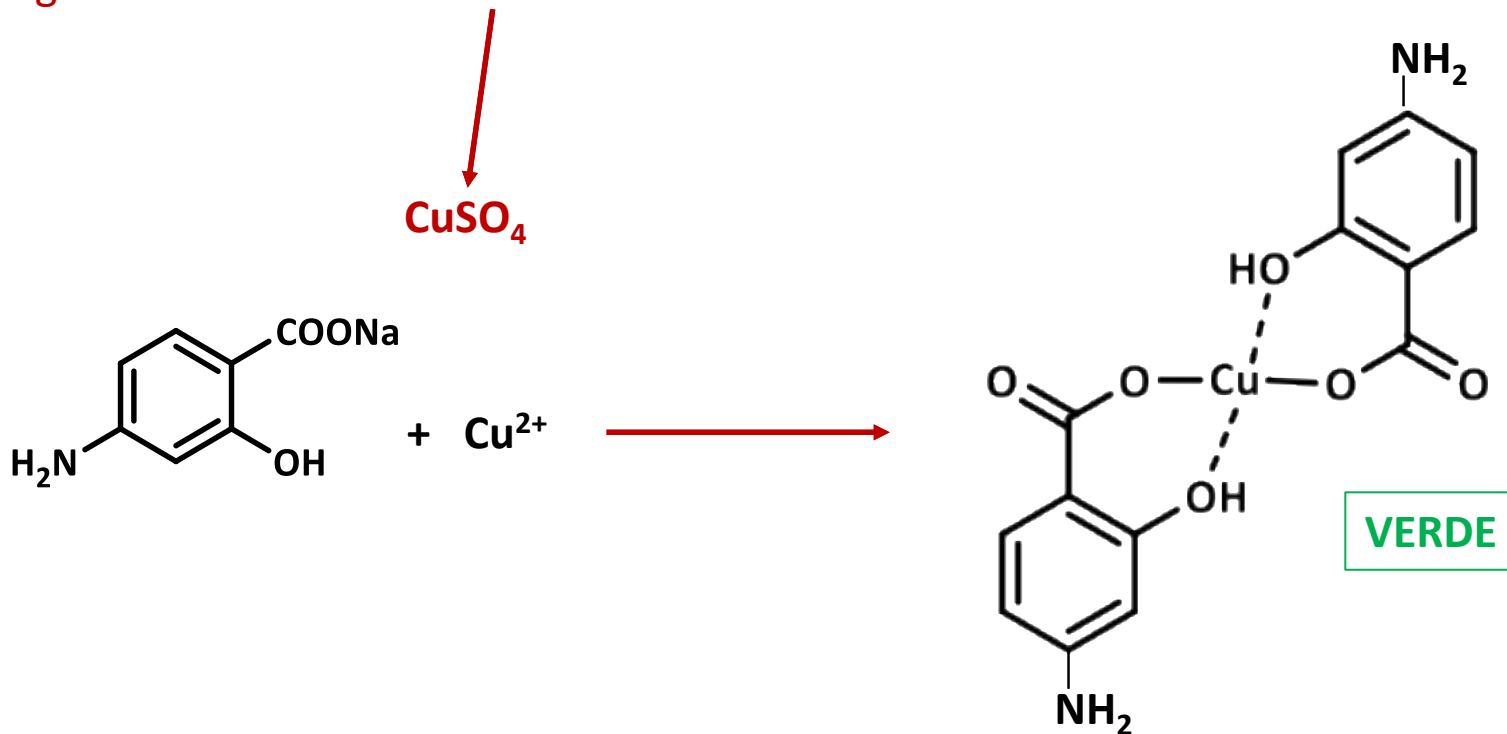
RICONOSCIMENTO AMMINE PRIMARIE AROMATICHE

SOTTOGRUPPO III

SODIO AMINOSALICILATO

RICONOSCIMENTO PARTE ORGANICA

3- 10 mg di sostanza sciolti in 20 gocce di piridina al 10% danno una colorazione verde con 2-3 gocce di reattivo di Zwicker.

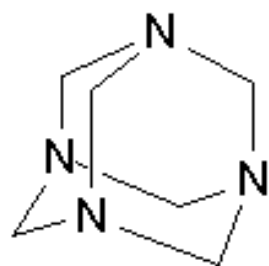


SOTTOGRUPPO III

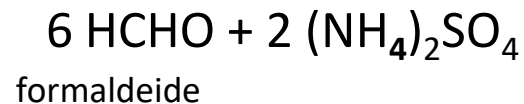
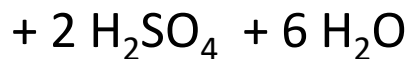
SODIO AMINOSALICILATO

4- Si mescolino 10 mg di sostanza con una 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.

RICONOSCIMENTO GRUPPO FENOLICO



urotropina

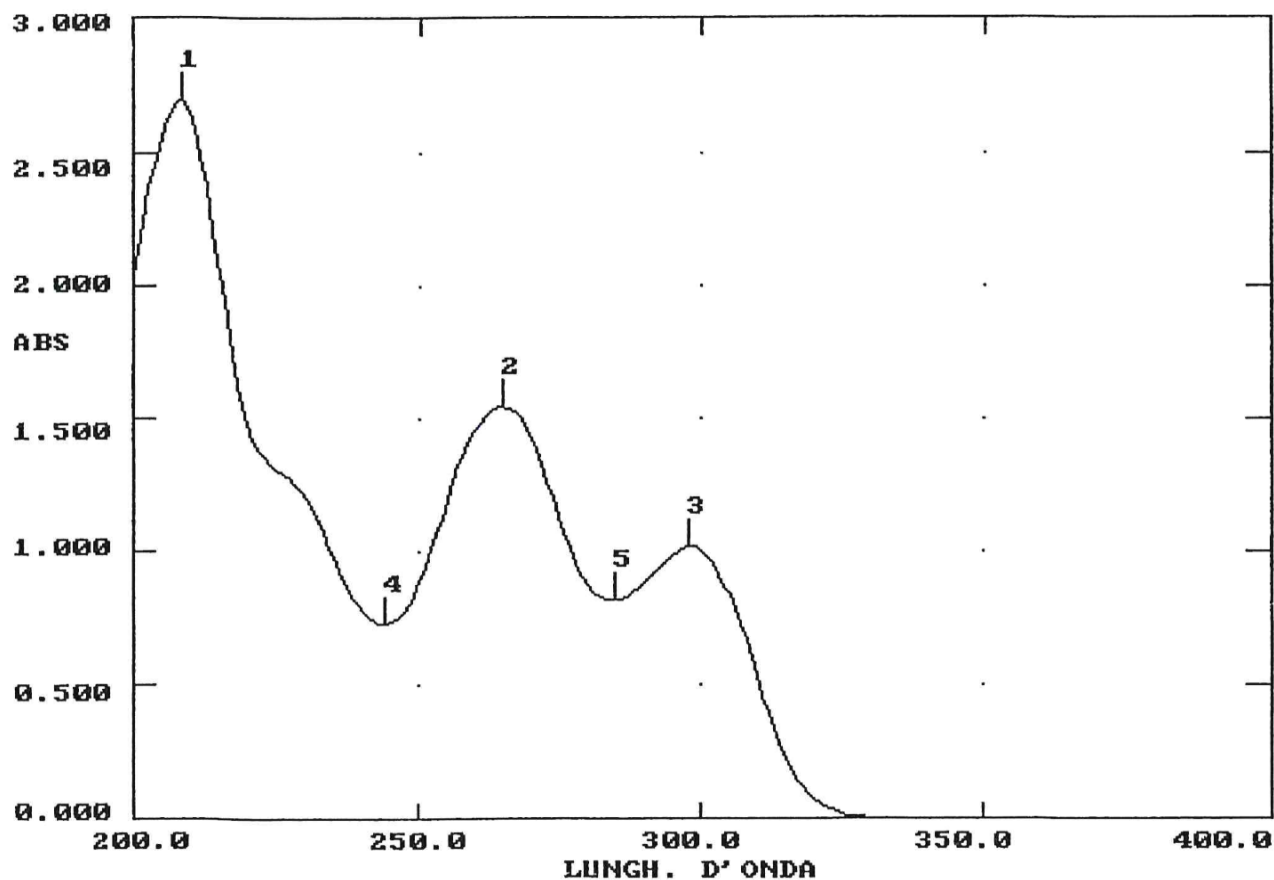


derivato chinoide rosso

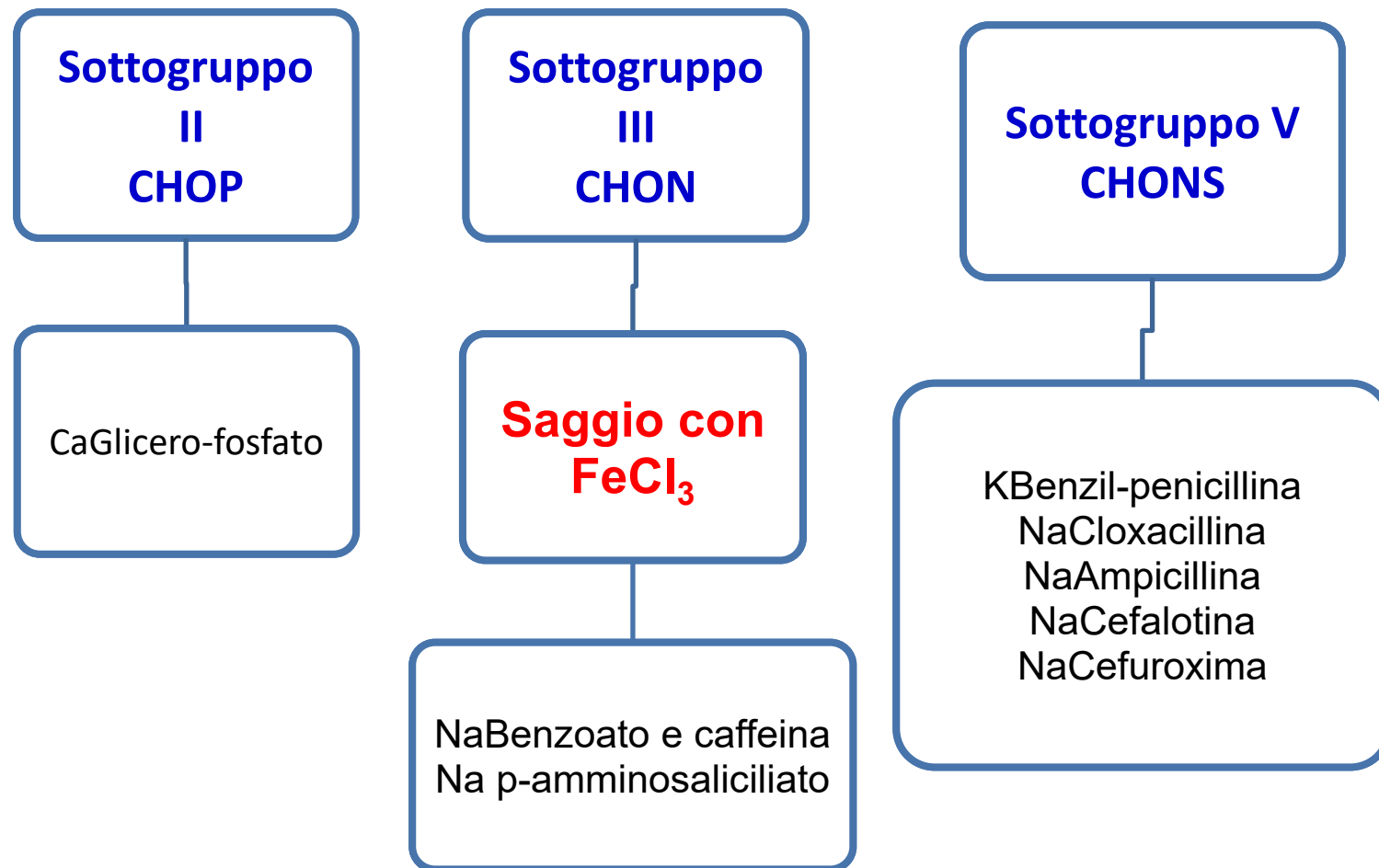
SOTTOGRUPPO III

SODIO AMINOSALICILATO

5- Lo spettro UV della sostanza è significativo. Max 300, 266, 208. min 286, 246.



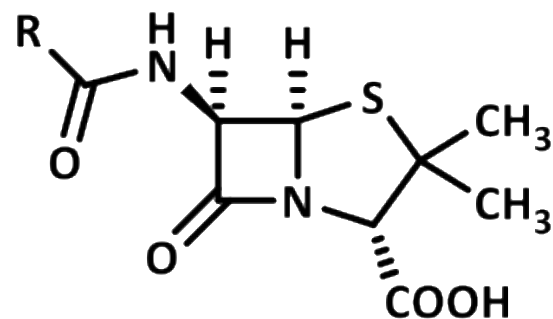
SOSTANZE ORGANOMETALLICHE



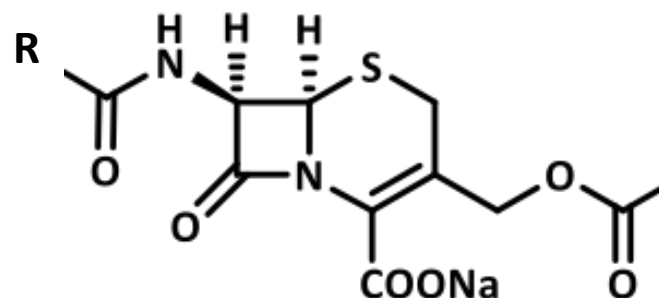
SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE - CEFALOSPORINE

Penicilline isolate da prodotti del metabolismo di alcune specie di funghi del genere *Penicillium notatum*



Cefalosporine isolate da prodotti del metabolismo di alcune specie di funghi del genere *Cefalosporium acremonium*



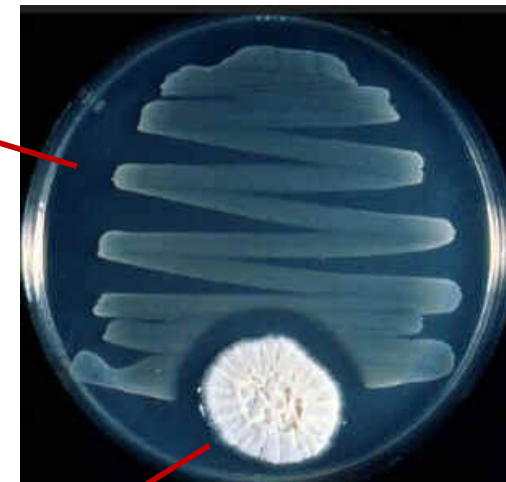
Attivi contro Gram+ e Gram-.

Inibiscono irreversibilmente la **Transpeptidasi batterica**.

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

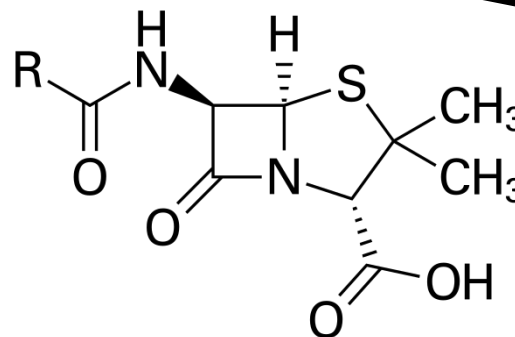
Staphylococcus aureus



A. Fleming, Nobel nel 1945.



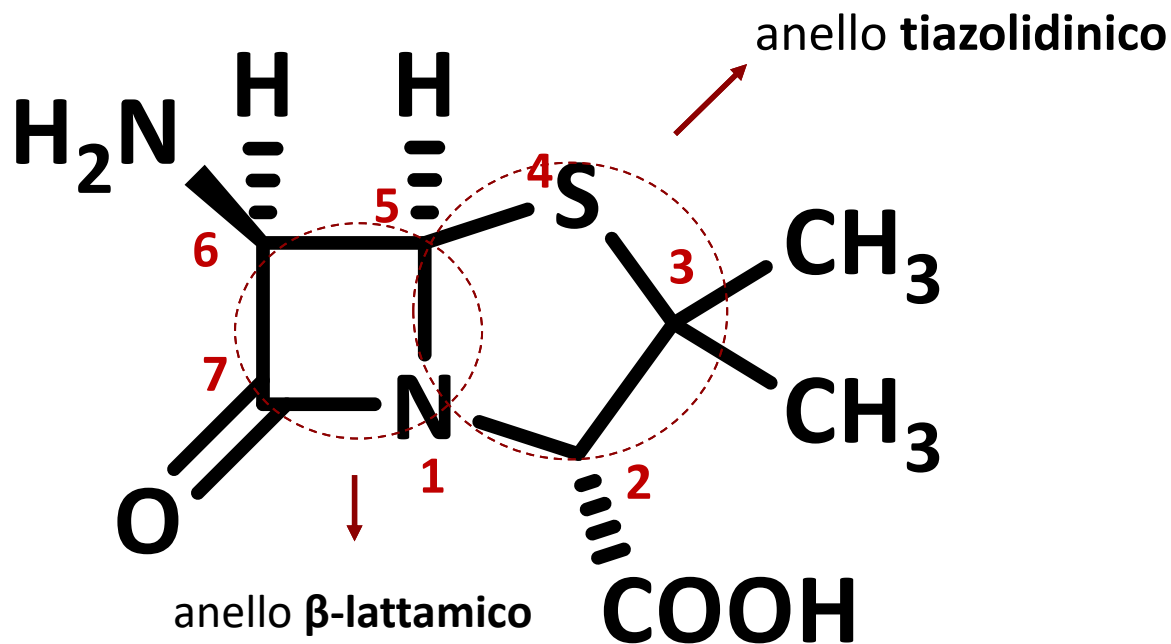
Penicillium notatum



Penicilline

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

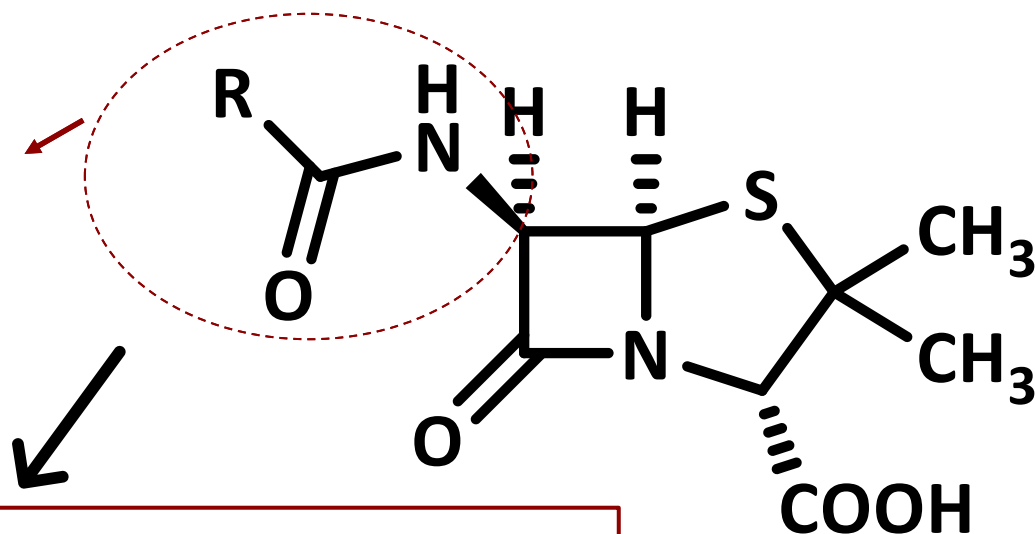


**Acido 6-amminopenicillanico
(6-APA)**

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

gruppo acilamminico



resistenza all'idrolisi in ambiente gastrico

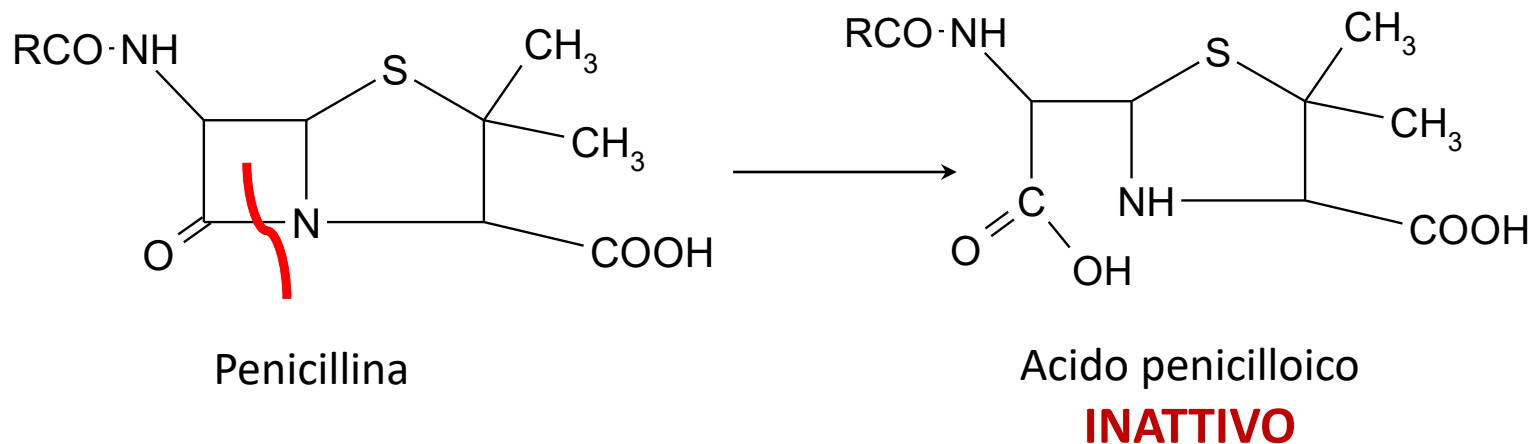
Attività contro batteri resistenti

Attività contro G+ e G-

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

Qualsiasi variazione alla struttura di base inattiva la molecola.

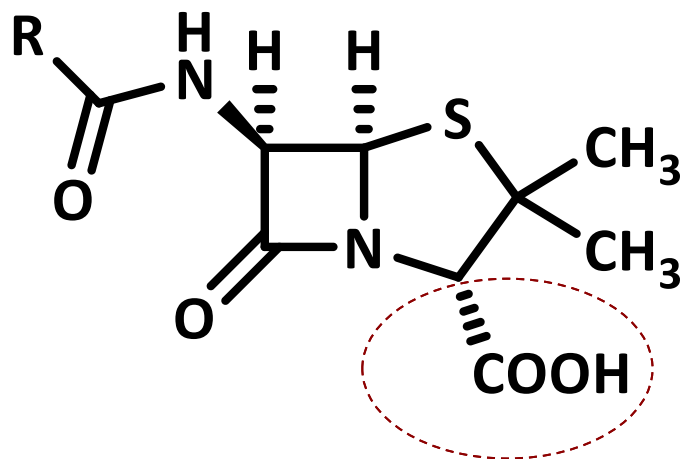


L'anello b-lattamico è il punto di maggior instabilità della molecola

La stessa reazione è anche catalizzata dall'enzima **Beta-lattamasi**

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

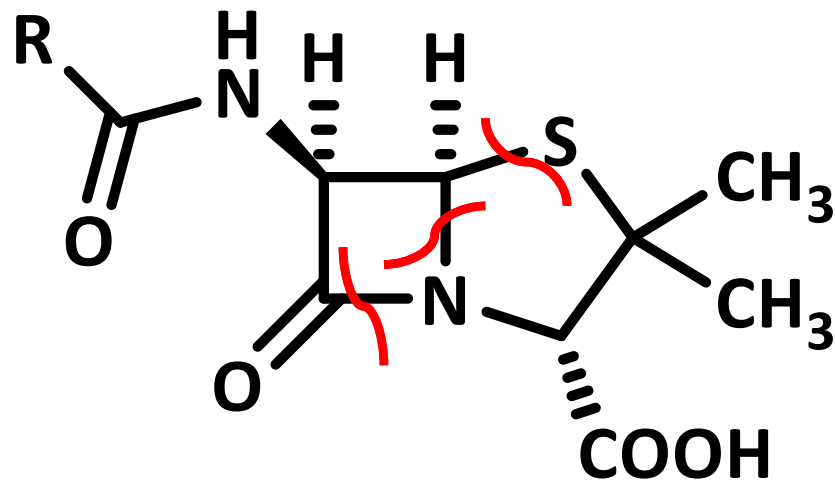


Acidi liberi: insolubili in acqua

Sali: solubili in acqua e più stabili

Instabili in ambiente acquoso

anche neutro



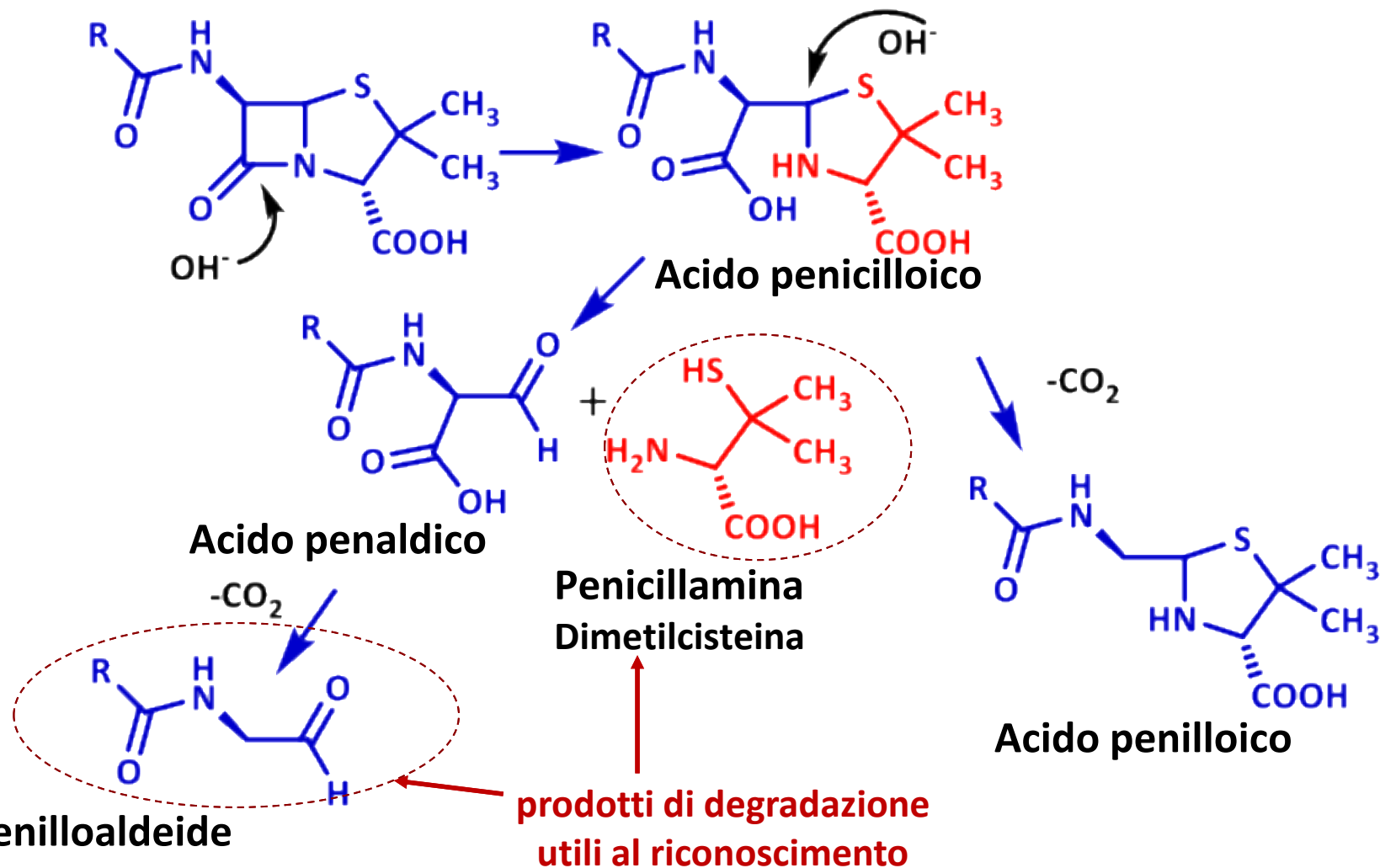
Apertura dell'anello β -lattamico

Demolizione della struttura ciclica

SOTTOGRUPPO V

Degradazione in ambiente basico

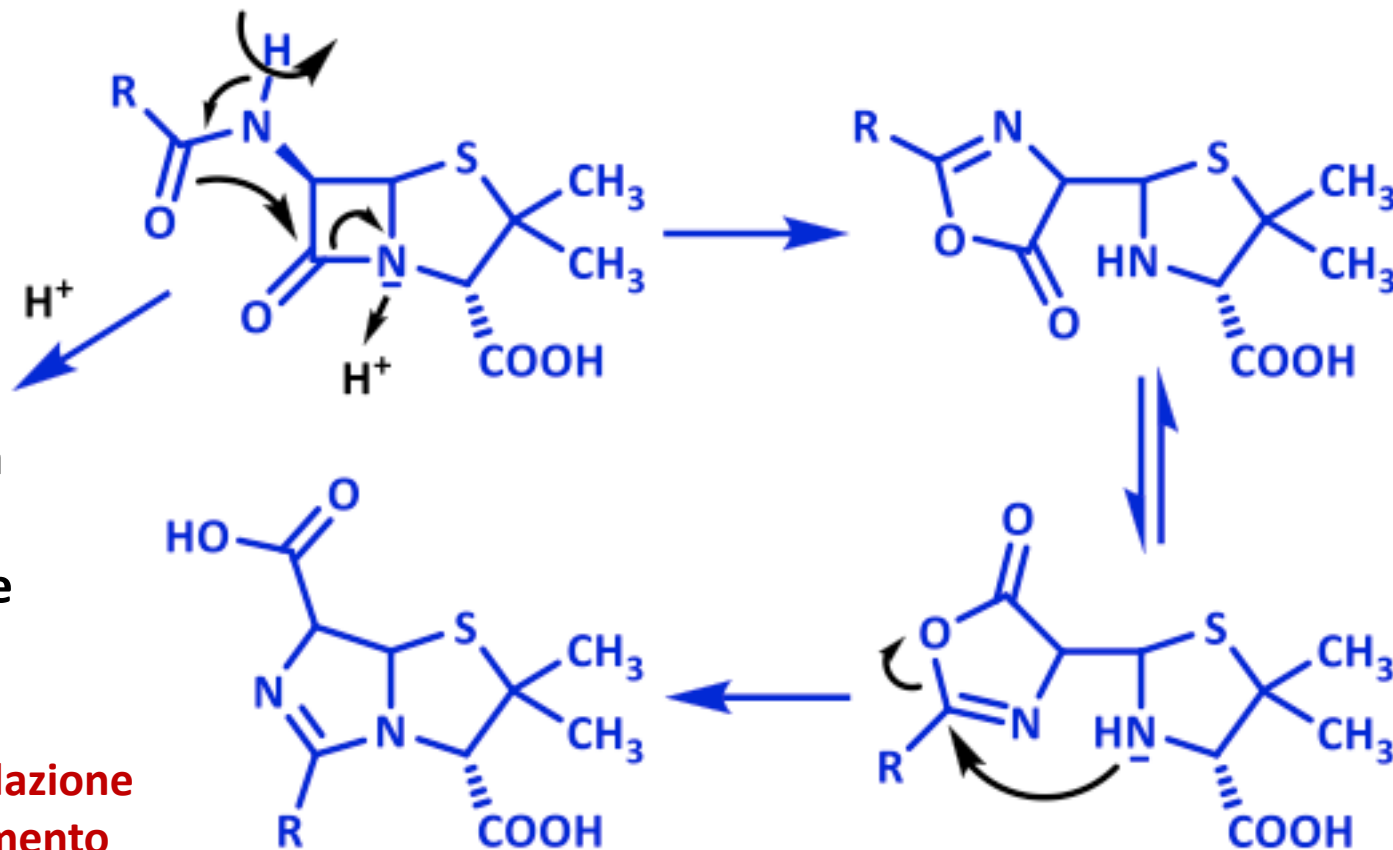
PENICILLINE



SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

Degradazione in ambiente acido



Penicillamina

+

Penilloaldeide



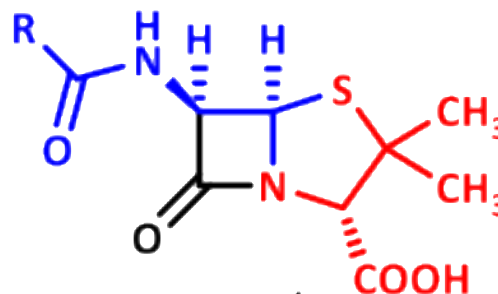
prodotti di degradazione
utili al riconoscimento

Acido penillico

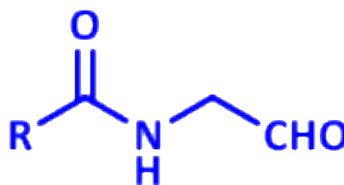
SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

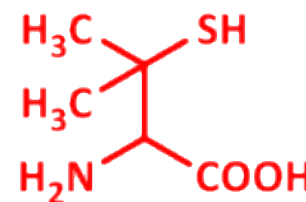
demolizione



Penilloaldeide

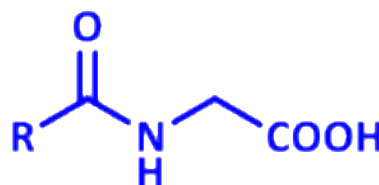


Penicillamina

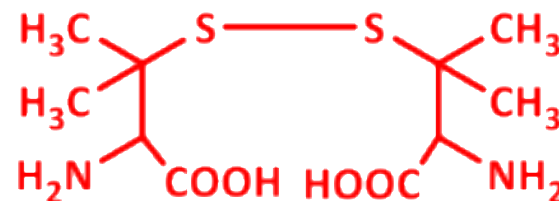


Proprietà riducenti

OX



OX



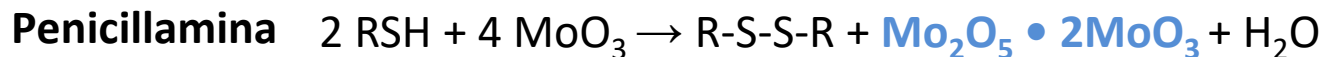
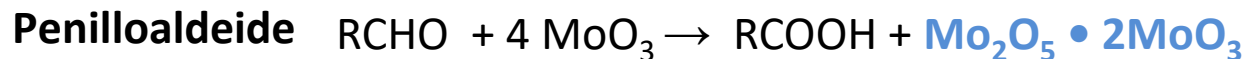
SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

Proprietà riducenti dopo idrolisi acida o basica

La sostanza manifesta potere riducente dopo idrolisi alcalina o acida:

b- 5 mg di sostanza, sciolti in 10 gocce di acqua vengono addizionati di 1–2 gocce di soluzione di acido fosfomolibdico: si ha immediatamente la formazione di un precipitato giallo. Riscaldando per alcuni secondi si ottiene una intensa colorazione blu.



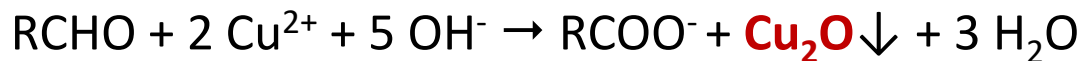
azzurro di molibdeno

SOTTOGRUPPO V

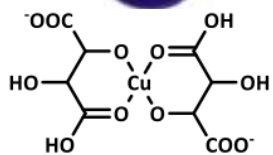
PENICILLINE

Proprietà riducenti dopo idrolisi acida o basica

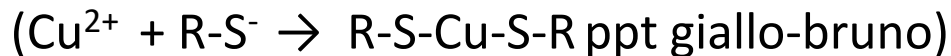
c- a 40 mg di sostanza sciolti in 10 gocce di acqua si aggiunge il reattivo di Fehling (preparato mescolando, a parte, 5 gocce di Fehling A e 5 gocce di Fehling B): riscaldando a fiamma diretta si ottiene la scomparsa della colorazione blu e la formazione di un precipitato rosso-bruno.



Penilloaldeide



cuprotartrato



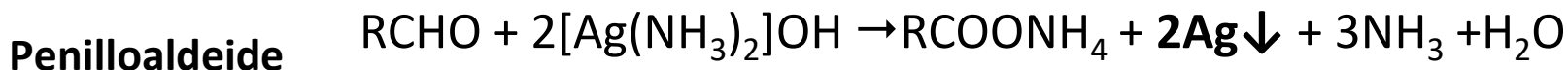
Penicillamina

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

Proprietà riducenti dopo idrolisi acida o basica

d- a 10 mg di sostanza sciolta in 10 gocce di acqua si aggiungano 4 gocce di reattivo di Tollens (preparato a parte al momento dell'uso: a 10 gocce di soluzione di argento nitrato si aggiungano 4 gocce di sodio idrossido 1M e si scioglia il precipitato così ottenuto con poche gocce di ammoniaca concentrata). Si separa già a freddo argento metallico come specchio o come precipitato nero.

**PPT NERO****SPECCHIO**

SOTTOGRUPPO V

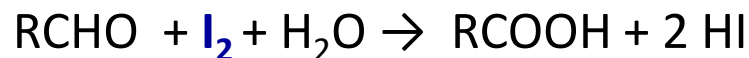
PENICILLINE

Proprietà riducenti dopo idrolisi acida o basica

La sostanza manifesta potere riducente dopo idrolisi alcalina o acida:

a- 5 mg di sostanza, sciolti in 15 gocce di acqua vengono addizionati di 3 gocce di sodio idrossido 0,5M; si lasci riposare per circa 1 minuto a temperatura ambiente e si aggiunga una goccia di acido acetico glaciale. Si aggiungano 3 gocce di reattivo iodio-salda d'amido: il reattivo verrà immediatamente **decolorato**. Eseguire una prova in bianco senza penicillina.

Penilloaldeide



Penicillamina



SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

Formazione di Sali insolubili

4) 50 mg si sciolgono in 60 gocce di acqua:

a- 10 gocce di soluzione danno un precipitato bianco sporco con una goccia di soluzione di **ferro cloruro**

b- 10 gocce di soluzione danno un precipitato bianco abbondante con una goccia di reattivo di Denigés

c- 10 gocce di soluzione danno un precipitato bianco abbondante con una goccia di reattivo di Millon



sali di Fe³⁺

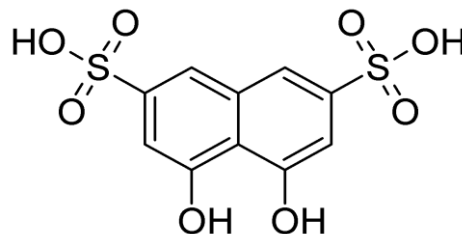
sali di Hg²⁺

SOTTOGRUPPO V**PENICILLINE**

5) 2 mg di sostanza vengono mescolati con 2 mg di acido cromotropico e 2 ml di acido solforico concentrato (provetta asciutta!). Si agita e si riscalda la miscela a 150°C per 4 minuti in bagno di glicerina preriscaldato. Si ottiene una leggera colorazione bruna prima del riscaldamento che diventa gradualmente rosso-bruna e quindi bruno-nera dopo il riscaldamento.

SEA tra RCHO e ac.cromotropico → Derivati del dinaftilmetano colorati

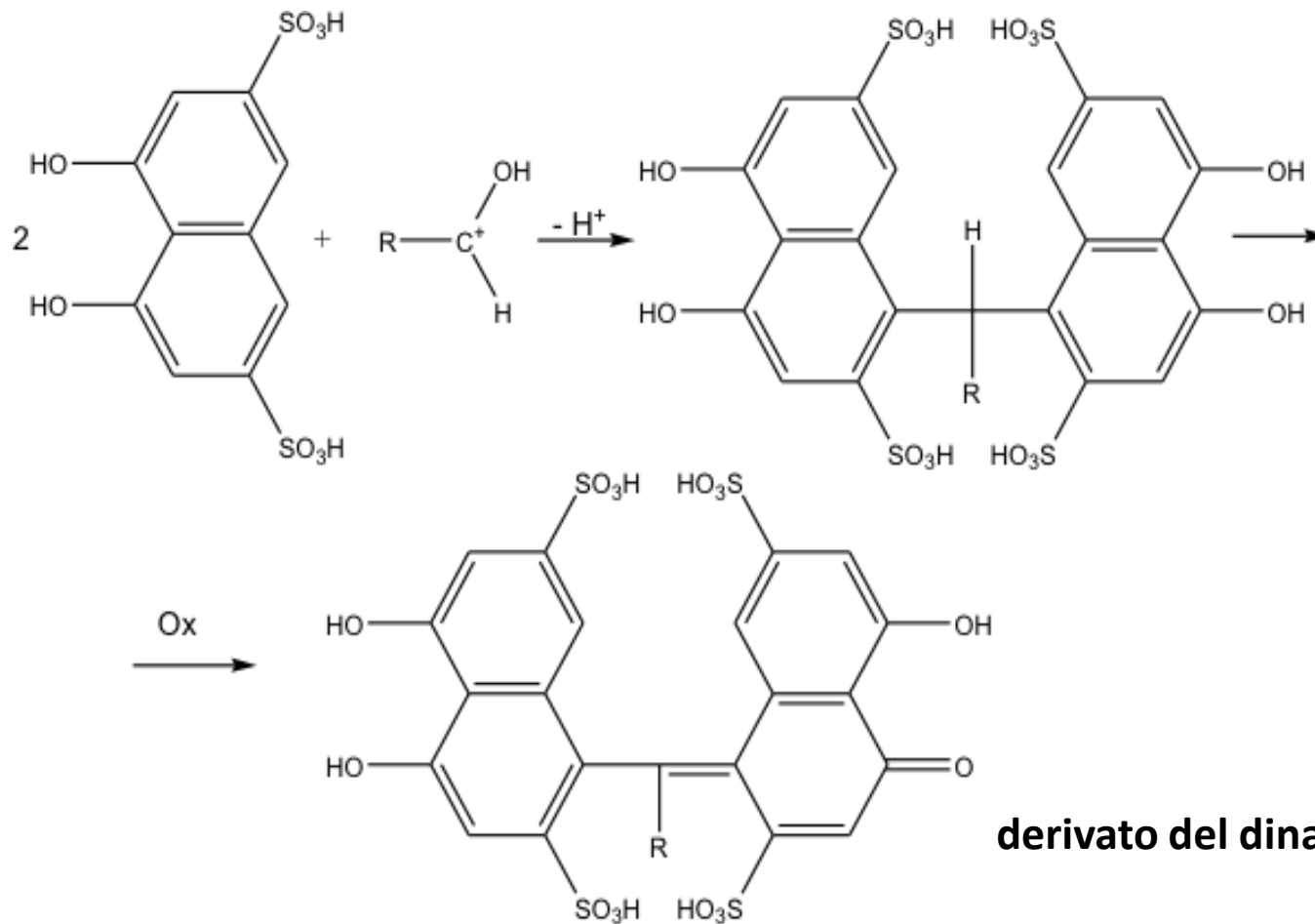
Penilloaldeide



acido diidrossinaftalensolfonico

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE



derivato del dinaftilmetano

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

- 6) La sostanza assorbe in UV, ma lo spettro NON è significativo.
- 7) La sostanza ha comportamento cromatografico

IDENTIFICAZIONE

Prima identificazione: A, D. Seconda identificazione: B, C, D.

A. Esaminare mediante **spettrofotometria di assorbimento infrarosso** (2.2.24), in confronto con lo spettro ottenuto con *benzilpenicillina potassica*

B. Esaminare mediante **cromatografia su strato sottile** (2.2.27).....

SOTTOGRUPPO V**PENICILLINE****Carattere riducente dopo idrolisi acida o basica:**

Acido fosfomolibdico – R. di Fehling – R. di Tollens - I_2 in salda d'amido

Saggio con acido cromotropico in H_2SO_4

SEA tra RCHO e ac.cromotropico → Derivati del dinaftilmetano colorati

Saggio con Sali di metalli (pesanti)

Formazione di Sali poco solubili al COOH in 2

Spettro UV non significativo

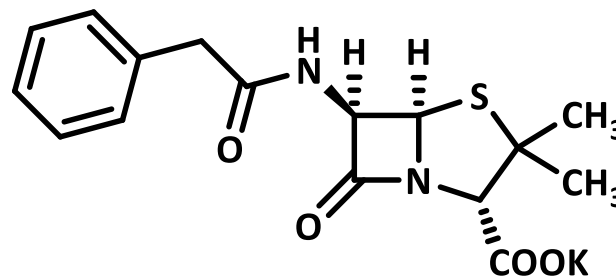
TLC

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

BENZILPENICILLINA POTASSICA

Molto solubile in acqua



Riconoscimento parte metallica

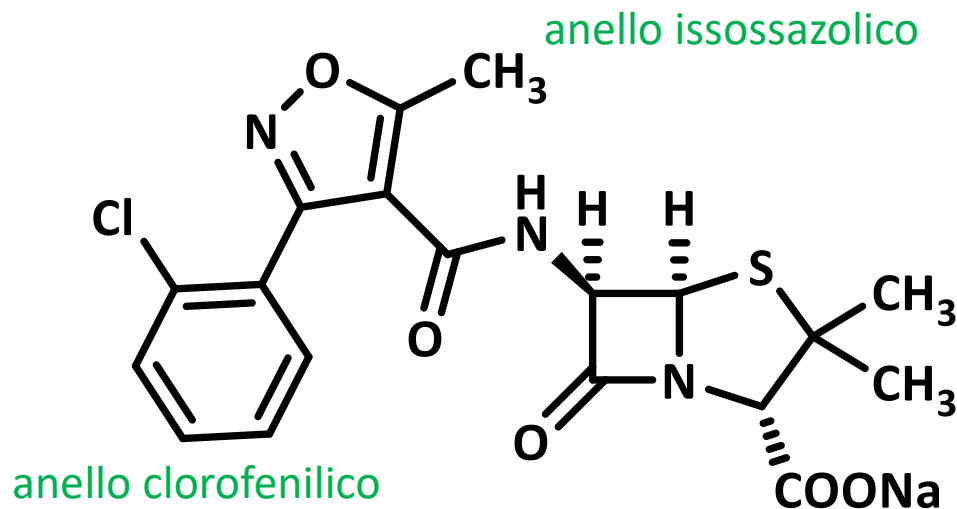
2) La sostanza lascia per calcinazione al cocchio un residuo bianco che colora la fiamma in violetto (usare il vetrino blu al cobalto).

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

CLOXACILLINA SODICA

Solubile in acqua



Riconoscimento parte metallica

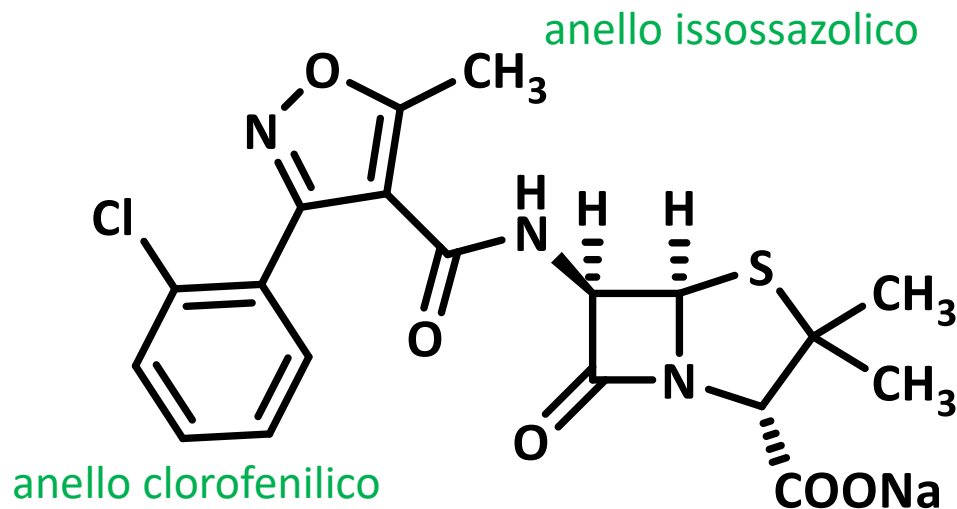
2) La sostanza calcinata al cocchio lascia un piccolo residuo bianco che colora la fiamma in giallo persistente.

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

CLOXACILLINA SODICA

Solubile in acqua



Ricerca del cloro con: - filo di rame
- MnO_2

SOTTOGRUPPO V

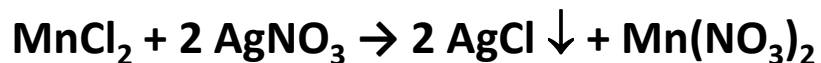
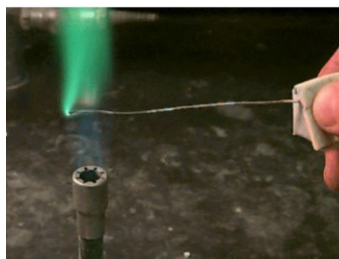
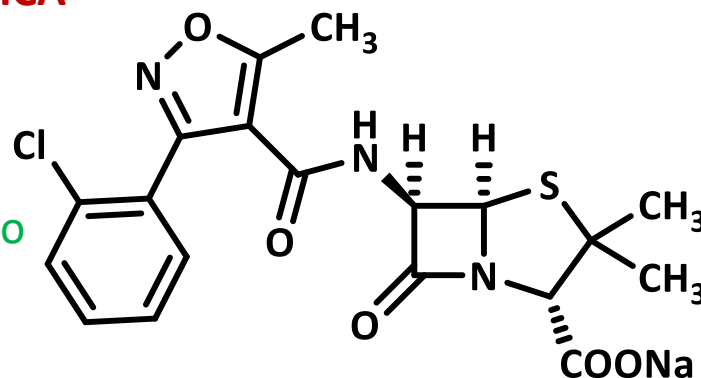
PENICILLINE

CLOXACILLINA SODICA

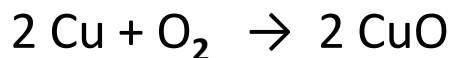
Ricerca del cloro con:

- filo di rame
- MnO₂

anello clorofenilico

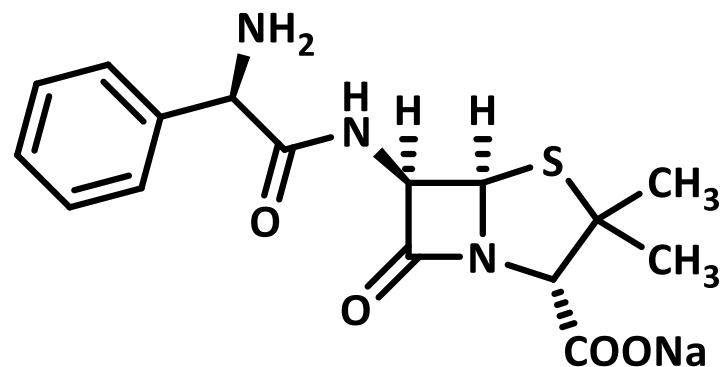


BIANCO



SOTTOGRUPPO V**PENICILLINE****AMPICILLINA SODICA**

Molto solubile in acqua

**Riconoscimento parte metallica**

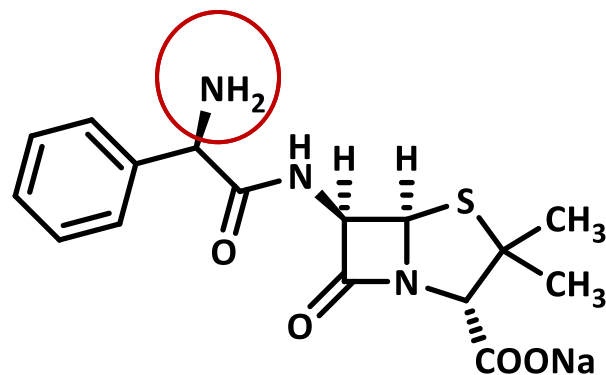
2) La sostanza calcinata al cocco lascia un piccolo residuo bianco che colora la fiamma in giallo persistente.

SOTTOGRUPPO V

PENICILLINE

AMPICILLINA SODICA

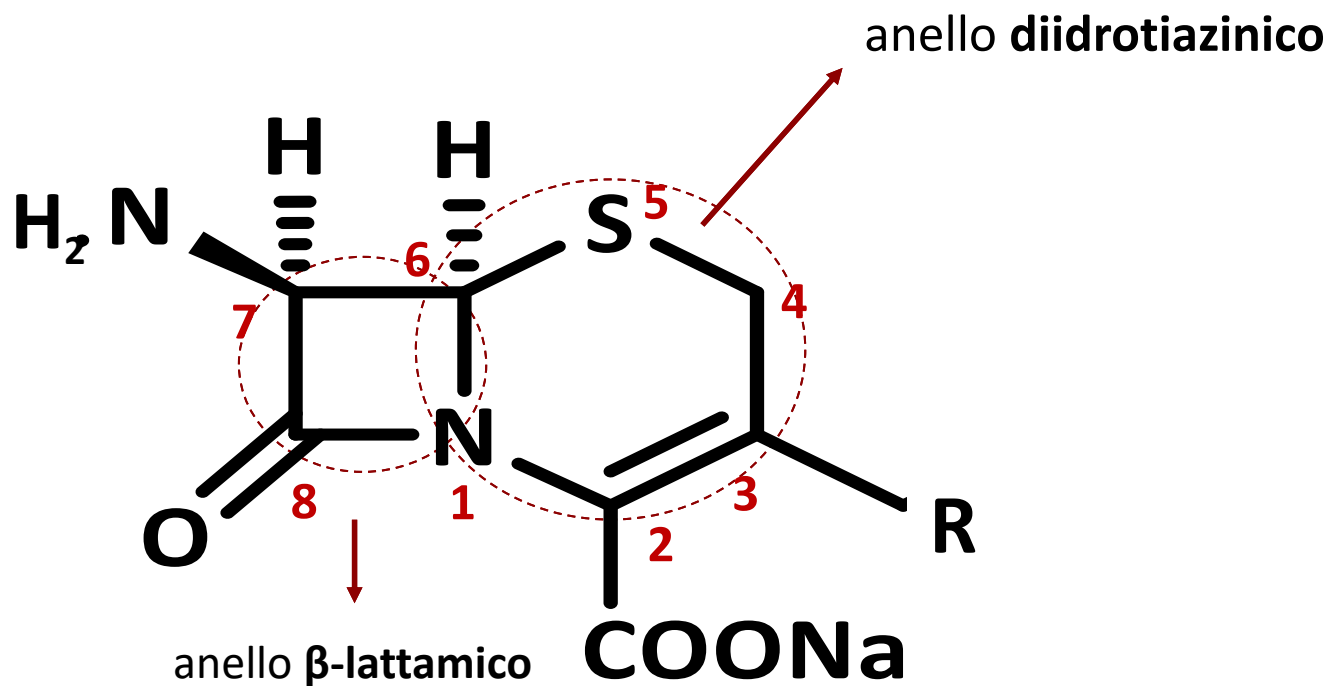
reagisce con il reattivo specifico per gli AA



5) A 10 mg di sostanza sciolti in 40 gocce di acqua si aggiungano 5 gocce di soluzione di ninidrina: tenendo a bagnomaria bollente per 10 minuti si sviluppa una colorazione rosso-bruna intensa.

SOTTOGRUPPO V

CEFALOSPORINE



Acido 7-amminocefalosporanico

SOTTOGRUPPO V**CEFALOSPORINE****Carattere riducente dopo idrolisi acida o basica:**

I_2 e salda d'amido - $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ - reattivo di Tollens - reattivo di Fehling

Riconoscimento senza idrolisi

$FeCl_3$ - sali di Hg (reattivo di Deniges e di Millon)- $CuSO_4$ (reattivo di Zwikker)

Con acido cromotropico in H_2SO_4 : colorazione viola

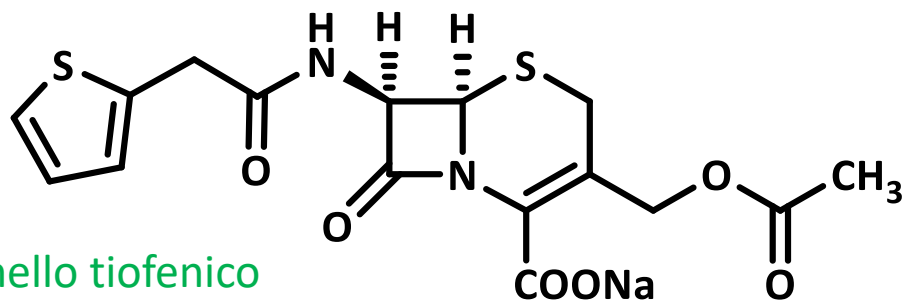
TLC

Spettro UV non significativo

SOTTOGRUPPO V

CEFALOSPORINE

CEFALOTINA SODICA



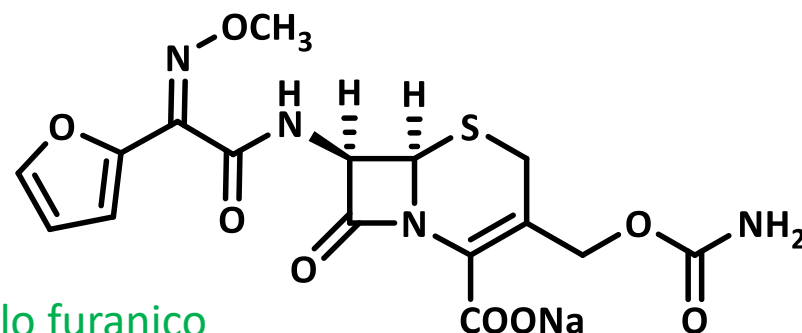
molto solubile in acqua

Riconoscimento parte metallica

2) La sostanza calcinata al cocchio lascia un piccolo residuo bianco che colora la fiamma in giallo persistente.

CEFUROXIMA SODICA

gruppo metossiiminico



molto solubile in acqua

1222 · 2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA