تحويل الامينات الى اميدات معوضة.

$NH_3 + RC(=O)Cl \longrightarrow RC(=O)NH_2$

كلوريد حامض — اميد

بتفاعل كلوريد السلفونيل مع الامونيا ينتج سلفوناميد

$NH_3 + ArS(=O)_2Cl \longrightarrow ArS(=O)_2NH_2$

كلوريد السلفونيل — سلفوناميد

في هذين التفاعلين اعلاه استغل تسريحين الامونيا نوع الكتروني غير مشارك ليهاجم كاشف نيوكليوفيلي يحمل ذره الكلور على شكل ايون كلوريد او ذره كبريت في مزيج كلوريد السلفونيل.

فاذا استبدلنا الامونيا بالامين الاولي او الثانوي يعطي اميد او سلفوناميد اما الامينات الثالثيه فتفشل في تكوين الاميدات او السلفوناميد فلا يتفاعل وكت ضوء تتابك هانزبرج)

$RNH_2 \xrightarrow{RCOCl} RCONHR$

امين اولي — اميد ثانوي

$R_2NH \xrightarrow{RCOCl} RCONR_2$

امين ثانوي — اميد ثالثي

$R_3N \xrightarrow{RCOCl} N.R$

تحتوي هذه على حامضية N اليدروجينية المتصلة بالهيدروجين يسمى هذا الكشف هانزبرج

① $RNH_2 \xrightarrow[OH^-]{ClSO_2C_6H_5} R\overset{H}{\underset{|}{N}}SO_2\text{-}C_6H_5$ (حامضية) $\xrightarrow[-H_2O]{OH^-}$ ايون ذائب في القاعدة $\xrightarrow{H^+}$

$RNHSO_2C_6H_5$

سلفوناميد غير ذائب بالحامض

② $R_2NH \xrightarrow{ClSO_2C_6H_5}$ $R_2\overset{+}{N}-SO_2-C_6H_5$ (لا يوجد هيدروجين حامضي)

مميز ثانوي بالقاعدة او الحامض

③ $R_3N \xrightarrow{ClSO_2C_6H_5}$ $[R_3\overset{+}{N}-SO_2-C_6H_5]\,Cl^- \xrightarrow{\bar{O}H}$ $R_3N^+-OSO_2-C_6H_5$

$\xrightarrow{+H}$ $R_3\overset{+}{N}H + HOSO_2C_6H_5$ (ذائب بالحامض)

NO_2

$C_6H_5-N_2^+Cl^- \xrightarrow[100]{H_2O,\,H^+}$ NO_2

C_6H_5-OH

هم تحضير لديازو

CO_2H

$C_6H_5-NH_2 \xrightarrow{NaNO_2,\,HCl}$ CO_2H

$C_6H_5-N=N \xrightarrow{C_6H_5N(CH_3)_2}$

CO_2H

$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$

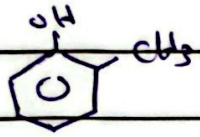
الفينولات

الفينولات :- مركبات عضوية صيغتها العامة ArOH تختلف الفينولات عن الكحولات عن طريق ارتباط OH مباشرة بحلقة البنزين

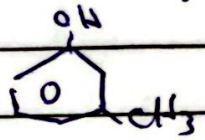
التسمية

تبعاً الى ابسط مركب في هذه المركبات هو الفينول يضاف الى الاسم المطلوب الموضوع على الحلقة حسب موقعها واسمائها . اما المركبات التي تحتوي على مجموعة CH3 على الحلقة فتسمى مشتقات Cresol

فينول



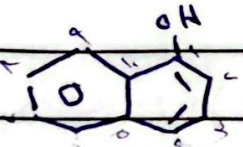
o-Cresol
اورثو كريسول



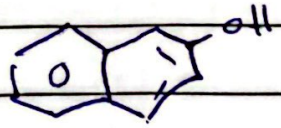
m-Cresol
ميتا كريسول

هايدروكينون
داي - هيدركسي بنزين

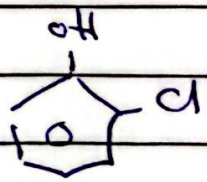
P-Cresol
بارا-كريسول



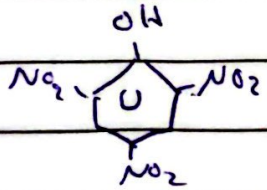
α-naphthol
الفا-نفثول



β-نفثول



الفا-كلوروفينول



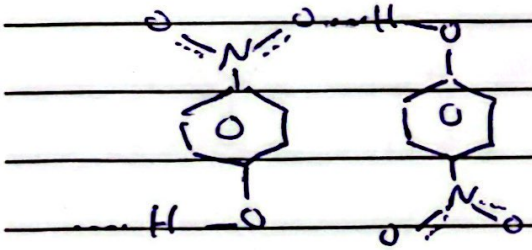
2,4,6-ثلاثي نايتروفينول
TNP

الخواص الفيزيائية

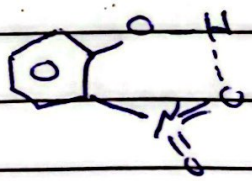
مركب الفينول النقي صلب متبلر درجة انصهاره 40.5°C يذوب بسهولة في الماء والفينولات ذات الوزن الجزيئي الصغير مواد صلبة متبلرة ذات درجة انضغاط منخفضة. ودرجة غليان عالية بسبب الاصرة الهيدروجينية. الفينولات ذات ذوبانية عالية في الماء بسبب الاواصر الهيدروجينية المتكونة مابينها وبين الجزيئات الماء. الفينولات غير محبوبة غالباً ما تكون عديمة اللون.

ايزومر نايترو فينول Isomeric nitro phenols

تمتلك ثلاث ايزومرات. نلاحظ ان الاورثو نايتروفينول يمتلك درجة غليان منخفضة وذوبانية منخفضة في الماء مقارنة مع الايزومرات البقية ويعتبر الوحيد من ضمن الايزومرات الثلاثة ويمكن تقطيره بخارياً والسبب في ذلك يعود الى تكوين اواصر هيدروجينية خارجية مابين الجزيئات (بالنسبة للايزومر p, m) واواصر هيدروجينية داخلية للايزومر (o)



p-nitrophenol



o-nitro phenol

اواصر هيدروجينية داخلية (جزيئية) اواصر هيدروجينية خارجية

قابلية الذوبان تزداد بالبارا وتقل (O) اورثو

درجة الغليان تزداد (ميتا) اعلى من الاورثو (O) لكن في البارا تتحقق من خلال تكوين حيد عالية درجة غليانها.

والسبب في ذلك تكوين اواصر هيدروجينية.

ذوبانية or

س/ ما السبب التي تكون درجة غليان p-nitrophenol اكبر من m-nitrophenol

في p-Nitrophenol الاصرة هيدروجينية الخارجية ترفع درجة الغليان وقابليه الذوبان في الماء وتخفف من ضغط البخاري

* درجة غليان المنزلات اكبر من الكحولات

- يذوب الفينول في القواعد القوية NaOH الناتج وتحوله الى ملح
- ولا يذوب في القواعد الضعيفة مثل $NaHCO_3$

والفينولات تتأكسد بسرعة اثناء حفظ في الضوء او عند استقبال الاكسجين او بالضوء الاف الكائنات دقيقة

* الحامضية : تكون املاح الفينول Acidity , salts of phenols

- المنزلات اكبر حامضية من الكحولات وافل من الحوامض الكاربوكسيلية

$RCOOH > Ar-OH > R-OH$

وذلك لسببين هما.

1- في القواعد الضعيفة تذوب الحوامض الكاربوكسيلية نتيجة تحولها الى املاح في القواعد القوية تذوب في الفينولات ولا تذوب في الكحولات

$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOO^-Na^+ + CO_2\uparrow$ نفي

$ArOH$ or $ROH + NaHCO_3 \rightarrow N.R$ غير نفي

$ArOH + NaOH \longrightarrow ArO^-Na^+$ مع بترك نفي

$ROH + NaOH \rightarrow N.R$ غير نفي .

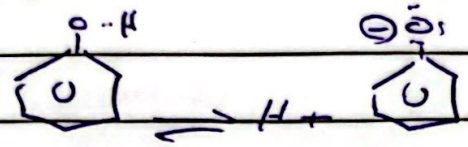
- طايت عنفكك الحوامض الكاربوكسيلية اكبر من الفينولات

مراجعة

الايون السالب الناتج من تفكك الفينول (ايون فينوكسيد) اكثر استقرارا من الايون السالب الناتج من تفكك الكحول بسبب الرونانس.

$$ROH \rightleftharpoons H^+ + RO^-$$

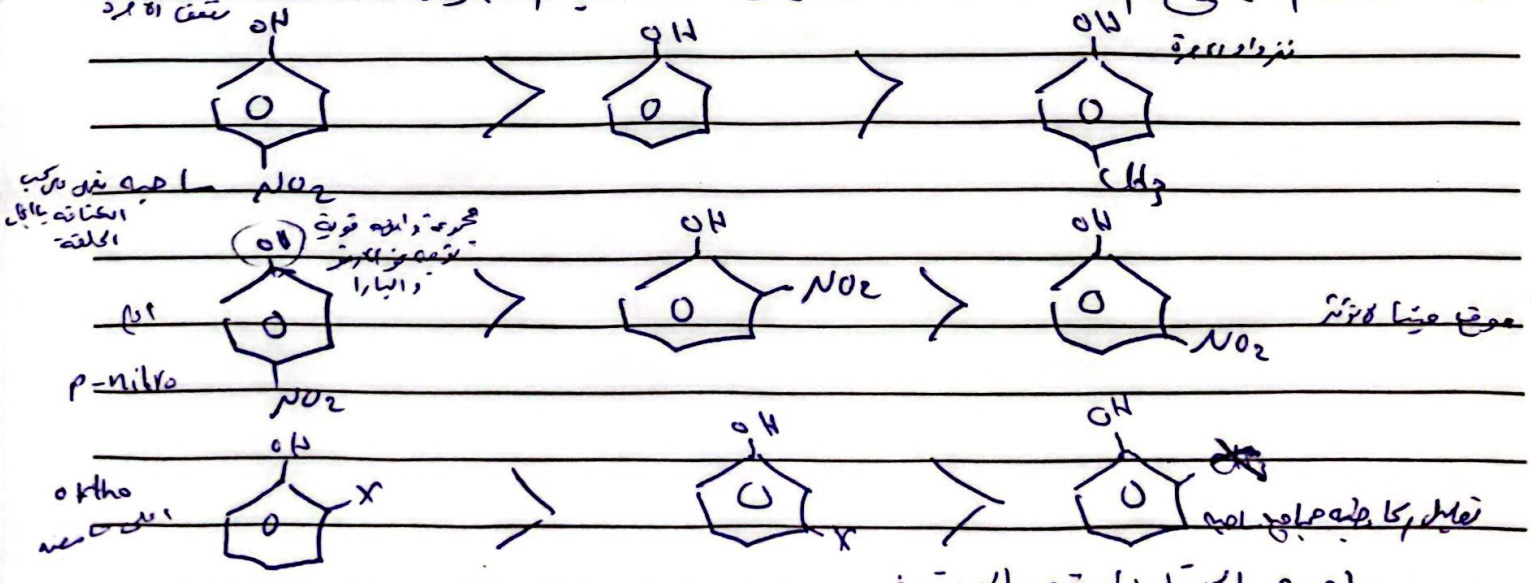
كمثال توضيحي:

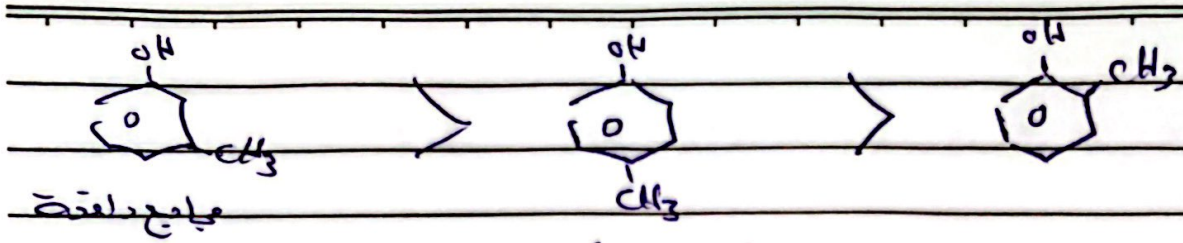


ان اختلاف قوة حامضية بين الفينولات والكحولات والحوامض الكاربوكسيلية يمكن من امكانية استخدام هذه الخاصية لفصلها عن بعض.
الفينول من الممكن فصله عن المركبات غير الحامضية عن طريق الذوبانية في القواعد، ويتم فصله عن الحوامض الكاربوكسيلية عن طريق خاصية عدم ذوبانه في الكاربونات المائية لبيكاربونات.

تعمل المجاميع الساحبة على زيادة حامضية الفينولات لذلك يتوجب المركب 2,4,6 ثلاثي نايتروفينول في القواعد الضعيفة مثل بيكاربونات الصوديوم.

تعمل المجاميع الدافعة على تقليل حامضية الفينولات



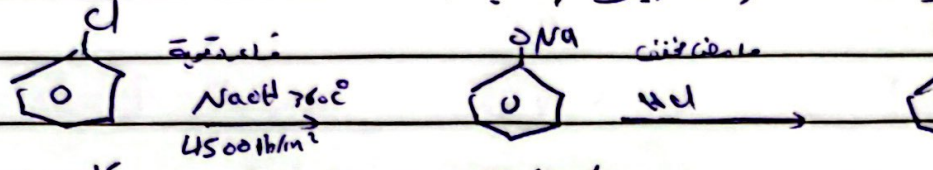


مجاميع دافعة — تقلل من تأثير المجموعة الدافعة — اورثو

OH لا يؤثر — ترجه في الاورثو والبارا

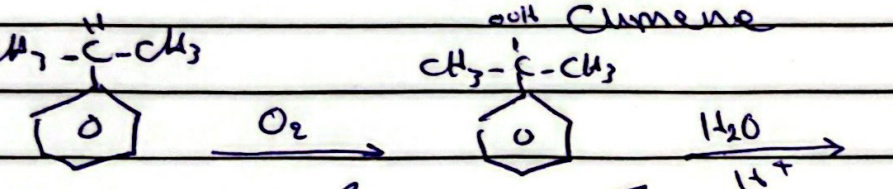
طرق تحضير الفينولات (تحضير صناعياً)

١- هاليدات اريل



كلوروبنزين — قاعدية NaOH 360° — ملحية NaO — حامض قوي HCl — فينول

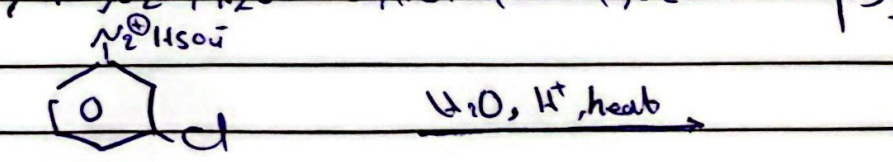
٢- اكسدة كيومين



كيومين — كيومين هيدروبيروكسيد — فينول + اسيتون

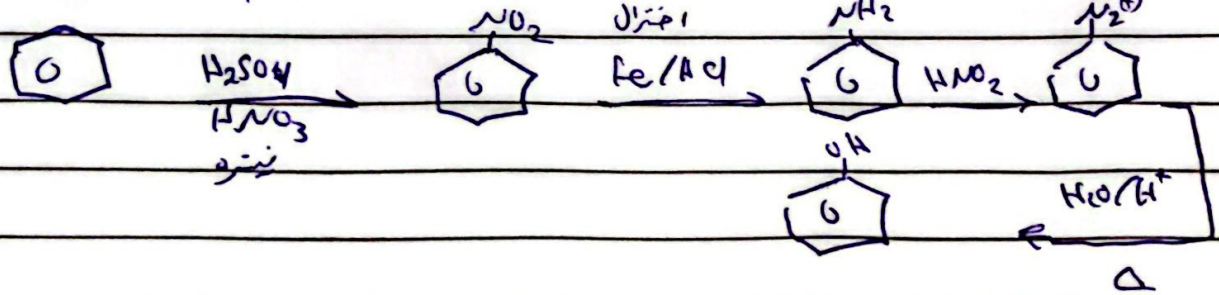
التحضير المختبري

١- تحلل ملح الديازونيوم



ميتا-كلوروفينول

* مبتدأ بالبنزين حضر الفينول بواسطة ملح الديازونيوم



نيترو — اختزال — H_2O/H^+

- تفاعل تحضير لفينول الاندماج لقاعدي لمركبات أسلفة