التجربة الثالثة :

التحلل المائي لاملاح الدايازونيوم

(تحضير الفينول)

التحلل المائي لأملاح الديازونيوم Hydrolysis Of Diazonium Salts

الغرض من التجربة:

تحضير الفينول

الفينولات مركبات عضوية اروماتية ذات الصيغة العامة Ar-OH

حيث -Ar هي حلقة بنزين معوضة او غيرمعوضة وبالتالي فان مجموعة الهيدروكسيل تكون مرتبطة بشكل مباشربحلقة البنزين ،وفيماعداذلك فان اي ذرة كربون تفصل بين الهيدروكسيل والبنزين تحول الكحول الى اروماتي مثال ذلك الكحول البنزيلي $Ar-CH_2-OH$

المجموعة الوظيفية للفينول هي (OH)والبها تعودفعالية الحلقة الشديدة خلافا بحلقة البنزين غير المعوضة. تسمى الفينولات بصيغتين :

١-جعل مجموعة (OH)معوضة وتسمية المركب بترقيم المجموعة واضافتهاالى بقية المركب مثال:

$o-OHphCH_3$	$m-OHphCH_3$
2-hydroxy toluene	3-hydroxy toluene
o-Cresol	m-Cresol

٢-جعل المجموعة المعوضة الثانية بالتسمية وتلحقها بكلمة فينول مثال:

4-methyl phenol

p-Cresol

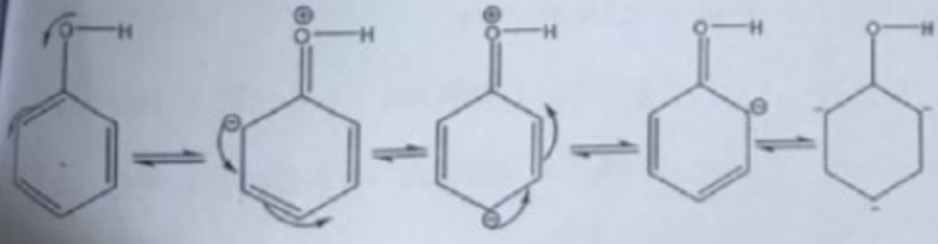
جميع الفينولات تكون صلبة تقريبابدرجة حرارة الغرفة وترتبط بين بعضهاالبعض بواسطة الاواصر الهيدروجينية كمافي الكحولات الاليفاتية

المركبات الفينولية تكون معتدلة الذوبان في الماءولها رائحة مميزة قوية
وسبب وجود زوجين من الالكترونات الحرة على ذرة الاوكسجين فان
نتوقع نوعين من السلوك الكيميائي:

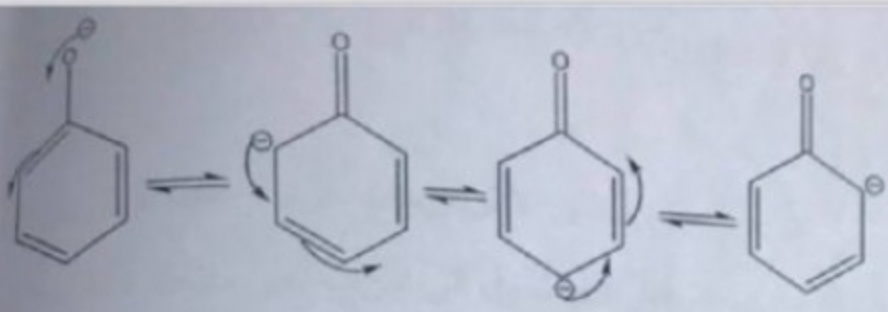
١-انكسار أصرة (O-H) $Ar-O-H \rightarrow ArO^- + H^+$

٢-انكسار أصرة (C-OH) $Ar-OH \rightarrow Ar^+ + OH^-$

ويكون انكسار الأصرة(O-H)سهل جدانسبة الى الأصرة(O-H)في الكحولات الاليفاتية ،لكن انكسار الأصرة(C-O) يكون صعب جدا ويمكن توضيح ذلك من خلال مشاركة الالكترونات الحرة التي على ذرة الاوكسجين في رنين مع الحلقة الاروماتية ينتج منه تغيير متبادل لفعالية الهيدروكسيل والحلقة نسبة الى الكحولات والهيدروكاربونات الاروماتية على التوالي والذي يمثل بالاشكال الرنينية التالية:



وتكون حامضية الهيدروجين (انكسار O-H) متزايدة بسبب النقص الالكتروني على الاوكسجين حيث يزداداستقطاب الآصرة (O-H) بسبب الثبات بواسطة الرنين ،امالايون الفينوكسايدالناتج من هذاالانكسار(ArO-) يكون اكثر استقرارامن الفينول نفسه بسبب الرنين من جهة وعدم وجود الشحنة الموجبة على الاوكسجين من جهة اخرى كما هوموضح بالاشكال الرنينية



هذاالنقص للاوكسجين الالكتروني يبررصعوبة انكسار الأصرة (C- O)
حيث ان هذاالانكسار لايمكن ان يحصل الافي وسط حامضي وبنسبة ضئيلة

ومن الجدير بالذكران حامضية هيدروجين المجموعة الوظيفية تكون كافية لكي تسلك الفينولات سلوك الحوامض الضعيفة عندما تكون ذائبة بالماء (PH<7)حيث يتغيرلون ورقة عباد الشمس الى الاحمر وهذا يعني ان الفينولات لاتتفاعل مع الصوديوم الحرفقط وتعطي الفينوكسيدات بل تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم (القواعد) لتعطي نفس الناتج وتكون ضعيفة التحلل بالماءومستقرة بوجودالماء:

$$Ar\text{-}OH + Na \rightarrow ArONa + 1/2\ H_2$$

$$Ar\text{-}OH + NaOH \rightarrow ArONa + H_2O$$

اما فيما يخص الحلقة نفسها تكون منشطة نسبة الى البنزين من ناحية الاستبدالات الالكتروفيلية التي تحدث خصوصا في المواقعortho,para

تدخل الفينولات تفعلات عدة منها :

١-الاسترة :حيث تتحول الى الاستربوجود الانهدريدات او كلوريدات الحامض الكاربوكسيلي ولاتتحول بوجود الحامض الكاربوكسيلي نفسه .

$$ArOH + CH_3COOCOCH_3 + NaOH \rightarrow ArOCOCH_3 + CH_3COOH$$

٢-الايثرة:حيث تتحول الى الايثر بدرجات حرارة عالية تصل الى $400^{o}C$ لتكون ايثرات متناظرة ،وتتحول الى ايثرات غير متناظرة من خلال تفاعل الفينوكسايد مع هاليدات الالكيل .

تدخل الحلقة البنزينية تفاعلات عدة منها:

١-تفاعلات الاضافة :حيث يمكن اشباع الحلقة بالهيدروجين بوجود النيكل كعامل مساعد متحولة الى الكحول الثانوي

$$ArOH + 3H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_{11}OH$$

Phenol Cyclohexanol

٢-تفاعلات التعويض : تعاني الحلقة البنزينية تفاعلات التعويض الالكتروفيلي(هلجنة،نيترة،سلفنة،الكلة)وتكون اكثر سهولة مماقي البنزين في موقعي اورثو و بارا نسبة الى المجموعة الوظيفية للفينول

$$ArOH + 3HNO_3 \rightarrow (NO_3)_3phOH$$

Phenol Nitric acid 2,4,6-trinitrophenol

Picric acid

٣-ومن التفاعلات الاخرى المهمة هي تفاعلات الاتحاد مع املاح الدايازونيوم لأعطاء الملونات وتفاعل الفينول مع الفورمالديهايدلأعطاء مركبات ذات اوزان جزيئية عالية تدعى الراتنجات bakelite وهومن المواد الصناعية المهمة في صناعة البلاستيك.

تحضير الفينول:

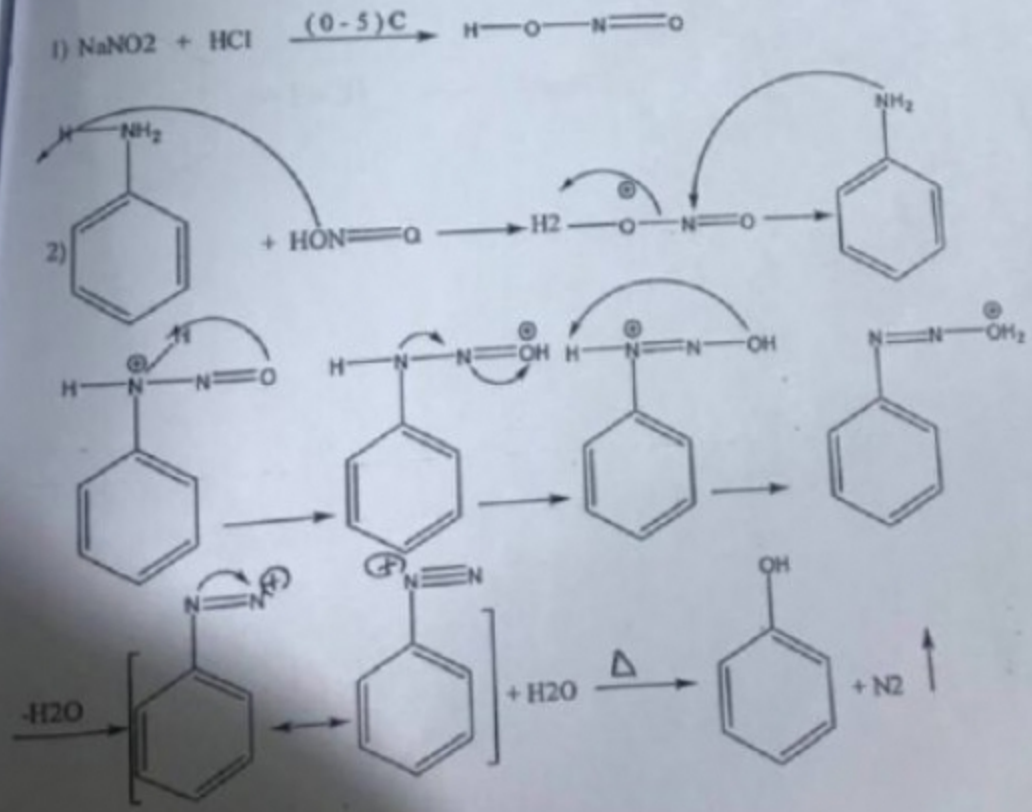
يتم تحضير الفينول بواسطة مايسمى diazotation للامينات الاروماتية او التحلل المائي لأملاح الديازونيوم وهي من الطرق الصناعية الشائعة .

حيث يتم تحضير املاح الديازونيوم من الامينات الاروماتية الاولية وذلك بتفاعلها مع حامض النتروزومن ثم يتم ملح الديازونيوم مع الماء يتكون الفينول كما في المعادلات التالية:

$$Ar\text{-}NH_2 + O{=}N\text{-}OH + HCL \rightarrow Ar\text{-}N{=}N\text{-}Cl + 2H_2O$$

$$Ar\text{-}N{=}N\text{-}Cl + H_2O \xrightarrow{\Delta} Ar\text{-}OH + N_2\uparrow + HCL$$

Mechanisim:



طريقة العمل:

١-يوزن 1g من كلوريدالاتيلينيوم 1ml من حامض الهيدروكلوريك المركز في دورق دائري القعر ٠

٢-يوزن 0.5g من نتريت الصوديوم مع 2ml من الماء في دورق ثاني يضاف الدورق الثاني الى الاول ويبرد٠

٣-يصعد المزيج لمدة 15min نلاحظ ظهور لون بني و هوتحرر غاز النتروجين ٠

٤-يتم الكشف عن الفينول بواسطة كلوريد الحديديك III اذ يتكون لون احمر (معقد)٠