

ملاحظة:

مشتقات الحموض السلفونية الدورية بدأت من حمض الكبريت، ثم بمعادلة ال(OH) وال(H)ب(R)و(NH₂) على الترتيب نحصل على حمض السلفونيك

الصيغة العامة للسلفوناميدات تتركب من

وظيفة كبريتية

وظيفة أمينية

حلقة عطرية + الجذر R (تختلف المركبات عن بعضها بنوع الجذر المرتبط بالمجموعة الأمينية العطرية أو المجموعة الكبريتية) والجذر قد يكون جذر عطري أو ألكيلي

تفاعلات الاستعراف العامة:

تعتمد على الكشف عن المجموعات الوظيفية (كبريت، أمين، حلقة عطرية)

7. (الكشف عن جوهر الكبريت:

نقوم بأكسدة السلفاميد، فيتحول الكبريت إلى شاردة الكبريتات SO₄ وكما نعلم أن شاردة الكبريتات تكشف بترسبها بواسطة كلور الباريوم، فينتج لدينا **كبريتات الباريوم**





2. الكشف عن مجموعة الأمين العطرية:

☞ أهم هذه التفاعلات هو **الديأزة** ومبدأه:

تعطي مركبات الأمين مع حمض الآزوتي (الذي يحضر مباشرة من مفاعلة نترت الصوديوم مع حمض كلور الماء) مركب ثابت هو دي آزونيوم في حال كان الأمين عطري أولي (كما في السلفوناميدات) بمفاعله مع الفينول نحصل على مركبات ملونة هي الدي آزو.

☞ هنالك تفاعلات أخرى مثل :

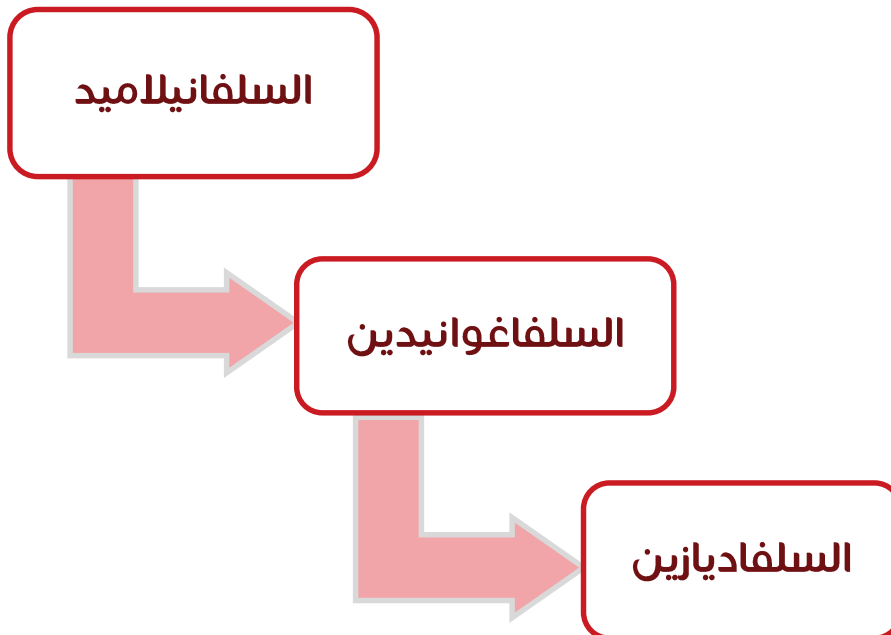


3. الكشف عن النواة العطرية

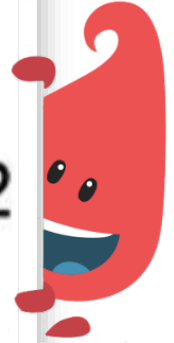
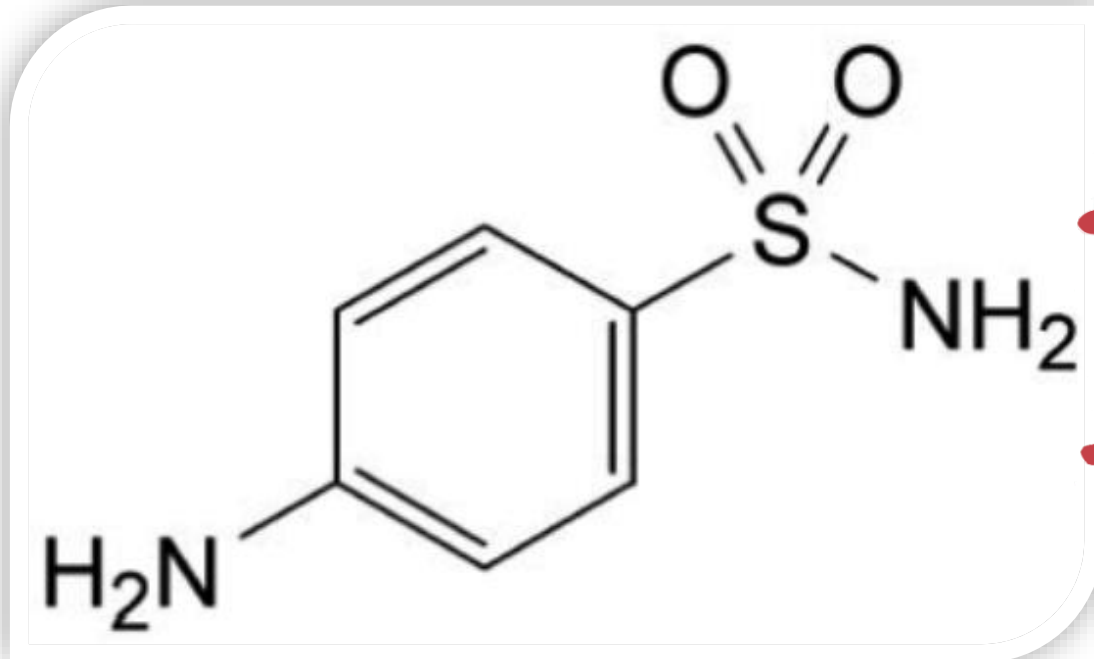
☞ حيث تعطي جميع السلفوناميدات القابلة للانحلال في حمض كلور الماء مع ماء البروم راسبا **ابيض مصفر او ابيض** (سنجريه في المعاييرة)

معايرة السلفوناميدات

سنقوم بدراسة ثلاثة مركبات :



السلفانيلاميد SulfaniLamide



وزنه الجزيئي 172,2 Kg

بشكل مسحوق متبلور أبيض أو أبيض مصفر

لا ينحل بالماء لذلك يضاف الحمض لتمام الانحلال

منحل بالكحول والأسيتون

درجة الانصهار 165-166 م

يفحص بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء

مادة مطهرة ومضادة للجراثيم



تفاعلات الكشف

كشف الوظيفة الامينية العطرية الحرة (تفاعل الديأزة)

- ✱ يتفاعل نترت الصوديوم مع السلفانيلاميد المنحل بحمض كلور الماء ثم بإضافة محلول بيتا نفتول الصودي يتشكل راسب برتقالي
- ✱ العمل :

- يذاب 100 ملغ من مركب السلفا في 2 مل من حمض كلور الماء 2 mol.
- ثم يضاف عدة قطرات من محلول نترت الصوديوم المئوي
- وبعد دقيقتين يضاف 1 مل من بيتا نفتول الصودي

يظهر راسب احمر او برتقالي

■ ملاحظة :

- ✱ دور حمض كلور الماء هنا هو :
- ✓ توليد حمض الازوتي (حمض النترك) من جهة
 - ✓ ومُحل للسلفانيلاميد من جهة أخرى

الكشف عن الكبريت

✱ العمل :

- يسخن قليل من مركب السلفا مع 1 مل من حمض كلور الماء المدد و 1 مل من الماء
- الاوكسجيني المركز يمكن إيقاف التسخين عند ازدياد الفوران (الناتج عن انطلاق O_2)
- ثم يبرد قليلا ويرشح ويضاف كلور الباريوم فتتشكل الكبريتات التي تكون بشكل راسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$.

يظهر راسب ابيض هو كبريتات الباريوم





التفاعل الذي يعتمد على تحري الوظيفة الامينية العطرية

● يتفاعل السلفانيلاميد مع الفينول وبرومات البوتاسيوم بوسط حمضي فيظهر لون احمر بنفسجي ناتج عن تشكل مركب كينون ايمين الملون

● العمل:

- 1مل سلفانيلاميد
- 0.5 مل فينول
- 0.5 مل برومات البوتاسيوم
- 0.5مل حمض كلور الماء

يعطي لون احمر بنفسجي

التفاعل الوصفي

◆ نضيف قليل من المركب

◆ ثم تضاف بضعة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى الانحلال التام (يسخن اذا لزم الامر)

◆ يضاف 1مل من تحت بروميد الصوديوم او هيبو كلوريد الصوديوم فيظهر لون احمر تزداد شدته مع الزمن

ملاحظة

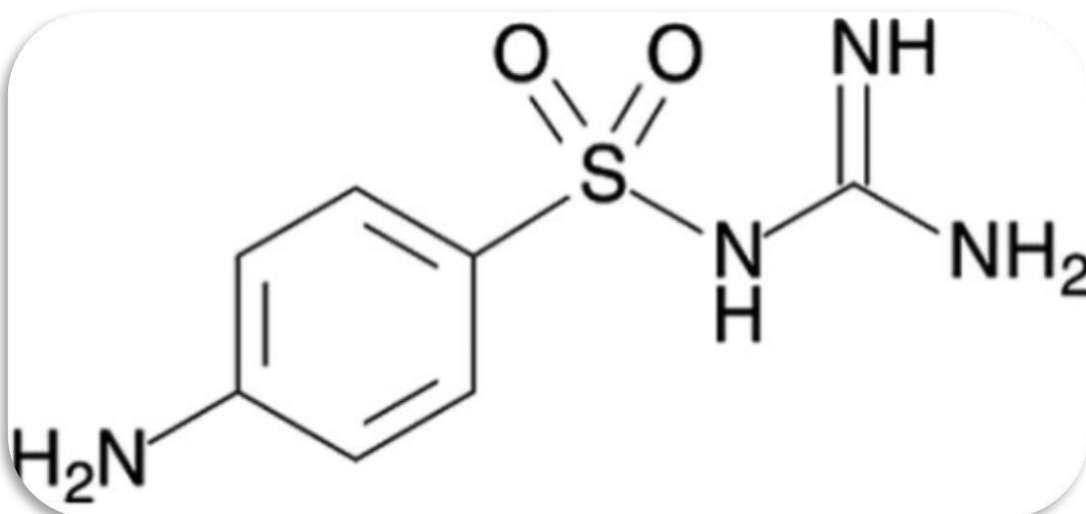
في حال استبدال السلفانيلاميد بالسلفاغوانايندين او السلفاديارين

فإن هذا اللون تخف شدته مع الزمن ولذلك فإن هذا التفاعل

يستخدم للتفريق بين السلفانيلاميد والسلفاغوانايندين

أو بين السلفانيلاميد والسلفاديارين

السلفاغوانيديين Sulfaguanidine



✎ مسحوق ناعم متبلور ابيض ينحل بلحموض المدنية الممددة

✎ كما انه ضعيف الانحلال بالماء

✎ يستعمل كمضاد دوائية موضعي

✎ درجة الانصهار 189-193م

الاستعراف

● تضاف عدة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم الى السلفاغوانيديين المنحل بحمض كلور الماء

● فيظهر راسب ينحل من جديد بالحرارة معطيا بخاراً يحول ورقة عباد الشمس إلى اللون الأزرق (لم نقم به في المختبر)

ملاحظة
هاامة

كل السلفاميدات تنحل بالصود
ماعدا السلفاغوانيديين





السلفاديازين

تفاعله المميز

نضع 5ملغ من مركب السلفاديازين في أنبوب تجربة جاف قسمه العلوي محاط بورقة ترشيح مبللة بلماء .

نسخن بلطف حتى الانصهار

ثم نجمع بلورات الامينوبردين المتجمعة على سطح الجدار الداخلي بلقضيض الزجاجي وتحل 1مل ريزورسينول غولي موضوع في أنبوب ثاني (مع بقاء القضيض داخل الأنبوب) ثم يضاف 1مل من حمض الكبريت الكثيف

يعطي لون أحمر بنفسجي

معايرة السلفوناميدات

يمكن مقايسة السلفوناميدات حسب طرائق عديدة من أهمها:

1. **مقياس الترسيب:** وذلك بعد أكسدتها وترسيبها بحالة كبريتات الباريوم ثم تجفيف الراسب ووزنه * معايرة وزنية *
2. **مقياس البروم:** الخاص بالحلقة العطرية
3. **مقايسة لونية:** وتعتمد على تفاعل الديأزة والذي يعطي مشتقات لونية تتناسب شدتها مع تركيز المركب السلفوناميدي في الوسط (طريقة فيزيائية كيميائية)
4. **طريقة أخرى:** باستعمال الدي ميتيل فورماميد بوسط لا مائي وباستعمال محلول هيدروكسيد البوتاسيوم عشر نظامي وذلك لأن السلفوناميدات حموض ضعيفة (معايرة حمض أساس بوسط لا مائي¹

¹ أتت حموضة السلفوناميد من البوتون (الهيدروجين الحركي) الموجود.





معايرة السلفانيلاמיד

المبدأ

تعتمد على مقياس البروم حيث يتثبت البروم تثبت كمي على الحلقة العطرية في السلفانيلاמיד ويتكون مشتق برومي وهو عبارة عن تفاعل استبدال محب للإلكترونات

المعادلات (مطلوبة)



ملاحظات

- ◆ تساعد وظيفة NH_2 العطرية على تمام تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي دون الحاجة لوسيط.
- ◆ المعايرة هي **معايرة بالرجوع** حيث استخدمنا كمية زائدة من البروم فقسم يتثبت على الحلقة العطرية تثبت كمي والقسم الزائد تتم معايرته والفائض من البروم لا يعاير إلا بيود البوتاسيوم حيث البروم يطرد اليود ثم اليود المنطلق يعاير بتحت كبريتيت الصوديوم.

عل: يتم توليد البروم
أنيأ؟؟

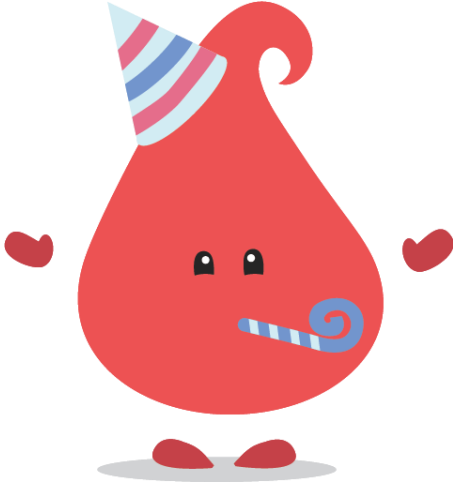
لأنه غير ثابت كيميائياً ويتصعد بدرجة حرارة الغرفة حيث يتشكل من برومات البوتاسيوم العيارية وبروم البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت

تذكر

- ✓ إن كل من اليود و البروم سريعي التصعد ولذلك توضع منتجاتها في أوعية معتمة .
- ✓ لا يوجد محلول مقايسة يعاير البروم ولذلك نستخدم يوديد البوتاسيوم .



طريقة العمل



- 10 مل من محلول السلفانيلاميد .
- 20 مل برومات البوتاسيوم 0.1 N
- 2 g بروم البوتاسيوم.
- 20 مل من الماء المقطر.
- 10 مل حمض كلور الماء الطبي

عند إضافة حمض كلور الماء سوف ينطلق البروم
لذلك نجهز السدادة ونغلق الوعاء فوراً وإلا ستتأثر
المعايرة كما أن البروم غاز سام يسبب العقم

- يوضع في الظلام لمدة 15 دقيقة ثم يضاف إليه 10 مل من محلول يود البوتاسيوم العشري وعندها نلاحظ اللون الأصفر.
- نغسل السدادة بمقدار 10 مل ماء مقطر الذي يضاف إلى الوعاء.
- ثم يعاير اليود المتحرر بتحت كبريتيت الصوديوم 0.1 N حتى زوال اللون (قبل المعايرة يكون اللون أصفر)

² من المهم جداً استخدام معص معاير في السحب المحلول المجهول السلفانيلاميد وبرومات البوتاسيوم.



الحساب

7. طريقة أولى

$N.V = (برومات) N1.V1 + (سلفانيلاميد) N2.V2$ (تحت الكبريتيت)

$$0.1 \times 20 = 0.1 \times N1 + 10 \times N1 \times 0.1$$

ومنه نحسب $N1$

$$Eq = N1 \cdot Cg/l$$

$$Eq = Mw / n = 172.2 / 4 = 43.05$$

حيث

✓ n (عدد المتبادلات) = 4 = كل جزيئة سلفانيلاميد احتاجت 4 ذرات بروم

✓ Mw (الوزن الجزيئي للسلفانيلاميد) = 172.2g

2. طريقة ثانية

كل $N 1 L$ من برومات البوتاسيوم تعادل g 43.05 من السلفانيلاميد

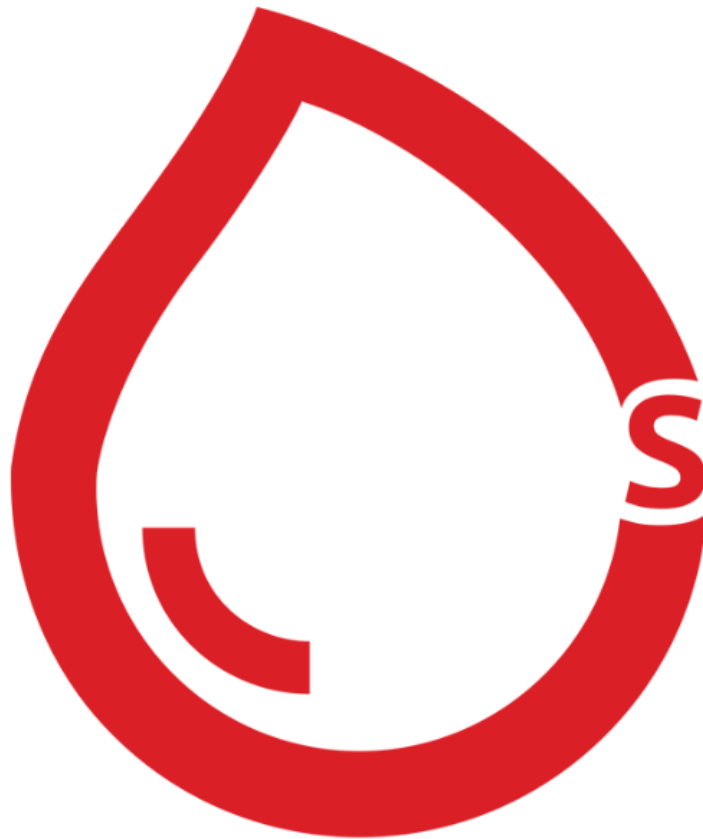
كل $N 0.1 L$ من برومات البوتاسيوم تعادل g 4.305 من السلفانيلاميد

كل $N 0.1 ml$ من برومات البوتاسيوم تعادل g 0.0043 من السلفانيلاميد

تركيز السلفانيلاميد = $(20 - \text{المصروف}) \times 0.004305 = g/10ml$

نضرب الناتج ب 100 للتحويل إلى g/l





RBC_s