

الشامل في

الكيمياء العضوية العملية



أ.د. الجازي بنت إبراهيم العفالق

المطبعة
Al-Kimyawi
Co. Ltd.

مقدمة

إن النقص الشديد في الكتب العربية الجامعية المتخصصة في العلوم البحتة يستدعي الاهتمام من أساتذة الجامعات لإيجاد مثل هذه الكتب ، ومن هنا كان التفكير في إعداد هذا الكتاب الذي يرفد حقلاً من حقول الكيمياء العضوية العملية ، وبما أن الكتب العربية المتوفرة في وطننا الغالي لا تغطي جميع مفردات مناهج الكيمياء العضوية العملية في الكليات والمعاهد العليا ، لذا كانت الغاية تأليف كتاب يغطي أغلب مفردات مناهج هذا العلم ، فضلاً عن افتقار المكتبة العربية إلى مثل هذا النوع من الكتب.

قد حاولت أن يكون أسلوب هذا الكتاب مبسطاً قدر الإمكان ، مع الشرح الكافي لإبراز الفكرة الأساسية للموضوع.

يقع هذا الكتاب في سبعة فصول ، تناولت الفصول الثلاثة الأولى التعريف بالأدوات والأجهزة التي يحويها معمل الكيمياء العضوية ، الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية ، تقنية وفصل المواد العضوية. وخصص الفصل الرابع والخامس للكشف عن المجموعات الوظيفية ، إستراتيجية التعرف عليها وتحضير بعض مشتقاتها. أما الفصل السادس فخصص للتحليل الوصفي للمخاليط العضوية ، ثم الفصل السابع فقد خصص لتحضير الحلقيات غير المتجانسة وبعض التحضيرات لصناعية.

وإني إذ أتقدم بهذا الجهد المتواضع لطلبة الكليات أمل أن أكون قد وفقت فيما أصبوا إليه من تحقيق الأهداف المنشودة وأن ينفع به هؤلاء الطلبة ويكون عوناً لزملائي من أعضاء هيئة التدريس.

المؤلفة ...

الاحتياطات والسلامة في المعمل

- احتياطات عامة.
- الاحتياطات والسلامة في المعمل.

احتياطات عامة:

1. لا يجوز الحضور إلى المعمل إلا في الساعات المخصصة وفي وجود المشرف المختص.
2. تلبس نظارات السلامة، وفي حالة استخدام العدسات اللاصقة، تقرأ الحماية الشخصية (ص 4).
3. يمنع الأكل والشرب في المعمل.
4. إذا كان لديك أي شك حول طريقة التجربة أو إجراءات السلامة فيها، فلا بد من الاستفسار من المشرف قبل العمل.
5. ضرورة معرفة علامات السلامة الملصقة في المعمل وعلى العبوات الكيميائية وإتباع إرشاداتها.

الاحتياطات والسلامة في المعمل:

الكيمياء العضوية العملية مهنة آمنة إذا تم التعامل معها بحرص، فمعظم المواد المستخدمة في الكيمياء العضوية قابلة للاشتعال، أو سامة، أو الاثنين معاً.

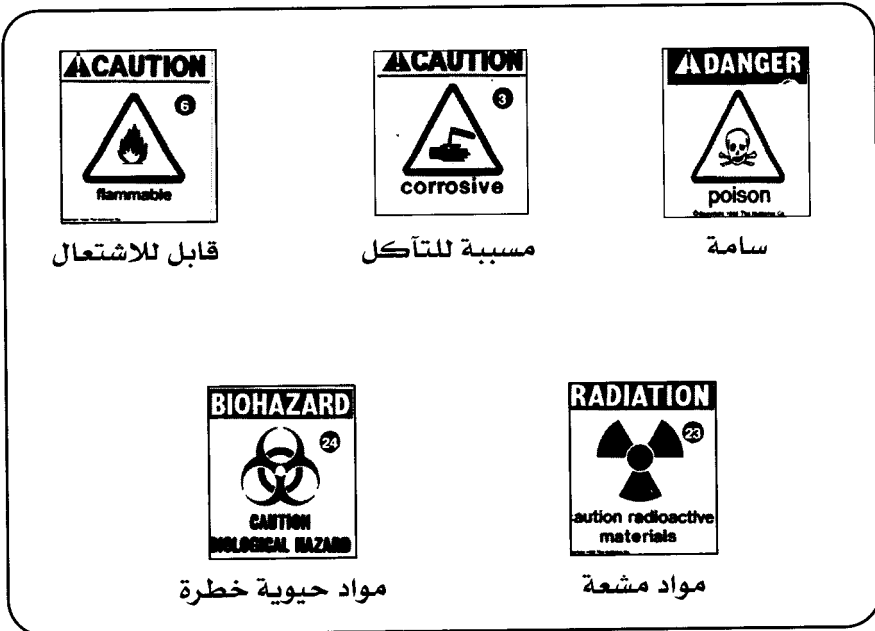


مخاطر الكيماويات:

عادة تختار التفاعلات الكيماوية غير السامة في التدريس قدر الإمكان ولكن لابد من إتباع الآتي:

1. عند التعامل مع الكيماويات يجب أن تكون بعيداً من الفم و الجلد والعين والملابس.
2. تجنب استنشاق البخار أو غبار المواد المتطاير
3. لا تتذوق أي شيء في المعمل.

بعض علامات السلامة:



CAUTION



wear ear protection
© Houghton Mifflin Harcourt Co.

CAUTION



wear goggles or
face protection
© Houghton Mifflin Harcourt Co.

CAUTION



wear face protection
© Houghton Mifflin Harcourt Co.

البس واقي الوجه البس واقي العين أو الوجه البس واقي الأذن

CAUTION



wear safety glasses
© Houghton Mifflin Harcourt Co.

البس نظارة السلامة

CAUTION



wear hand protection
© Houghton Mifflin Harcourt Co.

البس واقي اليد



دش السلامة



غسيل العين



الإسعافات الأولية



طفاية حريق

الحماية الشخصية :

1. العين: تلبس النظارات الواقية، وفي حالة استخدام العدسات اللاصقة لا بد من توخي الحرص الشديد لمنع دخول أي مادة داخل العين. فالمواد الكيماوية السامة أو الحارقة أو الضارة تخترق العدسة بسرعة ويكون الغسيل في هذه الحالة مستحيلاً.
2. اليد: التدريب الجيد على تناول الكيماويات والأدوات المعملية يساعد على اكتساب مهارة استخدامها وعلى أي حال عند تناول المواد السامة، الحارقة أو الضارة من الأفضل استخدام أدوات الوقاية مثل النظارات والقفازات... إلخ.
3. الملابس: لا بد من لبس بالظو المعمل فهو يساعد على الحماية نوعاً ما، إضافة إلى عدم الحاجة إلى التغيير اليومي للملابس.

معايير عامة :

1. لا تسخن المواد الكيماوية أو تخلط أو تصب أو ترح قريباً من الوجه، كما أن الزجاج الكيماوية لا بد أن تكون فوهتها بعيدة عن الوجه والجسم.
2. لا تسحب السوائل بالمناصة عن طريق الفم، بل يستخدم معبئ المناصة.
3. كن حذراً مع الحوامض والقواعد القوية، خاصة عند التسخين، ولا تضيف أبداً الماء إلى الأحماض أو القواعد المركزة.
4. يتم التعامل مع المواد التي تعطي أبخرة ضارة في دولاب ساحب للأبخرة فقط، مع لبس القفاز الحامي، ومن هذه المواد انهديريد حمض الخليك و البرومين و هاليد الفوسفور و جميع كلوريدات الأحماض و حمض النيتريك المدخن و محلول الأمونيا المركز و الأمونيا و ثاني أكسيد الكبريت و مواد أخرى يُسأل عنها عند أول استخدام لها.

مخاطر الحريق:

معظم السوائل والمذيبات متطايرة وقابلة للإشتعال و بعضها يكون فوق أكسيدات قابلة للإنفجار عندما تتعرض للهواء وهذه بعض المحاذير العامة التي تساعد على تجنب الحرائق.

1. لا تستخدم اللهب مطلقاً في تسخين السوائل العضوية حتى الكميات البسيطة، يستخدم بدلاً من ذلك الحمام المائي و الحمام الزيتي أو المعطف الكهربائي، ویراعى الحرص على تناول الإیثر و الإیثر البترولي وثاني كبريتيد الكربون فهي مواد متطايرة ودرجات اشتعالها منخفضة.

2. لا تسخن السوائل العضوية في دوارق مفتوحة بل يستخدم المكثف، كذلك الحال عند تبخير المذيب لتخليص الناتج منه قد يستخدم المبخر الدوار في هذه الحالة.

3. لا تسخن في نظام مغلق من أي نوع.

4. قبل استخدام الإیثر أو أي مادة متطايرة تأكد من إغلاق اللهب أو أي مصدر للاشتعال حولك أو حتى في المحيط المجاور ومن المفضل العمل في دولا ب صاحب للغازات بدلاً من طاولة العمل.

5. تكون بعض المواد مثل: الإیثر والهیدروكربونات وفوق الأكاسيد قابلة للانفجار عند تخزينها، ولذا تحفظ في مكان بارد وتفحص من حين لآخر، كما أن تقطير المذيبات المكونة لفوق الأكاسيد خطر جدا، حيث تنفجر عند تسخينها ولذلك قبل إجراء هذه العملية لابد من الكشف عن وجود فوق أكسيد.

التجارب التي تتطلب استخدام الضغط أو التفريغ:

1. يوضع مجفف التفريغ في أثناء التشغيل في غرفة أو صندوق آمن.
2. لا تستخدم الدوارق مسطحة القاعدة في التفريغ عدا دورق بوخنر.

3. توضع دوارق التفريغ في أثناء العملية خلف حاجز شفاف، ولا تستخدم الدوارق المخدوشة.

الفصل الأول

الأدوات والأجهزة المستخدمة

في مختبرات الكيمياء العضوية

- الأدوات الزجاجية.
- الأدوات المعدنية البسيطة.
- الأجهزة.
- أدوات هامة أخرى.

الفصل الأول

الأدوات والأجهزة المستخدمة في مختبرات الكيمياء العضوية

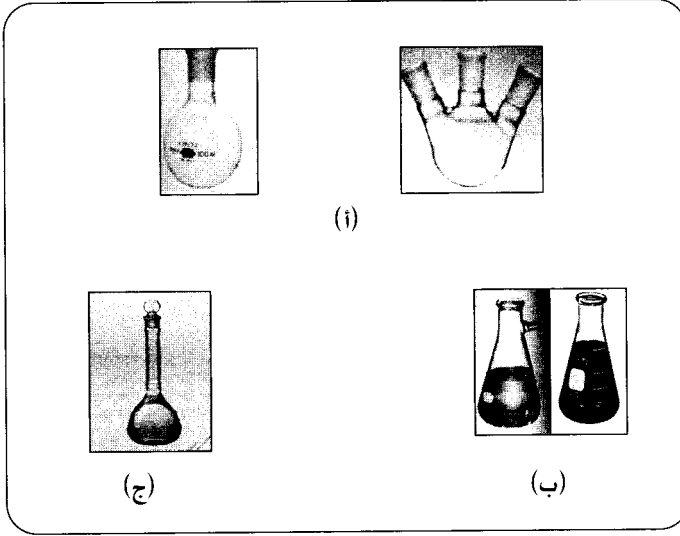
تتطلب طرق التحضير أو تنقية المواد أو فصلها إلى غير ذلك من التقنيات العملية في معامل الكيمياء العضوية التعامل مع أدوات زجاجية وأجهزة وتطبيق تقنيات معينة، بعدها يصبح الطالب متمكناً من تناول واستخدام هذه الأدوات والأجهزة:

الأدوات الزجاجية:

الدوارق:

تتخذ الدوارق أشكالاً وأحجاماً مختلفة حسب الاستخدام، فمنها ما هو مستدير القاع، وتستخدم للغليان والتقطير، وقد يحتوي بعضها على أكثر من فتحة لتركيب مكثف وجمع تنقيط ومقلب شكل (1-1-أ).

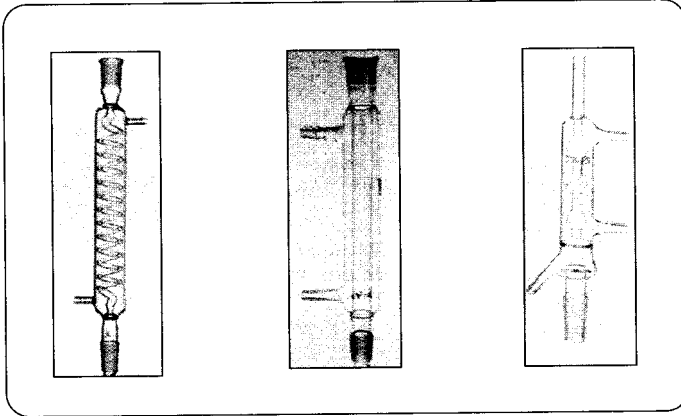
دوارق مخروطية (Erlenmyer) وتستخدم في الخلط والمعايرة، منها ما يحتوي على فتحة جانبية تستخدم في الترشيح، حيث توصل هذه الفتحة بمضخة لسحب الرشيح شكل (1-1-ب) أما لتحضير المحاليل العيارية فتستخدم الدوارق القياسية شكل (1-1-ج).



الشكل (1-1)

المكثفات:

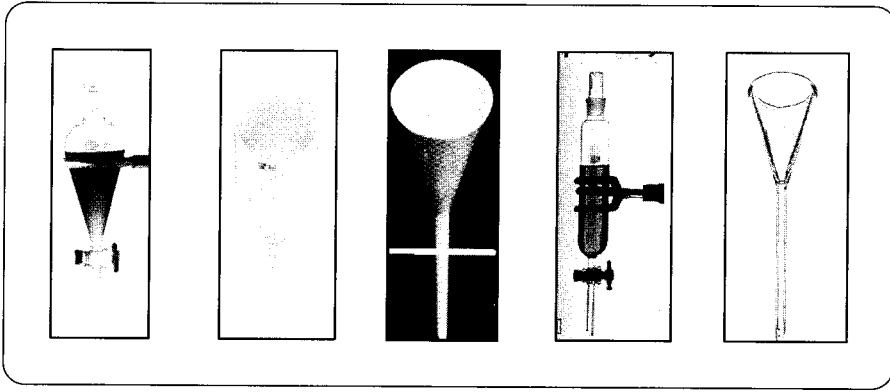
وتستخدم للغليان أو التقطير، حيث تثبت على الدوارق المستديرة السابقة الذكر، وتتخذ أشكالاً مختلفة في الأنبوبة الداخلية، حيث تكون على شكل مستقيم أو حلزوني كما في الشكل (2-1).



الشكل (2-1)

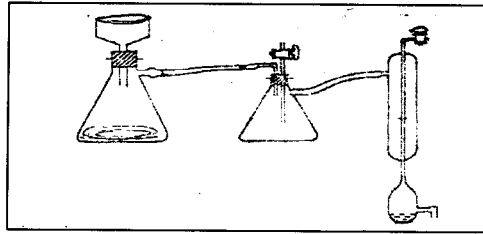
الاقناع:

يستخدم القمع (أ) للترشيح العادي، بينما في حالة التقيط أو الفصل فيستخدم (ب) و(ج)، ويسمى القمع (د) قمع بوخنر لجمع أكبر قدر من المادة الصلبة بعد تحضيرها وترشيح السائل عنها، وهو مصنوع من البورسلان وبه ثقب في القاع حيث تسد بورقة ترشيح، ويثبت هذا القمع على حلقة من المطاط فوق فوهة دورق بوخنر، أما قمع هيرش شكل (هـ) فهو مشابه لقمع بوخنر عدا أن شكله مخروطي ويستخدم لترشيح المواد قليلة الكمية، شكل (3-1).



الشكل (3-1)

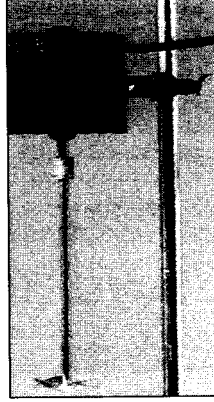
وفي الحالتين الأخيرتين يستخدم في الترشيح مضخة مائية توصل بدورق الترشيح عن طريق مصيدة، شكل (4-1).



الشكل (4-1)

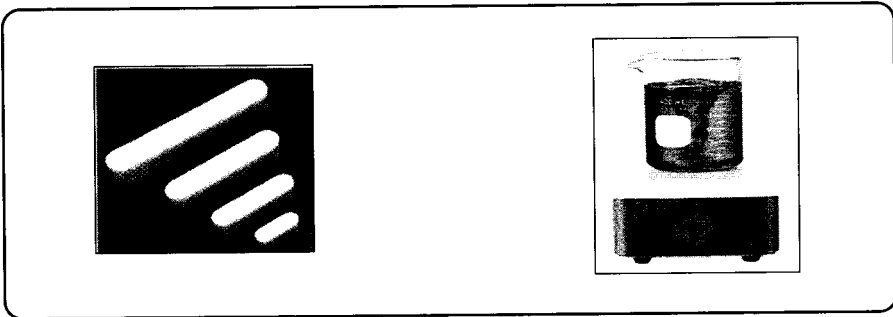
المقلبات:

تصنع المقلبات بصورة عامة من الزجاج، إلا أن هناك ما هو مصنوع من سبائك غير قابلة للصدأ شكل (1-5-أ)، ومنها ما هو مصنوع من التيفلون، ويختلف الجزء السفلي من المقلب حسب كمية المخروط المراد تقلبيه أو حجم الدورق.



الشكل (1-5-أ)

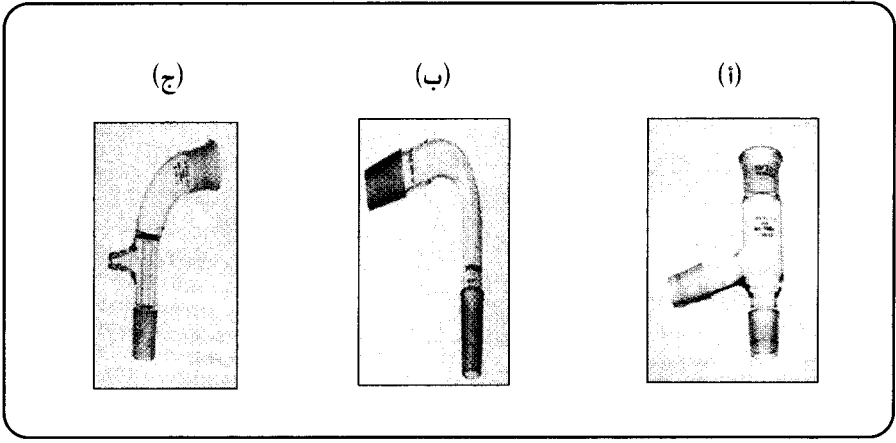
كما أن هناك مقلبات مغناطيسية، وهي مكونة من قطعة مغناطيسية مغطاة بالزجاج أو البولي بروبيلين أو التيفلون توضع في الدورق، تدور بواسطة توليد حقل مغناطيسي كهربائي من جهاز يوضع أسفل الدورق، شكل (1-5-ب).



الشكل (1-5-ب)

التوصيلات:

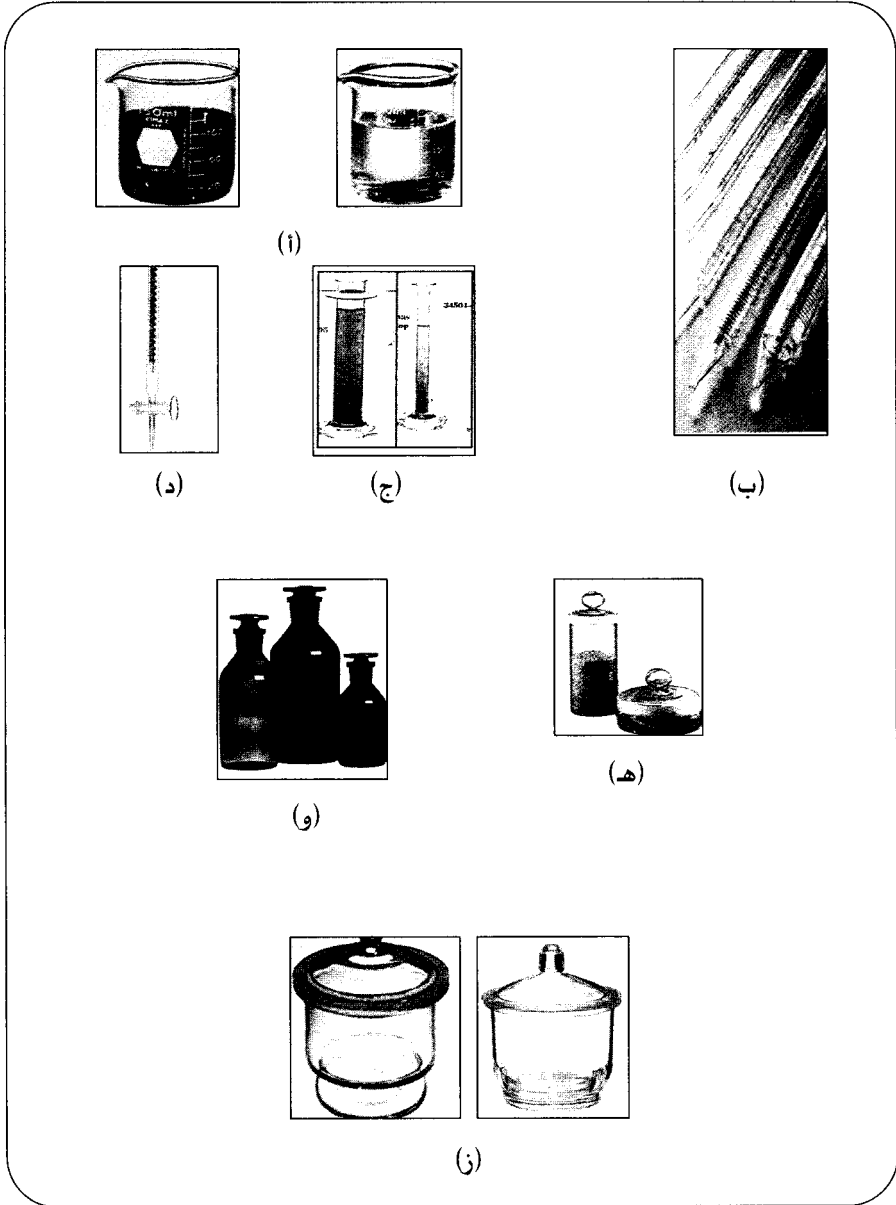
يستعان بوصلات مختلفة الأشكال لربط الأجهزة الزجاجية، فمثلاً تستخدم الوصلة (أ) و(ب) بين المكثف ودورق الاستقبال في جهاز التقطير، كما تستخدم الوصلة (ج) بين المكثف ودورق التقطير إضافة إلى وصلات أخرى مختلفة شكل (6-1).



الشكل (6-1)

هناك الكثير من الزجاجيات الهامة شكل (7-1) مثل: الكؤوس الزجاجية.....

(أ) لإذابة مادة صلبة في سائل أو لخلط مادتين، الماصات (ب)، المخابير(ج) وتستخدم لأخذ أحجام معلومة، السحاحة (د) وتستخدم في المعايرات، زجاجات الوزن (هـ)، زجاجات الكواشف الكيميائية (و) والمجففات (ز).

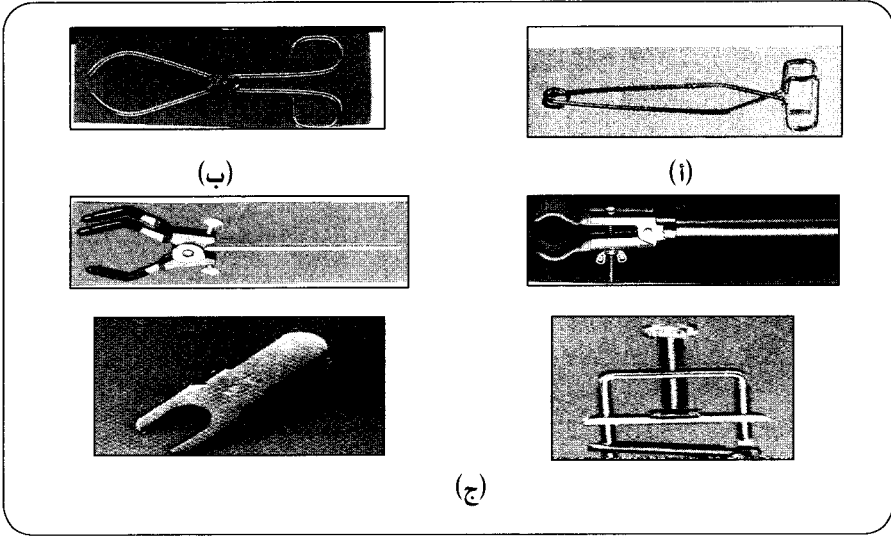


الشكل (7-1)

الأدوات المعدنية البسيطة:

المواسك:

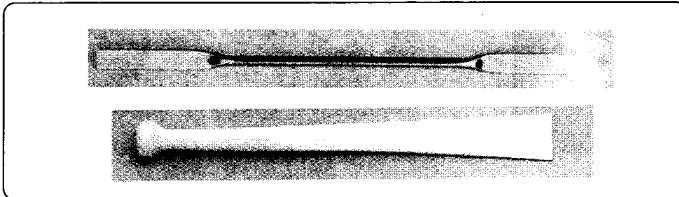
ومنها مواسك للأنايب (أ)، مواسك للبطايق والكؤوس (ب) وهناك مواسك مختلفة لأغراض معملية أخرى شكل (8-1)



الشكل (8-1)

ملاعق:

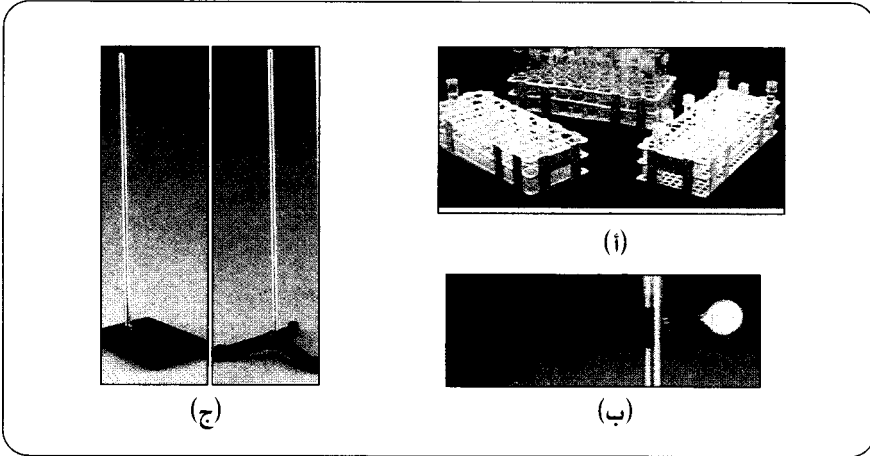
وتستخدم لحمل المواد في أثناء الوزن أو لأغراض أخرى، وتتخذ أشكالاً وأحجاماً مختلفة، شكل (9-1).



الشكل (9-1)

العوامل المعدنية:

تستخدم لحمل الأنابيب (أ)، أو لحمل الدوارق في أثناء التسخين (ب)، أو عمودية لتثبيت السحاحات وأعمدة أو دوارق الفصل.

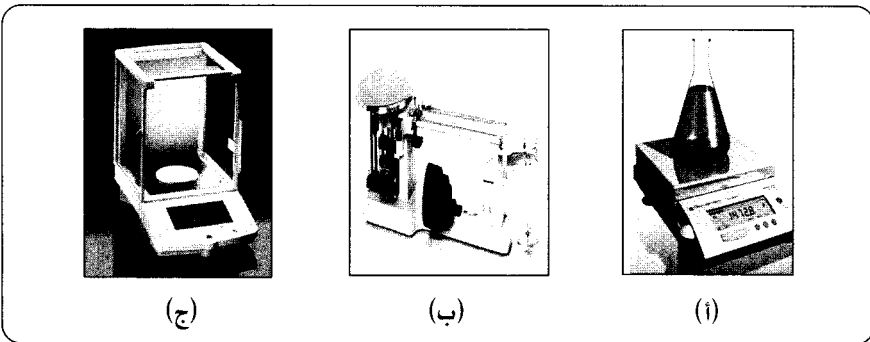


الشكل (10-1)

الأجهزة:

1. الموازين:

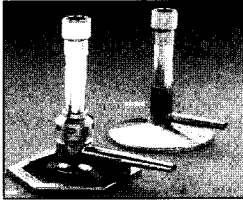
منها الكهربائي والعادي، وتفاوت في تحملها وحساسيتها، شكل (11-1)



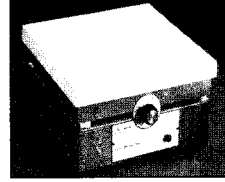
الشكل (11-1)

2. أجهزة التسخين:

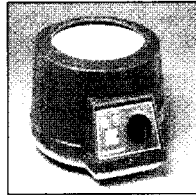
تختلف أنواعها وأشكالها حسب استخدامها شكل (1-12)، فمثلاً السخان ذو السطح الساخن (أ) يستخدم لجليان السوائل والمحاليل على نطاق واسع، مصباح بنزن (ب) الذي يصدر لهياً، لا يستخدم للسوائل القابلة للاشتعال، هناك أيضاً سخانات المعطف الكهربائي (ج)، والفرن الكهربائي (د) وتستخدم لأغراض التسخين والتجفيف الحمامات المائية (هـ).



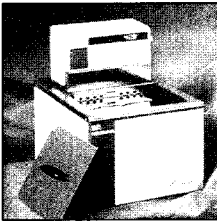
(ب)



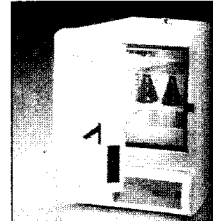
(i)



(ج)



(هـ)



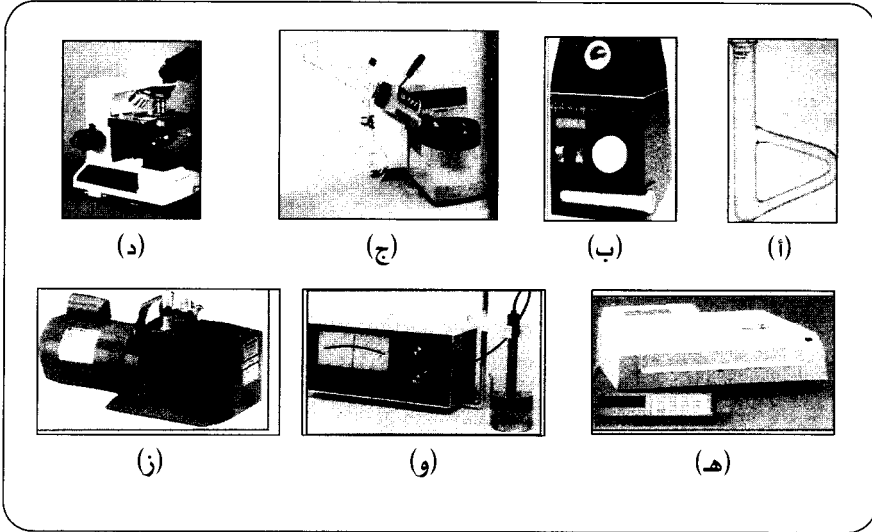
(د)

الشكل (1-12)

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

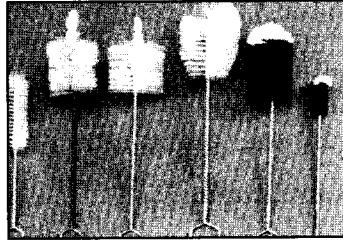
أجهزة متنوعة تستخدم في معام الكيمياء العضوية لأغراض مختلفة، شكل (13-1) مثل:

- جهاز قياس درجة الانصهار. منها العادي (أ) والكهربائي (ب).
- جهاز التبخير الدوار: ويستخدم لتبخير المذيبات من محاليلها بمساعدة التبخير على حمام مائي كهربائي ومضخة مائية أو زيتية (ج).
- المجهر: وله استخدامات مختلفة منها التعرف على الشكل البلوري لبعض المركبات (د).
- جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (هـ).
- مضخات: وهي متنوعة منها الزيتية والهوائية (و).
- المطياف: ويستخدم لقياس الامتصاص الضوئي سواء في منطقة المرئي أو فوق البنفسجي (ز).

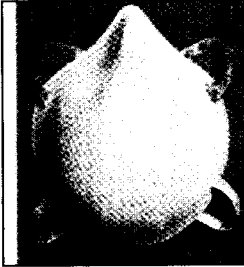


الشكل (13-1)

يوضح الشكل (1-14) أدوات هامة لا يستغني عنها معمل الكيمياء العضوية، منها أدوات تساعد في تنظيف الزجاجيات كفرش الغسيل (أ)، أدوات السلامة مثل: النظارات، الكمامات والقفازات (ب)، كما يبين الشكل (ج) أوراق تباع الشمس وأوراق الترشيح وأوراق الرقم الهيدروجيني والخرز الزجاجي الذي يستخدم لتنظيم الغليان.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل (1-14)

تقرير عملي (1)

الأدوات والأجهزة المستخدمة في مختبرات الكيمياء العضوية

التمرين (1):

دوئي في القائمة (ب) مجال استخدام الزجاجيات والأدوات المدونة في القائمة

(i):

(ب)	(أ)
	الخرز الزجاجي
	الملعقة
	الدورق العياري (القياسي)
	الدورق المخروطي
	الدورق ذو الفتحة الجانبية
	المكثف
	قمع بوخنر

التمرين (2):

حددي في القائمة ب مجال استخدام الأجهزة الآتية:

(ب)	(أ)
	السخان ذو السطح الساخن
	الحمام المائي
	جهاز التبخير الدوار
	المطياف

الفصل الثاني

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية

للمركبات العضوية

- درجة الانصهار.
- درجة الغليان.
- الكثافة.
- معامل الانكسار.
- النشاط الضوئي.
- الوزن الجزيئي.
- القياسات الطيفية.

الفصل الثاني

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

يلزم للتعرف على تركيب المادة العضوية تعيين ثوابتها الفيزيائية مثل درجة الانصهار، درجة الغليان، النشاط الضوئي، معامل الانكسار والكثافة. ولا بد من أن تكون المادة نقية جداً عند قياس هذه الثوابت (كما سيأتي في الفصل الثالث) حتى يمكن تمييزها من بين ملايين المواد.

درجة الانصهار: Melting point

تعد درجة انصهار المادة من أكثر الثوابت الفيزيائية التي تساعد في التعرف وقياس نقاوة المركب العضوي، وهي درجة الحرارة التي يوجد عندها الطور السائل والصلب للمركب في حالة توازن.

جهاز قياس درجة الانصهار:

يستخدم لقياس درجة الانصهار عموماً نوعان من الأجهزة:

1. قالب معدني يسخن كهربائياً، وتسمى طريقة القياس في هذه الحالة بالطريقة المجهرية (microscopic method)، ويكون شكل الجهاز كما في الباب الثاني شكل (2-14-ب).
2. حمام سائل يسخن باللهب، وتسمى هذه الطريقة طريقة الأنبوبة الشعرية (capillary tube method)، وعادة ما تكون السوائل المستخدمة في هذه

الطريقة حمض كبريتيك مركزاً أو بارافين سائلاً، وحديثاً استخدم زيت السليكون (أ).

طريقة القياس:

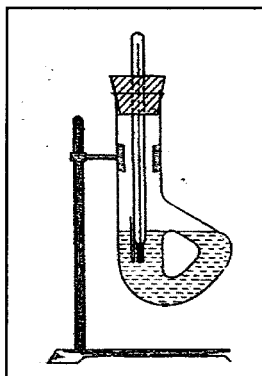
يعبأ قليل من مسحوق المادة الصلبة الناعم في أنبوبة شعرية طولها حوالي 8 cm ، وقطرها 1 mm مغلق أحد طرفيها ، طريقة تعبئة المادة يكون من الطرف المفتوح ، حيث تدفع المادة إلى هذه الفتحة بحيث يكون وضع الأنبوبة مقلوباً ، ثم تعدل الأنبوبة بوضع رأسي بين الحين والآخر لإنزال المادة إلى مقر الأنبوبة ، تثبت الأنبوبة بالثرمومتر بحيث تلامس مستودع الترمومتر ويغمس الاثنان في الحمام السائل (الذي يكون في ثلاثة أرباع الإناء) بحيث يكون الجزء الملحوم للأنبوبة عند منتصف المستوى وترتبط بماسك لا يتأثر بالسائل ، يلاحظ أن تكون فتحة الأنبوبة فوق مستوى سطح السائل ، ثم يغطى الإناء الذي يكون عبارة عن أنبوبة عادية أو أنبوبة ثييل (Thiele's tube) شكل (1-2) بحيث ينفذ الترمومتر من الغطاء. يسخن الحمام ببطء حتى وصول درجة الحرارة إلى أقل من درجة انصهار المادة ويكون التسخين بحيث يكون معدل ارتفاع الحرارة $1-2^{\circ}\text{C}$ كل دقيقة ، إذا لم تكن درجة انصهار المادة معروفة تجرى التجربة أولاً بصورة سريعة حتى تحدد تقريبياً ، ثم يبرد الجهاز ويعاد قياسها مرة أخرى كما سبق ، تسجل الدرجة التي تبدأ عندها المادة في الانصهار وكذلك الدرجة التي تحولت عندها المادة الصلبة إلى سائلة ، يلاحظ أنه عند قياس درجة انصهار المواد التي يحدث لها انحلال بالتسخين لتأثرها بالهواء بحيث تقاس في أنبوبة ملحومة الطرفين وفي جو خامل.

درجة انصهار مخلوط (Mixed Melting Point):

قد يؤدي وجود بعض الشوائب في المادة العضوية إلى خفض درجة انصهارها ، لذا تستخدم هذه الطريقة والتي تفيد في المخاليل:

إثبات تماثل مادتين لهما درجة الانصهار نفسها أو العكس.

تأكيد صحة مادة صلبة مجهولة قد حدد اسمها بصورة مؤقتة.



الشكل (1-2)

وفي الحالة الأولى يخلط جزءان متساويان (1:1) من المادتين، وتسجل درجة انصهار المخلوط، فإذا كانت غير منخفضة عن درجة انصهار كل من المادتين فهذا دليل على أن المادتين مختلفتان. وفي الحالة الثانية بنفس الطريقة يخلط جزءان متساويان من المادة المجهولة، فإن كانت الدرجة نفسها للمادة المعروفة تكون المادتان متماثلتين.

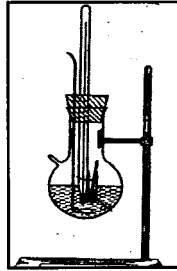
درجة الغليان Boiling Point :

تعد معرفة درجة غليان سائل من المعلومات المهمة لتمييز مركب عضوي. وتعرف درجة الغليان بأنها الدرجة التي يتساوى فيها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي.

طريقة القياس :

يتكون جهاز القياس شكل (2-2) من دورق زجاجي يحتوي على فتحة جانبية (لتحرير الهواء الموجود في الدورق) ويشمل الدورق على ترمومتر ومقلب وأنبوبة صغيرة

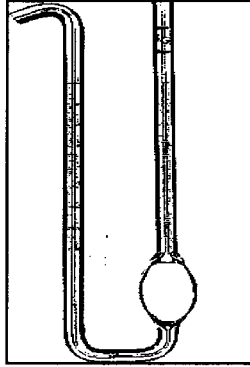
عبارة عن أنبوبة احتراق تحتوي على أنبوبة شعيرية ملحومة من أحد طرفيها)، الحمام السائل المستخدم هو نفس السائل الموجود في أنبوبة الاحتراق، ويصل إلى حوالي منتصفها، توضع الأنبوبة الشعيرية في أنبوبة الاحتراق بحيث تكون نهايتها الملحومة إلى أعلى، تربط الأنبوبة بحيث تكون ملامسة لمستودع الترمومتر ثم توضع هذه المحتويات في الحمام السائل بحيث يكون سطح الأنبوبة أعلى من المستوى سطح السائل، يسخن الدورق بواسطة لهب بنزن مع تقليب السائل، يلاحظ أثناء التسخين خروج فقاعات ببطء من النهاية السفلى للأنبوبة الشعيرية وعند قرب الوصول إلى درجة غليان السائل يصبح خروج الفقاعات بصورة سريعة، تسجل هذه الدرجة مع إيقاف التسخين واستمرار التقليب، ثم تسجل الدرجة التي يتوقف عندها خروج الفقاعات وتحسب درجة الغليان بأخذ متوسط القراءتين.



الشكل (2-2)

الكثافة The Density :

من الخواص الفيزيائية الهامة لمعرفة تركيب مادة عضوية سائلة خاصة التي لا تعطي مشتقات بلورية، وتعريف الكثافة هي الكتلة لكل وحدة حجم، ويستخدم بيكنومتر (Pyknometer) شكل (2-3) وهو جهاز على شكل حرف U به انتفاخ صغير سعة 1-2 ml وذراعان شعريان قطر كل منهما 1 mm، يوجد على الذراع الطويلة علامة P لتحديد مستوى السائل، بينما تسد الذراع القصيرة.



الشكل (3-2)

للقياس ينظف الجهاز ويجفف (ينظف بالكحول ثم يجفف بالإيثر الجاف ثم يمرر تيار هواء)، ثم يعبأ بالماء المقطر حتى العلامة المذكورة، ويتم ذلك بغمر الذراع ذات السدادة في الماء ويسحب من الطرف الآخر باستخدام أنبوبة مطاطية مع ملاحظة عدم السماح بدخول الهواء، يوزن الجهاز ويحفظ ويعلق بعلاق، يفرغ ويجفف ثم يعبأ إلى نفس العلامة بالسائل المراد قياس كثافته ويوزن، تسجل الكثافة بالنسبة لنفس الحجم من الماء عند درجة 4°C وتحسب الكثافة حسب المعادلة التالية:

$$D_4^{20} = \frac{\text{weight of liquid at } 20^{\circ}\text{C} \times D_4^{20}}{\text{weight of an equal volume of water at } 20^{\circ}\text{C}} = \frac{W^{20}}{W_1^{20}}$$

$$D = \frac{W^{20}}{W_1^{20}} \times D_4^{20} = W^{20} \times \frac{0.9982}{W_1^{20}}$$

حيث ($D = 0.9982 \text{ gm/cm}$) كثافة الماء عند 20°C ، W وزن السائل، W_1 وزن

نفس الحجم من الماء عند درجة 20°C .

معامل الانكسار Refractive Index :

تستخدم أجهزة عدادات الانكسار في القياس، أكثرها شيوعاً هو مكسر آبي (Abbe refractometer) شكل (2-4) وهذا الجهاز له المميزات التالية:

1. به تدرج (1.3000 إلى 1.7000) موزعة إلى 0.0002.
2. يلزمه قطرة واحدة من سائل العينة.
3. لا يحتاج إلى مصدر أحادي اللون، فهو مصمم لكي يسمح بمرور شعاع أحادي اللون، أي بتعديل معامل الانكسار المقابل الذي يحصل بواسطة خط الصوديوم D، حتى في حالة استخدام الضوء الأبيض كمصدر للشعاع، ومهمة الجهاز هو إيجاد (الزاوية الحرجة) للانكسار الكلي بين الزجاج ذي معامل انكسار عالٍ (مثل زجاج الصوان) وبين المادة التي هي تحت الاختبار. ولتقدير معامل الانكسار لسائل عند درجة 20°C ، يمرر ماء عند 20°C من الضابط خلال المنشورين حتى تثبت درجة الترمومتر على الأقل عند 10°C ، يفصل الغلاف المحيط بالمنشورين بفتح المشبك، يحرك الذراع إن كان ضرورياً حتى يصبح وجه المنشور أفقياً، ويمسح وجه المنشور المسطح ويشبك مرة أخرى مع المنشور المصقول ثم تضبط خطوط التقاطع عن طريق تدوير العدسة العينية للتلسكوب، تضبط المرآة حتى تعطي أفضل رؤية من مصدر الضوء، تدار علبة المنشور حتى يصبح حقل الرؤية جزءاً مضيئاً وجزءاً معتماً، والحافة بينهما حادة، تدار علبة المنشور ببطء حتى تتطابق الحافة الحادة مع خطوط التقاطع في التلسكوب السابقة الذكر ثم يقرأ معامل الانكسار لخط الصوديوم D على القوس المقسوم عن طريق العدسة المكبرة.



الشكل (4-2)

تمسح المادة العضوية بمنديل وينظف المنشور بالأسيتون، يسجل معامل الانكسار n_D^t ، حيث t درجة الحرارة التي قيست عندها (عادة $10-20^\circ\text{C}$)، D معامل الانكسار الناتج من الطول الموجي لخط الصوديوم.

النشاط الضوئي Optical Rotation :

هناك بعض المواد لها القدرة على تدوير اتجاه الضوء المستقطب، والمقصود بالضوء المستقطب هو الذي تتذبذب موجاته في مستوى واحد وليس كما في الضوء العادي الذي تتذبذب موجاته في مستويات متعددة، ويتم الحصول عليه بإمرار شعاع من الضوء العادي خلال منشور (Nicol)، بلورة من إيرلندا تقطع بشكل مثلث ويلصق عليها كندا بلسم. تسمى المركبات التي تدير الضوء إلى اليسار (ضد عقارب الساعة) (laevorotatory) والتي تديره ناحية اليمين (باتجاه عقارب الساعة) (dextrotatory)، والإشارة (-) و(+) تستخدم لتحديد انحراف الضوء إلى اليسار أو اليمين على الترتيب، يعتمد هذا التدوير على:

أ) تركيز السائل.

ب) طبيعة المذيب.

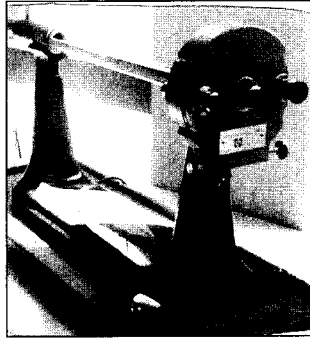
ج) درجة الحرارة.

د) طول عمود السائل الذي يمر فيه الضوء.

هـ) الطول الموجي للضوء المستخدم.

ولابد من الأخذ في الاعتبار كل هذه العوامل عند قياس النشاط الضوئي للمركب.

يدعى الجهاز الذي يستخدم للقياس الكمي للدوران الضوئي بولاريمتر (polarimeter) الشكل (2-5)، ويتكون من مصدر ضوء (لمبة بخار الصوديوم)، مستقطب، محلل وأنبوبة البولاريمتر التي توضع بين المستقطب والمحلل.



الشكل (2-5)

أنبوبة البولاريمتر هي عبارة عن أنبوبة من الزجاج السميك بها فتحة من الوسط. في بداية التشغيل تكون فارغة، وشدة الضوء الخارج من منشور التحليل أكبر ما يمكن حيث يكون هذا المنشور ومنشور الاستقطاب متوازيين، تقاس شدة الضوء عند تدوير منشور التحليل يميناً أو يساراً حتى تصل إلى الصفر، ويبدأ مجال الرؤية معتماً عندما يكون المحلل والمستقطب في وضع متعامد ويعتبر هذا الوضع نقطة الصفر. بعد ذلك يوضع محلول المركب النشط ضوئياً في أنبوبة البولاريمتر عندئذ ينحرف شعاع الضوء المستقطب يميناً أو يساراً بزاوية معينة، وبالتالي يسمح منشور

التحليل بمرور قدر منه ويبدو مجال الرؤية مضيئاً بعض الشيء، يدار منشور التحليل يميناً أو يساراً بزاوية معينة حتى يصبح مجال الرؤية معتماً مرة أخرى، وتعتبر زاوية الدوران هذه مساوية لزاوية تدوير شعاع الضوء المستقطب. ويمكن حسابها حسب المعادلة:

$$[a]_D' = \frac{100a}{lc} = \frac{100a}{1pd}$$

حيث α زاوية الدوران، l = طول أنبوبة البولارمتر بالدسم، c = عدد جزيئات المادة المذابة في 100ml من المذيب، p = عدد جرامات المادة المذابة في 1000ml من المذيب، d = كثافة المحلول، D = الطول الموجي للضوء، t = درجة الحرارة.

الوزن الجزيئي Molecular Weight :

هناك عدة طرق فيزيائية وكيميائية لتعيين الوزن الجزيئي ومنها طريقة راست (Rast)، تعتمد هذه الطريقة على تعيين مقدار انخفاض درجة الانصهار الكافور عند إذابة كمية معينة من المجهول في مقدار معلوم منه. وهي أسرع الطرق لتعيين الوزن الجزيئي ولا يلزم لها إلا كمية بسيطة من المذيب والمذاب وكذلك لا تحتاج إلى أدوات كثيرة بل يكفي بترمومتر عادي وجهاز قياس درجة الانصهار. وتعتمد هذه الطريقة على أن درجة الانصهار أو التجمد للمذيب تنخفض بإضافة المذاب إليه. ويعتمد مدى هذا الانخفاض على نسبة جزيئات المذاب إلى جزيئات المذيب، وفي هذه الطريقة يستخدم الكافور كمذيب لارتفاع ثابت الانخفاض الجزيئي 40°C ويعرف ثابت الانخفاض الجزيئي بأنه درجة الانخفاض التي تحدث عند 1 جرام مولي من المذاب في 1000 جرام من المذيب، كما أن هذه المادة لها قوة ذوبانية عالية. يبدأ القياس بوزن المادة (المراد قياس وزنها الجزيئي) وتوضع في أنبوبة اختبار مع وزن معلوم من الكافور. تسخن بسرعة للحصول على محلول متجانس ثم ينقل إلى زجاجة

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

ساعة، تطحن المادة الصلبة ثم تعين درجة الانصهار وكذلك تعين درجة انصهار الكافور النقي وبالتالي يحسب الوزن الجزيئي حسب المعادلة:

$$M = \frac{K \times w \times 1000}{T \times W}$$

حيث K = ثابت الانخفاض الجزيئي (40°C)، w = وزن المادة، T = معامل الانخفاض في درجة الانصهار، W = وزن الكافور.

جدول (1-2)

الثوابت الفيزيائية لبعض المركبات العضوية

المركب	Bp	Mp	d^{20}	n_D^{20}
بنتان Pentan	36	—	0.627	1.35
بنتان حلقي Cyclo Pentan	49	—	0.745	1.406
هكسين حلقي cyclo hexene	83	—	0.810	1.445
1-هكساين 1-hexyne	71	—	0.716	1.399
بنزين Benzen	80	6	0.879	1.501
انتراسين Anthracene		—	—	—
1-هكسانول 1-hexanol	156	—	0.814	1.4179
بروموفينول Bromophenol	238	66	—	—
سايكلوبنتانون Cyclo pentanone	136	—	0.951	1.4359
بنزوفينون Benzophenone	—	48	—	—
هبتانويك Heptanoic acid	223	—	0.918	1.4221
بنزويك Benzoic acid		22	—	—

القياسات الطيفية Spectroscopic:

يمكن التعرف على تركيب المركب العضوي ومحتواه من المجاميع الوظيفية وشكله الفراغي عن طريق بعض القياسات الطيفية، تستخدم لذلك أجهزة طيفية

بطريقة سريعة وسهلة، حيث يمتص المركب تحت القياس الإشعاع الكهرومغناطيسي في مدى طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) ultraviolet، المرئية visible، طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) infrared ومنطقة تردد الراديو. يرتبط امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالتغير في حالات الطاقة لمستويات إلكترونات الجزيء، وتسمى التقنية المناسبة لقياسها visible spectroscopy-ultraviolet، كما يرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باختلاف الطاقة بين حالات الذبذبة الجزيئية، وتسمى تقنية قياسها infrared spectroscopy، أما الامتصاص عند تردد الراديو فيرتبط مع التغير في توجيه النوى الذرية في مجال مغناطيسي مستخدم، وتسمى التقنية المستخدمة لقياسها nuclear magnetic resonance spectroscopy، بينما تقنية mass spectroscopy (MS) ففيها تعرض الجزيئات على مصدر عال للطاقة يكون أكبر بكثير من الطاقة المناسبة للتغيرات السابقة بحيث يؤدي امتصاص هذه الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر، أي يحدث تأين للجزيء، شكل (2-6) يوضح أحد أجهزة قياس الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية.



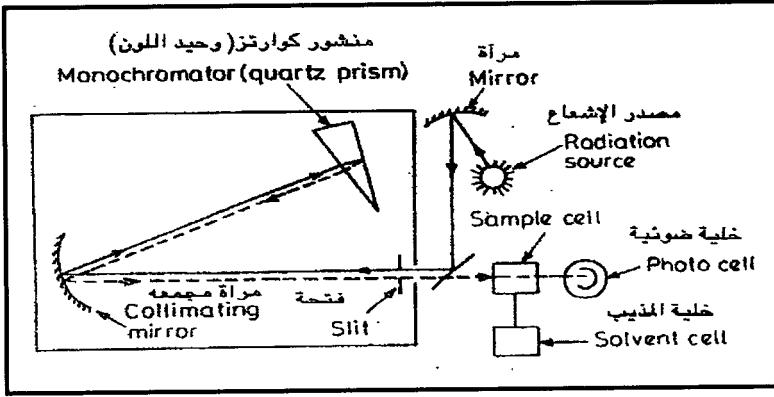
الشكل (2-6)

طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية Ultraviolet-Visible Spectrometry :

تغطي أجهزة طيف الأشعة فوق البنفسجية التجارية عادة منطقة الطيف المرئي؛ ولذلك فإنها تحتوي على مصدرين للضوء ديوتريوم أو هيدروجين للمدى 200-370 nm

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

(جزء من ألف مليون من المتر = nm) ولمبة تنجستن للمدى 325-750 nm، كما تحتوي على منشور من الكوارتز للحصول على شعاع أحادي اللون، وصندوق توضع فيه خلية العينة والمرجع بحيث يقاس كل منهما بالتتابع ويكون طول العينة الذي يتعرض لمسار الإشعاع 0.5-10.0 cm. في الأجهزة الحديثة ينشطر الشعاع الضوئي إلى مسارين متوازيين يمر أحدهما بالعينة والآخر بالمرجع؛ ولذا تسمى ثنائية الحزمة، يحتوي الجهاز أيضاً على كشاف وهذا عبارة عن خلية ضوئية، الشكل (2-7) يوضح مخطط الجهاز.



الشكل (2-7)

تبين الجداول (2-2)، (3-2)، (4-2)، (5-2) قيم الامتصاص والانتقالات الإلكترونية لأهم الكروموفورات، للبنزين المستبدل، بعض المركبات الأروماتية، وبعض مجموعات الكروموفور المتناوبة. تحسب λ_{max} (nm) ويكون الرسم ناتجاً من تطبيق بير-لامبرت:

$$\epsilon = \frac{A}{c.l.}, \quad \log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon.c.l.$$

الفصل الثاني: الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

حيث I_0 = شدة الضوء الساقط، I = شدة الضوء النافذ، A = الامتصاصية (الكثافة الضوئية)، ϵ = الامتصاصية الجزيئية (معامل الافتراض الجزيئي)، c = تركيز المحلول (جرام مول / لتر)، l = طول الخلية المحتوية على السائل (بالسم). يظهر على المخطط الناتج من الجهاز الامتصاصية الجزيئية (ϵ) أو اللوغاريتم ($\log \epsilon$) من المعادلة السابقة حيث تسجل A من التجربة.

جدول (2-2): قمم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لأهم المجموع الوظيفية

Chromophore	Structure	Transition	Example	Absorption band λ_{max} (nm) ϵ_{max}	
Alkenes		$\pi \rightarrow \pi^*$	Ethylene (vapour)	170	15000
Alkynes	$-C \equiv C-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	2-Octyne a	196 223	2100 160
Carbonyl (aldehyde)		$\pi \rightarrow \pi^*$	Acetaldehyde (vapour)	184	10000
(ketone)		$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Acetaldehyde b Acetone b	290 180 279	17 900 15
Carboxyl	$-COOH$	—	Acetic acid c	208	32
Amido	$-CO.NH_2$	—	Acetamide b Acetamid ed	178 220	9500 63
Ester	$-COOR$	—	Ethyl acetate c	211	57
Nitro	$-NO_2$	—	Nitromethane e	201	5000
Nitroso	$-NO$	—	Nitrosobutane f	300	100
Nitrate	$-ONO_2$	—	n-Butyl nitrite c	270	17
Nitrite	$-ONO$	—	Butyl nitrite b	220 356	14500 87
Amines	$-NH_2$	—	Neopentylidene- n-butylamine	235	100
Nitrile	$-C \equiv N$	—	Acetonitrile (vapour)	167	—
Azo	$C=N=N-C$	—	Azomethane c	338	4

ملاحظة:

a = heptane , b = hexane , c = ethanol (95 per cent) , d = water , e = methanol, f = ether

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

جدول (2-3): قمم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للبنزين أحادي الاستبدال

C_6H_5-X	Λ_{max} in water (nm)	ϵ_{max}	C_6H_5-X	Λ_{max} in water (nm)	ϵ_{max}
-H	203.5	7400	-COO ⁻	224	8700
	254	204		268	560
-CH ₃	206.5	7000	-NH ₂	230	8600
	261	225		280	1430
-Cl	209.5	7400	-NHCOCH ₃	238 C	14500
	263.5	190		280 C	500
-Br	210	7900	-NO ₂	268 C	7800
	261	192			
-I	207	7000	-CHO	244.5 C	15000
	257	700		280 C	1500
-OH	210.5	6200	-CO.CH ₃	252 C	20000
	270	1450		325 C	180
-CN	224	13000	-OCH ₃	217	6400
	271	1000		269	1480
-COOH	230	11600			
	273	970			

ملاحظة: القيمة الأولى ترجع إلى الحزمة الأولية والثانية إلى الثانوية، C الكحول.

جدول (2-4): امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لبعض المركبات الأروماتية

Compound	Λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (approximate)
Benzene	184	60000
	203.5b	7400
	254	204
Xylenes	226b	400-800
Naphthlene	220c	95000
	276	5600
	311	250
Anthracene	253c	21000
	356	8000
Diphenyl	250c	18000
Diphenylmethane	262c	490
Stilbene'trans'	295c	27000
Stilbene'cis'	280	13500
Pyrrole	210b	16000
	340	300
Furan	200b	10000
Pyridine	195b	7500

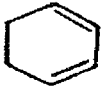
الفصل الثاني: الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

Compound	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (approximate)
	250	2000
Quinoline	275b	4500
	311	6300
Isoquinoline	218b	80000
	262	3700
	317	3500
Acridine	252c	10000
	345	8000

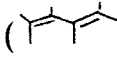
مجموعة الكروموفور:

مثال:

جدول (5-2): حزم امتصاص لبعض الكروموفورات المتناوبة

Chromophoric group	Example	λ_{max}	ϵ_{max}
$-C=C-C=C$	Butadiene	217	20900
$C=C-C=C-C=C$	Hexatriene	256	22400
	1,3-Cyclohexadiene	256	8000
$C=C-C=O$	Propenal	208 328	10000 13
$C=C-NO_2$	1-Nitro-1-propene	229 235	9400 9800
$C=C-C\equiv N$	Methacrylonitrile	215c	680
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C=C-C=O \end{array}$	Methyl vinyl ketone	213 320	7100 27
$\begin{array}{c} OH \\ \\ C=C-C=O \end{array}$	Acrylic acid	200	10000
$\begin{array}{c} O=C_6H_4=O \\ (p) \end{array}$	p-Benzo	242 281 434	24000 400 20

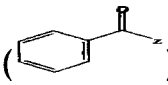
القوانين الأولية لـ Woodward في حساب λ_{\max} (nm) للدايينات
dienes، الإنونات (enones) ومركبات الكربونيل الأروماتية.

λ_{\max} (nm)	1. الدايينات dienes ()
214	الحلقة غير المتجانسة الأم أو الداين المفتوح الحلقة parent heteroannular or open chain diene
253	الداين الأم غير متجانس الحلقة parent homoannular dieene
	يضاف إلى ذلك:
5	إحلال ألكيل أو باقي حلقة alkyl substituents or ring residues
5	رابطة مضاعفة خارجية exocyclic double bond
30	رابطة مضاعفة امتداد التناوب double bond extending conjugation
6	OR
0	OAc
5	Cl, Br, I
60	NR ₂

2. إنون (Enon):

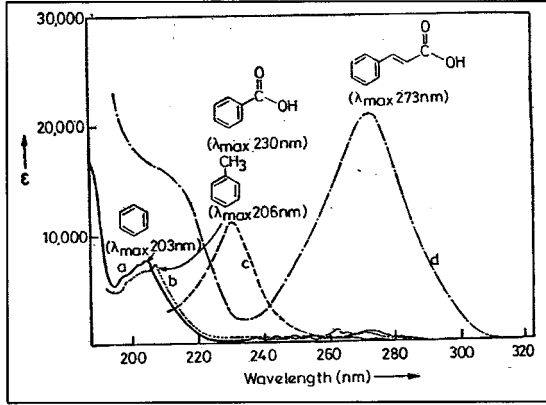
215	إنون غير الحلقي أو سداسي الأضلاع الأم (Z=C) parent acyclic or six membered enone
202	إنون خماسي الأضلاع الأم (Z=C) parent five membered enone
207	ألدهيد ألفا-بيتا غير مشبع الأم (Z=H) parent α, β unsaturated aldehyde
	يضاف:
5	رابطة مضاعفة خارجية exocyclic double bond
39	داين (diene)
	رابطة مضاعفة امتداد التناوب Double bond extending conjugation
68	أ-داين متجانس الحلقة diene hemoannular

30	ب-دايين غير متجانس الحلقة heteroannular diene لكل إحلال
	ألكيل أو باقي حلقة each alkyl substituents or ring residues
10	α
12	β
18	γ أو بعد
35	α OH
30	β
50	δ
6	α, β, δ OAc
35	α Om e
30	β
17	γ
31	δ
15	α Cl
12	β
25	α Br
30	β
95	NR ₂

3. الكريونيلات الأروماتية aromatic carbonyls  λ_{\max} (nm)

		الكروموفور الأم parent chromophor
250		Z=H Z=OH, OR
246		ألكيل أو بقايا حلقة alkyl or ring residue
230		Z=OH, OR
λ_{\max} (nm)		يضاف لكل إحلال على الحلقة
0		H
3	o, m	Alkyl or ring residue (بقايا حلقة) R
7	p	
0	o, m	Cl
10	p	
2	o, m	Br
15	p	
7	o, m	OH, OR
25	p	
13	o, m	NH ₂
58	p	
20	o, m	NHAc
45	p	
20	o, m	NR ₂
85	p	

مثال: لتطبيق ما سبق: احسب قيمة λ_{max} للبنزين، حمض البنزويك وحمض السيناميك، وقلنها بالقيمة المسجلة على الرسم، شكل (8-2).



شكل (8-2)

طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectrometry :

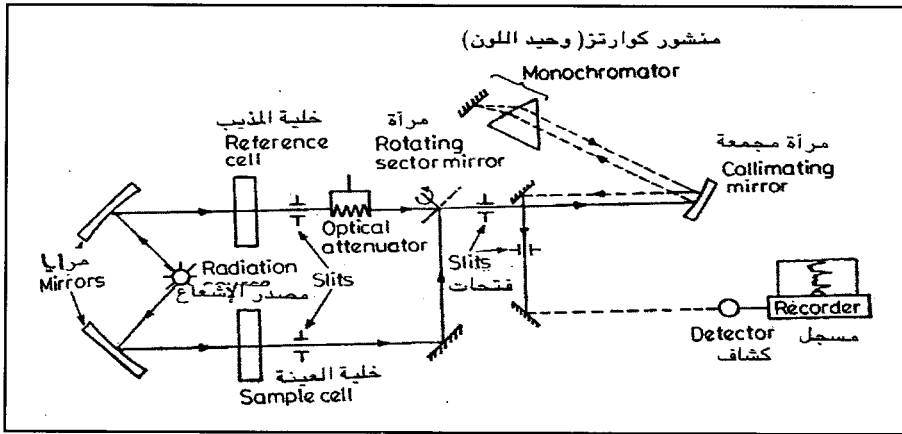
هناك اختلافات جوهرية بين مطياف الأشعة تحت الحمراء شكل (2-9) عن مطياف الأشعة فوق البنفسجية أهمها مصدر الضوء، حيث يستخدم هنا قضيب سيراميك متوهج (Nernst filament)، كما يحتوي على منشور من كلوريد الصوديوم أو كلوريد البوتاسيوم.

للحصول على ناتج جيد تزود الأجهزة الحديثة بمحززين للحيود لتغطية المدى $300-400\text{ cm}^{-1}$ (2.5-7.7 micron) و $2000-650\text{ cm}^{-1}$ (5-15.4 micron) كما تزود بمسارين للإشعاع أحدهما للمرجع والآخر للعينة. تستخدم عادة طريقة (null) للقياس، وفيها تختلف طريقة تحضير العينة عنها في قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية ففي حالة العينة السائلة: توضع طبقة رقيقة (فيلم) من العينة دون تخفيف بين قرصين من كلوريد الصوديوم الناعم المحضر خصيصاً لهذا أو كلوريد البوتاسيوم كمادة داعمة (يراعى المحافظة على هذه الأقراص من الرطوبة ولذا

الفصل الثاني: الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

تحفظ في أوعية تحتوي على أكياس جيل السليكا كمادة مجففة) تكبس العينة بعد ذلك بضغطها وتدوير القرصين حتى يتم التخلص من الفقاعات الهوائية، توضع في حامل العينة وتثبت، ثم توضع في مكان الخلية المخصص لذلك في الجهاز.

أما العينة الصلبة فتحضر على شكل (mull) حيث يطحن حوالي 2.5 ملجم من العينة الصلبة مع قطرة أو قطرتين من Nujol (هيدروكربونات ذات درجات غليان عالية) في هاون صغير مدة خمس دقائق ثم تفرد على إحدى طبقتي القرص وتغطى بالطبقة الأخرى مع ضغطها وتدويرها للتخلص من أي فقاعات هوائية كما سبق. قد تستخدم طريقة أخرى لتحضير العينة الصلبة تسمى طريقة القرص المكبوس وفيها تطحن العينة مع برميد البوتاسيوم النقي الجاف (Analar) (نسبة العينة في القرص 1 %) وتوضع في قالب خاص وتكبس تحت التفريغ، ثم توضع في مسار الشعاع، يلاحظ قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الهيدروكربونية أولاً في حالة استخدام الطريقة الأولى (mull) وحفظه كمرجع.



شكل (2-9)

تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء:

يرسم مخطط طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء على ورق بياني خاص عن طريق جهاز موصل بالمطياف، هذا المخطط عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء للعينة تحت القياس مع التغير في طول الموجة للأشعة المارة خلال العينة، بحيث يمثل المحور الأفقي السفلي لطيف تردد الأشعة بالرقم الموجي (ν)، بينما يمثل المحور الأفقي العلوي للطيف الطول الموجي بوحدة الميكرومتر (μm) والعلاقة بين الرقم الموجي والطول الموجي (λ) توضحها المعادلة التالية:

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$$

ويوضح المحور الرأسي للطيف النسبة المئوية للنفذية (%T) أو الامتصاصية (A) والعلاقة بينهما تمثلها المعادلات الآتية:

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I}{T}$$

حيث I_0 و I تمثل شدة الضوء الساقط على العينة وشدة الضوء النافذ منها على التوالي.

ولتسهيل تحليل حزم الامتصاص المميزة للمجموعات الوظيفية في المركبات العضوي يمكن اتباع الاستراتيجية التالية:

1. هل توجد مجموعة كربونيل (C=O) تتميز بوجود امتصاص قوي في المنطقة $1660-1820 \text{ cm}^{-1}$ (5.5-6.1) ومتوسطة العرض؟

2. إذا كانت مجموعة الكربونيل (C=O) موجودة يفحص عن وجود المجاميع التالية، أما إذا لم توجد ينتقل إلى 3

— الأحماض: هل تتواجد OH ($\text{C}=\text{O}$) وهي امتصاصات عريضة عند 2400–3400 cm (عادة تتداخل مع C-H)

— الأميدات: هل توجد NH ($\text{C}=\text{O}$) امتصاصات متوسطة عند 3500 cm^{-1} (2.85 micron)، بعض الأحيان منقسمة بصورة متساوية.

— الأسترات: هل توجد C-O (COO-R) امتصاصات قوية الشدة عند $1300\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ (7.7–10 micron)

— الأنهيدريدات ($\text{C}=\text{O}$) وبها امتصاصتان C=O عند $1810\text{--}1760 \text{ cm}^{-1}$ (5.5–5.7 micron)

— الألدهيدات: (CHO) هل توجد امتصاصات CH امتصاصتان ضعيفتان عند $2750\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ (3.5–3.65 micron) وتكون على يمين (CH).

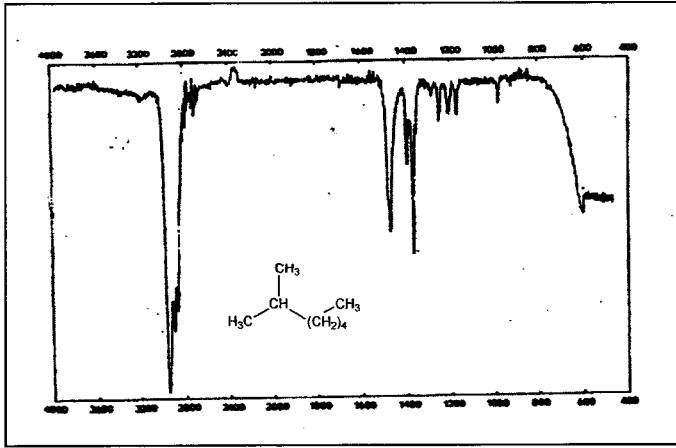
— الكيتونات: إذا لم تكن امتصاصات الكربونيل تابعة لما ذكر أعلاه.

3. إذا غابت الامتصاصات الخاصة بمجموعة (C=O) يفحص الآتي:

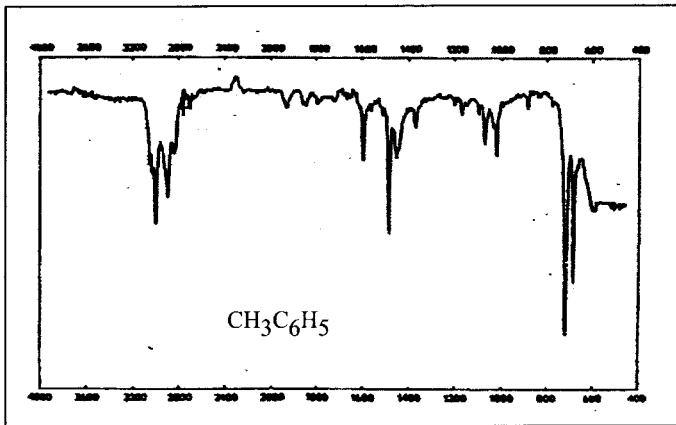
تفحص امتصاصات (OH) الكحولات
الفينولات

- امتصاص عريضة أو أكثر عند $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$ (2.8-3.0 micron)
 تعزز بالبحث عن الامتصاص الخاصة بمجموعة C-O عند (7.7-10 micron)
 $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$.
 - الأمينات: يبحث عن (NH).
 امتصاص متوسطة أو أكثر عند 3500 cm^{-1} (2.85 micron)
 - الإيثرات: (C-O-C).
 يبحث عن C-O (مع غياب امتصاصه OH) عند (7.7-10 micron)
 $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$.
 4. الرابطة الثنائية و/ أو الحلقات الأروماتية: (C=C)
 امتصاص ضعيفة عند 1650 cm^{-1} (6.1 micron).
 امتصاص قوية إلى متوسطة عند $1450-1650 \text{ cm}^{-1}$ (6-7 micron) للحلقة الأروماتية.
 يعزز ما سبق بتمييز منطقة (CH) الأروماتية والفينيل (Vinyl) عند 3000 cm^{-1} (3.33 micron) (الأليفاتية عند يمين هذه القيمة).
 5. الرابطة الثلاثية: (C \equiv C).
 امتصاص متوسطة، حادة عند 2250 cm^{-1} (4.5 micron).
 تفحص امتصاص (CH) الأستيلينية عند 3300 cm^{-1} (3.0 micron).
 6. مجموعة النيترو: (NO₂).
 امتصاصتان قويتان عند $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ (6.25-6.67 micron) وعند $1300-1390 \text{ cm}^{-1}$ (7.2-7.7 micron).

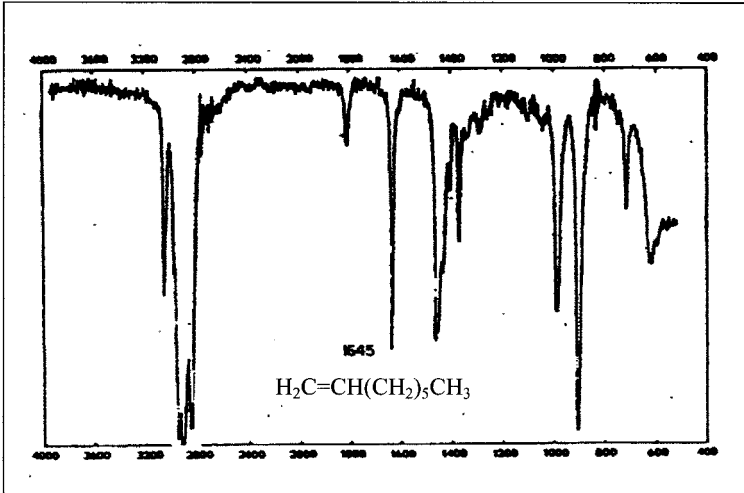
7. الهيدروكربونات: إذا لم توجد الامتصاصات الخاصة بما سبق. الامتصاصات الأساسية (CH) عند 3000 cm^{-1} (3.33 micron)، توجد امتصاصات عند 1450 cm^{-1} (6.90 micron) وعند 1375 cm^{-1} (7.27 micron). الأشكال من (2-10) إلى (2-19) توضح مخططات الأشعة تحت الحمراء لبعض المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية.



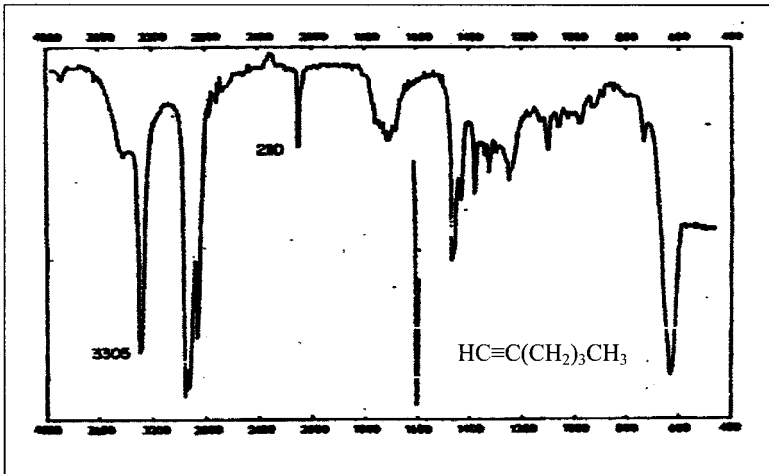
شكل (2-10): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأيزوأكتان.



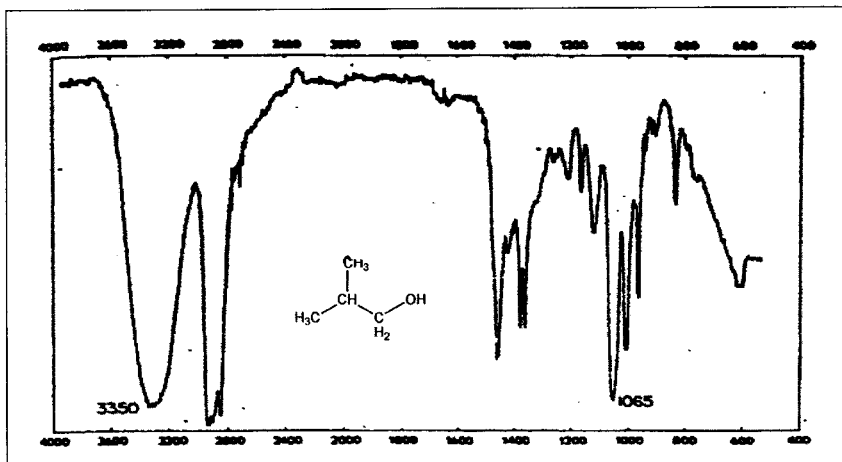
شكل (2-11): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبتولوين.



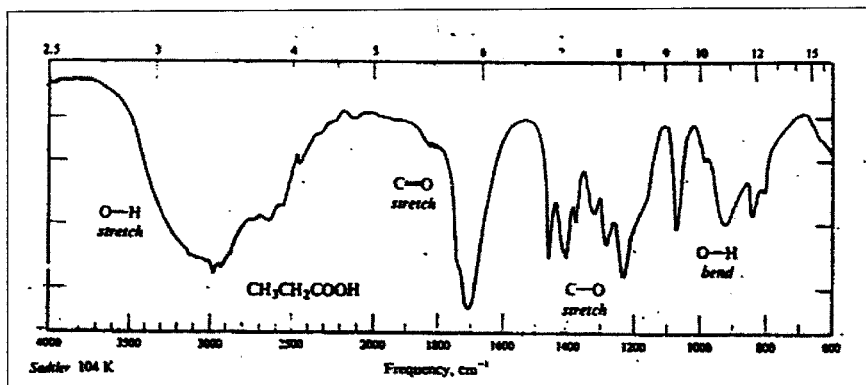
شكل (12-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للاكتين (1-Octene)



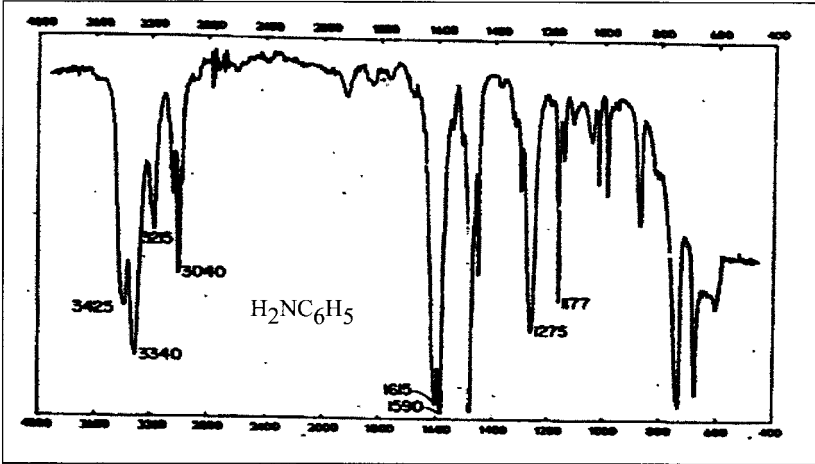
شكل (13-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للهكساين (1-Hexyne)



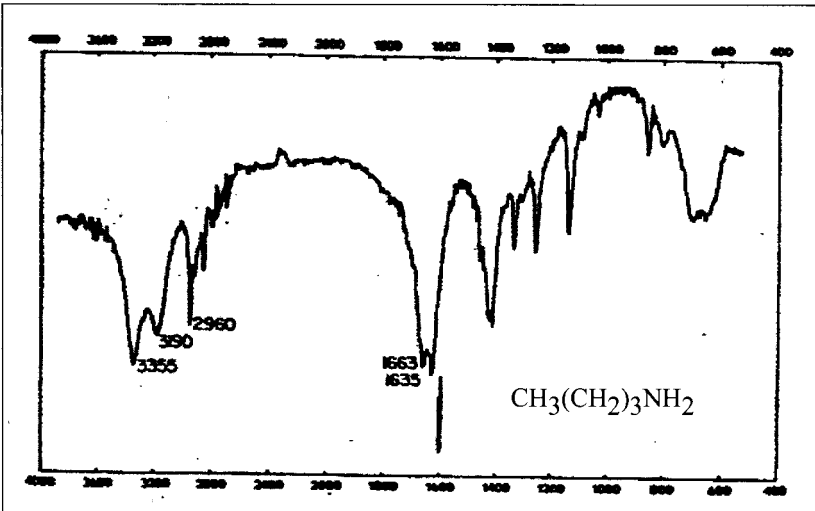
شكل (2-14): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأيزوبيوتانول.



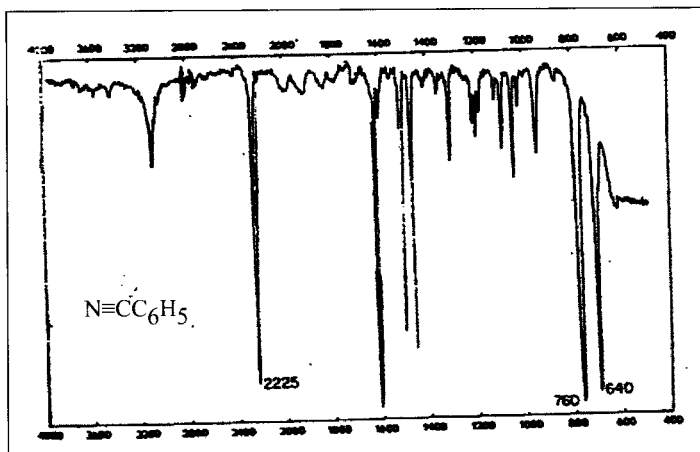
شكل (2-15): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لحمض البروبيونك.



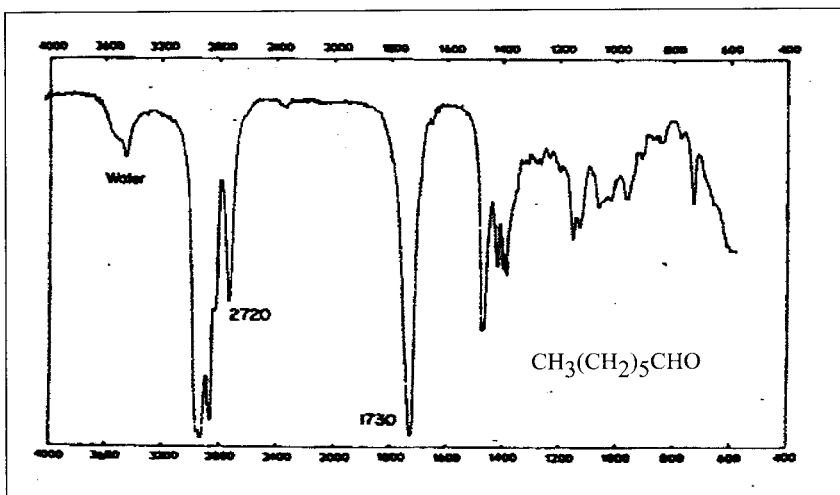
شكل (2-16): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأنيلين.



شكل (2-17): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبيوتيراميد



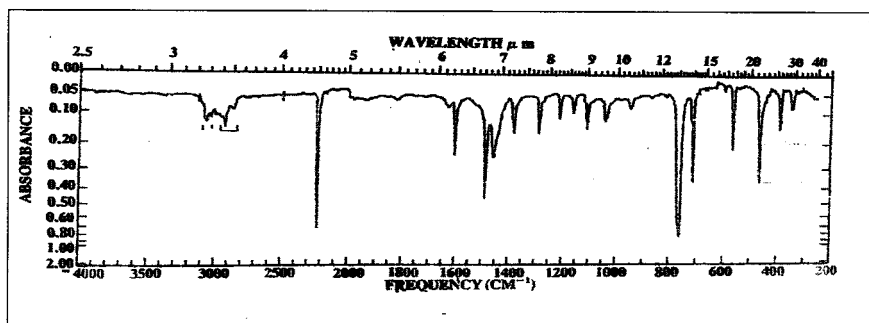
شكل (18-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبنزونيتريل.



شكل (19-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للهبتالدهيد.

التمرين (2-2):

من طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء التالي حددي المجاميع الوظيفية التي يحويها المركب



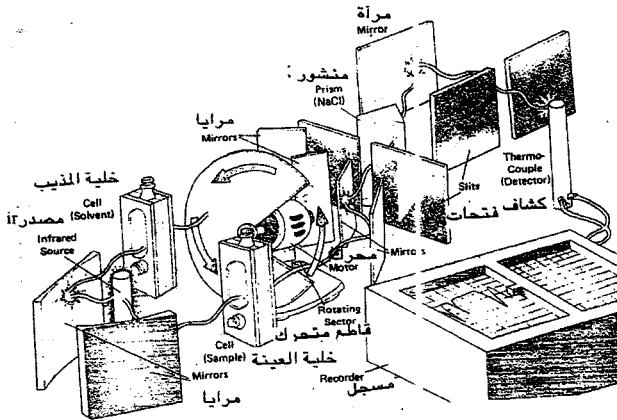
طيف الطنين النووي المغناطيسي للبروتون (Proton Magnetic Resonance Spectrometry (NMR)

يشتمل مطياف الطنين النووي المغناطيس (NMR) شكل (2-2) على مغناطيس كهربائي مصقول الأقطاب ذي قطر 20 cm^{-1} وفتحة صغيرة كمصدر لحقل مغناطيسي يمكن التحكم في شدة مجاله بتغيير التيار، كما يشتمل الجهاز على مصدر إشعاع، ويستخدم لهذا الشأن معجل بلوري ذو قوة 60 ميغاسيكل في الثانية (مدى تردد الراديو) للحصول على شعاع كهرومغناطيسي متعامد مع الحقل المغناطيسي. يأخذ حوالي 0.4 ml من العينة السائلة أو على هيئة محلول (5-20%) في أنبوبة زجاجية (5-15 cm)، توضع بين قطبي المغناطيس ويلف حولها ملف لولبي متصل بمصدر أشعة الراديو وتردد ثابت (60 أو 100 ميغاهيرتز حسب الجهاز المستخدم)، إذا كانت العينة سائلة نقية غير لزجة فيفضل استخدامها بمفردها دون مذيب، أما إذا كانت العينة صلبة أو لزجة فيحضر محلول للعينة بإذابة كمية بسيطة منها في كلورفورم ديوتيري (CDCl_3) أو رابع كلوريد الكربون (CCl_4) أو ثاني كبريتيد الكربون (CS_2)، الجدول (2-6) يوضح مواقع خطوط الطيف

للبروتونات بالنسبة لبعض المذيبات المألوفة، هناك شروط لاستخدام هذه المذيبات منها:

1. لا بد أن يكون المذيب مذيباً جيداً.
2. أن يكون متجانس الخواص المغناطيسية.
3. أن يكون خاملاً كيميائياً حتى لا يتفاعل مع العينة.

تضاف كمية بسيطة (1%) من رباعي مثيل سيلان (TMS) كمرجع لطيف NMR، وعند تشغيل الجهاز تغير شدة المجال المغناطيسي حتى تتحقق المساواة من بين تردد الأشعة والمجال المغناطيسي، بامتصاص الأشعة وتغير شدتها يسجل هذا عن طريق مستقبل لتردد الراديو الموصل بالملف المحيط بالعينة في الزاوية اليمنى للمجال المغناطيسي وبملف الإرسال، تكبر الإشارات من الملف المستقبل وتسجل أوتوماتيكياً بمساعدة قلم التسجيل.



شكل (2-20)

تفسير مخطط طيف NMR:

يفسر المخطط بالاعتماد على عدد الإشارات الظاهرة فيه، موقعها، شدتها وانشطاراتها.

1. عدد الإشارات:

توضح عدد الإشارات التي تظهر في طيف المركب تحت الدراسة عدد مجموعة البروتونات المتكافئة الموجودة فيه كما في الشكل (2-21).

2. موقع الإشارات:

عند وضع مركب في مجال مغناطيسي فإن البروتونات غير المتكافئة كيميائياً تمتص في مجالات مغناطيسية مختلفة القوة، هذا لأن المجال المستخدم لا يتداخل مع العزم المغناطيسي النووي فقط ولكنه يؤثر على الإلكترونات المرتبطة حول البروتون نفسه، وهذا يولد مجالاً مغناطيسياً حثياً موضعياً ومعاكساً للمجال المستخدم H_0 عند البروتون وهذا ما يسمى بالحجب shielding ويرمز للحجب σ ، وبالتالي فإن البروتونات المتحجبة shielded تكون ذات معدل حجب (σH_0) ذي قوة أقل من المجال الحقيقي المستخدم:

$$H = H_0 - \sigma H_0$$

ولذلك كلما زاد حجب بروتون تطلب مجالاً أكثر لإحداث الطنين، فمثلاً بروتون مجموعة (OH) في الميثانول ذو مجال مغناطيسي أكثر تأثيراً من بروتونات مجموعة الميثيل؛ لأن ذرة الأكسجين الأكثر سالبية من الكربون تجعل الكثافة الإلكترونية أقل، حول بروتون (OH) مقارنة ببروتونات (CH_3) ، وبالتالي يمتص بروتون (OH) الأقل حجماً عند قوة مجال أقل وبروتونات الميثيل الأكثر حجماً تمتص عند قوة مجال أكثر. كذلك فإن الألكترونات المحيطة بالبروتون تولد مجالاً مغناطيسياً يعاكس أو يقاوم المجال المستخدم عند البروتون حسب موقعها،

فالبروتونات الأروماتية للبنزين تمتص عند مجال أقل بسبب موقعها الذي يولد مجالاً مغناطيسياً مقاوماً للمجال المغناطيسي المستخدم عند البروتون، وهذا يسمى anisotropic deshielding، يظهر لمركب رباعي مثيل سيلان (TMS) حزمة حادة القمة عند أعلى قوة مجال، وذلك لأن التحجب على بروتون silane عالي بسبب ضعف السالبية الكهربية للسيلكون، وتمتص معظم بروتونات المركبات العضوية عند المجال الأقل (الجانب الأيسر) مقارنة بـ TMS، يطلق على بعد مواقع إشارات البروتونات بناءً على التأثيرات الكيميائية بالنسبة للمرجع TMS بالإزاحة الكيميائية chemical shift (δ) التي تقاس بالهرتز وتتناسب مع المجال والشدة المستخدمين في الجهاز.

وبصورة عامة تستخدم أجهزة طنين مغناطيسي بروتوني ذات شدة داخلية مختلفة (100، 60، 40 ميغا سيكل / ثانية) يلاحظ أن رمز الإزاحة الكيميائية (δ) على التدرج لا تعتمد على شدة الجهاز، حيث بقسمة شدة الرنين (resonance frequency) (بقيمة H_z) على شدة المجال المستخدم (H_2) وتضرب في 10^6 ، لذلك فإن قيمة حزمة عند 300 بالنسبة للمرجع TMS وبالنسبة لشدة المجال المستخدم تكون 300 MHz وتظهر عند 1.00δ (تدرج δ)؛ لذلك تدرج وحدات δ كأجزاء من المليون (ppm)، ولذلك فعند استخدام شدة مجال 600 M H_2 تظهر الإشارة أيضاً عند قيمة 1.00δ لأن موقعها بالنسبة للمرجع 600 H_z


$$\frac{600}{600 * 10^6} * 10^6 = \delta 1.00 * 1.00 \text{ ppm}$$

معظم قيم الإزاحة الكيميائية تكون بين صفر إلى 10، حيث δ لمركب TMS = 0 وفي حالة استخدام تدرج τ بدلاً من δ يتكون المرجع 10 حسب العلاقة التالية:

$$\tau = 10 - \delta \text{ ppm}$$

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

جدول (2-6): مواقع خطوط الطيف لبروتونات بعض المذيبات

solvent	Molecular Formulae	(δ)
Cloroform	$CDCl_3$	2.7
Dimethyl sulfoxide	$(CD_3)_2SO$	2.5
Acetone	CD_3COCD_3	2.05
N,N-Dimethyl formamide	$(CD_3)_2NCHO$	2.76
Pyridine	C_6H_5N	8.7
Tetrahydrofuran		3.6

يوضح الجدولان (2-7) و(2-8) قيم الإزاحة الكيميائية لأنواع مختلفة من البروتونات.

جدول (2-7) قيم الإزاحة الكيميائية لبعض بروتونات الميثيل، الميثيلين والمثين.

methyl protons	τ	δ	methylene protons/ methane protons	τ	δ
CH_3-C	9.1	0.9	$C-CH_2-C$	8.6	1.4
$CH_3-C=C$	8.4	1.6	$C-CH_2-C=C$	7.8	2.2
$CH_3-C-C=C$	8.9	1.1	$C-CH_2-NR_2$	7.6	2.4
CH_3-Ar	7.7	2.3	$C-CH_2-C-Ar$	7.3	2.7
CH_3-C-NR_2	8.9	1.1	$C-CH_2-NO_2$	5.6	4.4
CH_3-C-NO_2	8.4	1.6	$C-CH_2-C-NO_2$	7.9	2.1
$CH_3-C\equiv N$	8.0	2.0	$C-CH_2-C\equiv N$	7.7	2.3
CH_3-C-OR	8.8	1.2	$C-CH_2-C-OR$	8.5	1.5
$CH_3-C-OAr$	8.7	1.3	$C-CH_2-OR$	6.6	3.4
$CH_3-C(=O)R$	7.8	2.2	$C-CH_2-OAr$	5.7	4.3
$CH_3-C(=O)Ar$	7.4	2.6	$C-CH_2-Cl$	6.5	3.5
$CH_3-C(=O)NR_2$	7.8	2.2	$C-CH_2-Br$	6.6	3.4
$CH_3-C(=O)OR$	8.0	2.0	$C-CH_2-C(=O)OR$	7.7	2.3
$CH_3-C(=O)OAr$	7.6	2.4	methine protons		
$CH_3-C(=O)Br$	7.1	2.9			
CH_3-N	7.7	2.3			
CH_3-NR	7.7	2.3	$C-CH_2-C$	8.5	1.5
CH_3-N-Ar	7.0	3.0	$C-CH_2-Ar$	7.1	2.9
CH_3-NO_2	5.7	4.3	$C-CH_2-C-NO_2$	7.5	2.5
$CH_3-N-CO.R$	7.1	2.9	$C-CH_2-C\equiv N$	7.3	2.7
CH_3-OR	6.7	3.3	$C-CH_2-C(=O)OR$	7.5	2.5
CH_3-OAr	6.2	3.6	$C-CH_2-NO_2$	5.3	4.7
CH_3-S	7.9	2.1	$C-CH_2-OR$	6.4	3.6
CH_3-F	5.7	4.3	$C-CH_2-OAr$	5.4	4.6
CH_3-Cl	7.0	3.0	$C-CH_2-S$	6.8	3.2
CH_3-Br	7.3	2.7	$C-CH_2-Cl$	5.9	4.1
CH_3-I	7.8	2.2	$C-CH_2-Br$	5.9	4.1

جدول (2-8): قيم الإزاحة الكيميائية لبروتونات بعض المركبات العضوية الهامة.

Type of proton	τ	δ	Type of proton	τ	δ
HC=C (isolated)	4.9-4.2	5.1-5.8	HCO-R	0.6-0.3	9.4-9.7
HC=C (conjugated)	4.2-3.4	5.8-6.6	HCO-Ar	0.3-0.0	9.7-10.0
H ₂ C=C(isolated)	5.5-5.0	4.5-5.0	H ₂ N-R	5.0-2.0	5.0-8.0
H ₂ C=C(conjugated)	4.7-4.2	5.3-5.8	H ₂ N-Ar	6.6-4.0	3.4-6.0
HC≡C(isolated)	7.6-7.3	2.4-2.7	HO-R	9.5-6.0	0.5-4.0
HC≡C(conjugated)	7.3-6.9	2.7-3.1	HO-Ar	6.5	4.5
H-Ar	3.5-2.0	6.5-8.0	HO-CO.R	0.0-(-)3.0	10.0-13.0
			HS-R	9.0-8.0	1.0-2.0
			HS-Ar	7.0-6.0	3.0-4.0

3. شدة الإشارات (مساحة الحزمة):

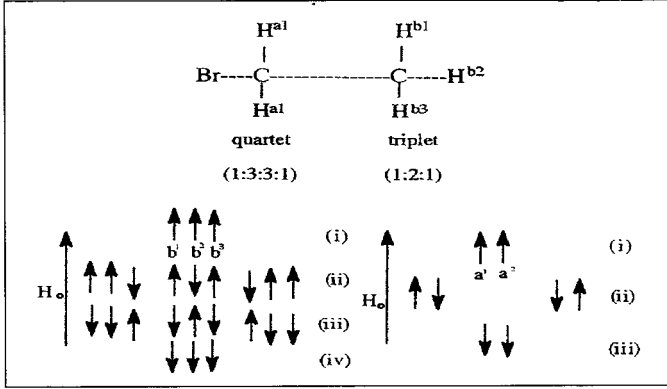
تتناسب شدة كل حزمة وعدد البروتونات التي تظهر هذه الحزمة، تظهر أغلب الأجهزة تكاملاً يبين قياس المساحة تحت قمة وذلك على شكل رسم متدرج على المخطط NMR يقاس ارتفاع كل تدرج بعدد المربعات البيانية على المخطط؛ حيث تتناسب وعدد البروتونات التي أظهرت الحزمة (انظر شكل 2-21)

4. انشطار الحزم (ازدواج غزل-غزل) (spin-spin coupling):

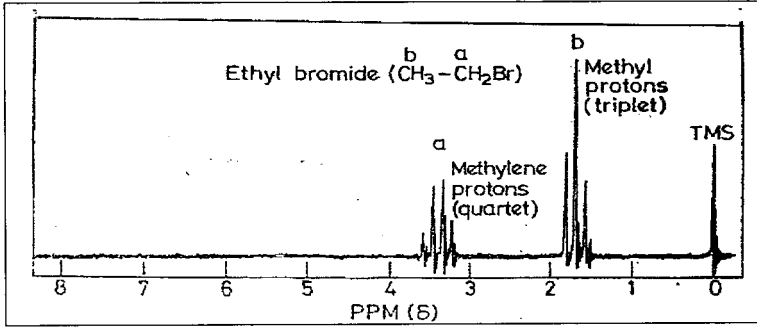
هذه الانشطارات مهمة في تحديد البروتونات المجاورة، فيتأثر موقع الطنين لبروتون بواسطة الغزل (البروتونات المجاورة vicinal) ولذلك يعتمد تأثير الحجب على نوع عملية الغزل المتداخل، فإذا كان عزم البروتون المجاور متوافقاً مع المجال المستخدم فإنه يقلل من تأثير الحجب ويزيد تأثير المجال وبالتالي تظهر الحزمة عند مجال أقل (down field) عنها عندما لا يكون هناك ازدواج مع بروتون مجاور، وبالمثل إذا كان توجيه الغزل للبروتون المجاور معاكساً للمجال المستخدم فإنه يزيد من تأثير الحجب ويقلل من تأثير المجال، وفي هذه الحالة تظهر هذه الحزمة عند مجال أعلى (upfield) مما لو لم يكن هناك ازدواج. لذلك يظهر تأثير الازدواج بانشطار الحزمة إلى عدة قمم، فصنف n من البروتونات المتكافئة يشطر حزمة البروتون المجاور إلى n+1 من القمم أو مضاعفاتها عندما تزوج مع مجموعة من

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

البروتونات على أن هذا التأثير غير هام بعد ثلاث روابط، ويمكن توضيح ازدواج غزل-غزل (spin-spin coupling) بأخذ بروميد الإيثيل شكل (21-2) كمثال: يلاحظ انشطار حزمة الميثيل ($-\text{CH}_3$) إلى ثلاثية (نتاج من الازدواج مع بروتونات $-\text{CH}_2$)، وحزمة $-\text{CH}_2$ تنشط إلى رباعية (نتاج من الازدواج مع بروتونات $-\text{CH}_3$).



انشطار حزم بروتونات $-\text{CH}_2$ و $-\text{CH}_3$ إلى رباعية وثلاثية على التوالي ناتج من التداخل الممكن لتوجيه الغزل الناتج من بروتونات الميثيل والميثيلين.



شكل (21-2)

وتسمى المسافة بين قمم الحزم المضاعفة (مقياس ازدواج غزل-غزل) بثابت الازدواج J (coupling constant) ويقدر بـ cps أو Hertz، وتكون قيم J في الحزمة المضاعفة متكافئة، الجدول (8-2) يوضح ثابت الازدواج لبعض البروتونات.

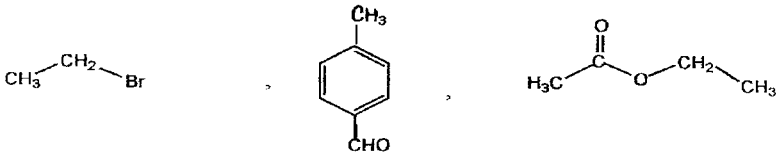
جدول (8-2) غزل-غزل ثابت الازدواج Spin-spin Coupling Constants

Type	J_{ab} (Hz)	Type	J_{ab} (Hz)	Type	J_{ab} (Hz)
	10-15		6-12		15-18
$\text{Ha}-\text{C}-\text{C}-\text{Hb}$	6-8		0-3		4-10
	1-2	$\text{Ha}-\text{C}-\text{OHb}$	4-6		0-3
$\text{Hb}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Ha}$	0	(when no exchange)			
	6-10		1-3		0-1

التمرين (2-3):

ارسم طيف ^1H NMR لكل مركب من المركبات الآتية موضحاً فيه موضع

كل مجموعة من البروتونات.



طيف الكتلة Mass Spectrometry :

في طيف الكتلة تعرض الجزيئات على مصدر عال للطاقة، بحيث تكون طاقة هذا المصدر أكبر بكثير من الطاقة المناسبة لعملية الانتقالات التي تتم في الأطياف السابقة الذكر، وتستخدم لذلك حزمة سريعة الحركة من الإلكترونات، تؤدي هذه الظروف من امتصاص الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر من الجزيء، فيحدث له تأين ويتحول إلى أيونات موجبة، بالإضافة إلى حدوث تكسير رابطة ضعيفة أو أكثر في الجزيء مما يؤدي إلى تكوين أيونات صغيرة (fragments). وبالتالي يحصل على مخلوط من الأيونات الموجبة التي تختلف في الكتلة (mass(m) والشحنة (charge(e) ويتم فصل هذه الأيونات بناء على اختلافها في نسبة الكتلة إلى الشحنة (m/e) باستخدام مجال مغناطيسي أو مجال مغناطيسي ومجال كهربي، تسجل نتائج التحليل وتظهر على هيئة مخطط (طيف الكتلة mass spectrum) يوضح كتلة هذه الأيونات وتركيزها.

مما سبق فإن طيف الكتلة يعتمد على عمليتين أساسيتين:

1. عملية تأين تؤدي إلى تكوين الأيون الجزيئي molecular ion وذلك بفقد إلكترون واحد من الجزيء، وكتلة الأيون الجزيئي تساوي كتلة الجزيء لصغر كتلة الإلكترون.

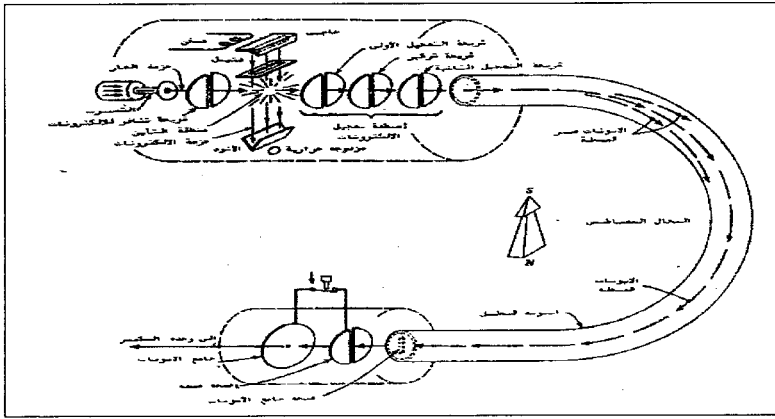
2. العملية الثانية تكسير الأيون الجزيئي إلى أيونات أصغر يمكن تقديرها.

جهاز مطياف الكتلة Mass Spectrometer :

ليس هناك تصميم موحد لأجهزة مطياف الكتلة، ولكنها جميعاً تتوافق مع الغرض من التحليل. ويتكون الجهاز من خمس وحدات رئيسية هي:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Sample handling | 1. وحدة وضع العينة |
| Ionization chamber | 2. حجرة التأين |
| Mass analyzer | 3. محلل الأيونات |
| Ion collector and amplifier | 4. وحدة جمع الأيونات والتكبير |
| Recorder | 5. وحدة التسجيل |

إضافة لما سبق يحتوي الجهاز على وحدة تفريغ عالية للهواء، يوضح شكل (2)-
 (22) الرسم التخطيطي للأجزاء الرئيسية لجهاز مطياف الكتلة.



شكل (22-2)

ويقوم الجهاز بقياس طيف الكتلة للمادة الغازية والسائلة والصلبة، حيث تحول المادة إلى الصورة الغازية بوضع العينة في وعاء يكون الضغط فيه أكبر مرتين من الضغط في حجرة التأين، يتم وضع العينة الغازية بواسطة محقنة حيث تمدد خلال وعاء العينة، أما السائلة فتدخل بواسطة ماصة صغيرة أو بالحقن، تسخن وحدة وضع العينة إلى 200°C ، وإذا كانت درجة انصهار المادة الصلبة أقل من درجة حرارة وعاء العينة تدخل مباشرة.

في حجرة التأين توجد عدة طرق لتأين الجزيئات تتوقف أساساً على نوع العينة

والغرض من التحليل، ومنها التصادم الإلكتروني وتعتبر أكثر الطرق استخداماً، وفيها تعرض المادة في صورتها الغازية في وحدة التأين المفرغة إلى تيار من الإلكترونات ذات طاقة تبلغ 70 إلكترون فولت، فتتأين الجزيئات وتكون أيونات موجبة الشحنة، ومن الطرق الأخرى التأين بواسطة مجال كهربائي عالي، فتسحب الإلكترونات من الجزيئات إلى القطب الموجب مؤدية لتكوين أيونات موجبة هناك، وطريقة التأين الكيميائي يستخدم في ذلك الميثان.

في محلل الكتلة يتم فصل مخلوط الأيونات الناتجة من وعاء التأين على أساس اختلاف هذه الأيونات في نسبة الكتلة إلى الشحنة (m/e)، وبذلك يمكن رصد وتسجيل هذه الأيونات كل على حدة في وحدة التسجيل.

تفسير طيف الكتلة:

في طيف الكتلة يتناسب ارتفاع الحزمة مع العدد النسبي الوفرة (abundances) للأيونات الناتجة من العينة، فإذا قذفت العينة بتيار إلكتروني ذو طاقة 15-7 إلكترون فولت فالحزمة الأم هي حزمة الأيون الجزيئي وبالتالي الوزن الجزيئي للعينة، وإذا استخدم تيار إلكتروني ذو طاقة 70 إلكترون فولت فإن الوزن الجزيئي الأساسي ينكسر إلى العديد من الأيونات الصغيرة، في هذه الحالة تسمى الحزمة الأكثر وفرة (basepeak) وتأخذ نسبة 100٪، وبقية الحزم تأخذ قيم مئوية نسبة إلى (basepeak). ويزداد ثبات الأيون الجزيئي إذا احتوى على نظام إلكتروني π (عدم تمرکز الشحنة)، وعلى العموم يقل الثبات للأيون الجزيئي حسب الترتيب التالي:

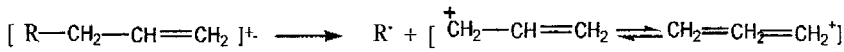
aromatic compounds > conjugated polyenes > alkanes > cycloalkanes > ketones > amines > esters > ethers > carboxylic > branched chain hydrocarbons > alcohols

المركبات التي تحتوي على عدد زوجي من ذرات النتروجين يكون الأيون الجزيئي ذا قيمة فردية.

1. الألكانات Alkans: الألكانات مستقيمة السلسلة يحدث الانشطار فيها بين رابطة كربون-كربون فينتج عن ذلك سلاسل متجانسة مثل البيوتان يكون الانشطار بين كربون 1 وكربون وينتج من ذلك جذر ميثل أو أيزوبيل كربونيوم ($m/e = 43$): أما الانشطار بين كربون 2 وكربون 3 فينتج عن ذلك جذر إيثيل وتكوين أيون إيثيل كربونيوم ($m/e = 29$) في الألكانات المتفرعة قد يؤدي الانشطار إلى تكوين أيون كربونيوم ثانوي أو ثالثي والتي يعد أكثر ثباتاً من الأيونات الأولية؛ ولذلك فينشطر أيزوبيوتان معطياً أيون أيزوبروبيل كربونيوم الذي يعد أكثر ثباتاً من البرونيوم العادي.



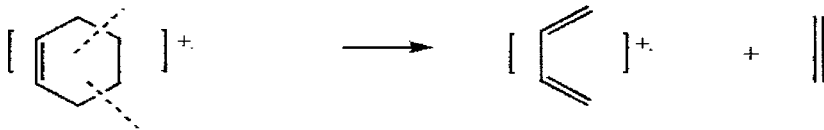
2. الألكينات Alkens: يعطي أيون ألكيل كربونيوم.



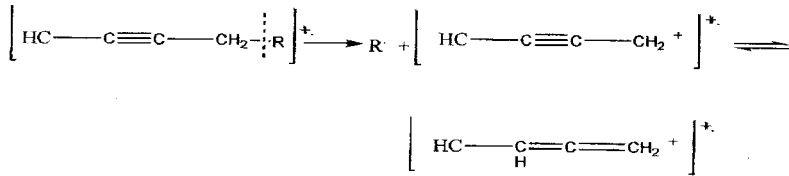
في الألكينات الحلقية

يمثل الهكسين الحلقي الشكل التقليدي الذي يؤدي بعد ذلك إلى تفاعل ديلز-

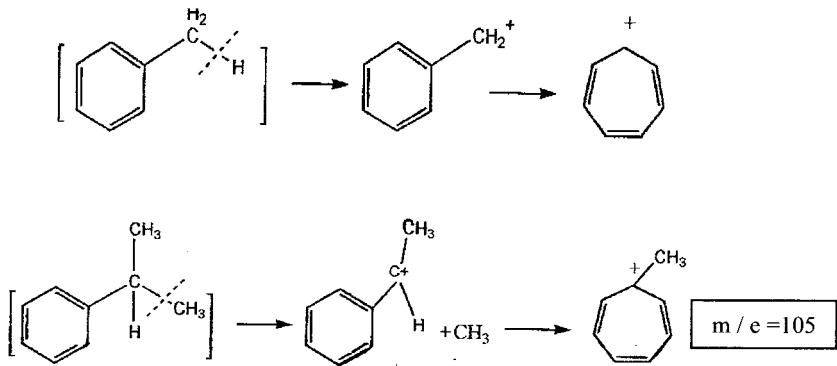
ألدز.



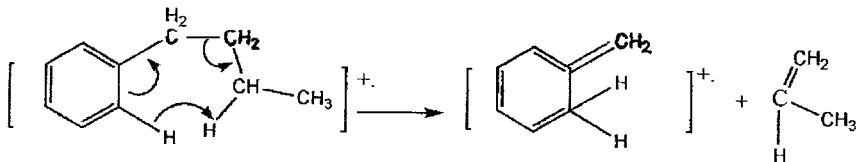
4. الألكاينات Alkynes: يتشابه طيف الألكاينات مع الألكينات.



5. الهيدروكربونات الأروماتية: شطر حلقة البنزين يحتاج إلى طاقة عالية؛ ولذلك تعطى الهيدروكربونات عادة إشارة الأيون الجزيئي، وعندما تحمل هذه الحلقة مجموعة ألكيل فإن الانشطار الفصل يحدث من موضع البنزين وينتج أيون C_7H_7^+ (MR = 91) حيث يتوقع أن يكون أيون بنزويل كربونيوم؛ الذي يتعدل إلى أيون تربيليوم tropylium.

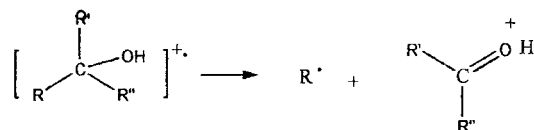


وعندما يتصل بالبنزين مجموعة بروبييل أو أكبر من هذه المجموعة، فإنه يحدث نوع من التعديل يسمى تعديل ماكفرتي McLafferty، فيؤدي إلى تكوين



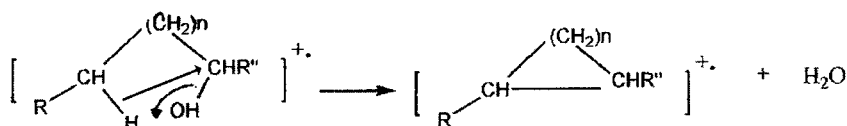
6. الكحولات والفينولات Alcohols and phenols: أهم انشطار للكحولات هو

فقد مجموعة ألكيل.



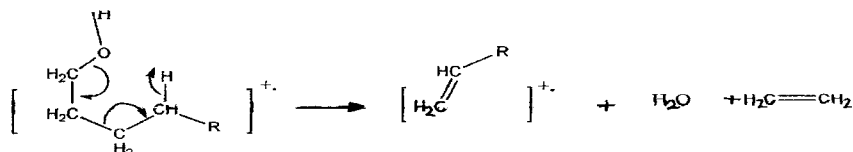
ثاني أهم انشطار للكحولات يشتمل على نزع الماء. ويزداد الميل إلى نزع الماء

كلما زاد طول السلسلة الكحولية



الكحولات التي تحتوي على أربع ذرات كربون أو أكثر تتعرض إلى فقد الماء

وايثلين



أما الفينولات فيعطي طيف الكتلة لها m/e أقل من الوزن الجزيئي بمقدار 28

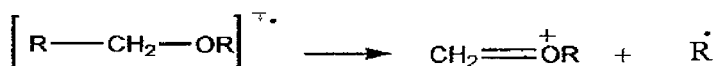
وحدة كتلة نتيجة فقد أول أكسيد الكربون.

7. الإيثرات Ethers:

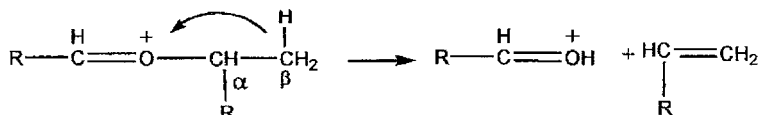
يتشابه الانشطار للإيثرات نوعاً ما مع الكحولات. فيحدث شطر كربون-

كربون بالنسبة لذرة كربون ألفا وينتج ايون يحمل شحنة موجبة على

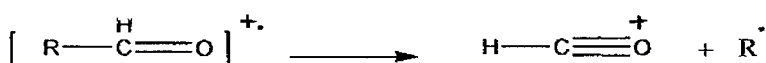
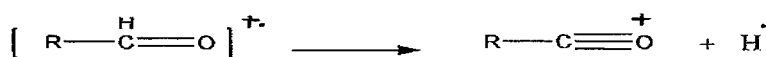
الأكسجين.



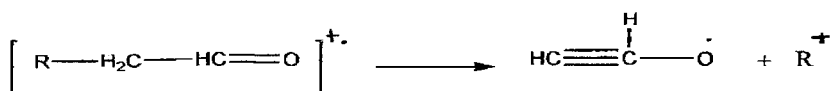
قد يحدث انشطار كربون-أكسجين وينتج أيون كربونيوم، النوع الثالث من الانشطار ويحدث فيه تعديل لأحد أيونات.



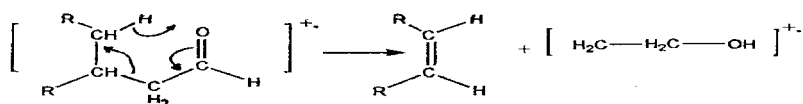
يحدث الانشطار في الألدهيدات عند إحدى الرابطين المتصلة بمجموعة الكربونيل، ويسمى شطر α -cleavage



ثاني أهم انشطار قد يحدث للألدهيدات هو شطر بيتا β -cleavage.



ثالثاً: انشطار للألدهيدات يحدث مع تعديل Mc Lafferty

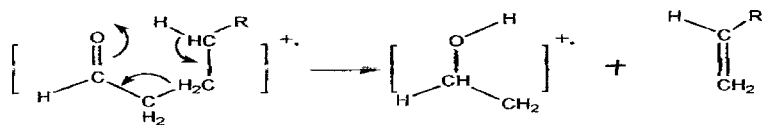


8. الكيتونات Ketones: الكيتونات غير الحلقية تتشابه في انشطارها مع

الألدهيدات حيث تفقد مجموعة الألكيل بكسر ألفا α -cleavage وتفقد مجموع الألكيل الأطول والمتصلة بالكربونيل في 2-butanone. يحدث فقط لمجموعة الإيثيل أكثر من مجموعة الميثيل.

عندما يحتوي الكيتون على الأقل مجموعة الألكيل متصلة بالكربونيل

تتكون من ثلاث أو أكثر من ذرات الكربونيل يحدث فقد لـ (Mc Lafferty)

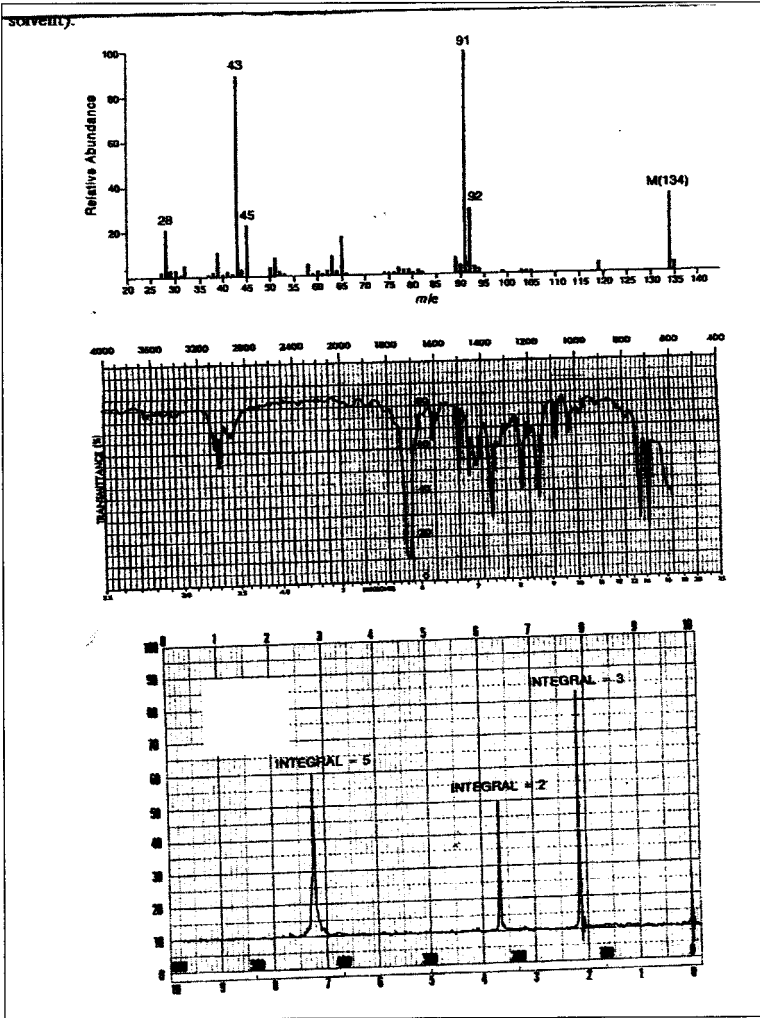


تمثل الأشكال (2-23-25) التكسيترات 2,2,4-trimethylpentane والبنزين

Di isopropyl ether على التوالي.

التمرين (4-2):

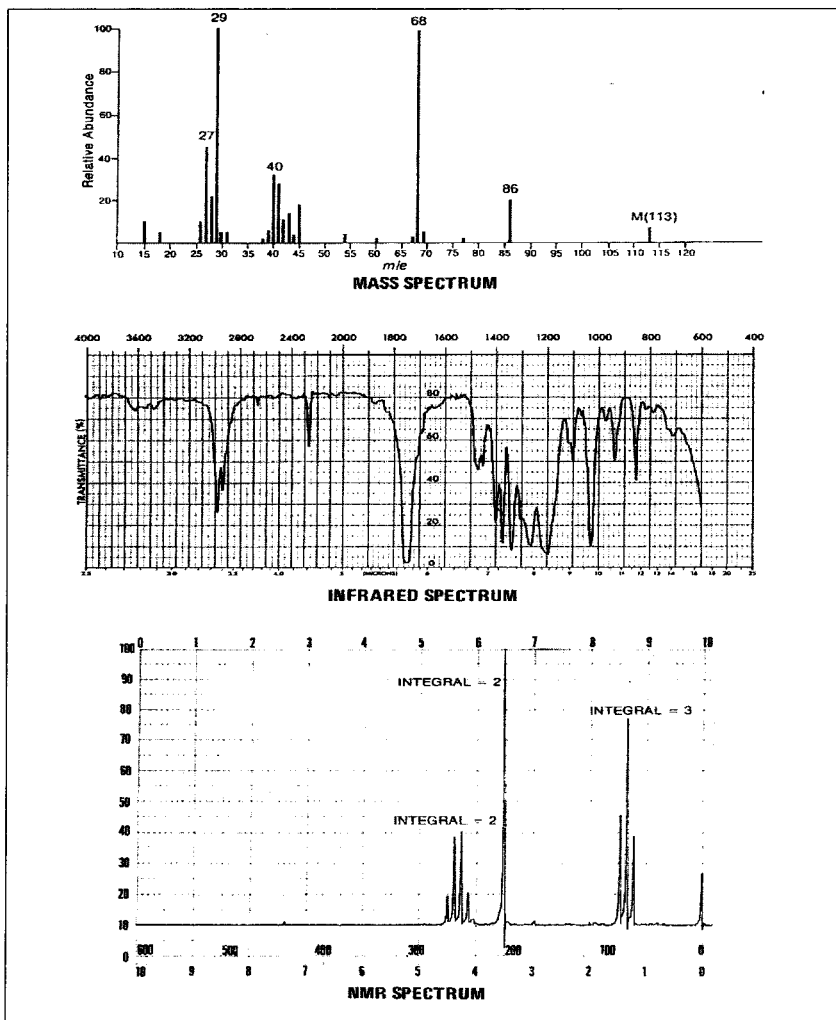
مركب صيغته الجزيئية $C_9H_{10}O$ سجل له طيف تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة للبروتون كما في الشكل (2-23). ما هي الصيغة التركيبية للمركب المجهول؟



شكل (2-23)

التمرين (2-5):

مركب صيغته الجزيئية $C_5H_7NO_2$ سجل له طيف تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة للبروتون كما في الشكل (2-24). ما هي الصيغة التركيبية للمركب المجهول؟



شكل (2-24)

تقرير عملي (2)

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

التمرين (1):

سجل درجة الانصهار أو الغليان للمركبات التي أمامك في المعمل:

اسم المركب	درجة الانصهار أو الغليان المقاسة	درجة انصهار أو الغليان التي على الزجاجاة

$$\frac{\text{الدرجة المقاسة} - \text{الدرجة الأصلية} \times 100}{\text{الدرجة الأصلية}} = \text{النسبة المئوية للخطأ (\%)} =$$

التمرين (2):

كيف يمكن بطريقة سريعة التأكد من أن مادة البنزاميد المحضرة معملياً نقية مقارنة بالمادة الأصلية الموجودة في العبوة؟

التمرين (3):

حدد مجال استخدام الأجهزة التالية مع تطبيق تجربة كل منها وتسجيل النتائج:

اسم المركب والثابت المقاس في التجربة	مجال الاستخدام	الجهاز
		1- بيكنومتر
		2- مكسر أبي Abbe
		3- بولارمتر polarimeter

التمرين (4):

طابق المركبات الآتية مع قائمة امتصاصات المميزة لها في الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) :

بنزاميد ، حمض بنزويك ، بنزونيتزل

308 (w) nothing, 3000–2800, 2230 (s), 1450 (s), 760 (s), 688 (s) (أ)

3200–2400 (s), 1685 (b, s), 705 (s) (ب)

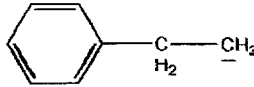
3350 (s), 3060 (m), 1635 (s) (ت)

s = strong , m = medium , w = weak , b = broad

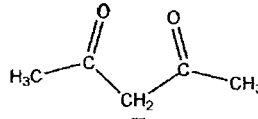
التمرين (5):

طابق البروتونات التي تحتها خط في كل مركب من المركبات الآتية مع الإزاحة الكيميائية الصحيحة (δ)، مع توضيح عدد الانقسامات وسجل المعلومات في الجدول.

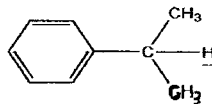
1.



2.



3.



(أ) δ 1.4 ، (ب) δ 3.5 ، (ج) δ 3.0

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

عدد الانقسامات	البرتونات المحددة	رقم المركب
		1
		2
		3

الفصل الثالث

تنقية وفصل المواد العضوية

- تنقية المواد الصلبة.
- تنقية المواد السائلة.

الفصل الثالث

تنقية وفصل المواد العضوية

تنقية المركبات العضوية من أهم التقنيات التي تجرى في معامل الكيمياء العضوية لزيادة الثقة في قيم الثوابت الفيزيائية المعطاة وكذلك لنجاح التجارب العملية. وهناك طرق تتبع لتنقية المركبات السائلة وأخرى لتنقية المركبات الصلبة.

تنقية المواد الصلبة :

البلورة Crystallization :

لإزالة الشوائب المصاحبة لنواتج التفاعلات وللحصول على هذه النواتج نقية فإنه من الواجب التخلص من هذه الشوائب عن طريق البلورة التي تعد أكثر الطرق استخداماً لتنقية المركبات العضوية، تعتمد البلورة على أن هذه الشوائب لها خواص تختلف عن خواص الناتج المراد تنقيته، وتتم بإذابتها جميعاً في مذيب مناسب، وبالتالي فإن الشوائب إما أن تكون غير ذائبة أو ذائبة، حتى بعد انتهاء بلورة الناتج المراد تنقيته، ولذا يمكن فصلها عنه في الحالتين السابقتين. وتتم عملية البلورة حسب الخطوات التالية:

1. اختيار المذيب.
2. إذابة المادة الصلبة في أقل كمية من المذيب الساخن.
3. ترشيح المحلول الساخن.
4. التبريد.

5. فصل البلورات من المحلول.

6. تجفيف البلورات.

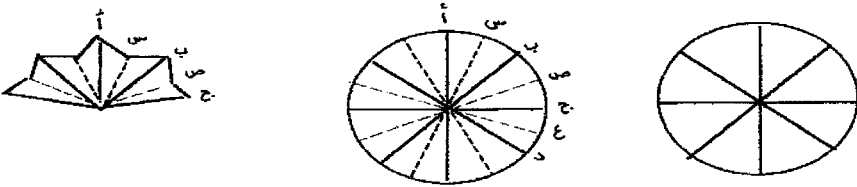
1. اختيار المذيب: تعد هذه الخطوة من أصعب الخطوات، ويعتمد اختيار المذيب جدول (1-3) على قدرته على إذابة أكبر قدر من المركب وهو ساخن وأقل كمية وهو بارد، وأن لا يتفاعل كيميائياً مع المركب المراد تنقيته، ومن الشروط الواجب توافرها في المذيب أيضاً أن تكون درجة غليانه معتدلة حتى يمكن إزالته بسهولة عند تجفيف البلورات، وأن لا تزيد درجة غليان المذيب عن درجة انصهار المادة بدرجة كبيرة حتى لا تتحول المادة إلى قطرات زيتية ويتبلور مرة أخرى بالشوائب. ومن المذيبات التي تستخدم عادة: ماء مقطر، ميثانول، إيثانول، حمض الخليك، إيثر بترولي (موزع على أساس درجات غليان $40-60$, $60-80$, $80-100$, $100-120^{\circ}\text{C}$) تليها المذيبات الآتية: الإيثر، الكلوروفورم، خلات الإيثل، ثنائي ميثيل فورمايد، وقد يستخدم أكثر من مذيب في عملية البلورة يكون المذيب الأول أكثر إذابة للمادة من المذيب الثاني وعند أول نقطة تحدث تعكير يوقف إضافة المذيب الثاني، يترك لفترة حتى تتكون البلورات ويجب أن لا يزيد حجم المذيب الثاني عن حجم المذيب الأول.

2. إذابة المادة الصلبة في المذيب: تطحن المادة وتوضع في دورق مخروطي صغير، تضاف إليها كمية قليلة من المذيب وذلك على دفعات، ثم تضاف خرزتين من خرز الغليان، تسخن المحتويات على سخان كهربائي أو حمام مائي مع التحريك من آن لآخر حتى درجة غليان المذيب، تكرر عملية التحريك والتسخين بعد إضافة المذيب مع ملاحظة مدى ذوبانية المادة الصلبة.

جدول (1-3): المذيبات العامة المستخدمة في البلورة

Solvent ^a	B.P.(°C)	Isoelectric constant	Solubility in H ₂ O (g/100g)
Pentane	36	2.0	0.03
Hexane	69	1.9	imiscible
Light petroleum	60-80	0.2	imiscible
Cyclohexane	81	2.0	Slight-miscible
Toluene	110	2.4	Slight-miscible
Diethylether	35	4.3	7.5
Ethylacetate	77	6.0	9.5
Acetic acid	118	6.2	miscible
Dichloromethane	40	9.1	2.0
Acetone	56	21	miscible
Propan-2-ol	82	18	miscible
Ethanol	78	25	miscible
Methanol	65	34	miscible
Dimethylformamide	154	38	miscible
Dimethylsulfoxide	189	45	miscible
Water	100	80	-----

3. **الترشيح:** يلزم للترشيح إعداد جهاز الترشيح، ويتكون من دورق مخروطي وقمع واسع ذي ساق قصيرة، ويحتوي على ورقة ترشيح مطوية حسب الشكل (3-3)، تبلل الورقة بقليل من المذيب وكذلك يوضع في الدورق قليل من المذيب ثم يوضع الجميع على السخان حتى يحتفظ بالنظام ساخناً ولا تتكون البلورات في أثناء الترشيح، تصب المحتويات من دورق الإذابة على دورق الاستقبال من خلال ورقة الترشيح، تغسل الورقة بعد انتهاء الترشيح بقليل من المذيب الدافئ.



شكل (1-3)

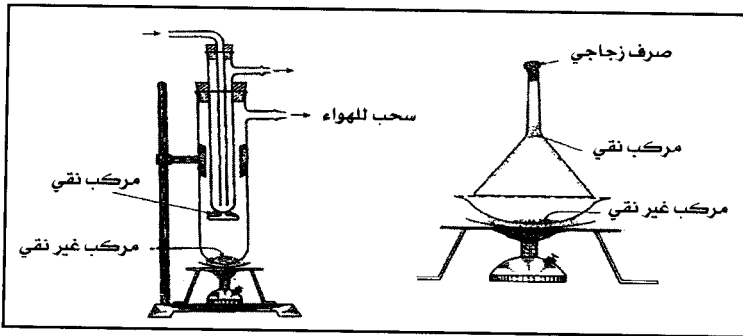
4. **التبريد:** الهدف من التبريد هو الحصول على أكبر كمية من بلورات المركب الذي رشح سابقاً مع إبقاء الشوائب ذائبة في المحلول. والتبريد هنا يتم إما في درجة حرارة الغرفة أو في ماء بارد أو ثلج، إلا أن التبريد عند درجة حرارة الغرفة حيث يتم الحصول على بلورات كبيرة. وفي بعض الحالات التي لا تتكون فيها بلورات يلزم خدش الجدار الداخلي للدورق المحتوي على محلول المركب وذلك عند السطح السائل بواسطة ساق زجاجي والهدف من ذلك تكوين نواة لنمو البلورات وفي بعض الحالات عندما تكون لدينا بلورات نقية من نفس المركب تضاف بعض البلورات للمحلول. وفي المركبات التي يحصل فيها على زيت وليس بلورات (المركبات ذات درجة انصهار منخفضة لا بد من البلورة عند درجات حرارة منخفضة وإعطاء الوقت الكافي للتبريد).

5. **فصل البلورات:** تتم عملية الفصل بالترشيح عن طريق خفض الضغط في إناء الترشيح الذي هو قمع بوخنر أو قمع هيرش (يستخدم الأول في حالة ترشيح كمية كبيرة من البلورات والثاني في حالة إذا ما كانت البلورات قليلة على الترتيب، مثبت على دورق ذي فتحة جانبية يسحب من خلالها الهواء بواسطة مضخة، تغطي قاعدة القمع بورقة ترشيح بنفس مساحة القاعدة بحيث تغطي جميع فتحات القمع وتبلل بقليل من المذيب حتى تلتصق الورقة بقاعدة القمع، يصب المحلول الذي به المادة الصلبة المترسبة (أو المتبلورة) في القمع وعند شفط الهواء من داخل دورق بوخنر يمر المحلول بسرعة تحت تأثير الضغط الجوي أعلاه تاركاً المادة الصلبة في القمع يستمر شفط الهواء مدة قليلة حتى يزال كل المحلول، يفك الخرطوم الموصل للمضخة قبل غلق صنوبر الماء ويجب وضع مصيدة بين القمع والمضخة لمنع دخول الماء داخل القمع عند حدوث شفط في الاتجاه العكسي.

6. **تجفيف البلورات:** تزال البلورات من قمع بوختر وتضغط بين ورقتي ترشيح وتجفف في الهواء أو في جهاز تجفيف عادي أو مفرغ أو في فرن عند درجة حرارة أقل من درجة انصهار المادة.

التسامي:

تستخدم هذه التقنية في تنقية المركبات العضوية التي تحتوي على شوائب غير متطايرة، ويتسخن المركب الصلب المراد تنقيته من هذه الشوائب يتحول من الحالة الصلبة إلى الحالة البخارية دون المرور بالحالة السائلة وعندما يبرد يعود للحالة الصلبة مباشرة تاركاً الشوائب ويستخدم ذلك الجهاز شكل (2-3) وفي عملية التسامي يوضع المركب غير النقي في طبق ويغطى بورقة ترشيح ثم يوضع عليها قمع مقلوب، تسد فتحة القمع بقطعة صوف زجاجي يسخن الطبق فيتحول المركب إلى الحالة البخارية ماراً من مسام ورقة الترشيح ثم يعود إلى الحالة الصلبة عند ملامسته السطح الداخلي البارد للقمع تاركاً الشوائب على الطبق. من المواد التي يمكن تنقيتها بهذه الطريقة الكافور، النفثالين، سداسي كلوريد الإيثان، الأنثراسين ويمكن إجراء عملية التسامي تحت ضغط منخفض باستخدام مضخة مائية أو زيتية.



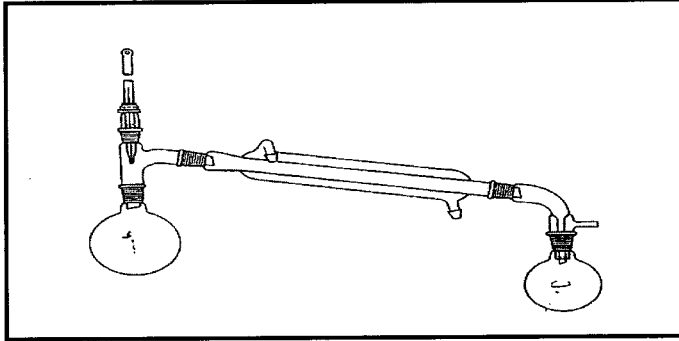
شكل (2-3)

تنقية المواد السائلة :

التقطير Distillation :

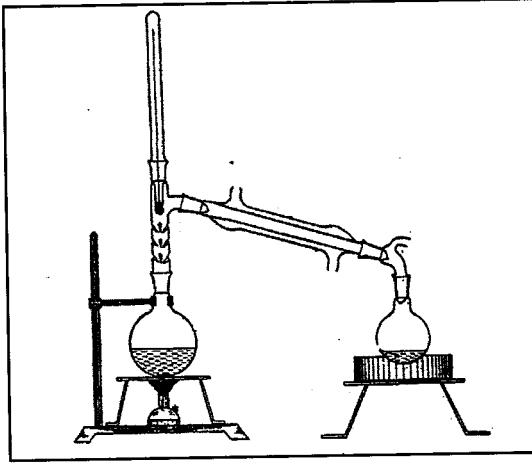
وهو من أهم طرق تنقية السوائل، ويعتمد على اختلاف درجات الغليان لهذه السوائل. وهناك عدة أنواع من التقطير: التقطير البسيط، التقطير التجزيئي، التقطير تحت ضغط منخفض، التقطير البخاري.

التقطير البسيط Simple Distillation: وهذه الطريقة تستخدم لتنقية السوائل التي لا تتحلل عند درجة غليانها وتحتوي على شوائب غير متطايرة، ويمكن بها فصل السوائل التي تختلف درجة غليانها بحوالي $70 - 80^{\circ}\text{م}$ ، مثل: الأنيلين (درجة غليانه 184°م) يمكن فصله بسهولة من الإيثر (درجة غليانه 35°م) أو من الإيثر البترولي (درجة غليانه $40 - 60^{\circ}\text{م}$) بالتقطير البسيط. الشكل (3-3) يوضح جهاز التقطير البسيط حيث يوضع السائل غير النقي المراد تقطيره في دورق التقطير (أ) (حوالي نصف حجم الدورق) مع وضع أيضاً خرزتين للغليان، تسخن على سخان كهربائي (في حالة المركبات غير القابلة للاشتعال وذات درجة غليان عالية) أو على حمام مائي (للمركبات ذات درجات غليان منخفضة والقابلة للاشتعال)، في أثناء التسخين يبدأ بجمع المركب ذي درجة الغليان المنخفضة في دورق الاستقبال (ب) عن طريق المكثف، ويلاحظ ثبوت درجة حرارة الترمومتر المثبت على الدورق وعندما تبدأ درجة الحرارة في الارتفاع يغير دورق الاستقبال (ب) بآخر ويجمع المركب الذي يليه بنفس الطريقة ويراعى أن تكون التوصيلة المتصلة بدورق الاستقبال محتوية على فتحة متصلة بالهواء.



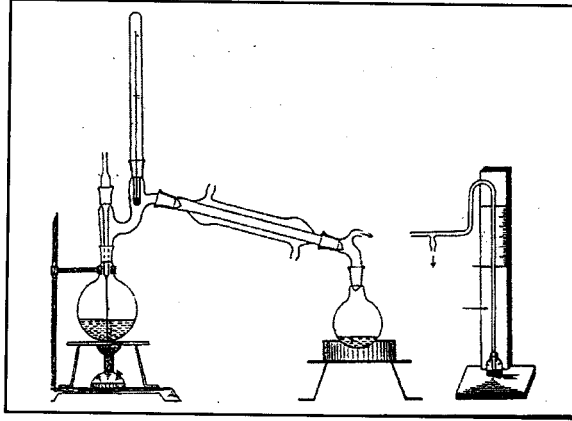
شكل (3-3)

التقطير التجزيئي Fractional Distillation: هذه التنقية مفيدة في فصل محتويات مخلوط من السوائل تختلف في نقطة غليانها بحوالي 30°C أو أكثر، فمثلاً يمكن فصل مخلوط مكون من البنزين (درجة الغليان 80°C) والتلوين (درجة غليانه 110°C)، الجهاز كما في الشكل (3-4) لا يختلف عن جهاز التقطير البسيط السالف الذكر سوى أنه يحتوي على عمود تجزيئي يثبت قبل المكثف، وأعمدة التجزيء متنوعة الشكل وأكثرها استخداماً هو النوع الذي يحتوي بداخله على مواد تعطي مساحة واسعة داخل العمود مثل الخرز الزجاجي حيث يعتمد مبدأ التجزيء على تأمين سطح واسع داخل العمود ليعمل على التدرج في معدل درجة الحرارة تدرجياً كلما ارتفع البخار إلى أعلى وبالتالي للفصل بين البخار الصاعد والسائل المتكثف والذي يعود مرة أخرى إلى دورق التسخين، بالتالي المركبات ذات درجة غليان مرتفعة تتكثف وتعود إلى الدورق وهكذا حتى يصل المكون ذو الدرجة المنخفضة أعلى العمود ثم يمر خلال المكثف، يجمع السائل المكثف في دورق الاستقبال بمعدل 10-15 قطرة في الدقيقة يليه جمع المكون الذي يليه في درجة الغليان حيث ينفصل بالطريقة السابقة نفسها ويجمع في دورق آخر..... وهكذا حتى نحصل على عدة دوارق تحتوي على سوائيل متدرجة في درجات غليانها فالأول درجة غليانه أقل من الثاني وهذا أقل من الثالث، وهكذا.



شكل (3-4)

التقطير تحت ضغط مخفض Vacuum Distillation؛ وهو نمط من أنماط التقطير يستخدم فيه ضغط منخفض، وذلك للمواد التي يحدث لها تكسير أو تحلل عند أو أقل من درجة غليانها الطبيعية، كذلك تستخدم هذه الطريقة للمواد التي لها درجة غليان عالية حيث يصعب تقطيرها بالطريقة العادية، يستخدم في ذلك جهاز كما هو واضح من الشكل (3-5)، ويتكون من دورق تقطير، توصيله كلايزن بها جيب للترموتر كما توجد في إحدى فتحاتها أنبوبة شعرية طويلة لخروج الهواء، والفتحة الثالثة متصلة بالمكنث الذي يتصل بدورق الاستقبال. يصب السائل المراد تقطيره في دورق التقطير إلى نصف حجمه، وتوصل فتحة توصيلة الاستقبال بالمضخة المائية أو الزيتية عبر مانومتر لتسجيل الضغط، في حالة استخدام المضخة الزيتية توضع مصيدة لتبريد البخار، وذلك بالهواء البارد أو الثلج الحادة للحصول على أكبر كمية من البخار المتكثف، وعند ضغط معين يسخن السائل في دورق التقطير ويجمع في دورق الاستقبال، ثم تسجل درجة الحرارة والضغط لكل جزء.

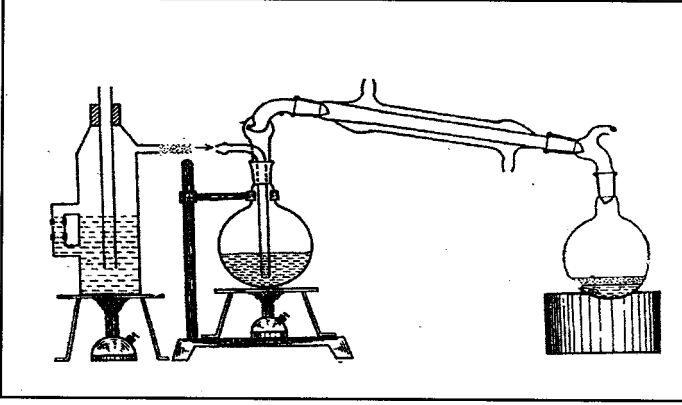


شكل (3-5)

التقطير البخاري Steam Distillation: تستخدم هذه الطريقة لتنقية المركبات العضوية ذات درجات غليان عالية، وقد تتحلل عند نقاط غليانها، هذه المواد غير قابلة للامتزاج مع الماء، فعند تسخين خليط منها والماء فإن درجة غليانها تكون عند تساوي الضغط الجوي P مع مجموع الضغط البخاري للسائل P'' وللماء P' حسب المعادلة:

$$P = P'' + P' \quad (\text{من تعريف درجة الغليان})$$

وهذا يعني أن الضغط البخاري لسائل P'' أقل من الضغط الجوي عندما يخلط مع البخار. وهذه النتيجة تؤدي إلى تقطير السائل عند درجة حرارة أقل من نقطة غليانه العادية. يتكون جهاز التقطير كما في الشكل (3-6) من مولد بخار، حيث يمر البخار من فتحة في المولد إلى دورق التقطير الساخن، فيختلط بخار السائل مع بخار الماء، بعد ذلك يتكثف في المكثف ويجمع في المستقبل وفي حالة ترسب المادة بعد تكثفها تفصل من بخار الماء بالترشيح، أما إذا بقيت في حالتها السائلة فتفصل باستخدام قمع الفصل، وتستخدم هذه الطريقة في فصل وتنقية الزيوت النباتية الطبيعية من مصادرها المختلفة.



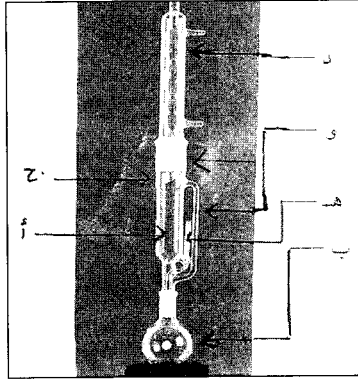
شكل (3-6)

الاستخلاص بالمذيبات:

تستخدم هذه التقنية لفصل مادة من مخاليطها التي توجد في الطبيعة أو لفصل بعض المواد من المحاليل التي توجد بها، أو لفصل الشوائب الذائبة.

استخلاص المواد الصلبة: تستخدم هذه الطريقة لاستخلاص بعض القلويدات من أوراق الشجر أو لاستخلاص بعض النكهات من البذور وغيرها من أجزاء النباتات ويستخدم لهذا الغرض جهاز يسمى السوكسكلت شكل (3-7)، حيث يوضع الخليط الصلب في أنبوب ورقي مسامي، وهذه بدورها يوضع في الحيز (أ) الخاص به داخل الجهاز، يصب المذيب في دورق مستدير القاع (ب) ويثبت فوق السوكسكلت (ج) ثم يثبت المكثف (د) فوق الأخير، يسخن المذيب حتى الغليان فيتبخر عن طريق الأنبوبة (هـ) ثم يتكثف مرة أخرى عند وصوله المكثف وينزل على هيئة سائل في الأنبوب الورقي الموجود داخل السوكسكلت فيعمل على إذابة المركب المراد استخلاصه، عندما يمتلئ الأنبوب بمحلول المذيب ويصل إلى الحد العلوي للسيفون (و) يفرغ المحلول تلقائياً إلى الدورق السفلي، ثم يتبخر المذيب مرة أخرى تاركاً المذاب في الدورق حيث يتكثف بعد ذلك المذيب وينزل على الأنبوب الورقي ليذيب من جديد

المركب المراد استخلاصه، وهكذا تتكرر العملية. يراعى في هذه العملية اختيار المذيب المناسب للمركب المراد فصله من حيث عدم تفاعله معه كيميائياً، بالإضافة لسهولة فصله منه بعد ذلك باستخدام جهاز البخار الدوار شكل (1-15-ج).

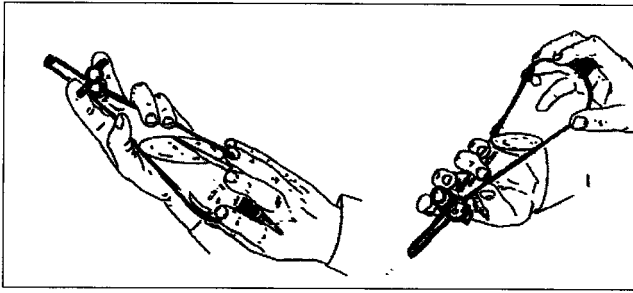


شكل (3-7)

استخلاص المحاليل: لاستخلاص مادة ذائبة في مذيب ما يستخدم قمع فصل، وهذا يتخذ أشكالاً مختلفة منها الدائري والكمثري كما ذكر في الباب الأول، شكل (1-3)، وكذلك إلى استخدام مذيب آخر لا يمتزج مع المذيب الموجود فيه المادة، وتتم عملية الفصل على النحو التالي:

يصب المحلول في قمع الفصل من خلال قمع صغير مثبت على فوهة قمع الفصل بعد أن يثبت الأخير على حلقة حديدية مثبتة على حامل حديدي، يضاف المذيب المناسب ثم تغلق فوهة القمع بسدادة مع دهن السدادة بالفازلين حتى لا تلتصق ويصعب فتحها. بعد ذلك يمسك القمع بطريقة معينة كما في الشكل (3-8)، يرج بلطف مرة أو مرتين ثم يمسك بطريقة معكوسة بحيث توجه فوهته إلى أسفل مع إحكام مسك فوهة القمع ويكون طرف الصمام إلى أعلى يفتح الصمام تدريجياً لمعادلة الضغط الذي قد ينشأ داخل القمع نتيجة للرج مع الضغط الجوي، يفلق

الصمام مرة أخرى وتعاد عملية الرج ومعادلة الضغط عدة مرات حتى يتم التأكد من عدم وجود ضغط عال داخل القمع، وفي المرات الأخيرة يكون الرج بشدة، يوضع بعد ذلك على الحلقة الحديدية كي يتضح الحد الفاصل بين طبقتي السائلين، تفصل الطبقة السفلية في دورق زجاجي آخر من خلال فوهة الصمام، يبحث بعد ذلك عن المادة المذابة في إحدى الطبقتين حيث يبخر المذيب في المبخر الدوار شكل (1-13-ج).



شكل (3-8)

الفصل الكروماتوجرافي: الفصل الكروماتوجرافي من الطرق المهمة في التحليل الكيميائي لفصل المخاليط التي يصعب فصلها بواسطة طرق الفصل العادية، وتعتمد هذه التقنية على توزيع المادة بين طورين أحدهما ثابت والآخر متحرك، الطور الثابت قد يكون صلباً أو سائلاً محملاً (ممتزاً) على دعامة جامدة، أما الطور المتحرك يكون عادة سائلاً عضوياً. تنقسم تقنيات الفصل الكروماتوجرافي حسب ميكانيكية الفصل إلى قسمين رئيسيين هما:

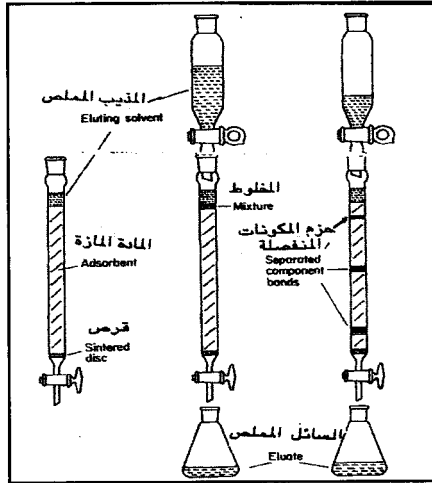
كروماتوجرافي الامتزاز، ويتم الفصل فيها نتيجة لاختلاف قوة امتزاز المواد المراد فصلها على سطح الطور الثابت المستخدم مثل: كروماتوجرافيا العمود وكروماتوجرافيا الرقيقة.

القسم الثاني هو كروماتوجرافيا التوزيع، ويعتمد على اختلاف معاملات التوزيع بين الطور الثابت (سائل ممتزج على سطح صلب) والطور المتحرك ومنها كروماتوجرافيا الورقي.

أنواع أخرى مثل: كروماتوجرافيا غاز-سائل، التبادل الأيوني، الهجرة الكهربائية.

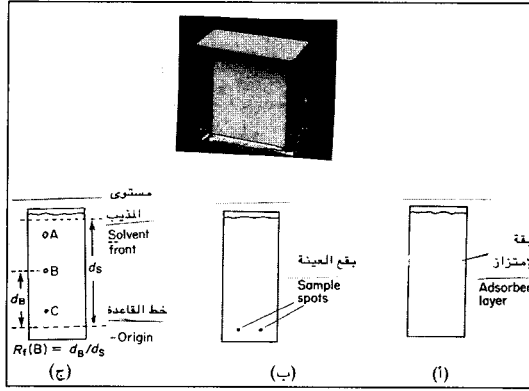
– كروماتوجرافيا العمود: وهي أعمدة مصنعة من الزجاج، شكل (3-9) حيث يملأ بمادة صلبة مثل: جل السليكا (حمض السالسالك) أو ألومينا (أكسيد الألومنيوم) وهما الطور الثابت، يصب المحلول الذي يحتوي على المواد المراد فصلها من قمة العمود، وفي أثناء مرورها خلال العمود يمتزج الطور الثابت جزيئات المواد الذائبة في المحلول، بعد ذلك يصب مذيب مناسب وهو المصلص (eluent) وبمعدل معين، وفي أثناء سريان المذيب خلال العمود يبدأ في تمليص المواد التي امتزجت كل منها بقدر يتوقف على قوة امتزازها على سطح الطور الجامد. وكمثال لفصل مكونات مخلوط من مادتين (أ) و(ب): إذا كانت المادة (أ) ممتزة بقوة أكبر على السطح الصلب من المادة (ب) فإن المذيب (المصلص) في أثناء سريانه خلال العمود يسهل عليه تمليص جزيئات المادة (ب) أسرع من المادة (أ) من على سطح الطور الجامد، ويحملها أسفل العمود حيث يمتز مرة أخرى، بإضافة مزيد من المذيب تتكرر عمليتا التمليص والامتزاز على التوالي وتدرجياً حتى تتفصل المادة أ أو ب على هيئة طبقتين منفصلتين واضحتين ملونتين، عندما تصل المادة (ب) الأضعف امتزازاً قاع العمود تستقبل في ورق مخروطي، (تعتمد كمية الخليط المراد فصل مكوناته على طول وقطر العمود الزجاجي المستخدم) وهنا يدخل عامل الوقت في عملية الفصل وعموماً تستخدم نسبة (1:30) وزن الصنف الثابت إلى وزن الخليط على التوالي، كما يراعى أن يملأ العمود بأكثر من ثلثيه من الصنف الثابت،

ويستدل على التمليص الكامل لمادة عن أخرى بمتابعة عملية التمليص من خلال كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة.



شكل (9-3)

كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة: هي أكثر الطرق الكروماتوجرافيا استخداماً وتعتمد هذه التقنية على الأسس نفسها التي تعتمد عليها كروماتوجرافيا العمود. في هذه الطريقة تذاب المادة المراد فصلها في مذيب مناسب ثم تنقط بقرب من حافة شريحة مغطاة بطبقة رقيقة من مادة مازة هي الألومينا أو جل السليكا، ويحتوي على قليل من كبريتات الكالسيوم لزيادة قوة الطبقة، يتبخر المذيب تاركاً وراءه رواسب على السطح الممتز، توضع هذه الطبقة في حوض يحتوي على كمية قليلة من مذيب أو مخلوط من مذيبات بحيث تكون حافة اللوح أو الشريحة منغمسة مسافة 1-2cm تحت سطح المذيب ثم يغطى الحوض شكل (3-10).



شكل (10-3)

ويلاحظ بعد ذلك ارتفاع السائل خلال السطح الممتز بالجاذبية الشعرية موزعاً مكونات المخلوط في أماكن مختلفة، يرفع اللوح عند وصول المذيب إلى ثلاثة أرباع ارتفاعه ويجفف. يمكن الكشف عن المكونات بعد تجفيف الكروماتوجرام برؤيتها إن كانت ملونة، أو تظهر بواسطة إحدى الطرق الثلاث الآتية:

1. تشعيها بالأشعة فوق البنفسجية فتعطي المواد لون فلورونست مع الشعاع فوق البنفسجي.
2. يوضع اللوح في حمام بخار من اليود، وذلك بوضع بضع بلورات من اليود في زجاجة ذات فوهة واسعة، حيث يذوب بخار اليود في معظم المركبات العضوية فيلون البقع تدريجياً.
3. برشها بواسطة كاشف ملون للبقع، ويعتمد هذا الكاشف على طبيعة المواد العضوية التي يتفاعل معها.

يحدد معامل السرطان، وهو عادة أقل من الواحد الصحيح، ويحسب طبقاً

للمعادلة:

$$R_f = \frac{x}{y}$$

حيث x = المسافة التي قطعتها بقعة المادة، y = المسافة التي قطعها المذيب، R_f = معدل السريان.

طريقة تجهيز الكروماتوجرام:

1. تحضير اللوح أو الصفيحة: يحضر لوح زجاجي ذو مقاس صغير حوالي 20×60 mm، ويمكن استخدام مقاسات كبيرة، تبلل المادة المازة بالماء بحيث تتكون عجينة لا ثقيلة ولا خفيفة وتفرش على اللوح السابق، تترك لتجف ثم تنشط بوضعها في فرن عند 120°C ويمكن خلط المادة المازة بنسبة (1:1) مع مخلوط من الكلوروفورم والماء بنسبة (1:2) ثم تفرد العجينة بالاستعانة بساق زجاجية على اللوح الزجاجي وفي حالة الألواح الصغيرة كما في شرائح الميكروسكوب فتغمس شريحتان متطابقتان في الوقت نفسه في العجينة وتترك جانباً حتى يتساوى السطح وينزل الزائد، وبعد جفافها تفصل الشريحتان وتنشطان بتجفيفهما في الفرن.
2. وضع العينات (التبقع): تذاب العينات في محلول متطاير بنسبة 1-2% وتبقع باستخدام حقنة أو أنبوبة شعرية وذلك بملامسة الأنبوبة السطح الماز على بعد (1.3-1.9 cm) من حافة اللوح بحيث تكون البقعة صغيرة جداً ومراعاة عدم خدش السطح الماز ويراعى أيضاً تباعد البقع على الأقل 1 cm بين الواحدة والأخرى، تكرر العملية كلما جفت حتى يمكن الحصول على بقع مركزة العينة.
3. التطهير: بعد جفاف البقع يوضع اللوح في وعاء التطهير؛ وهذا الوعاء ذو فوهة واسعة وغطاء لولبي أو وعاء زجاجي ذي عنق طويل وسدادة مطاطية،

ولابد من تشبع الوعاء ببخار المذيب، يوضع اللوح في هذا الوعاء ولا بد أن تكون حافة اللوح منغمسة في المذيب، إلا أن البقع تكون فوق مستوى سطح المذيب، يرفع اللوح بعد أن يصل مستوى المذيب إلى ثلاثة أرباع اللوح ويحدد مستوى ارتفاع السائل.

4. المرحلة الأخيرة هي الكشف عن مكونات المخلوط كما سبق ذكره.

كروماتوجرافيا الورقي: ورق الترشيح الكروماتوجرافي مصنوع من السليلوز العالي النقاوة، وهي مادة ذات وزن جزيئي عال وعديدة الهيدروكسيل مجهزة بنسبة 22 ٪ من الماء الذي يكون روابط هيدروجينية مع السليلوز.

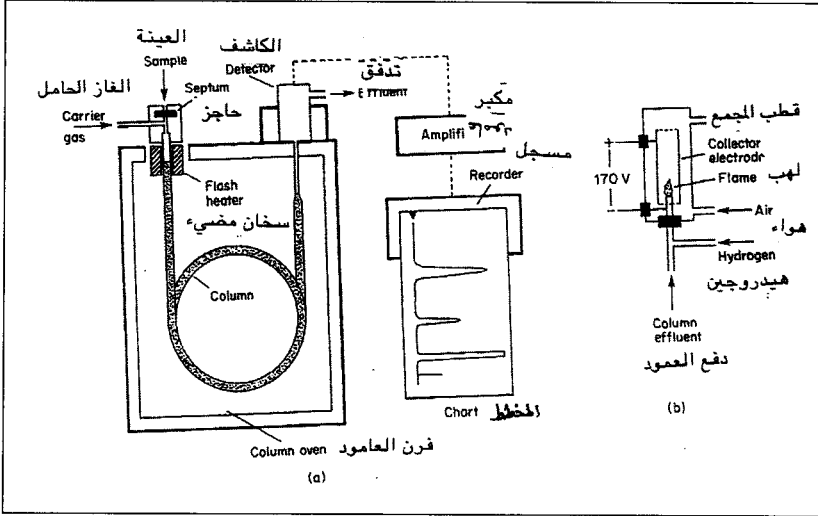
الطريقة: تبقع العينات في المذيب الطيار والمراد فصل مكوناتها على ورقة الترشيح على بعد 6 - 8 cm من الحافة، عند جفاف البقع تعلق الورقة عامودياً في الوعاء وبنفس الطريقة السابقة بحيث تكون الحافة التي تحتوي على البقع إلى أسفل دون أن تنغمس البقع في المذيب، تحدث بعد ذلك هجرة للبقع بسريران المذيب إلى أعلى وبمعدل متفاوت بحيث تتحرك المادة الكارهة للماء خلف المذيب تقريباً، أما المادة المذابة والمحبة للماء فتكاد تترك النقطة التي وضعت عندها البقعة، حيث إن R_f للمذاب تعتمد على معامل التجزئ بين المذيب وطبقة الماء الرقيقة E، ترفع الورقة عندما يصل المذيب إلى ثلاثة أرباع الورقة أو أعلى قليلاً، يحدد مستوى المذيب، بعد أن يجف تظهر البقع الملونة مباشرة، أما غير الملونة فتترش بكاشف مظهر اللون مناسب لطبيعة المكونات المراد إظهارها أو تعرض للأشعة فوق البنفسجية.

كروماتوجرافيا الغازي-السائل (G L C) Gas-Liquid Chromatography:

تسمى هذه التقنية أيضاً باسم كروماتوجرافيا الطور البخاري V P C، وتستخدم للتحليل الكمي والكيفي لمخلوط من المركبات، ويعتمد الفصل على أساس توزيع

مكونات المخلوط بين الطور السائل الثابت والطور الغازي المتحرك ولذلك تمر المكونات المتعددة للمخلوط خلال العمود بمعدلات مختلفة، وبالتالي يمكن تحديدها وجمعها من العمود. ويشمل الجهاز على نظام حامل للغاز، حقن بسيطة، عمود فصل، كشاف، مسجل رسم بياني. يحفظ العمود والمسجل داخل غرفة صغيرة بها ثرموستات (فرن) شكل (3-11) والعمود عبارة عن أنبوبة زجاجية أو معدنية بطول 180 cm وقطر 0.3 cm وعلى شكل حرف U أو W أو ملتفة حتى يتسعها الفرن ومعبأة بسائل مناسب غير قابل للإشعال. تذاب كمية مناسبة من السائل في مذيب ذي درجة غليان منخفضة (مثل الأسيتون أو ثنائي كلورو-إيثان) ويخلط جيداً مع وزن معين من مادة صلبة داعمة حتى نحصل على مادة ذات قوام مناسب، يبخر المذيب بالتسخين، والمتبقي منه بواسطة الضغط المنخفض، يوضع المسحوق الناتج في العمود بواسطة الرج الشديد أو الصب وتغلق فوهته بواسطة الصوف الزجاجي يركب العمود في الفرن وترفع درجة الحرارة بين 25 - 300°م، ويستخدم غاز النيتروجين عادة كغاز حامل (الطور المتحرك) ويمكن استخدام غاز الأرجون، الهليوم، الهيدروجين.

الطريقة: تحقن كمية قليلة من المخلوط 2-10 ml كسائل أو غاز داخل قالب التسخين بواسطة حقنة، حيث يتبخر بسرعة بمساعدة سخان شكل (3-11)، وتحمل هذه العينة بواسطة الغاز الحامل داخل العمود، تمتاز المكونات المختلفة على الطور الثابت وعلى أبعاد مختلفة حسب معاملات التوزيع.



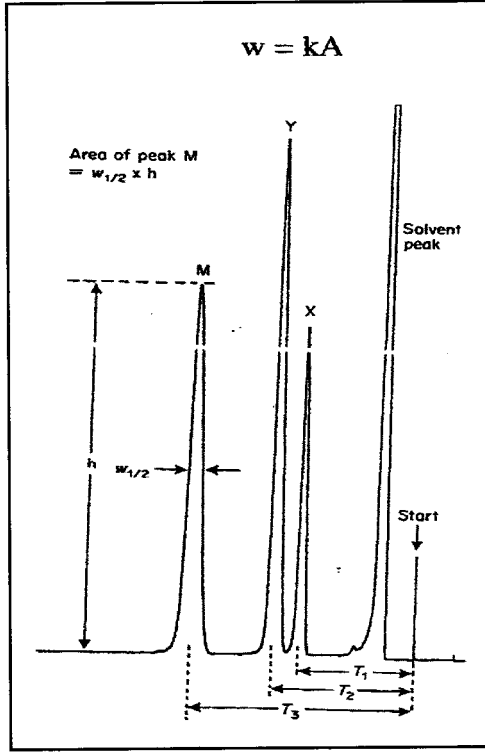
شكل (3-11)

وتستمر هذه العملية نحو خارج العمود بواسطة الحرارة والغاز الخامل حتى تخرج المكونات من العمود منفصلة عن بعضها تمر خلال الكشاف الذي يتحسس بالتغيرات للغاز المتدفق التي تكبر بواسطة المكبر وتسجل على هيئة رسم بياني إلكتروني على شكل قمة (حسب معامل الوقت) وكل قمة تمثل مركباً جديداً مر خلال الكشاف.

التحليل الوصفي: لكل مركب وقت معين t_R عرف بأنه الوقت الذي يقع بين دخول العينة وظهور أعلى قمة لجهاز معين، وهذا الوقت يعتمد على عدة عوامل وأهمها: طبيعة وتركيز الطور الثابت، معدل تدفق الغاز الخامل، حرارة العمود؛ ولذلك يستخدم للكشف الوصفي للمكونات، يسجل الوقت اللازم لكل من وذلك بقياس المسافة بين قمة المذيب وقمة كل مكون، وتتناسب هذه المسافة مع وقت المذيب وحجم الغاز. التحليل الكمي: يفيد هذا النوع من التقنيات لتقدير مكونات مخلوط، حيث تقاس المساحة تحت القمم على الكروماتوجرام، وأبسط الطرق هي

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

قياس التكامل إلكترونياً، ولكن هذه الطريقة ليست متوفرة دائماً في المعامل، ولذلك يتبع الآتي: تحسب مساحة القمم M الظاهر في الكروماتوجرام بضرب الارتفاع h مع العرض عند منتصف الارتفاع $w_{1/2}$ ، وتتناسب المساحة مباشرة A مع وزن المادة w في الكشاف.



شكل (3-12)

تقرير عملي (3)

تنقية وفصل المواد العضوية

التمرين (1):

استخدم طريقة التنقية المناسبة للمواد الصلبة التالية وسجل المعلومات المطلوبة

في الجدول:

المركب	الصيغة	الوزن	طريقة التنقية المتبعة	المذيب المستخدم في التنقية	وزن الناتج	النسبة المئوية للناتج	نسبة النقاوة الناتج
نفتالين	$C_{10}H_8$						
حامض بنزويك	$C_9H_6O_2$						
بنزاميد	C_7H_7Mo						
حامض ايثيل سالساليك	$C_8H_8O_2$						

التمرين (2):

حدد نوع التقطير المناسب لما يأتي ثم سجل درجة غليان النواتج:

1. خليط من حمض الخليك والماء.
2. أنيلين غير نقي (الليمونين).
3. زيت نباتي درجة غليانه عالية.

التمرين (3):

احسب R_f للفينولات التالية مع استخدام مذيب يتكون من هكسان وخلات

إيثل بنسبة 1:7 على التوالي؟

فينول Phenol ، بارا كريسول P-Cresol ، هيدروكينون hydroquinon

الفصل الرابع

الكشف عن المجموعات الوظيفية

في بعض المركبات العضوية المختلفة

- التحليل العنصري الوصفي.
- تجمعات C, H, S [N, O].
- تجمعات C, H, N [O].
- تجمعات C, H [O].

الفصل الرابع

الكشف عن المجموعات الوظيفية

في بعض المركبات العضوية المختلفة

يمكن تصنيف المجموعات الوظيفية إلى أربع تجمعات رئيسية، وبالاعتماد على محتواها العنصري تسهل عملية التعرف عليها، فالمجموعة الأولى: هي التي تحتوي على الكربون والهيدروجين (تجمعات C, H)، والثانية: مجموعة النيتروجين لاحتوائها على هذا العنصر بالإضافة إلى العنصرين السابقين (تجمعات C, H, N)، الثالثة: مجموعة الكبريت (تجمعات C, H, S) ويمكن أن تحتوي هذه المجموعة على النيتروجين، الرابعة: وهي مجموعة الهالوجين لاحتوائها على ذرة هالوجين أو أكثر (تجمعات C, H, X) ويمكن أن تحتوي هذه المجموعة على عنصري الكبريت والنيتروجين أو أحدهما.

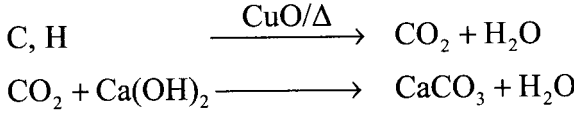
ينسب المركب تحت الدراسة بما يحويه من مجاميع وظيفية إلى أي من هذه التجمعات عن طريق إجراء التحليل الوصفي للعناصر مع اعتبار وجود أو عدم وجود الأكسجين.

التحليل العنصري الوصفي:

الكشف عن الكربون والهيدروجين: تحتوي جميع المواد العضوية على عنصر الكربون والهيدروجين وللكشف عنهما تسخن المادة مع أكسيد النحاس في أنبوبة اختبار حيث تتفكك المادة العضوية ويتأكسد الكربون بفعل أكسيد النحاس متحولاً إلى ثاني أكسيد الكربون الذي يكشف عنه بتعكير ماء الجير. أما

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

الهيدروجين فيتأكسد إلى الماء الذي يتبخر ويتكاثف على الطرف العلوي البارد للأنبوبة، ويمكن الكشف عن قطرات الماء باستعمال كبريتات النحاس اللامائية التي يتحول لونها إلى اللون الأزرق عند اختلاطها بالماء. وفي الأغلب لا حاجة للكشف عن هذين العنصرين؛ لأن كل المركبات العضوية غالباً ما تحتوي على هذين العنصرين.



الكشف عن النيتروجين، الكبريت والهالوجين (تجربة لاسان Lassaigne Test):

تعتمد هذه التجربة على تسخين قليل من المادة العضوية مع قطعة صغيرة مفرودة من الصوديوم، تلف هذه القطعة على المادة ثم توضع في أنبوبة احتراق صغيرة ويكون التسخين في بادئ الأمر بقرب الحافة الخارجية من اللهب مع ملاحظة إبعاد الأنبوبة عن اللهب عندما يلاحظ أي تفاعل، يستمر في التسخين بالطريقة نفسها حتى ينتهي التفاعل تماماً، تسخن بعد ذلك عند الجزء الداخلي للهب وبشدة حتى درجة الاحمرار، ثم تسقط في كأس صغير به ماء مقطر فتتكسر الأنبوبة أو تكسر بمساعدة ساق زجاجي، بذلك يختلط ما بها من محتويات مع الماء الذي يذيب المادة المتكونة من اتحاد الصوديوم بالعناصر الموجودة بالمركب العضوي؛ وذلك بغليان محتويات الكأس ويرشح.

أما إذا كان المركب العضوي سائلاً فيتبع الآتي:

توضع قطعة صغيرة من الصوديوم النظيف في أنبوبة احتراق صغيرة وقوية وتسخن حتى ينصهر المعدن، يبعد اللهب ثم تضاف قطرة واحدة من السائل بالقطارة على الصوديوم المصهور وإذا حدث تفاعل شديد تبعد الأنبوبة حتى يهدأ التفاعل تضاف بعد ذلك قطرة أخرى من السائل. وهكذا حتى أربع قطرات تترك 3

قطرات، أو تخلط المادة السائلة مع النفثالين حيث تمتص ثم تسخن الأنبوبة حتى ينتهي التفاعل، تسقط الأنبوبة وهي ساخنة في كأس يحتوي على 10 cm³ من الماء المقطر؛ حيث تكسر الأنبوبة ثم ترشح كما سبق في الحالة الصلبة وتحدث التفاعلات الآتية:

.1



.2

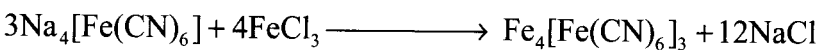
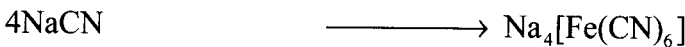


.3



ولهذا يقسم الرشيح إلى ثلاثة أجزاء للكشف عن العناصر الثلاثة:

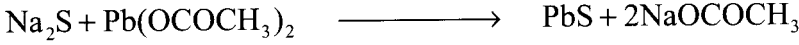
(أ) في الجزء الأول (الكشف عن النيتروجين): يكشف عن قاعدية الرشيح بورقة دوار الشمس، فإن لم يكن قاعدياً يضاف إليه قليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، يضاف بعد ذلك حوالي 1 ml من محلول كبريتات الحديدوز حديث التحضير، يسخن المحلول قليلاً ثم تضاف قطرة من كلوريد الحديدك، يحمض بحمض الكبريتيك المخفف ويبرد، فإذا تكون لون أو راسب أزرق أو أخضر (أزرق بروسيا) يدل ذلك على وجود النيتروجين:



(ب) الجزء الثاني (الكشف عن الكبريت): يقسم إلى جزأين:

1. الجزء الأول: يضاف نيترو بروسيد الصوديوم إلى مقدار صغير من الرشيح القلوي، حيث يتكون لون أرجواني في حالة وجود الكبريت.

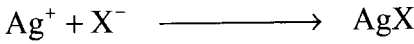
2. يضاف للجزء الثاني بعد تحميضه بحمض خليك محلول خلالات الرصاص، حيث يتكون كبريتيد الرصاص على هيئة راسب أسود يدل على وجود أيون الكبريتيد، وبالتالي يدل على وجود الكبريت في المركب.



(ج) الجزء الثالث من الرشيح (الكشف عن الهالوجين):

1. في حالة عدم وجود نيتروجين أو كبريت في المركب: يؤخذ الجزء الثالث من الرشيح في تجربة لاسان ويحمض بإضافة حمض نيتريك مخفف.

2. في حالة وجود النيتروجين أو الكبريت أو في وجودهما معاً: في هذه الحالة يعدل الاختبار السابق على النحو التالي: يضاف إلى الرشيح الناتج من تجربة لاسان بعض مليمترات من حامض الكبريتيك المخفف، ثم يغلى المحلول حتى تلت حجمه، يضاف إليه بعد تبريده محلول نترات الفضة، فإذا ظهر راسب من هاليد الفضة كان دليلاً على وجود الهالوجين.



الهدف من الغليان هو التخلص من الكبريت على هيئة كبريتيد الهيدروجين المتطاير، وذلك قبل الكشف عن الهالوجينات، وإلا بتفاعل سيانيد الصوديوم أو كبريتيد الصوديوم الذي قد يوجد في المحلول مع نترات الفضة معطياً راسباً قد يسبب اختفاء لون راسب هاليد الفضة.

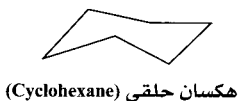
3. الكشف عن الهالوجين باختبار بايلشتين Beilstein's test: تسخن المادة المحتوية على أحد الهالوجينات بملامسة أكسيد النحاس على لهب بنزين، حيث يعطي هاليد النحاس الذي يحول لون لهب المصباح إلى لون أزرق يميل إلى أخضر نتيجة تطاير الهالوجين، ويجري هذا الاختبار على النحو التالي: يؤخذ سلك نحاس سميك طوله حوالي 12 cm ويلوى طرفه ثم يسخن هذا الطرف لدرجة الاحمرار، يغمس بعد ذلك في المادة المراد الكشف عن محتواها الهالوجيني ويعاد التسخين على ذرات المادة ومن الملاحظ أن بعض المركبات العضوية المحتوية على عنصر النيتروجين ولا تحتوي على الهالوجين تعطي هذا الاختبار، أي يتلون لون اللهب باللون الأخضر وذلك نتيجة تكوين سيانيد النحاس المتطاير وعلى ذلك لا يؤخذ بهذا الاختبار إلا إذا كان سلبياً أي أنه يستخدم لنفي وجود الهالوجينات في المركب أو في حالة الإثبات عن وجود الهالوجين في غياب النيتروجين من المركب.

تجمعات [C, H, (O)]:

ينسب لهذه المجموعات طوائف الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية والكحولات والفينولات والألدهيدات والكي-tonات والأحماض الكربوكسيلية وأملاحها والأسترات والإنهيدرات والإثيرات والكربوهيدرات.

الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية:

الهيدروكربونات الأليفاتية، منها المشبعة، مثل:



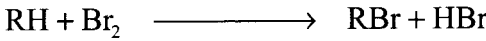
ع - أوكتان (n-Octane)

وهذه المركبات غير نشطة كيميائياً لأنها مشبعة وجميع روابطها من نوع سجما، وهذه الرابطة قوية من الصعب كسرها بالتفاعلات الكيميائية العادية

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

ولكن عند استخدام طاقة ضوئية يمكن أن تدخل هذه المركبات في تفاعلات استبدال وخاصة مع ماء البروم أو البروم في رابع كلوريد الكربون أو اختبار برمنجات البوتاسيوم حيث لا يزيل لون البرمنجات.

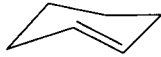
1. تجربة البرومين: يضاف 3-4 قطرات من ماء البروم في أنبوبة اختبار تحتوي 1 ml من الهيدروكربون المشبع يلاحظ عدم اختفاء لون البرومين، تعرض الأنبوبة بعد ذلك لضوء الشمس، يلاحظ اختفاء اللون بعد المادة السائلة 15 دقيقة، ويمكن الكشف عن غاز HBr المتصاعد من الأنبوبة بتعريض ورقة دوار الشمس الزرقاء والمبللة بالماء إلى فوهة الأنبوبة فتحمر الورقة.



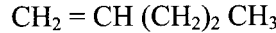
ويمكن إعادة التجربة بإذابة البروم في رابع كلوريد الكربون بدلاً من الماء؛ حيث تلاحظ المشاهدة السابقة نفسها.

2. محلول برمنجات البوتاسيوم: يضاف إلى 1 ml من الهيدروكربون المشبع 2 ml محلول برمنجات البوتاسيوم (5%) و 1 ml حامض كربونات الصوديوم (10%)، ترج الأنبوبة ثم تترك فيلاحظ عدم اختفاء لون البرمنجات.

الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة، مثل:



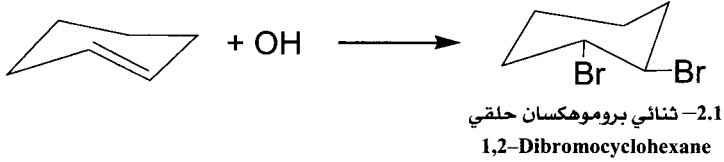
هكسين حلقي (Cyclohexene)



1- بنتين (1-Pentene)

تعطي هذه المركبات تفاعل البروم في رابع كلوريد الكربون حيث تخفي لون البروم ولكن التفاعل في هذه الحالة تفاعل إضافة وليس استبدال لسهولة كسر الرابطة غير المشبعة.

كذلك تتفاعل هذه المركبات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم ويختفي لونها نتيجة كسر الرابطة الثنائية وتكون مركب جليكولي.

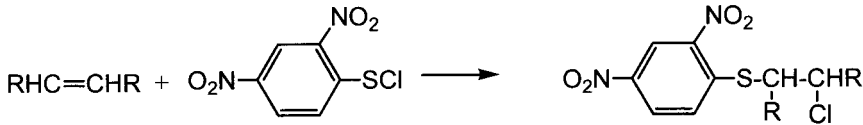
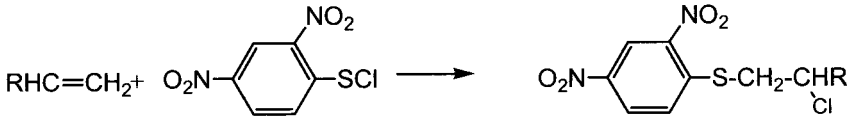


1. تجربة البرومين: تضاف قطرات من محلول البروم في رابع كلوريد الكربون (2%) إلى 1% من محلول المادة في رابع كلوريد الكربون إن كانت المادة صلبة أو على المادة مباشرة إن كانت سائلة في أنبوبة اختبار، ترج الأنبوبة حيث يلاحظ اختفاء لون البروم.

2. اختبار البرمنجنات: تضاف قطرات من محلول 1% برمنجنات بوتاسيوم إلى المادة مباشرة إن كانت سائلة أو بإذابة 5 gm من المادة في 1 ml أسيتون وذلك في أنبوبة اختبار، فإذا اختفى لون البرمنجنات وتكون راسب من أكسيد المنجنيز فإن المركب يحتوي على رابطة مزدوجة.

يمكن التأكد من تفاعلات الكشف السابقة بتحضير مشتقات هذه المركبات مثل إجراء تفاعل إضافة 4.2-ثنائي نيتروفلن سلفانيل كلوريد. أما الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة فيكتفي بقياس درجة انصهارها حيث إنها مركبات غير نشطة.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

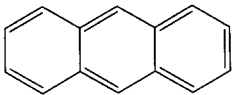


(ملاحظة وتبنيه: يجب توخي الحذر من عدم رفع درجة حرارة تسخين هذا الكاشف بل يكون التسخين عند أقل من 100 °م).

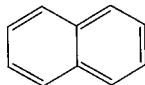
في حالة الألكينات: في أنبوبة اختبار بوضع 0.2 gm من مركب 4.2- ثنائي نيتروفلن سلفانيل كلوريد، ويضاف إليه 3 ml حامض خليك ثلجي، ثم 0.5 ml من الألكان، يسخن الخليط على حمام بخار مدة 15 دقيقة، يبرد ثم ترشح المادة الصلبة (ربما يلزم التبريد لترسيب الناتج) يبلور الناتج من الإيثانول.

أما في حالة الألكاينات: يذاب 0.2 gm من الكاشف السابق في 15 ml كلوريد الإيثيلين ويبرد المحلول عند درجة صفر° ويحفظ الألكاين بكمية وافرة ويحفظ الخليط مدة ساعتين عند الدرجة السابقة نفسها، ييخر بعد ذلك السائل وتجمع المادة.

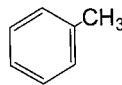
الهيدروكربونات الأروماتية:



انثراسين
Anthracene



نفتالين
Naphthalene



تولوين
Toluene



بنزين
Benzene

هذه المركبات منها ما هو سائل مثل: البنزين والتولوين، ومنها ما هو صلب مثل النفثالين والانثراسين، ومن السوائل ما لا يمتزج بالماء ومن المواد الصلبة ما لا يذوب في الماء ولكنها تذوب بسهولة في الأسيتون والكحول. وجميعها مواد متعادلة لا تذوب في الأحماض المخففة أو القلويات وتشتعل بلهب مدخن. تعطي تفاعلات الاستبدال الخاصة بالمركبات مثل النيترة والسلفنة كما أنها تكون البكرات وتفاعل فريدل كرافتس.

النيترة Nitration: يحضرا 5 ml من مزيج النيترة (بمزج كميات متساوية من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز ثم يبرد) يضاف إلى هذا المزيج حوالي 1 ml بنزين أو تولين أو أي هيدروكربون أروماتي آخر بالتدرج مع الرج مدة دقيقتين، يضاف إلى ماء بارد؛ يلاحظ انفصال مركب النترو على هيئة راسب أو سائل أصفر ذي رائحة تشبه رائحة اللوز المر. (تجربة الاختزال والكشف عن الأمين الناتج للتأكد من دخول مجموعة النيترو).

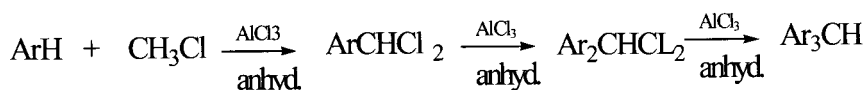
في حالة نتره النفثالين أو الهيدروكربون الصلب يذاب حوالي 0.5 gm منه في 3 ml حمض خليك تُلجى بالتسخين الهين، يبرد المحلول ثم يضاف إليه 0.5 ml حمض نترك مركز ويسخن لمدة دقيقة، يضاف الناتج إلى ماء بارد، يلاحظ ترسب مركب النترو. (نتره الأنثراسين صعبة جداً ولا تستخدم كاختبار كافي للأنثراسين).

السلفنة Sulfonation: يضاف 2 ml حمض كبريتيك مركز بالتدرج إلى حوالي 1 ml من الهيدروكربون الأروماتي في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة، يرج المزيج ويسخن هيئا لمدة دقيقة ثم يضاف إلى ماء بارد. يلاحظ تكون حمض السلفونيك.

تكوين البكرات Picrate formation: تكون كثير من الهيدروكربونات الأروماتية نواتج بلورية عند تفاعلها مع حمض البكريك تدعى البكرات، ولا

يمكن فصل بكرات البنزين والتولوين بينما يمكن فصل بكرات النفتالين والأنثراسين، يضاف حوالي 1 ml محلولاً مركزاً لحمض البكريك في الأسيتون إلى 1ml محلول مركز بارد من النفتالين أو الأنثراسين في الأسيتون، يرج المزيج جيداً ثم يترك لفترة قصيرة يلاحظ انفصال بكرات النفتالين على هيئة بلورات إبرية صفراء في حالة الأنثراسين تكون البكرات ذات لون أحمر مميز، وتكون نسبة ذوبانها أكثر من بكرات النفتالين، ولذلك يجهز محلول مركز من الأنثراسين في الأسيتون بالتسخين ثم يضاف إليه محلول مركز بارد من حمض البكريك في الأسيتون بالتدريج حتى يتكون أغمق لون أحمر ممكن تكوينه (إذا زاد حمض البكريك يفتح لون المحلول إلى الأصفر) يسخن حتى نحصل على محلول رائق ثم ينقل إلى جفنة ويبرد. يلاحظ ترسب بلورات بكرات الأنثراسين الحمراء.

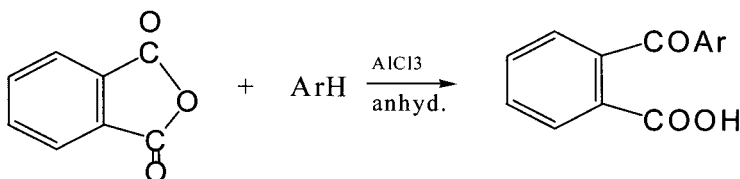
تفاعل فريدل كرافتس Crafts - Fridel: يستخدم هذا الاختبار للكشف عن الهيدروكربونات الأروماتية ومشتقاتها الهالوجينية، حيث تعطي الهيدروكربونات الأروماتية ألواناً مع هذا الاختبار يعتمد على عدد الحلقات فإذا كانت حلقة واحدة فإن اللون يكون برتقالياً محمراً، أما النفتالين فيعطي لوناً أزرق والفينانثرين يعطي لوناً قرمزيّاً.



وتتم هذه التجربة بوضع 0.1 gm من كلوريد الألومنيوم اللامائي في أنبوبة اختبار (يجب أن يكون كلوريد الألومنيوم جافاً وخالياً من الرطوبة) وتسخن هذه الأنبوبة في وضع أفقي حتى يتسامى الملح على جدار الأنبوبة البارد، تترك الأنبوبة لتبرد ثم يضاف محلول مكون من 0.2 gm من الهيدروكربون الجاف في 15 قطرة من الكلوروفورم، ويلاحظ اللون المتكون.

تحضير مشتق للهيدروكربونات الأروماتية:

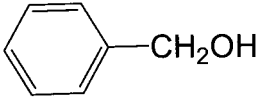
تتفاعل الهيدروكربونات الأروماتية مع أنهدريد حمض الفثاليك في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي، وتكون أحماض أورثو- أرويل بنزويك المقابلة



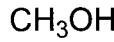
وذلك بوضع خليط من 15 gm من الهيدروكربون الجاف، و 5 ml من كلوريد الميثيلين الجاف أو 2.1- ثنائي كلوروايثان، و 2.5 gm بودرة كلوريد الألومنيوم اللامائي كذلك 1.2 gm أنهدريد فيثاليك في دورق مستدير القاع سعة 25 ml. يثبت عليه مكثف ويوضع في الدورق خرزة للغليان يسخن الخليط على حمام مائي حتى الغليان مع التقليب مدة 30 دقيقة، يبرد الخليط في الثلج ثم يضاف 10 ml من حامض الهيدروكلوريك المركز. يضاف 45 ml ماء ويرج الخليط فيلاحظ تكون طبقتين ينقل إلى قمع فصل ويضاف إليه 25 ml إيثر ويرج، تفصل الطبقة المائية وتغسل طبقة الإيثر مرتين بحامض هيدروكلوريك (2.5 مول) لإزالة بقايا أملاح الألومنيوم. تستخلص طبقة الإيثر بحرص بحوالي 25 ml محلول كربونات صوديوم، ثم تفصل الطبقة المائية في كأس. حيث تحمض بإضافة 30 ml حامض هيدروكلوريك (1 مول) ببطء مع التقليب. يجمع الراسب بترشيحه في قمع بوختر ثم يبلور من الإيثانول أو حمض الخليك.

الكحولات:

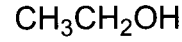
تصنف الكحولات إلى كحولات أولية، ثانوية وثالثية نسبة إلى عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة مع ذرة الكربون التي تحملها مجموعة (OH) في الكحول فإن كانت تحمل ذرتي هيدروجين تسمى أولية.



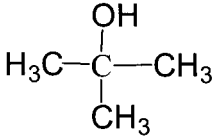
كحول البنزائل
Benzyl alcohol



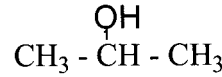
كحول الميثيل
methyl alcohol



كحول الإيثيل
Ethyl alcohol



كحول بيوتيل (ثالثي)
Tert-butyl alcohol



2- الكحول برويل (ثانوي)
2-prpyl alcohol

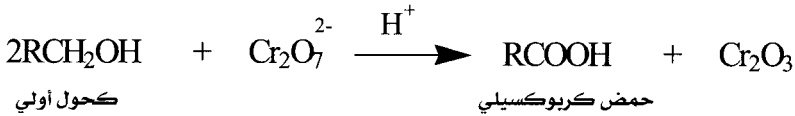
وإن كانت تحمل ذرة هيدروجين واحدة تسمى ثانوية، وإذا لم تحمل أي ذرة هيدروجين تكون ثالثية، وللكشف عن هذه الطائفة يتبع الآتي (لا بد من غياب مجموعة الكربوكسيل):

1. يضاف جزء صغير من المادة إلى 1 ml من كلوريد الأسيتيل، يحدث فوران شديد نتيجة تصاعد غاز HCl الذي يدل على وجود مجموعة (OH). ويمكن استخدام كلوريد البنزويل (مادة مسيلة للدموع) بدلاً من كلوريد الأسيتيل، ويحتاج الأمر في هذه الحالة إلى التدفئة.

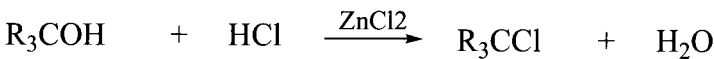
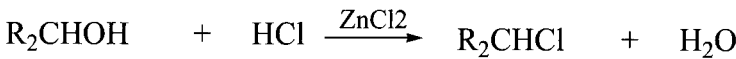
2. اختبار معدن الصوديوم. تضاف قطعة صغيرة ولامعة من الصوديوم إلى إيثر جاف أو بنزين جاف في أنبوبة اختبار (إذا لوحظ خروج غاز فهذا دليل على أن المذيب غير جاف، ويلزم الأمر الانتظار حتى توقف خروج الغاز) تضاف

قليل من المادة فإذا لوحظ تصاعد غاز الهيدروجين فيدل ذلك على وجود مجموعة OH.

3. تتأكسد الكحولات الأولية والثانوية (ولهذا يجرى هذا الاختبار للترقية بينها وبين الثالثية) بواسطة محلول 1٪ من ثنائي كرومات البوتاسيوم وقطرة من حامض الكبريتيك وتسخينه، يلاحظ تغير لون البيكرومات ويتحول إلى اللون الأخضر المزرق (إذا كان الكحول غير ذائب في الماء فيمكن إذابته في الأسيتون) ويمكن أن تشم رائحة الألدheid النفاذة خلال التفاعل.



4. اختبار لوكاس: يستخدم هذا التفاعل أيضاً للتمييز بين أصناف الكحولات، حيث يعامل الكحول بمزيج من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك الجاف؛ ليتكون كلوريد الألكيل المقابل، فإذا تكون الناتج بسرعة يكون الكحول ثالثياً، بينما يتأخر التفاعل مع الكحول الثانوي، أما الكحول الأولي فلا يعطي تعكير تكوين كلوريد الألكيل بل يبقى ذائباً في الكاشف على هيئة ملح أوكسونيوم



5. تكوين اليودوفورم: يعطي هذا الاختبار راسباً ذا رائحة كريهة مع الكحولات الثانوية، حيث تؤكسد هيبوأيدوات الصوديوم هذه الكحولات إلى كيتونات، ثم تحل فيه ذرات اليود محل هيدروجين مجموعة الميثيل التي لا تلبث أن تتفكك في الوسط القاعدي لليودوفورم وملح الحمض المقابل كما يلي:

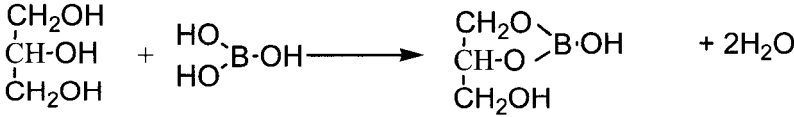
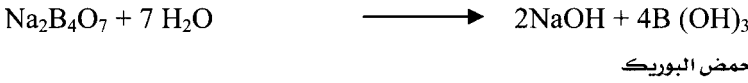


(ولهذا فإن المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الأستيل (CH_3CO) تعطي هذا التفاعل أي تستكمل كما في المعادلة الثالثة، ولا تعطي الكحولات الأولية—عدا الكحول الإيثيلي—هذا التفاعل.

وتجري هذه التجربة على النحو التالي:

توضع قطرات من الكحول الثانوي السائل أو 0.2 gm إن كان صلباً في أنبوبة اختبار، يضاف إليه 5 ml ماء ويرج، يضاف 1 ml محلول 10% محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم يضاف محلول اليود المحتوي على يوديد البوتاسيوم حتى يتلون المحلول بلون اليود ثم يوضع في حمام مائي مدة بسيطة، وفي حالة اختفاء اللون عند وضعه في الحمام تضاف زيادة من محلول اليود ويترك 5 دقائق مع الرج. إذا انتهت الفترة السابقة دون تغير لون اليود، تضاف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم السابق للتخلص من زيادة اليود ثم يضاف ماء ويترك جانباً، يلاحظ تكون راسب الأيودوفورم (ذي اللون الأصفر الليموني).

7. اختبار البوركس (للكشف عن الجليسرول كحول عديد الهيدروكسيل) في هذا الكشف تضاف قطرات من الفينول فتالين إلى محلول مخفف من البوراكس (بورات الصوديوم)، يظهر لون أرجواني وعند إضافة الجليسرول يختفي اللون ولكنه يعود إلى الظهور ثانية عند التسخين ويختفي مرة أخرى عند التبريد. ويعود ذلك إلى أن بورات الصوديوم تعطي حمض البوريك (حمضاً ضعيفاً) وهيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) ولذلك يكون محلول البوراكس قلوي التأثير، أما في حالة وجود الجليسرول فيتكون حامض قوي نتيجة تفاعل حمض البوريك معه وهذا يتحلل بالتسخين ويعود بالتبريد.

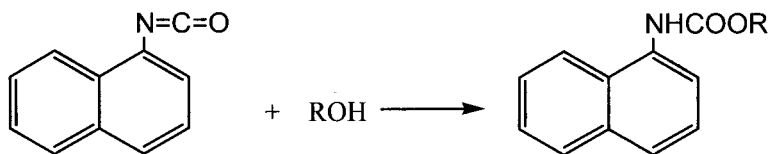


تحضر مشتقات الكحولات للتأكد من تشخيصها وذلك على النحو التالي:

1. تحضير 5.3- ثنائي نيتروبنزوات 5.3-Dinitrobenzoate (يتوخى الحذر عند إجراء هذه التجربة، وذلك للتأثير الكاوي للكاشف المستخدم وهو 3، 5 - ثنائي نيتروبنزويل كذلك فإن رائحة البيريدين المستخدم كمذيب له رائحة كريهة وضارة، لهذا تجرى هذه التجربة في دولاب سحب الغازات). يوضع 1 gm من الكاشف 5.3- ثنائي نيتروبنزويل في دورق صغير مستدير القاع سعته 25 ml يضاف إليه 1 gm من الكحول في 5 ml بيريدين، يثبت مكثف على الدورق ويسخن حتى الغليان مدة 10-15 دقيقة. يترك المخلوط ليبرد وبعد ذلك يوضع في الثلج حتى يترسب الناتج ويرشح في قمع بوخنر ثم

يغسل الراسب بحوالي 15 ml من محلول كربونات الصوديوم (0.2 مول) وذلك للتخلص من حامض 5.3- ثنائي نيتروبنزويك، ثم يغسل بالماء.

2. تحضير ألفا - نافثيل كربامات (α -naphthyl isocyanate) مع الكحول.

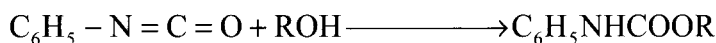


ويجب أن يكون الكحول جافاً وإلا فإن الأيزوسيانات يتفاعل مع الماء على النحو التالي:



وفي هذه التجربة (التي تجرى في دولاب سحب الغازات) يوضع حوالي 0.5 gm من الكحول في أنبوبة اختبار جافة ثم يضاف بحرص 0.8 ml ألفا-نافثيل أيزوسيانات ثم ترج الأنبوبة بلطف حيث يلاحظ بدء التفاعل وإذا لم يلاحظ ذلك تسخن الأنبوبة في حمام مائي مدة 15 دقيقة، تبرد بعد ذلك في حمام ثلجي مع حك جدار الأنبوبة بساق زجاجية حيث تتكون بلورات الكربامات يرشح الناتج ويبلور.

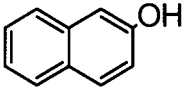
3. تتفاعل الكحولات مع فنييل أيزوسيانات لينتج alkyl-N-carbamate-phenyl المقابل



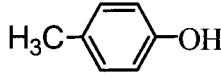
وذلك بالطريقة السابقة نفسها مع استبدال فنيل أيزوسيانات بدلاً من ألفا - نافثيل أيزوسيانات.

الفينولات:

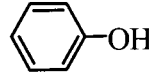
تحتوي الفينولات على مجموعة هيدروكسيل كما في الكحولات إلا أن هذه المجموعة تتصل بحلقة الفل مباشرة ومنها.



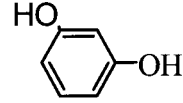
بيتا - نافتول
β-Naphthol



بارا - كريزول
p-Crezol



فينول
phenol



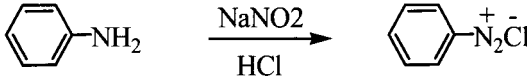
ريزرسينول
Resorcinol

اختبارات التشخيص:

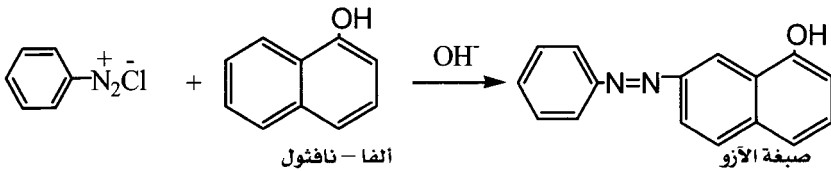
1. تعطي الفينولات عند تفاعلها مع كلوريد الحديد المتعادل متراكبات ذات لون يتراوح من الأحمر فالأزرق أو القرمزي أو الأخضر، وفي هذا الاختبار تضاف قطرات قليلة من محلول مائي لكلوريد الحديد إلى محلول مكون من قطرات من الفينول (أو 0.3 gm منه إن كان صلباً) في 2 ml من الإيثانول، يرج المخلوط ويلاحظ اللون الناتج.

2. اختبار الآزو: الآزو صبغات ملونة يعتمد لونها على نوع الفينول وكذلك على

ملح الديازونيوم الذي يزدوج مع الفينول.



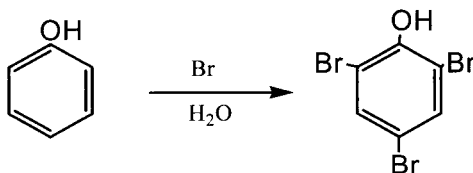
Phenyldiazonium chloride



A - Naphthol

وتجرى التجربة كالآتي: يذاب 2-3 قطرة من الأنلين في أنبوبة اختبار بواسطة 1 ml حمض هيدروكلوريك مركز، ثم يضاف 3 ml ماء، تبرد الأنبوبة في الثلج لدرجة الصفر المئوي، يضاف قطرات من محلول نترات الصوديوم إلى الأنبوبة الأولى مع التقليب والتبريد، في أنبوبة اختبار أخرى، يحضر محلول الفينول وذلك بإذابة 0.5 gm منه في 3 ml محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) ويبرد ثم يضاف المخلوط الأول إلى هذه الأنبوبة الأخيرة، يلاحظ تكون لون أو راسب من صبغة الأزو يتفاوت من اللون البرتقالي إلى الأحمر الداكن حسب الفينول المستخدم ففي حالة ألفا-نافثول يلاحظ تكون راسب أحمر طوي وفي حالة بيتا-نافثول يكون راسب أحمر قرمزي.

3. تكوين مشتقات البروم: تعمل الفينولات في محاليلها المركزة على اختفاء لون البروم ويتكون راسب أبيض من مركب عديد البروم الفينولي.



6.4.2 - ثلاثي بروموفينول

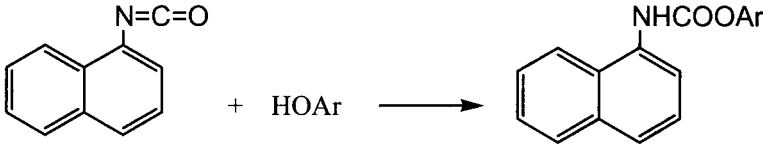
2,4,6-tribromophenol

وفي هذه التجربة يضاف محلول البروم قطرة قطرة إلى المحلول الفينول (01 gm في 15 ml ماء) ويرج الخليط بعد كل إضافة، يلاحظ اختفاء لون البروم، يستمر في إضافة البروم حتى القطرة التي لا يختفي فيها اللون ومن ثم يلاحظ تكون راسب أبيض.

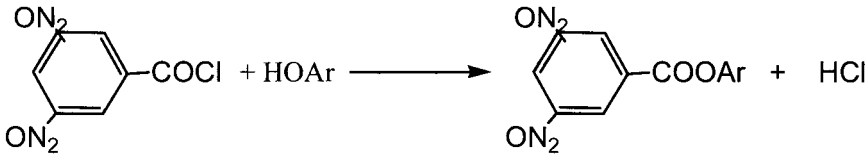
مشتقات الفينول التي يمكن تحضيرها:

1. يمكن تحضير مشتقات البروم السابق ذكرها مع ترشيح الراسب وبلورته بالميثانول وقياس درجة انصهاره.

2. مشتقات ألفا-نافثيل كربامات α -Naphthyl carbamate



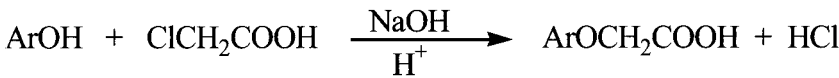
3. مشتقات 3,5-ثنائي نيتروبنزوات 3,5-Dinitrobenzoates



ويتبع في تحضير المشتقات 3، 2 كما الكحولات.

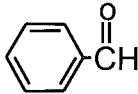
4. تحضير أحماض أريلوكسي خليك Aryloxy acetic acids وفيها يحضر

محلول فينوكسيد الصوديوم بإذابة 0.02 gm من الفينول في 1 ml من محلول 6 مولار هيدروكسيد صوديوم في دورق (قد يحتاج الأمر إضافة كمية من الماء) يضاف لهذا المحلول 0.5 ml حمض هيدروكلوريك (50%)، يثبت على الدورق مكثف ويسخن المخلوط حتى الغليان مدة ساعة ثم يترك ليبرد، يضاف 2 ml ماء ثم يحمض المحلول الناتج باستخدام محلول مخفف لحمض الهيدروكلوريك بعد ذلك يستخلص الخليط بواسطة كمية مناسبة من الإيثر، تفصل طبقة الإيثر وتغسل بالماء ثم تستخلص بمحلول كربونات الصوديوم (50%) في كأس، ويحمض هذا المستخلص بواسطة حمض الهيدروكلوريك المخفف ويرشح لجمع الراسب ويبلور من الماء.

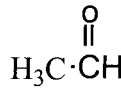


الألدهيدات والكيونات:

تتشارك هاتان المجموعتان باحتوائهما على مجموعة الكربونيل (>C=O) ومنها:



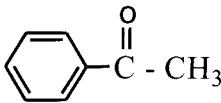
بنزالدهيد
Benzaldehyde



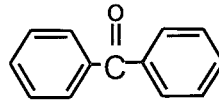
أستيالدهيد
Acetaldehyde



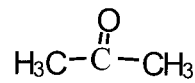
فورمالدهيد
Formaldehyde



أستوفينون
Acetophenone



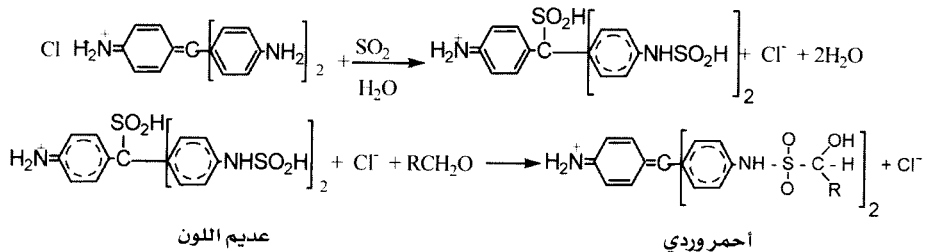
بنزوفينون
Benzophenone



أستون
Acetone

اختبارات التشخيص:

1. كاشف شيف: كاشف شيف عبارة عن محلول مخفف لهيدروكلوريد صبغة البار - روزانلين المزال لونها بواسطة ثاني أكسيد الكبريت، يعود هذا اللون بإضافة الألدهيد، حيث يعمل هذا على فقد جزئيين من ثاني أكسيد الكبريت (أو بتسخين الكاشف أو يتعرضه للهواء مدة من الوقت) وتتوقف سرعة استعادة لون الصبغة على فعالية الألدهيد، حيث يعود اللون سريعاً مع الألدهيدات الأليفاتية وأقل سرعة مع الأروماتية منها. (ويلاحظ عدم اللجوء إلى التسخين في أثناء إجراء هذا الاختبار).

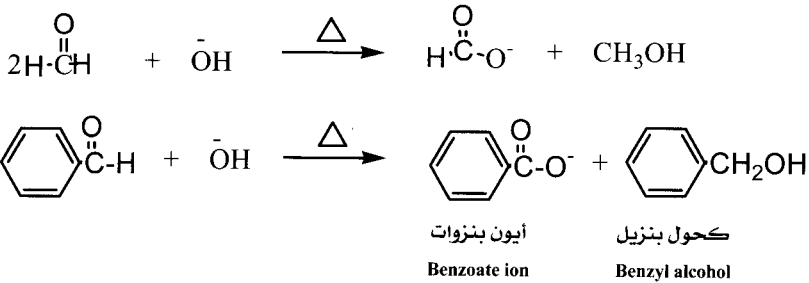


وتجرى هذه التجربة في حالة الهيدرازونات أو السمي كربازونات كالآتي:
يذاب 0.5 gm من هيدروكلوريد فنييل هيدرازين و0.8 gm خلات صوديوم في 5 ml ماء ثم يضاف إلى هذا الخليط (0.2 – 0.4) gm من الألدheid أو الكيتون في قليل من الكحول، يرج المزيج حتى يتكون راسب.

أما في حالة تكوين الأوكسيمات:

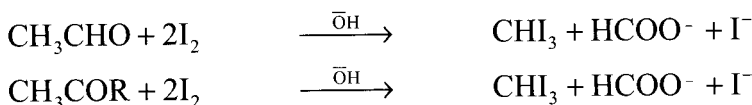
يذاب حوالي 0.4 gm من هيدروكسيد أمين في 3 ml من الماء، يضاف 2 ml من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم كذلك 0.2 gm من محلول المركب الكربونيلي أو محلوله في الكحول إذا كان لا يذوب في الماء، تدفأ على حمام مائي مدة 15 دقيقة ثم يبرد في حمام ثلجي، ويمكن الاستعانة بحك الأنبوبة بساق زجاجي إذا لم يتكون راسب.

4. تأثير محلول هيدروكسيد الصوديوم 30% (تفاعل كانيزارو Cannizzaro reaction) عند معالجة الألدheids التي تحتوي على ألفا-هيدروجين في الوسط القلوي تعطي راتجاً كريه الرائحة، أما الفورمالدهيد والألدheids العطرية لعدم احتوائها ألفا-هيدروجين فإنها تتفاعل ليتأكسد نصف جزيئاتها إلى الملح الصوديومي ويختزل النصف الآخر إلى كحول مناظر كالتالي:



يخلط 0.5 ml من البنزالدهيد 2 ml من محلول NaOH 30% في أنبوبة اختبار، يسخن الخليط هيناً مع الرج أو التقليب مدة 5 دقائق، يضاف قليل من الماء يكفي لإذابة بنزوات الصوديوم المتكون، يحمض الخليط بعد تبريده بحمض HCl مركز، يلاحظ تكون راسب من الحمض الأروماتي المقابل، أما الفورمالدهيد فتعطي مع الحمض كحول مثيلي.

5. اختبار اليودوفورم: يعطي الأسيتالدهيد وكل الكيتونات التي تحتوي على مجموعة مثيل في الموضع ألفا اختبار اليودوفورم.



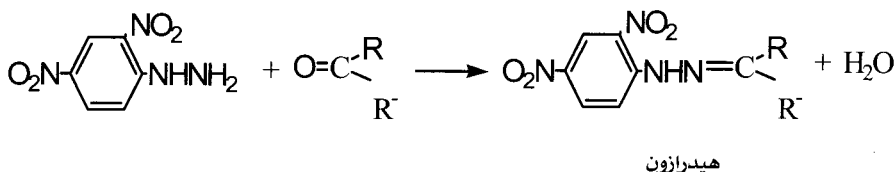
الأيودوفورم

وتجرى هذه التجربة كما تم وصفها في الكحولات.

6. اختبار الريزورسينول: هذه التجربة مميزة للفورمالدهيد. وفيها يخلط مقداران متساويان من الفورمالدهيد ومحلول الريزورسينول في أنبوبة اختبار، يضاف إلى هذا المخلوط بضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز على جدار الأنبوبة الداخلي، يلاحظ تكون حلقة بنفسجية عند سطح الانفصال ثم يتكون راسب أبيض أعلى الحلقة يتحول تدريجياً إلى أحمر بنفسجي، يكشف عن الفورمالدهيد مهما كان وجوده ضئيلاً (جزء: 100,000 من الماء) وذلك بواسطة حديدي سيانيد البوتاسيوم ومحلول الفينيل هيدرازين (3%) حيث يظهر لون أحمر قرمزي، هذا الاختبار من التجارب الهامة لفحص المواد الغذائية وخصوصاً الألبان ومنتجاتها ويتم الاختبار كالتالي: يضاف 5 ml من محلول الفورمالدهيد إلى 1 ml من محلول فنل هيدرازين (3%) ثم يضاف 1 ml محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، 2 cm^3 من حمض الهيدروكلوريك المركز، فيلاحظ ظهور لون أحمر قرمزي.

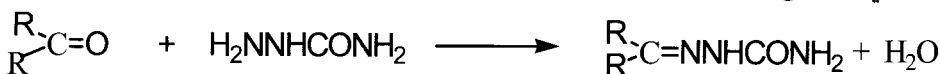
تحضير بعض مشتقات الألدهيدات والكي-tonات:

1. مشتقات الهيدروزونات: تتفاعل جميع الألدهيدات والكي-tonات مع 4.2- ثنائي نيتروفل هيدرازين وتعطي الهيدرازونات المقابلة.



يضاف 3 gm من هذا الكاشف إلى 15 ml من حمض الكبريتيك المركز، يخفف الناتج بإضافة 20 ml ماء و 70 ml من كحول إيثيلي (95%)، يضاف 5 ml من هذا الكاشف إلى محلول الكربونيل (0.5 gm منه مذاباً في 10 ml إيثانول) يسخن الخليط على حمام بخاري عند 50°م مدة دقيقتين ثم يترك عند درجة حرارة الغرفة مدة 12 دقيقة، يرشح الخليط في قمع بوختر ويغسل بالإيثانول لإزالة بقايا حمض الكبريتيك ثم يبلور من الإيثانول والماء.

2. مشتقات السيمي كاربازون: وفيها يضاف 5 ml ماء إلى 0.5 gm من هيدروكلوريد سمي كربازيد في ورق، يضاف إلى هذا المحلول 0.5 gm خلات صوديوم لامائية ثم يدفأ المخلوط حتى يتحول إلى محلول رائق، ثم يضاف إلى هذا المحلول 0.5 ml من المركب الكربونيلي ويسخن على حمام بخاري مدة دقيقة ثم يترك ليبرد، يضاف إليه 4 ml ماء ويبرد في الثلج مع حك جدار الأنبوبة بساق زجاجي، يرشح بعد ذلك ويبلور من الإيثانول والماء.



الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acids :

تتميز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة كربوكسيلية (COOH-) أو أكثر هذه المجموعة تشمل مجموعة (C=O) و (OH-), يمكن أن تتأين هذه الأحماض في المحاليل المائية الباردة أو الساخنة، ولكن هذا التأين أقل بكثير مما هو في الأحماض المعدنية، وهي مواد صلبة عدا حمض الفورميك وحمض الخليك وحمض اللاكتيك، وتنقسم الأحماض الكربوكسيلية إلى:

1. أحماض اليفاتية. ذوبانها سريع في الماء.
2. أحماض أروماتية. تذوب في الماء الساخن.

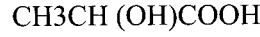
وهذه بعض الأمثلة للأحماض الأروماتية والأليفاتية:



حمض الخليك
Acetic acid



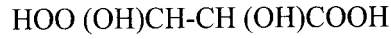
حمض الفورميك
Formic acid



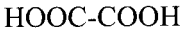
حمض اللاكتيك
Lactic acid



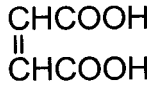
حمض الصكسينيك
Succinic acid



حمض الترتريك
Tartaric acid



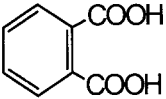
حمض أوكساليك
Oxalic acid



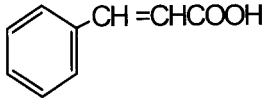
حمض الماليك
Maleic acid



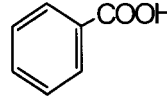
حمض المالونيك
Malonic acid



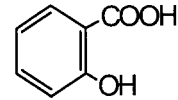
حمض الفثاليك
Phthalic acid



حمض السيناميك
Cinnamic acid



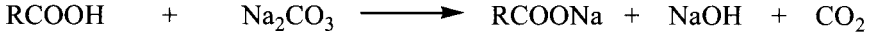
حمض البنزويك
Banzoic



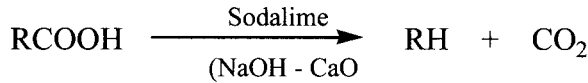
حمض السالساليك
Salsylic acid

1. الخاصية الحامضية: الأحماض تغير لون دوار الشمس الزرقاء الى اللون الأحمر بعد إذابتها في الماء سواء كان الذوبان في الماء البارد أو الساخن، تذوب جميع الأحماض في محلول هيدروكسيد الصوديوم ويمكن ترسيب الأحماض الأروماتية بعد ذوبانها ثانية بتحميضاها بـ HCl، وباستخدام محلول

كربونات الصوديوم يلاحظ الفوران نتيجة تصاعد غاز CO_2 الذي هو مميز قوي للحموضة.

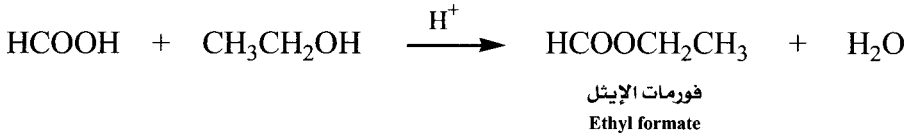


2. تسخين الأحماض مع الجير الصودي: في هذه التجربة تتلاشى مجموعة أو مجاميع الكربوكسيل على هيئة غاز CO_2 وتتكون مواد متطايرة (هيدروكربونات أو مشتقاتها)



ويتم هذا الاختبار بصهر قليل من الحامض مع الجير الصودي، ويتم التعرف على الرائحة الناتجة.

3. تحويلها إلى إسترات: يسخن الحامض مع قليل من الكحول وبعض قطرات من حامض الكبريتيك في حمام مائي، ثم يبرد الخليط ويضاف إليه محلول كربونات الصوديوم فتتكون الإسترات المقابلة ذات الرائحة المميزة.



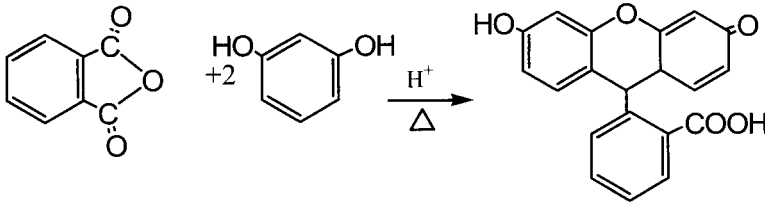
4. اختبار كلوريد الحديديك: عند إضافة هذا الكاشف لمحلول الحمض المتعادل تتكون ألوان أو رواسب خاصة لكل حامض. تجرى التجربة بإضافة محلول النشادر إلى قليل من الحمض حتى القلوية، ثم يسخن الخليط ليتطاير الزائد من النشادر ثم يبرد الخليط (تسمى العملية السابقة بتعادل الحمض)، تضاف قطرات من كلوريد الحديديك بعد معادلته. (حيث أنه يحتوي على حمض كلوريد الهيدروجين وتتم المعادلة بإضافة محلول مخفف هيدروكسيد الصوديوم

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

قطرة قطرة حتى يبدأ ترسب هيدروكسيد الحديدك) يلاحظ لون المحلول أو الراسب المتكون:

حامض الفورميك أو الخليك	في حالة	لون بني محمر
حامض اللاكتيك والترتريك والستريك	في حالة	لون أصفر
حامض الأوكساليك	في حالة	لون أصفر فاتح
حامض الصكسينيك، البزويك، الفثاليك	في حالة	راسب لحمي
السيناميك	= =	
حامض الساليساليك	في حالة	لون بنفسجي

5. اختبار الفلورسين والفثالين: هذا التفاعل خاص لحمض الصكسينيك والفثاليك. وفيها تصهر بعض بلورات من الريزورسينول أو قليل من الفينول مع الكمية نفسها من حمض الصكسينيك أو الفثاليك في وجود بعض قطرات من حمض الكبريتيك المركز في أنبوبة اختبار نظيفة وجافة لمدة دقيقة، يضاف ناتج التفاعل بعد أن يبرد إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم، ويلاحظ تكون محلول لونه أحمر ذو فلورسنت أخضر.

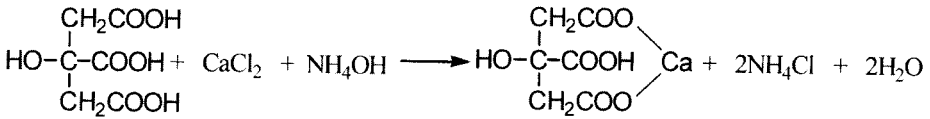
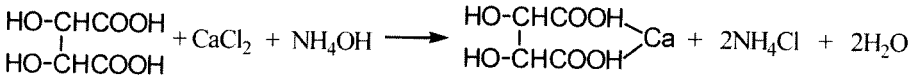
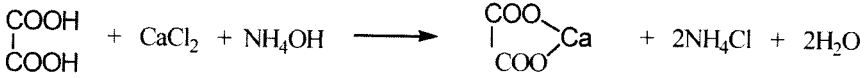


6. اختبار كلوريد الكالسيوم: تعطي مجموعة من الأحماض في محاليلها المتعادلة راسباً أبيض من أملاح الكالسيوم ويعتمد الترسيب على نوع الحامض:

- راسب على البارد (يذوب في حمض HCl المخفف ولا يذوب في حمض الخليك) في حالة حمض الأوكساليك.

— راسب بعد حك جدار الأنبوبة الداخلي أو بتدفئته (يذوب في الأحماض المعدنية وفي حمض الخليك في حالة حمض الترتريك).

— راسب بعد التسخين (لا يذوب في حمض الخليك) في حالة حمض الستريك.

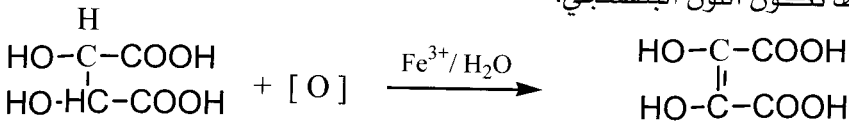


يحضر محلول الحمض المتعادل كما سبق وصفه في اختبار كلوريد الحديدك، ثم يضاف محلول كلوريد الكالسيوم ويلاحظ الراسب كما ذكر أعلاه.

7. اختبارات مميزة لبعض الأحماض: حمض الترتريك: يتكون لون بنفسجي

داكن مع اختبار فنتون، ويجرى هذا الاختبار بإضافة محلول كبريتات الحديدوز حديث التحضير إلى 5 ml من محلول الحمض المخفف ثم قطرة واحدة من محلول فوق أكسيد الهيدروجين وكمية وافرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم،

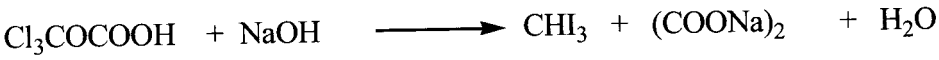
فيلاحظ تكون اللون البنفسجي.



حمض الترتريك
Tartaric acid

حمض هيدروكسي ماليك
Hydroxymaleic acid

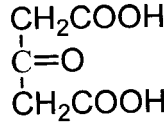
حمض اللاكتيك: يعطي هذا الحامض نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم.



Iodoform Sodium oxalate

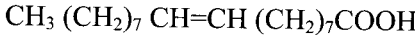
أوكسالات الصوديوم اليودوفورم

حمض الستريك: يميز هذا الحامض باختبار دنجر، وفيه يضاف 1 ml من محلول كبريتات الزئبقيك الحامضي (كاشف دنجر 1) إلى محلول الحامض يضاف بعض قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم (كاشف دنجر 2) يلاحظ زوال لون البرمنجنات وتكون راسب أبيض من ملح الزئبق المزدوج لكل من حمض الكبريتيك وحمض ثنائي كربوكسي الأسيتون.

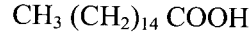


حمض السيناميك: يعطي هذا الحامض نتيجة إيجابية مع اختبارات عدم التشبع كما في الالكينات (ص: 114) وذلك لاحتواء هذا الحامض على رابطة مزدوجة.

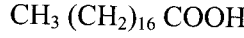
8. هناك أحماض ذات أوزان جزيئية عالية تسمى بالأحماض الدهنية العالية وتوجد في الطبيعة على هيئة أسترات في الزيوت والدهون النباتية والحيوانية، منها ما هو مشبع مثل حمض ستياريك وبالميتيك (مواد صلبة) ومنها ما هو غير مشبع مثل: الأوليك (مادة سائلة) وجميعها حامضية التأثير.



حمض أولييك
Oleic acid



حمض البالمتيك
Palmetic acid



حمض ستيارك
Stearic acid

تذوب هذه الأحماض ببطء في محلول Na_2CO_3 وتعطي محلولاً رائقاً ولكن عند تبريده يتحول إلى كتلة جلاتينية من الصابون.

تحضير بعض مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

لتحضير مشتقات هذه الأحماض مثل الأنيليدات والأميدات ومشتقات البار-توليدين، أولاً إلى مشتقات كلوريد الأسيل المقابلة ثم عن طريقها تحضر هذه المشتقات.

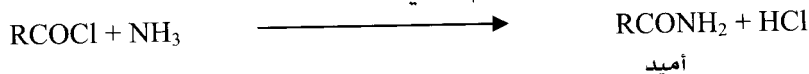
تكوين مشتقات كلوريد الأسيل Acylchlorides: (يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند إجراء هذه التجربة، بحيث تجرى في دولا ب ساحب للغازات؛ لأن مادة كلوريد الثيونيل تتفاعل مع بخار الماء الموجود في الجو معطية غازات، ولذلك تغلق زجاجة المادة جيداً بعد الانتهاء من استعمالها، وعدم لمس المادة مباشرة لتأثيرها الحارق للجلد).



يوضع 0.25 gm من الحامض و 1 ml من كلوريد الثيونيل في دورق صغير مستدير القاع، تضاف قطرة من البريديين أو ثنائي مثيل فورماميد، يثبت مكثف على الدورق ويسخن المخلوط حتى الغليان مدة 30 دقيقة، يبرد المخلوط ثم يضاف إليه 10 ml من كلوريد الميثيلين.

1. تكوين مشتقات الأמיד: في دورق مخروطي سعة 25 ml يبرد حوالي 5 ml من

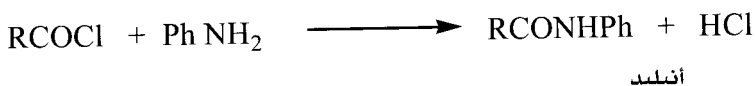
محلول الأمونيا المركز بواسطة حمام ثلجي.



يضاف إليه محلول كلوريد الأسيل الذي سبق تحضيره قطرة قطرة ويحرص مع الرج المستمر على أن تكون هناك مدة من الوقت بعد كل إضافة (حوالي 10 دقائق) بعد ذلك يصب الخليط في قمع فصل وفيه تفصل طبقة كلوريد الميثيلين، يبخر ويجمع الراسب الصلب ويبلور من الإيثانول والماء.

2. تكوين الأنيليد: في دورق مخروطي سعة 0.25 gm من الأنيلين. يضاف إليه

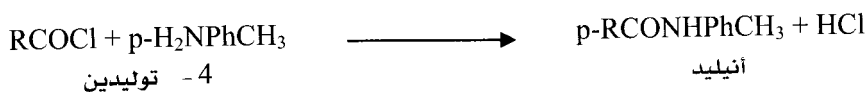
كلوريد الأسيل البارد الذي سبق تحضيره قطرة قطرة مع الرج المستمر كما سبق.



ينقل إلى قمع فصل، بعد فصل طبقة كلوريد الميثيلين وغسلها بحوالي 5 ml (5%) حمض الهيدروكلوريك ثم 5 ml (5%) محلول هيدروكسيد صوديوم ثم 5 ml ماء، يتم التخلص من كلوريد الميثيلين بالتقطير ويجمع الراسب المتبقي ثم يبلور.

3. تكوين مشتقات بارا-توليدين: وتحضر كما في الأنيليدات باستبدال

الأنيلين بمركب 4- تولودين.

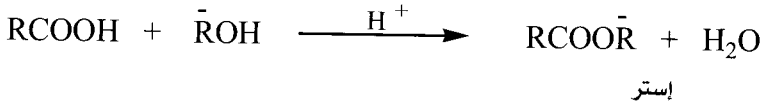


مشتقات الأحماض الكربوكسيلية:

الإسترات (RCOOR) Esters:

يمكن تحضير الإسترات أليفاتية من تكاثف كحول مع حمض كربوكسيلي أليفاتي مثل خلات الميثيل أو فورمات الأيثيل، تحضر الإسترات

الأروماتية من تكاثف الحمض الكربوكسيلي الأروماتي والكحول مثل بنزوات البنزويل، الإسترات المختلطة تتكون عندما يكون الحمض أو الكحول أحدهما أليفاتي وآخر أروماتي. الإسترات مواد عديمة اللون لها رائحة خاصة ذكية أغلبها سوائل ومعظمها شحيح الذوبان في الماء عدا القليل وهو ذو الوزن الجزيئي الصغير.

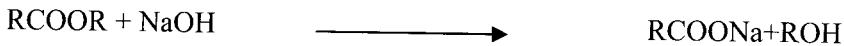


وأهم اختبارات التشخيص:

1. اختبار حامض الهيدروكساميك: وهو اختبار يكشف عن الإسترات حتى في التركيزات القليلة، تضاف قطرات من الإستر إلى 1 ml من محلول كحولي لهيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين، ثم يضاف محلول هيدروكسيد بوتاسيوم كحولي حتى تحول لون دوار الشمس إلى الأزرق، يسخن المخلوط حتى بداية الغليان ثم يبرد ويحمض بحامض HCl مخفف، تضاف قطرة أو قطرتين من محلول كلوريد الحديدك فيلاحظ تكون لون بنفسجي أو أحمر.



2. التحلل المائي للإسترات: يتم التحلل بوضع 2 ml (أو 1.5 gm) من الإستر في دورق مستدير القاع مثبت عليه مكثف، ويضاف إليه 20 ml من محلول NaOH المخفف ويسخن حتى الغليان مدة 20 دقيقة.

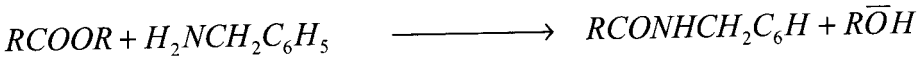


فيتحلل الإستر بعد هذه المدة معطياً محلولاً متجانساً فيما عدا إذا كان الكحول الناتج أروماتي مثل الكحول البنزيلي، حيث ينفصل كطبقة زيتية، يقطر حوالي 5 ml من السائل ويفحص:

- إذا كان رائقاً يكون الكحول الناتج كحول إيثيلي أو مثيلي فيكشف عن وجود أيهما.
- إذا كان ناتج التقطير غير رائق وينفصل إلى طبقتين فالكحول الناتج أروماتي؛ ولكن لابد من التأكد من أن كل الإستر قد تحلل تماماً وإلا ستكون الطبقة غير المائية محتوية على باقي الإستر غير المتحلل أما المحلول المائي الباقي من التقطير يحتوي على الملح الصوديومي للحمض حيث يبرد ويضاف إليه بحرص ومع التبريد حمض كبريتيك.
- إذا تكون راسب يكون الحمض أروماتي حيث يرشح ويغسل بالماء ويكشف عنه.
- إذا لم يتكون راسب يكون الحمض أليفاتياً وذائباً في الماء، حيث يقطر ويكشف على ناتج التقطير.

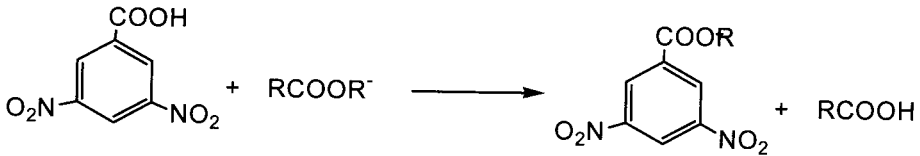
تحضير مشتقات الإسترات:

1. تحويل الإستر إلى البنزيل أميد: في دورق صغير يوضع 0.1 gm كلوريد أمونيوم، 1 ml (أو 1 gm) من الإستر و0.3 ml بنزيل أمين (توضع خرزة لتنظيم الغليان).



يثبت مكثف مائي على الدورق ويسخن الخليط حتى الغليان مدة ساعة ثم يبرد، يضاف له 5 ml ماء لإذابة الزيادة من البنزيل أميد وكذلك الأملاح فإذا ترسب الأميد يرشح ويبلور من الإيثانول أو الأسيتون، أما إذا لم يترسب تضاف قطرة أو قطرتين من حامض الهيدروكلوريك المخفف، إذا لم يترسب في هذه الحالة أيضاً فيسخن الخليط في طبق تبخير حتى الجفاف ثم تجمع المادة الصلبة.

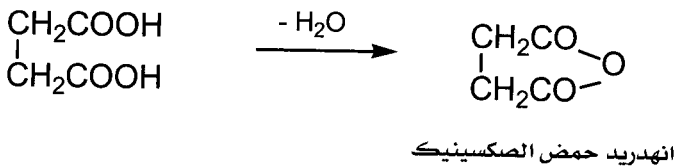
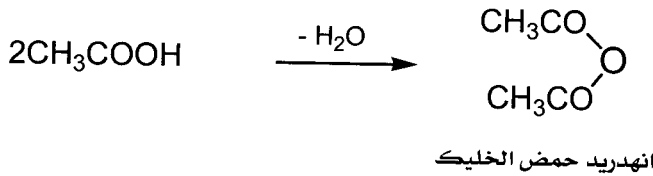
2. تحويل الإستر إلى مشتق 3-5 ثنائي نيتروبنزوات: وفي هذه التجربة يخلط 0.5 gm من الإستر مع 0.4 gm من حامض 3-5 ثنائي نيتروبنزويك وقطرة من حامض الكبريتيك المركز في دورق صغير ويثبت عليه مكثف مائي ويسخن الخليط حتى يذوب الحامض تماماً (حوالي 15-60 دقيقة).



يبرد الخليط ويضاف إليه 20 ml إيثر ويستخلص المحلول الناتج بحوالي 10 ml من محلول كربونات الصوديوم (5%). تغسل طبقة الإيثر بالماء ثم يبخر الإيثر. تجمع المادة المتبقية إن كانت صلبة أما إذا كانت زيتية فيضاف إليها 1 ml إيثانول ويحرك جدار الإناء بساق زجاجي، فتتحول إلى مادة صلبة، تبلور بالإيثانول والماء.

انهيدريدات الأحماض Acid anhydrides:

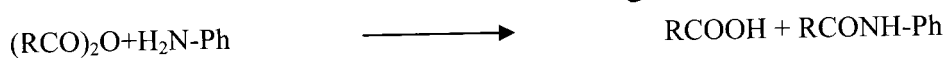
تنتج هذه المركبات من انتزاع الماء من الأحماض الكربوكسيلية (عدا حمض الفرميك)، نزع الماء يكون من جزأين من الحمض كما في أنهيدريد حمض الخليك أو جزئي واحد كما في الأحماض ثنائية الكربوكسيل مثل: حمض الصكسينيك.



1. اختبار الهيدروكساميك: تعطي الأنهيدريدات ناتجاً إيجابياً كما سبق في الإسترات (ص 141)

2. اختبار الفلورسين أو الفثالين: تعطي انهيدريدات الأحماض ثنائية الكربوكسيل هذين الاختبارين كما سبق في الأحماض (ص 136).
تحضير مشتقات الانهيدريدات:

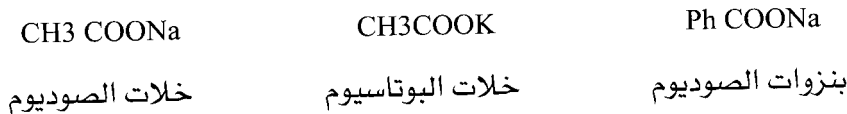
تحضير الأنيليدات: يغلي 5 ml أنيلين مع 5 ml من مخلوط حمض الخليك وانهيدريد خليك مدة 10 دقائق.



يصب المخلوط في الماء حيث ينفصل الراسب، يرشح الراسب ويغسل بالماء ويبلور، ثم تقاس درجة الانصهار.

أملاح الأحماض Acid Salts:

وأغلبها أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم (أملاح الأمونيوم سيرد ذكرها في مجموعة C، H، N) وهي مواد صلبة تذوب بسهولة في الماء ولتحليلها تأثير قاعدي ضعيف على ورقة دوار شمس.



ومن تفاعلاتها:

1. الاشتعال: عند حرق هذه المركبات على قطعة خزف يتبقى رماد لونه أبيض أو رمادي، ويمكن الكشف عن الصوديوم أو البوتاسيوم من (تجارب اللهب). أما الشق الحمضي فيتعرف عليه بإذابة الملح في الماء ثم يضاف إليه حمض الهيدروكلوريك المركز أو الكبريتيك مع التبريد.

- إذا تكون راسب فالمحلول لحمض أروماتي.

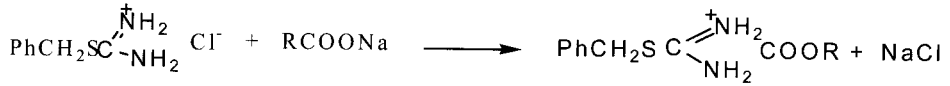
- إذا لم يتكون راسب كان المحلول لحمض أليفاتي.

2. تعطي الأملاح أغلب تفاعلات الأحماض عدا حدوث الفوران مع Na_2CO_3 (أملاح الأنيلين تحدث فوران... لماذا؟).

تحضير مشتقات أملاح الأحماض:

كربوكسيلات - S - بنزيل ثيويورم: ويحضر هذا الكاشف من تسخين خليط

مكون من 0.2 gm كلوريد البنزيل 0.2 gm ثيويورم و 3 ml ميثانول مدة 3 دقائق.



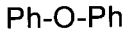
يبرد الخليط في حمام بارد، يجمع الناتج ويغسل بقليل من خلات الإيثيل، يحضر محلول من ملح الحامض بإذابة 0.25 gm منه في 5 ml ماء، تضاف قطرة أو قطرتين من (1 مول) هيدروكسيد الصوديوم ليجعل المحلول قاعدياً، ثم قطرة من دليل فينو لفثالين ثم عدة قطرات من HCl حتى يصبح لون المحلول بنفسجياً—أحمر بعد ذلك يضاف محلول الكاشف المحضر سابقاً (1 gm في 5 ml ماء أو 10 ml ميثانول)، يرج الخليط ثم يبرد ويرشح الراسب ويبلور من الإيثانول والماء.

هناك أحماض ومشتقات أحماض أخرى مثل الأنيليدات، الأحماض الأمينية، الأحماض السلفونية وكلوريدات الأحماض سيتم التطرق إليها لاحقاً حسب مجموعاتها الرئيسية.

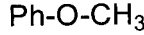
الإثيرات Ethers:

تحتوي هذه المجموعة على (- O -) ومنها:

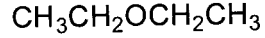
الشامل في الكيمياء العضوية العملية



ثنائي فنل ايثر
Diphenyl ether



فنل ميثيل ايثر (اسيتوفنون)
Phenylmethyl ether

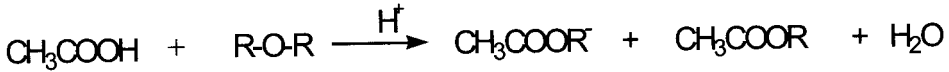


ثنائي ايثيل ايثر
Diethyl ether

1. الذويان: تكون أغلب الإيثرات أملاح الأوكسونيوم الذوابة في الماء عند إذابتها في محلول HCl المركز؛ ولذا يعد هذا التفاعل مميزاً للإيثرات عن باقي المركبات الهيدروكربونية.



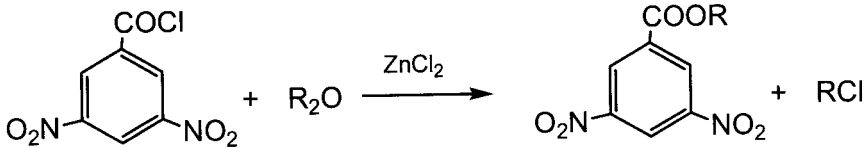
2. تحضير الإستر: في هذا الاختبار يسخن 1 ml من الإيثر مع 3 ml من حمض الخليك و 1ml من حمض الكبريتيك المركز في دورق مستدير القاع.



يثبت عليه مكثف ويسخن حتى الغليان مدة 10 دقائق، بعد ذلك يقطر الإستر الناتج ويكشف عنه.

تحضير مشتقات الإيثرات:

1. تكوين الإسترات المقابلة للإيثرات الأليفاتية: في هذا التفاعل تتكسر الإيثرات الأليفاتية بواسطة بعض (أحماض لويس) ويتكون الكحول المقابل، وهذا بدوره يكون الإستر.



تجرى التجربة على النحو التالي:

في دورق صغير يوضع خليط من 1 gm من الإيثر و0.5 gm من ثنائي نيتروبنزيل و0.1 gm $ZnCl_2$ ، يثبت على الدورق مكثف ويسخن الخليط مدة ساعة، تصب المحتويات بعد ذلك في كأس زجاجي يحوي قليلاً من الماء البارد فيترسب الإستر، يجمع الراسب وتعين درجة الانصهار.

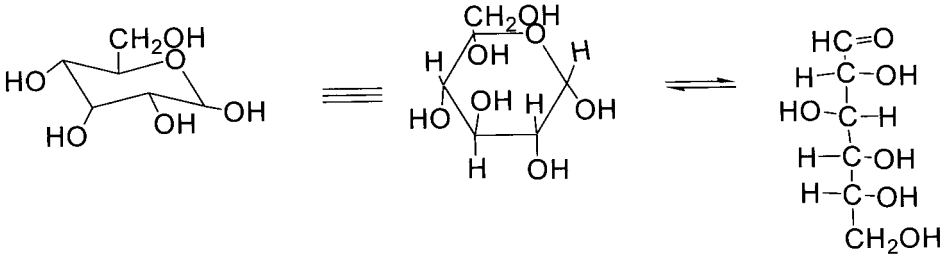
2. تكوين مشتقات البروم للإيثرات الأروماتية: يذاب 1 gm من الإيثر العطري في 15 ml من رابع كلوريد الكربون، يضاف محلول البروم في رابع كلوريد الكربون بالتدريج حتى القطرة التي لا يختفي فيه لون البروم، يسخن الخليط في حمام مائي عند درجة 50° م، يضاف بعد ذلك قليل من البروم مع الرج حتى يظهر لون البروم مرة أخرى، يستخلص رابع كلوريد الكربون بتقطيره، أما الراسب فيجمع ويغسل بمحلول بيكربونات الصوديوم ثم يبلور من الإيثانول.

الكربوهيدرات (السكريات) Carbohydrates:

المركبات الكربوهيدراتية مواد موجودة في الطبيعة وتتكون من عناصر O، H، C وفي الأغلب تكون نسبة الهيدروجين والأكسجين بها كنسبتهما في الماء، وتنقسم إلى:

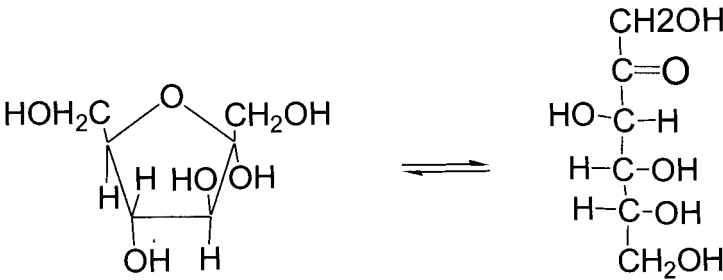
- أحادية التسكر: مثل الجلوكوز، الفركتوز والجالاكتوز، وهذه لا تتحلل بفعل الأحماض المخففة.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



α -D-Glucose

ألفا- د-جلوكوز



α -D-Fructose

ألفا- د-فركتوز

- ثنائية التسكر: مثل: المالتو، السكروز واللاكتوز، وهذه تتحلل مائياً بتأثير الأحماض المخففة إلى جزأين من السكريات الأحادية.

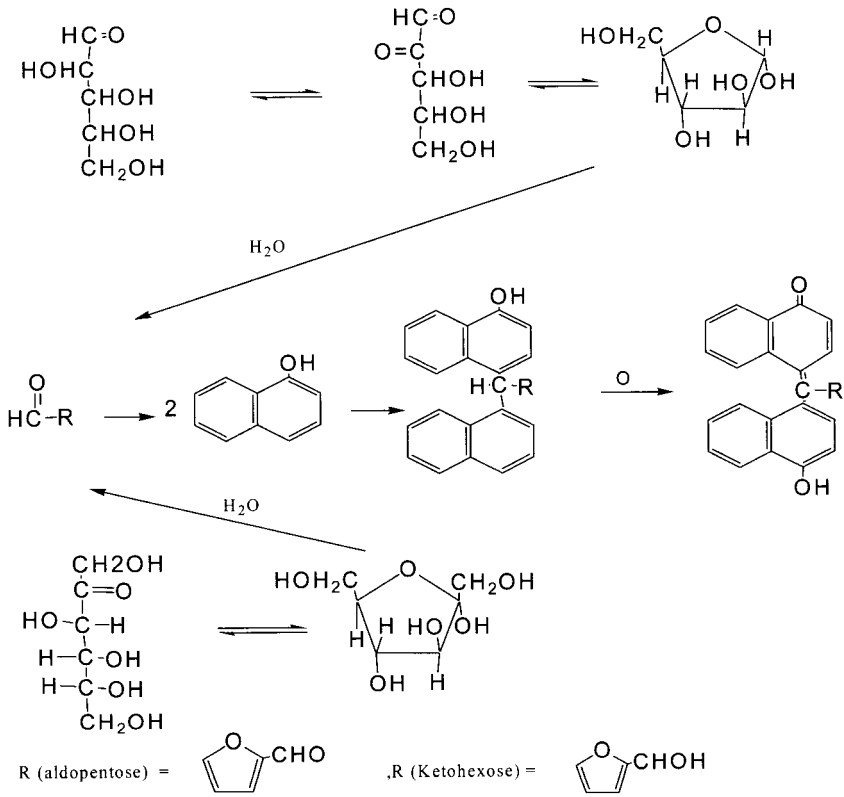
- عديدة التسكر: مثل: الرفينوز، النشا والسليولوز، وهذه تحلل بتأثير الأحماض المخففة إلى جزيئات أحادية التسكر.

تحتوي السكريات على مجموعة ألدهيدية أو كيتونية عند إذابتها في الماء وتسخينها. وتحتوي كذلك على مجاميع هيدروكسيلية؛ ولهذا فهي تعطي معظم تفاعلات الألدهيدات أو الكيتونات وتتفحم هذه المركبات عند تسخينها مع حمض الكبريتيك المركز، وتعطي رائحة الكراميل عند معاملتها بالقلويات المركزة مثل: هيدروكسيد الصوديوم، ويتحول لون المحلول إلى أصفر أو بني.

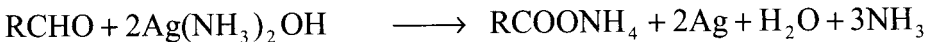
اختبارات الكشف:

1. اختبار موليش Molish's test: وهو اختبار عام لكل السكريات، حيث تتحول الكربوهيدرات إلى مركب الفورفورال أو أحد مشتقاته التي تتفاعل مع مركب ألفا-نفثول، ثم يتأكسد الناتج ويعطي لوناً مميزاً، المعادلات الآتية توضح سيرتفاعل أحد السكريات ألدهيدية التي بها خمس ذرات كربون (ألدوبنتوس aldopentose) وأحد السكريات الكيتونية ذات ست ذرات كربون (كيتو هكسوز keto-hexose).

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



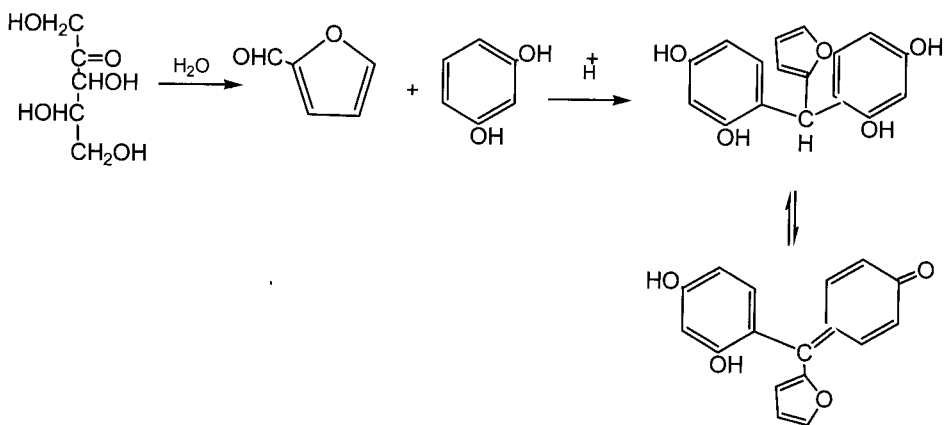
2. اختزال نترات الفضة النشادرية (كاشف تولن Tollen's reagent): وهو اختبار مميز للسكريات الأحادية والنشائية المختزلة، ويجرى على النحو التالي: عند إضافة 1-2 ml من محلول 1% من الكريوهيدرات في الماء إلى 2 ml من هذا الكاشف ثم يسخن المخلوط في حمام مائي مدة دقيقة أو دقيقتين، تتكون مرآة من الفضة في جميع السكريات المختزلة، ولا تتكون في السكريات غير المختزلة مثل السكروز والنشا.



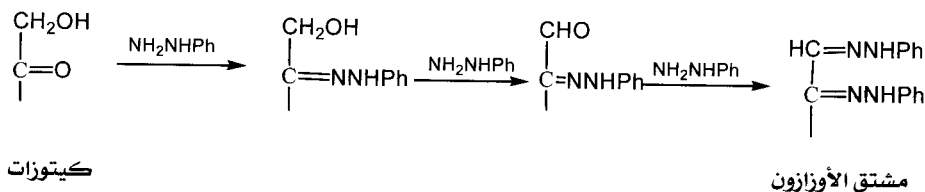
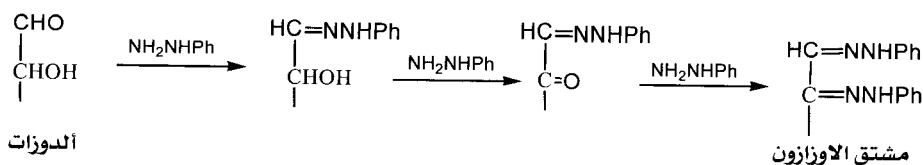
محلول أحد السكريات الثنائية التسكر المختزلة في أنبوبة (1) و 1 ml أحد السكريات ثنائية التسكر غير المختزلة في أنبوبة (2)، يلاحظ تكون راسب أصفر أو أحمر في أنبوبة (1) وعدم تكونه في أنبوبة (2).

7. اختبار الفورفورال السريع: يستخدم هذا الاختبار للتمييز بين السكريات الكيتونية (كيتوزات) والسكريات الألدهيدية (ألدوزات). ويجرى هذا التفاعل بوضع 1 ml من محلول مخفف من الكربوهيدرات في أنبوبة اختبار ويضاف إليه 1 ml من محلول ألفا-نافتول كحولي 1% ثم 12 ml هيدروكلوريك مركز، يسخن المخلوط ففي حالة الكيتوزات مثل الفركتوز والسكروز (سكر ثنائي يعطي جلوكوز وفركتوز عند تحلله) يتكون لون بنفسجي عند بدء الغليان بينما في حالة (الألدوزات) يتكون اللون بعد الغليان بمدة كافية

8. اختبار سلوانوف: يستخدم هذا الاختبار في التمييز بين الكيتوزات والألدوزات كما في التفاعل السابق، ويعتمد هذا الاختبار على معدل تحويل السكاكر إلى مشتقات الفورفورال المقابلة، فمعدل تحويل الكيتوزات أكبر من معدل تحويل الألدوزات إلى مشتقات الفورفورال المقابلة التي تتفاعل مع تفاعل الريبورسينول وتعطي نواتج ملونة كما في المعادلة. وتجرى التجربة بوضع 1ml من محلول 1% من الكربوهيدرات في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليه 0.5 ml ماء مقطر و 2 ml من كاشف سلوانوف، تسخن الأنبوبة في حمام مائي ساخن مدة دقيقة ويلاحظ اللون الناتج حيث تعطي كيتوزات لوناً أحمر أو لوناً أخضر أو أزرق بسرعة أما الألدوزات فتحتاج إلى وقت أطول حتى يظهر اللون.



9. تكوين الأوزازون: تتحد السكريات التي تحتوي على مجموعة هيمي أسيتال أو هيمي كيتال مع كمية مكافئة من الفل هيدرازين لتعطي مشتقات الفل هيدرازون المقابلة، وهذه المشتقات تكون ذائبة في الماء البارد عند تسخينها مع زيادة الفل هيدرازين حوالي 3 مكافئ تكون مركبات الأوزازون وهي مركبات صفراء ولها أشكال بلورية هندسية مختلفة تفحص تحت المجهر.



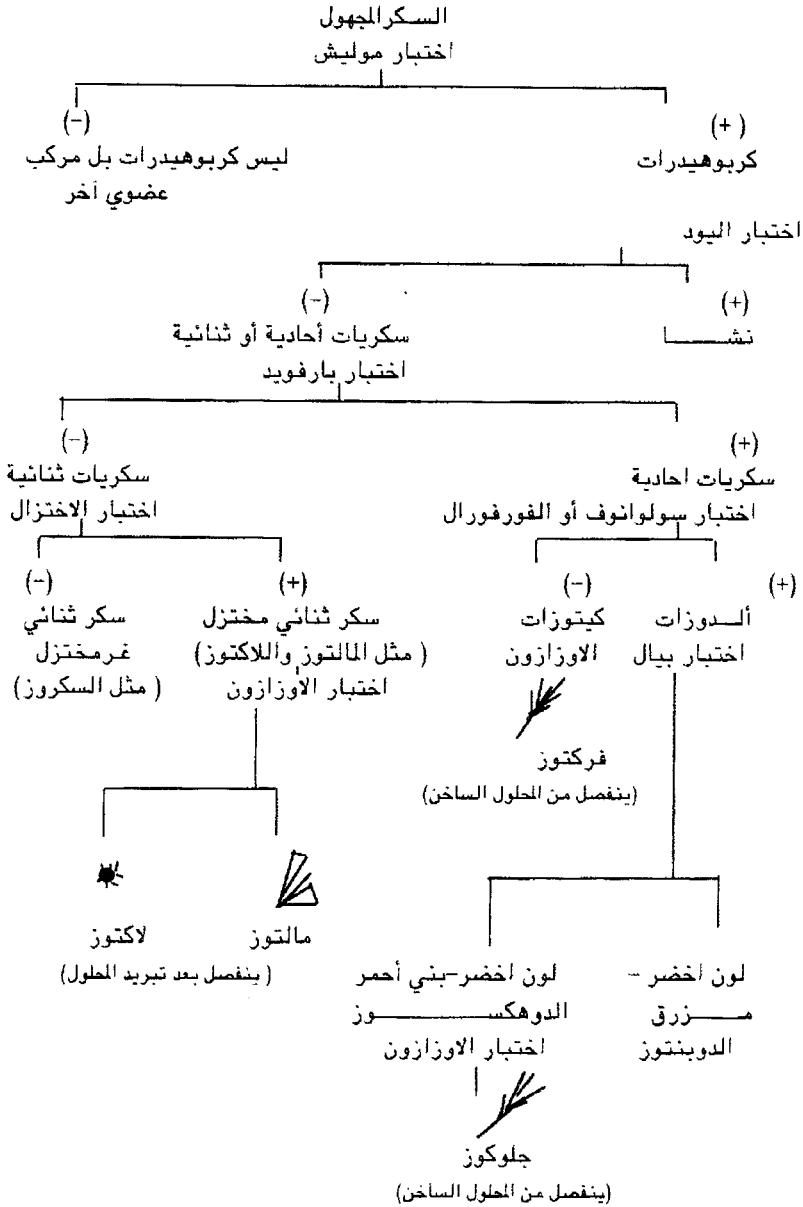
تجرى التجربة على النحو التالي:

يضاف 0.1 gm فنيل هيدرازين إلى 1 gm سكر في 10 ml ماء في أنبوبة اختبار، يضاف إليه 0.25 خلات صوديوم، تسخن الأنبوبة على حمام مائي مدة بسيطة، يلاحظ تكون بلورات صفراء بعد حوالي 10 دقائق في حالة الجلوكوز والفركتوز، أما في حالة السكريات الثائية فيلزم الأمر ترك الأنبوبة 10 دقائق أخرى ثم ترفع وتترك لتبرد، يلاحظ تكون صفائح رقيقة من الأوزازون.

10. اختبار مميز للنشا: يعطي النشا لوناً أزرق عند إضافة محلول اليود إليه راجع لادمصاص جزيئات الأميلوز والأميلوبكتين التي يتكون منها النشا.

11. اختبار بيال Bial: هذا الإختبار يميز البنتوزات من الهكسوزات حيث تتحول الأولى إلى فورفورال في الوسط الحامضي، وهذا يتفاعل مع 3-5 ثنائي هيدروكسي تولوين (أرسينول) يعطي ناتج يتفاعل مع كلوريد الحديدك ويتكون متراكب لونه أخضر-أزرق. أما الهكسوزات فتعطي 5-هيدروكسي-ميثيل فورفورال الذي يتفاعل مع كاشف بيال لتعطي نواتج ذات لون أخضر أو بني أو بني محمر. وتجرى التجربة كما يلي: يوضع 1.5 ml من الكاشف في أنبوبة اختبار ثم تضاف إليه قطرة من محلول الكربوهيدرات، ويسخن في حمام مائي حتى يظهر اللون بوضوح، يضاف 5 ml ماء و1 ml بنتانول لمحتويات الأنبوبة ثم ترج ويلاحظ اللون في طبقة البنتانول.

مخطط (٤-١) تشخيص الكربوهيدرات



تجمعات [C, H, N, (O)]:

يمكن أن يوجد النيتروجين في إحدى الصور التالية:

أملاح الأمونيوم، الأميدات، الإيميدات، النتريلات، الأحماض الأمينية،
الأمينات (أولية، ثانوية، ثالثية) أنيليدات، مركبات النيترو.

أملاح الأمونيوم Ammonium salts:

مواد صلبة بيضاء تذوب بسهولة في الماء البارد، وقد يكون لها تأثير متعادل
على ورقة دوار الشمس.



خلات أمونيوم

Ammonium acetate



بنزوات أمونيوم

Ammonium benzoate

1. تعطي هذه المواد رائحة النشادر عند معالجتها بمحلول هيدروكسيد
الصوديوم على البارد نتيجة تكسر الشق الأمونيومي وتساعد النشادر، وهذا
الاختبار يميزها عن الأميدات والإيميدات.

2. تعطي هذه المركبات جميع الاختبارات التي تجرى على المحلول المتعادل
للحمض. تحضيرها كما سبق مع الأملاح الكربوكسيلية (ص 144).

الأميدات Amides:

مواد صلبة عدا الفورماميد فهو سائل.



كرياميد (يوريا)

Urea



أسيتاميد

Acetamide

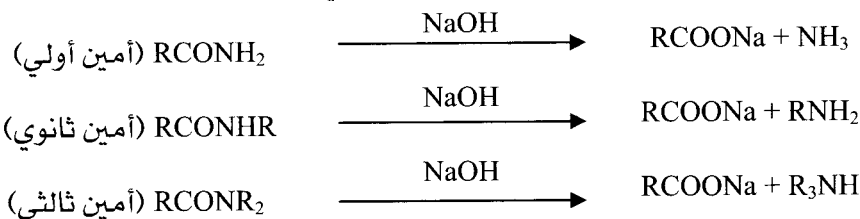


فورماميد

Formamide

1. عند تسخينها مع الجير الصودي تتصاعد رائحة النشادر، وفي حالة البنزاميد تظهر رائحة اللوز المر مع النشادر، وذلك لتكوين البنزو- نيتريل في بداية التفاعل.

2. عند غليان الأميدات مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف تعطي رائحة النشادر ويتكون الملح الصوديومي للحمض كالاتي:



وتجرى التجربة كما يأتي:

يخلط 1 gm من الاميد مع 15 ml هيدروكسيد صوديوم مخفف في ورق ويسخن لدرجة الغليان مدة 15 دقيقة مع استخدام المكثف، يحمض الخليط بعد تبريده بإحتراس بحمض الهيدروكلوريك.

- إذا كان الحامض أروماتي يتكون راسب يرشح ويغسل ويكشف عنه.
- إذا كان الحامض أليفاتي فيقطر إن أمكن ويكشف عنه أو يكشف عنه في الخليط إذا كان من النوع غير المتطاير بعد معادلة المحلول بهيدروكسيد أمونيوم.
- إذا لم يتكون راسب ولكن حدث فوران يكون الأמיד يوريا (تعطي عند تحللها كربونات صوديوم في المحلول القلوي).

3. تتفاعل جميع الأميدات مع حامض النيتروز وتتصاعد غاز النيتروجين

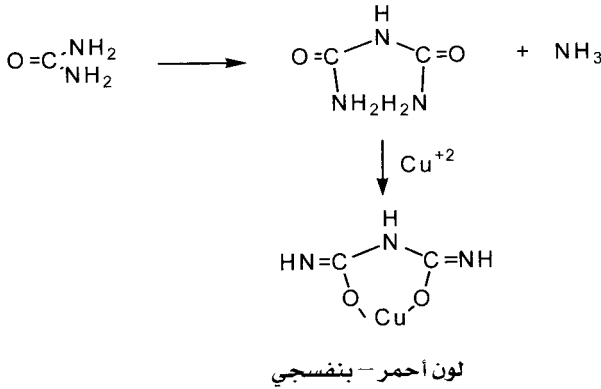


الشامل في الكيمياء العضوية العملية

يضاف 1 ml من حامض خليك إلى 1 ml من محلول مركز من نترت الصوديوم، يترك المحلول حتى يتوقف الفوران ثم يضاف إليه محلول مائي أو معلق من الأميد، يلاحظ تصاعد غاز النيتروجين.

4. المحلول المائي للأميدات لا يعطي ألواناً مع محلول كلوريد الحديدك. (هذا التفاعل يميزها عن أملاح الأمونيوم) عدا السالسيلاميد الذي يعطي لوناً بنفسجياً وهذا راجع إلى وجود المجموعة الفيئولية.

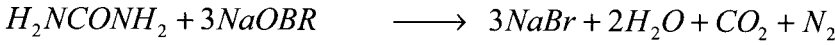
5. اختبار البيوريت Biure test (اختبار مميّز لليوريا والأكساميد والمالوناميد). عند تسخين اليوريا ببطء فوق درجة انصهاره يتصاعد غاز النشادر، وباستمرار التسخين تختفي رائحة النشادر ويتحول المتبقي إلى مادة صلبة تسمى بيوريت، للكشف عنها تذاب في قليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، يبرد المحلول وتضاف إليه قطرة واحدة من محلول مخفف جداً من كبريتات النحاس، فيتكون لون أرجواني نتيجة تكوين متراكب مع أيون النحاس.



وهذه التجربة تكون إيجابية مع المواد المحتوية على مجموعتين (CONH) متصلتين ببعضهما كما في الأكساميد؛ ولهذا يعطي الأكساميد نتيجة إيجابية مع هذا الاختبار على البارد أي دون الحاجة إلى التسخين، وكذلك في حالة اتصالها بذرة كربون في المالوناميد.

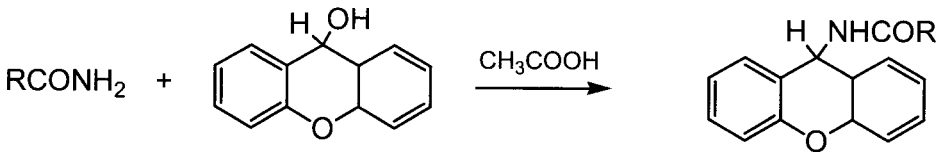
تفاعلات خاصة باليوريا:

1. تفاعل هيوبروميت الصوديوم. عند إضافة هيوبروميت الصوديوم (الذي يحضر بإضافة ماء البروم إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم) إلى محلول اليوريا، يلاحظ حدوث فوران شديد نتيجة تصاعد غاز CO_2 ، N_2 .



2. تكون اليوريا أملاحاً مع محلول مركز من حامض الأوكساليك أو حامض النتريك المركز، وذلك نتيجة لقاعدية اليوريا الخفيفة اليوريا الخفيفة، فعند إضافة بضع قطرات من حامض النتريك المركز أو محلول مركز من حامض الأوكساليك إلى محلول مركز من اليوريا تتفصل أملاح اليوريا على هيئة راسب أبيض متبلور.

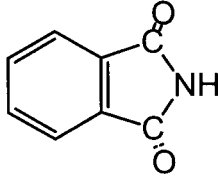
تحضير مشتقات الأميدات: أهم المشتقات المعروفة هي أميدات N-أكرانثايل وتحضر بتفاعل الأמיד مع الأكرانثدول في وجود حمض الخليك، وفي هذه التجربة يوضع 0.4 gm أكرانثدول في دورق صغير، يضاف إليه 5 ml حامض خليك ثلجي، يرشح من أية شوائب ثم يضاف 0.4 gm أמיד ويسخن الخليط مدة 10-45 دقيقة ويبرد بعد ذلك، يرشح الناتج ويبلور من الإيثانول والماء.



الأميدات Imides:

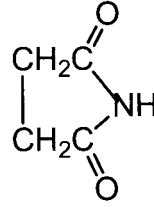
تنتج الأميدات من تسخين أميدات الأحماض ثنائية الكربوكسيل، ويتصاعد غاز النشادر منها. وللمجموعة الإيميد تأثير حمضي.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



فيثاليميد

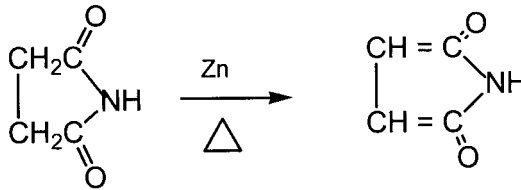
Phthalimide



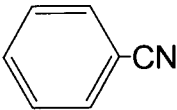
صكسينميد

Succinimide

1. عند تسخينها مع الجير الصودي تعطي نشادر.
2. تتحلل بسهولة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم وتعطي أمونيا والملح الصوديومي للحمض كما هو في الأميدات.
3. تعطي الصكسينميد والفيثاليميد إختبار الفلورسين مع الريزوسينول، كما يعطي الفيثاليميد إختبار الفثالين مع الفينول.
4. يختزل الصكسينميد إلى البيرول بواسطة مسحوق الزنك كما يأتي: يسخن الصكسينميد في أنبوبة جافة ونظيفة مع مسحوق الزنك تسخيناً شديداً، فيتكون البيرول الذي يكشف عنه بعود خشبي من الكبريت مرطب بحامض الهيدروكلوريك المركز عند فوهة الأنبوبة، فيتلون العود باللون الأحمر.

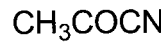


النتريلات Nitriles:



بنزونترييل

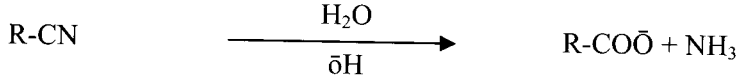
Benzointrile



أسيتونيترييل

Acetonitrile

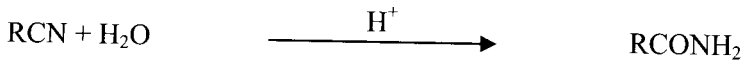
(1) تتميه هذه المركبات إلى الأحماض المقابلة في الوسط الحامضي أو القاعدي مع التسخين.



- التمييه الحامضي: في دورق صغير سعة 25 ml يوضع حوالي 4 ml حامض فوسفوريك (85%) و 1 ml حامض كبريتيك (75%) و 0.4 gm من النتريل. يثبت مكثف على الدورق ويغلى الخليط مدة ساعة ثم يبرد بعد ذلك ويصب في كأس يحتوي على ثلج مجروش، فإذا كان الحامض أروماتياً يتكون راسب، لتفقيته من الشوائب (الأميد المقابل) يعامل بمحلول قاعدي ثم يعاد ترسيبه بحامض هيدروكلوريك أما إذا لم يتكون راسب بعد التحليل فالحامض أليفاتي ويستخلص بثلاث كميات من الإيثر، يجمع المستخلص ثم يبخر من الإيثر ليتبقى الحامض.

- التمييه القاعدي: يوضع 2 gm هيدروكسيد البوتاسيوم في دورق صغير 25 ml كذلك يوضع 4 mg جليسرول أو جليكول الإيثلين و 0.5 gm نيتريل، يثبت مكثف على الدورق ويسخن الخليط حتى الغليان مدة ساعة، يبرد الخليط ثم يضاف 5 ml ماء مع التقليب، يستخلص الخليط بكمية مناسبة من الإيثر، ثم تؤخذ الطبقة المائية وتحمض بحامض الهيدروكلوريك (6 مولار) ثم تكمل التجربة كما سبق لتحديد الحامض أروماتي أم أليفاتي.

(2) تمييه النتريل إلى الأميد المقابل: تتميه النتريلات جزئياً إلى الأميدات المقابلة عند تسخينها مع حامض كبريتيك مركز.

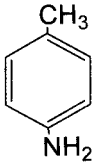


ويتم ذلك بإذابة 1 gm نيتريل في 1 ml حامض كبريتيك مركز، يسخن المحلول على حمام بخار مدة 10-15 دقيقة ثم يبرد ويصب بعد ذلك في كأس مع التقليب،

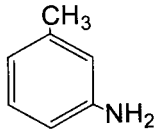
يرشح الراسب ويغسل بكمية من محلول كربونات لإزالة أي شوائب من الحامض المقابل.

الأمينات Amines :

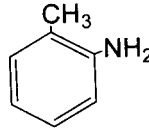
مشتقات هيدروكربونية للنشادر بإستبدال ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة الكيل أو أريل ليكون الناتج أميناً أولياً وإذا استبدلت ذرتين هيدروجين بمجموعتين يكون الناتج أميناً ثانوياً أما إذا استبدلت ثلاث ذرات هيدروجين بثلاث مجموعات كان الناتج أميناً ثالثياً.



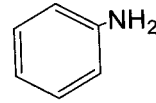
بارا - تولودين
p-Toluidine



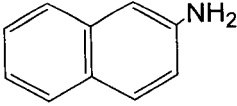
ميثا - تولودين
m-Toluidine



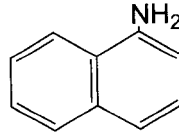
اورثو- تولودين
o-Toluidine



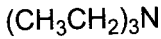
أنيلين
Aniline



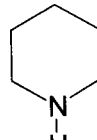
بيتا-نفتيل أمين
β-Naphthylamine



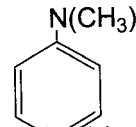
ألفا-نفتيل أمين
α-Naphthylamine



ثلاثي إيثيل أمين
Triethylamine



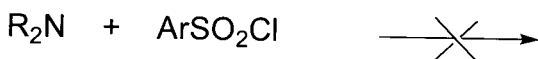
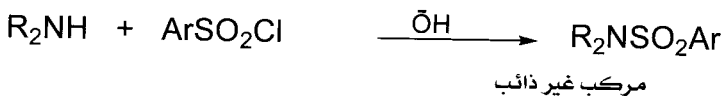
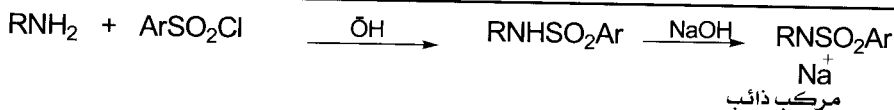
ببيريدين
Pipridine



ثنائي ميثيل أمين
Dimethylamine

1. اختبار هانزبرج: وهو اختبار مميز للأمينات الأولية عن الثانوية والثالثية. حيث يتم التفاعل في وسط قلوي ويضاف ArSO_2Cl إلى الأمين، فيكون الأمين الأولي (أليفاتي أو أروماتي) الأמיד المقابل، ويكون هذا قابلاً للذوبان في الوسط القلوي.

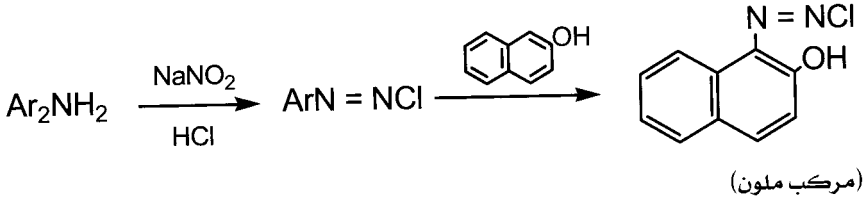
الفصل الرابع: الكشف عن المجموعات الوظيفية في بعض المركبات العضوية المختلفة



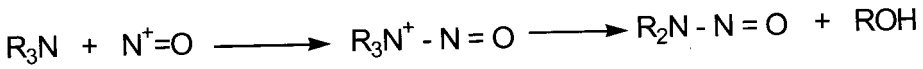
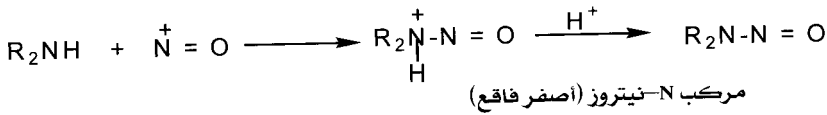
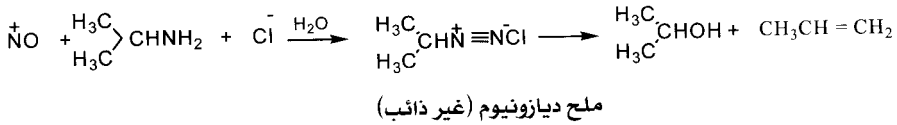
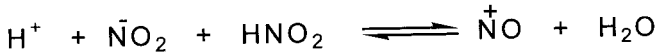
ويلاحظ أن الأمين الثانوي يتفاعل ويكون مركباً غير قابل للذوبان في الوسط القلوي، بينما الأمين الثالثي لا يتفاعل أصلاً مع ArSO_2Cl وتجري التجربة على النحو التالي:

يوضع 2 ml من الأمين (إن كان سائلاً) أو 0.25 gm إذا كان صلباً في أنبوبة اختبار، يضاف 15 ml من هيدروكسيد الصوديوم (10%)، 2 ml من كلوريد سلفونيل البنزين، ترح الأنبوبة جيداً ويلاحظ ما يحدث. تسخن الأنبوبة بلطف إذا لزم الأمر (دون غليان) حتى تختفي رائحة كلوريد سلفونيل البنزين مع الاحتفاظ بقلوية وسط التفاعل، وإن قل الرقم الهيدروجيني يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم. تبرد الأنبوبة فيلاحظ تكوين مادة صلبة أو انفصال سائل (في الحالة الأخيرة تفصل الطبقتان ويحتفظ بالطبقة السفلى) يختبر ذوبان الناتج في حامض الهيدروكلوريك (10%) فإذا ذاب دل ذلك على وجود أمين ثالثي، وإذا لم يذب كان الأمين ثانوياً أما إذا تكون راسب عند تحميض المحلول حتى رقم هيدروجيني = 4 دل على وجود أمين أولي.

2. مفعول حامض النيتروز: هذا الاختبار مميز للأمينات الأروماتية عن الأليفاتية، فتكون أملاح الديازونيوم الأروماتية، وهذه ثابتة وتتفاعل مع الفينولات (بيتا - نفتول) لتعطي مركبات ذات لون مميز. أما أملاح الديازونيوم الأليفاتية فلا تزود مع الفينولات ولا تعطي ألواناً مميزة.

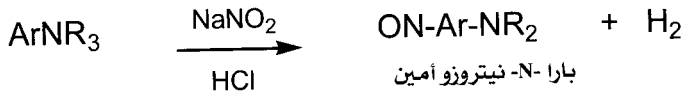
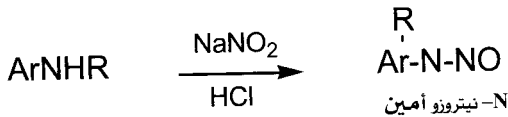


وتتفاعل الأمينات الأليفاتية مع حمض النيتروز الذي يعطي $[\text{NO}]^+$ كالتالي:



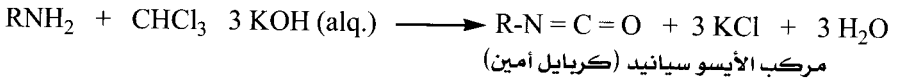
أما الأمينات المختلطة (ذات شق اروماتي وآخر أليفاتي) فيكون تفاعلها على

النحو التالي:



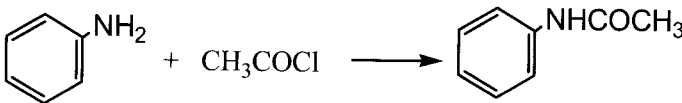
كما أن هناك بعض المركبات، مثل: الأميدات والثيوكحولات والكي-tonات تعطي نتائج مشابهة (نيتروزو)؛ ولذا يجب التأكد من مجموعة الأمينو في المركب قبل إجراء الاختبار مع حمض النيتروز.

3. اختبار الكربايل أمين (اختبار هوفمان Hofman's Test): تعطي الأمينات الأولية الأليفاتية والأروماتية هذا الاختبار.



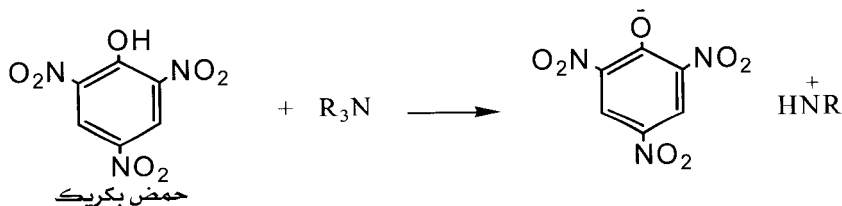
ويجرى الاختبار على النحو التالي (مع الاحتراس من أبخرة الأيسو سيانيد فهي سامة) تضاف قطرة من الكلوروفورم إلى قليل من الأمين، يضاف 2 ml من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم الكحولي، يسخن الخليط تسخيناً هيناً في دولاب سحب الغازات حيث تلاحظ رائحة الكوييلامين الكريهة، وفي حال ظهور هذه الرائحة يكسر الكوييلامين بعد التبريد بإضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك المركز، وبذلك يتحول الأيزوسيانيد إلى أمين.

4. تفاعل الأمين مع كلوريد الأسيتيل أو انهديد حمض الخليك: يخلط الأمين مع خمسة أمثال حجمه تقريباً من مزيج من جزأين متساويين من حمض الخليك الثلجي وانهديد حمض الخليك، يسخن الخليط لعدة دقائق قليلة ثم يضاف الناتج إلى ثلج مجروش، ويلاحظ تكون راسب أبيض من مشتق الأسيتيل. الأستلة مهمة جداً للتفريق بين الأمينات التي لها ثوابت فيزيائية متقاربة كما في حالة الأورثو والميتا-تولودين (درجة غليانها 198°، 203°م على التوالي) بينما الفرق بين درجتي انصهار مشتقيهما الأسيتيلي حوالي 60°م. وتستثنى الأمينات الثالثية التي لا تعطي هذا الاختبار (قارن مع اختبار هنزيرج السابق (ص 162)).



5. التفاعل مع كلوريد البنزويل: يضاف 10 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى 0.5 gm من الأمين في ورق مخروطي ذي غطاء، يضاف 1 ml كلوريد بنزويل على دفعتين مع الرج بعد كل مرة ثم يستمر في الرج مدة 5 دقائق حتى يترسب المشتق البنزويلي الذي يرشح ويبلور من الكحول وتعين درجة الانصهار. تستثنى الأمينات الثالثية التي لا تعطي هذا الاختبار.

6. تكوين البكرات: (يجب الاحتراس من حامض البكريك فهو مادة متفجرة إذا شحنت بسرعة أو تعرضت لضغط عال) تكون الأمينات الثالثية البكرات عند إذابة 0.5 ml من الأمين في الأسيتون ثم يضاف 2 ml من محلول حمض البكريك في الأسيتون، يرج جيداً حيث يلاحظ ترسب مشتق متبلور أصفر اللون (بكرات الأمين) يرشح وتعاد بلورته من الكحول وتعين درجة انصهاره.



أملاح الأمينات الأولية:

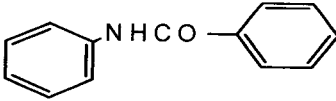
ومنها هيدروكلوريد الأنيلين، كبريتات الأنيلين، هيدروكلوريد النفثيل أمين، وكبريتات النفثيل أمين وكلها أملاح لقواعد ضعيفة وأحماض قوية، ولذلك يكون تأثيرها حمضياً ملحوظاً (تعطي اختبار الحموضة). الأملاح المشتقة من الأنيلين وقرائنه سهلة الذوبان في الماء عند درجة حرارة الغرفة، بينما أملاح النفثيل أمين تكون شحيحة الذوبان وتزداد نسبة ذوبانها بالتسخين. جميع هذه الأملاح تتحلل بمحلول كربونات الصوديوم مع حدوث فوران وتصاعد غاز CO₂ وانفصال القاعدة الأروماتية، وللكشف عن هذه الأملاح يجب الكشف عن الشق الحامضي والقاعدي.

تفاعلات الشق الحامضي: إذا كان الحامض معدنياً يكشف عليه كما في حالة التحليل الكيفي للمركبات غير العضوية، ففي حالة الهيدروكلوريد يذاب الملح في ماء مقطر ثم يضاف إليه حمض نيتريك مخفف ومحلول نترات الفضة، فيلاحظ تكون راسب أبيض (يتغير لونه بتعرضه للضوء، يذوب في NH_4OH ، أما في حالة الكبريتات فتذوب في الماء ويكشف عنها بمحلول كلوريد الباريوم، إذا كان الحامض عضوياً كما في حالة خلات الأنيلين يجب غلي الملح مع حمض الكبريتيك المخفف، ويقطر حمض الخليك الناتج ويكشف عليه في ناتج التقطير.

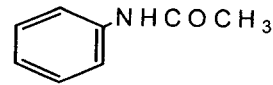
تفاعلات الشق القاعدي: يذاب الملح في الماء وتزداد حامضيته بإضافة حمض هيدروكلوريك أو كبريتيك مخفف ثم يعامل بمحلول نترات صوديوم، ثم يحدد الأمين الناتج ما إذا كان أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً (تفاعل حمض النيتروز ص 160)

الانيليدات Anilides:

وتنتج الأنيليدات من تفاعل كلوريد الأسيل مع الأنيلين، ومنها الأسيتانيليد والبنزانيليد.



بنزانيليد
Benzanilide



أستانيليد
Acetanilide

1. تعطي رائحة الأنيلين عند تسخينها مع الجير الصودي أو هيدروكسيد الصوديوم (30%)

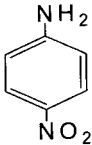
2. التحلل المائي: تتحلل الأنيليدات تحللاً مائياً باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم أو حمض الكبريتيك، ويكون ناتج التحلل أفضل باستعمال 70% حمض الكبريتيك في الماء (30 gm من حمض الكبريتيك المركز مع 30 gm حجم ماء).

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

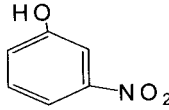
يخلط حوالي 1 ml من الأنيلين مع 10 ml 70% حمض كبريتيك في دورق مستدير القاع ويسخن هينا تحت مكثف مدة 20-30 دقيقة، فيتكون ملح الأمين (الكبريتات) والحمض (حمض الخليك في حالة الأسيتانيليد وحمض البنزويك في حالة البنزانيليد)، يبرد الناتج ويلاحظ تكون راسب أبيض في حالة البنزانيليد (حمض البنزويك)، يرشح ويغسل بالماء ويكشف عنه كما يكشف عن الأنيلين الذائب في حمض الكبريتيك (في الرشيح في حالة البنزانيليد وفي باقي التقطير في حالة الأسيتانيليد) بالدسترة ثم بالازدواج مع محلول قلوي من الفينول، يمكن فصل الأمين من المحلول باستعمال 30% هيدروكسيد صوديوم.

مركبات النيترو:

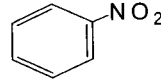
تحتوي هذه المركبات على مجموعة النيترو (NO_2) وتوجد في كثير من المركبات العضوية المختلفة منها النيتروهيدروكربونات، النيتروفينولات والنيتروأمينات



بارا - نيترو انيلين
m - Nitrobenzene



ميثا - نيترو فينول
m-Nitrophenol

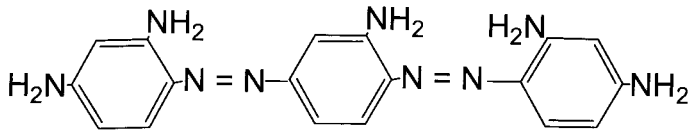


نيتروبنزين
Nitroaniline

ولا يوجد اختبار مباشر للكشف عن مجموعة النيترو ولكن يجب تحويلها إلى مجموعة أمينو باختزالها ثم الكشف عن الأمين الناتج.

اختزال مجموعة النيترو: تضاف بضع قطرات من القصدير المحبب إلى حوالي 1gm من مركب النيترو في وجود حوالي 5 ml من حمض الهيدروكلوريك المركز، يسخن المخلوط هيناً مدة دقائق قليلة مع الرج، ينتهي الاختزال بتكوين محلول متجانس ثم يتبع التالي على ناتج الاختزال:

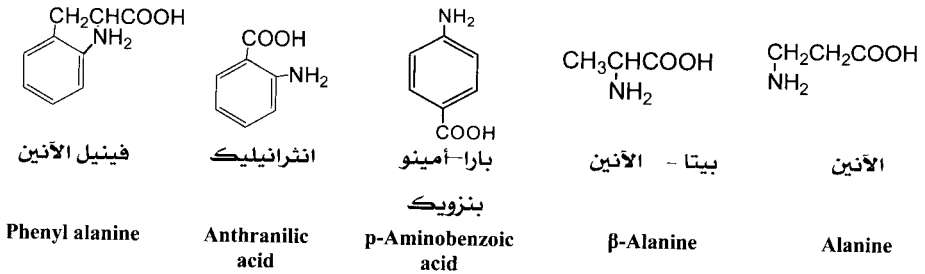
يجرى اختبار الدسترة والازدواج كما في الأمينات الأولية، في حالة نيترو أنيلين يقسم محلول الدسترة على جزأين يزدوج الأول مع الفينول ويلاحظ اللون، أما الجزء الثاني فيسخن مع كحول إيثيلي حتى الغليان حيث تنتزع مجموعة الأمينو وينتج نيتروبنزين ذو الرائحة المميزة، أما ميتا- ثنائي نيتروبنزين فيعطي بعد اختزاله ودستزته ثم ازدواجه ذاتياً بحمض النيتروز.



صبغة بني بسمارك

الأحماض الأمينية:

الأحماض الأمينية هي عبارة عن أحماض كربوكسيلية تحتوي على مجموعة أمين واحدة أو أكثر. وقد تكون أحماضاً أروماتية مثل الأنين، أو أليفاتية مثل- ألفا-الأنين.

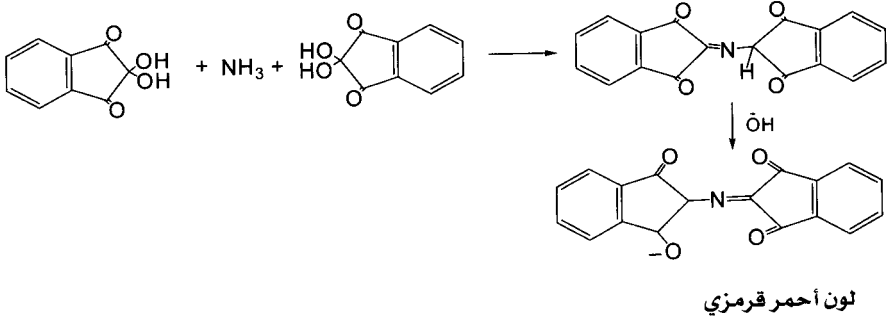
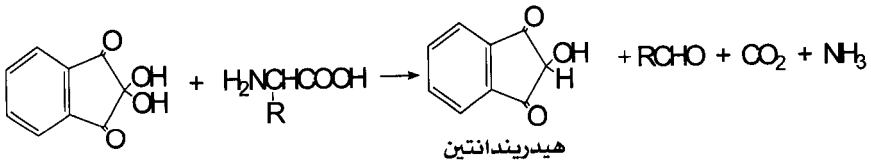
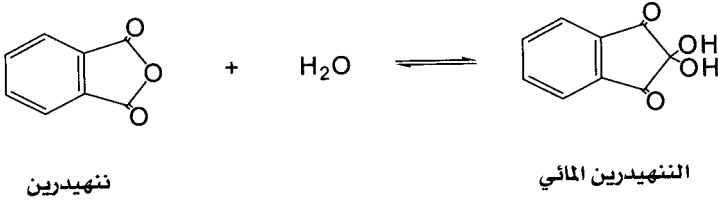


والمتعرف عليه أن اسم الأحماض الأمينية يطلق عادة على الأحماض ألفا- أمينية (حيث تكون مجموعة الأمين على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

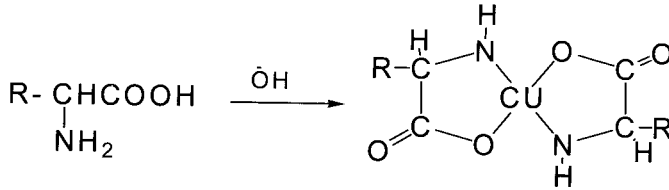
الكربوكسيل) وهي الأكثر أهمية؛ لأنها الوحدة المكونة للبروتينات التي تتكون منها خلايا الكائن الحي.

1. اختبار النيهيدرين. تعطي الأحماض الأمينية لوناً مميزاً عند تفاعلها مع النيهيدرين، حيث تتأكسد هذه الأحماض إلى ألدهيد يقل عن الحمض بذرة كربون واحدة ونشادر، الأخير يتفاعل مع جزيئين نيهيدرين كما في المعادلات.



2. تتفاعل الأحماض الأمينية مع حمض النتروز وتعطي الأحماض الهيدروكسيلية المقابلة ويتصاعد النتروجين، وتجرى التجربة كما في الأمينات التي تعطي كحول ونتروجين.

3. يتكون لون أزرق غامق عند إضافة محلول كبريتات النحاس إلى محلول مائي للحمض الأميني.

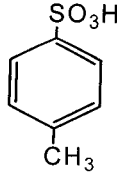


تجمعات [C, H, S (N, O)]

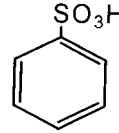
يوجد الكبريت في كثير من المركبات العضوية على هيئة أحماض سلفونية، الثيولات والثيوفينولات والسلفوناميدات الأولية، أو تكون في شكل مركبات متعادلة مثل الكبريتيدات (الثيوايثر) أو ثنائي الكبريتيدات أو السلفوكسيدات.

أحماض سلفونية Sulfonic acid:

أحماض قوية تذوب في الماء والمذيبات القطبية الأخرى.



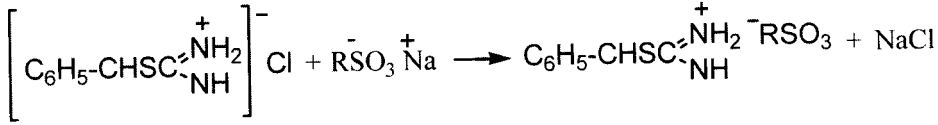
حمض بنزين سلفونيك
Benzene sulphonik acid



حمض بارا- تولوين سلفونيك
p-Toulene sulphonik acid

1. تحضير أملاح S - ثيورونيوم: يذاب 1 gm من سلفونات أربيل الصوديوم في كمية من الماء (يمكن التدفئة إذا لزم)، من جهة أخرى يحضر محلول مركز من S-benzyl thiuronium chloride (1 gm) في 50 ml. يمزج المحلولين مع الرج الجيد، يبرد الخليط في حمام ماء وتلج، إذا لم يتكون راسب خلال بضع دقائق، يحك

جدار الأنبوبة الداخلي بساق زجاجية، يجمع الناتج في قمع ترشيح ويغسل الراسب بماء بارد.



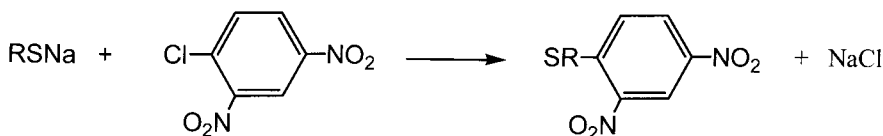
2. تحضير السلفوناميدات Sulfonamides: يخلط 1 gm من حامض السلفونيك أو 1.2 gm من ملح الحمض اللامائي مع 2.5 gm من خامس كلوريد الفوسفور، يسخن المخلوط باستخدام مكثف على حمام زيت عند 150°م مدة 30 دقيقة، يبرد المخلوط ويضاف 2 ml من البنزين الجاف ثم يدفأ على حمام بخاري (في دولاب ساحب للغازات) مع التقليب ثم يرشح، يضاف البنزين ببطء مع التقليب إلى محلول مركز من الأمونيا (10 ml)، فإذا ترسب السلفوناميد يفصل بالترشيح وإلا يخمر البنزين على حمام بخاري ثم يغسل الراسب بقليل من الماء البارد، ويبلور الناتج من الماء أو مخلوط من الماء والإيثانول.

السلفوناميدات Sulfonamides:

التحلل: يكشف عن السلفوناميد بتحله بواسطة 80% حمض الكبريتيك. حيث يخلط 2 gm من السلفوناميد مع 3.5 ml من حمض الكبريتيك 80% في أنبوبة اختبار ويسخن المخلوط مع التقليب بين 155-165°م وخلال خمس دقائق تتحول المادة الصلبة على سائل. يبرد بعد ذلك، يصب في ماء بارد (25-30 ml) يعامل الناتج بحلول 20% هيدروكسيد صوديوم لجعله قلوياً وتحرير الأمين، ثم يحصل على الأمين بالتقطير، يعامل ناتج التقطير بالإيثر وتفصل طبقة الإيثر وتجفف بكاربونات البوتاسيوم اللامائية.

الثيولات Thiols :

1. ألكيلات أو أربيلات 2، 4-ثنائي فنل الكبريتيد.

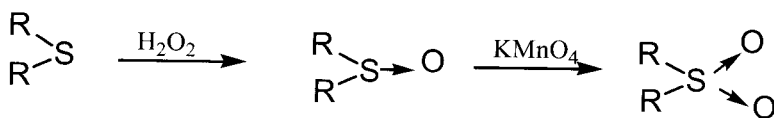


يذاب 0.5 gm من الثيول في 10-15 ml ويمكن التدفئة، يضاف 2 ml من محلول هيدروكسيد صوديوم 10%، يخلط المحلول الناتج بمحلول 1 gm من 1-كلور و2، 4-ثنائي نيتروبنزين في 5 ml من الإيثانول ثم يسخن الخليط تحت مكثف مدة 10 دقائق على حمام مائي ثم يرشح المحلول وهو ساخن ويترك ليبرد وترشح البلورات بعد تكوينها وتبلور من الإيثانول.

الكبريتيدات (الثيواثيرات) (Thioethers) Sulfides :

تميز هذه المركبات رائحتها غير المستساغة.

1. الأكسدة: تتأكسد هذه المركبات إلى السلفوكسيدات عند تفاعلها مع فوق أكسيد الهيدروجين أو ميتا-أيودات الصوديوم، وتكون السلفونات مع حمض النتريك أو محلول برمنجنات البوتاسيوم في حمض الخليك الثلجي.



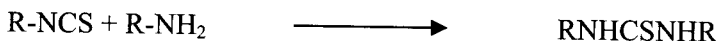
يقلب 2.5 gm من ميتا-برأيودات الصوديوم في 50 ml من مخلوط ماء-إيثانول عند صفر درجة مئوية، يضاف 2.3 gm من الكبريتيد على دفعات مع استمرار التقليب عند الدرجة نفسها عدة ساعات (حوالي 12 ساعة)، يلاحظ ترسب أيودات الصوديوم، يستخلص مخلوط التفاعل بواسطة 20 ml كلوروفورم ثلاث مرات،

أيزوثيوسيانات : Isothiocyanates

مواد مهيجة ذات درجات انصهار منخفضة أو تكون زيتية، تتحلل في وجود الأحماض مثل الهيدروكلوريك المركز إلى الأمين الأولي وكبريتيد الهيدروجين.



وتتفاعل مع الأمونيات لتكون مشتقات ثيووريا المستبدلة.



تجمعات [C, H, X (N, S, O)]:

مركبات الهالوجين المتأينة:

تحتوي هذه المركبات على هالوجين متاين وتذوب في الماء، يمكن أن تحتوي بعض هاليدات الأسيل تحتوي على مجاميع قطبية مثل: -OH، -COOH، وتعطي هذه المركبات راسب هاليد الفضة حال إضافة محلول نترات الفضة المائي.

هاليدات الأسيل والسلفونيل وإثيرات - ألفا - هالوجين:

تعطي هذه المركبات راسب هاليد الفضة بصورة سريعة.

كلوريدات وبروميديات الألكيل أو مركبات أروماتية:

تحتوي على هاليد في السلسلة الجانبية. وهذه المركبات لا تعطي راسباً مع نترات الفضة حتى بالتسخين.

المركبات الأروماتية التي تتصل بها ذرة الهالوجين مباشرة.

هذه المركبات لا تعطي راسباً مع نترات الفضة حتى بالتسخين، حيث لا يسهل تأين ذرة الهالوجين؛ ولذا لا تعطي راسباً مع هذا الكاشف إلا إذا صهرت مع Na في اختبار لاسان المعروف.

تقرير عملي (4)

الكشف عن المجموعات الوظيفية في بعض العناصر العضوية المختزلة.

تمرين (1):

صنف المركبات الكيميائية (أ،ب،ج) التي أمامك في المعمل إلى تجمعاتها حسب نوع العناصر التي تحتويها وأجر التجارب المؤكدة لها وسجل المشاهدة والاستنتاج.

تمرين (2):

أجر التجربة التي تميز بين كل مجموعتين من الآتي:

المجموعة أ/ المجموعة ب	التجربة المميزة بين مجموعتين	المشاهدة	الاستنتاج
كحول برويلي كحول أيزوبروبيل			
ألفا- نافتول بيتا- نافتول			
أسييتالدهيدات أسييتون			
حمض الأوكساليك حمض الساليساليك			
سكروز نشا			
جلوكوز فركتوز			
بنزوات أمونيوم يوريا			

الفصل الخامس

إستراتيجية التعرف على المركبات العضوية وتحضير بعض مشتقاتها

- تعيين الصفات الطبيعية.
- مخطط الكشف عن التجمعات C, H, O.
- كيفية كتابة تقرير عن مركب عضوي مجهول.

الفصل الخامس

إستراتيجية التعرف على المركبات العضوية وتحضير بعض مشتقاتها

التعرف على المركبات العضوية المجهولة علم وفن. فهو يحتاج إلى جمع معلومات عن طريق تسجيل الملاحظات للصفات الفيزيائية وإجراء التجارب والقياسات للمركب المجهول، بعد ذلك يلزم على الباحث أو الطالب تصنيف هذا المركب إلى مجموعات عضوية حسب هذه الملاحظات والمعلومات. ويمكن تحضير مشتقات لهذا المركب المجهول تكون لها درجات انصهار معروفة وذلك للتأكد من هوية هذا المركب المجهول. وفي البداية تجرى تجارب عامة تكون خلفية لا بأس بها حتى لا يتعرض الباحث بعد ذلك لأخطاء وعوائق يترتب عليها البعد عن الاتجاه الصحيح للبحث، وهذه التجارب هي:

1. تعيين الخواص الطبيعية مثل: الحالة، اللون، الرائحة.
2. تعيين درجة انصهار المركب الصلب أو درجة غليان المركب السائل.
3. اختبار الاشتعال.
4. الإذابة.
5. اختبار النيترة.
6. الكشف عن خاصية عدم التشبع.
7. التحليل الوصفي للعناصر.
8. تشخيص المجاميع الوظيفية في المركب.

تعيين الصفات الطبيعية:

الحالة، اللون، الرائحة.

الحالة: يمكن أن تكون المادة العضوية المعطاة مادة صلبة أو سائلة. إذا كانت صلبة يجب فحصها ما إذا كانت متبلورة أو غير متبلورة. فإذا كانت متبلورة فهل بلوراتها ذات شكل منتظم معين أو إبرية أو على هيئة قشور أو منشورات... إلخ، وإن كان من الصعب تحديد شكلها في حالة المادة السائلة يجب أن يختبر امتزاج المادة بالماء من عدمه، فإذا لم تمتزج بالماء فالمادة نقية (ليست محلولاً) أما إذا امتزج السائل بالماء فهناك احتمالان أحدهما أن السائل عبارة عن محلول مائي للمادة العضوية، والثاني أن المادة العضوية نقية، يمكن التأكد من وجود الماء في المحلول باستعمال كبريتات النحاس اللامائية (حيث يتغير لون كبريتات النحاس على الأزرق في حالة وجود الماء).

اللون: يجب التفريق بين اللون الحقيقي للمادة واللون الناتج عن وجود شوائب بها. واللون الحقيقي يكون ناتجاً عن وجود بعض المجموع المعروفة المسببة للون (chromophore group) مثل مجموعة النيترو (NO_2)، والأزو (-N=N-) والنتروز (NO). أما المجموع المساعدة للون مثل (OH) والأمين (NH) ومشتقاتها الإلكيلية، هذه المجموع المساعدة ليس لها لون ولكنها تزيد اللون الموجود أصلاً في المركب، ممثلاً الأنيلين النقي عديم اللون ولكنه إذا احتوى شوائب فإنه يتخذ لوناً بنياً محمراً.

الرائحة: لبعض المركبات العضوية روائح خاصة مثل رائحة الفاكهة للاسترات، رائحة فينولية للفينولات أحادية الهيدروكسيل، وتكون هذه الرائحة ضعيفة في الفينولات عديدة الهيدروكسيل، رائحة نفاذة للأحماض والألدهيدات الأليفاتية الأولى، رائحة اللوز المر للبنز ألدهيد، رائحة اللبن لحمض اللاكتيك، رائحة السمك للأنيلين، رائحة ذات طعم حلو للكلوروفورم... إلخ.

تعيين درجة الانصهار أو الغليان للمركب: تسجل درجة انصهار المركب الصلب أو درجة غليان المركب السائل. وعندما تكون درجة الانصهار أعلى من 300°C فمن المحتمل أن تكون المادة عبارة عن ملح، ويمكن أن تتكسر المادة وتعطي لوناً معتماً قبل أن تنصهر في بعض الحالات خاصة في المواد ذات الوزن الجزيئي العالي، وتساعد درجة الغليان والانصهار للتعرف على المركب المجهول، وذلك بالرجوع إلى هذه الدرجات الموجودة في جداول الثوابت الفيزيائية.

اختبار الاشتعال: عند حرق جزء صغير من المادة العضوية على قطعة من الخزف يمكن ملاحظة الآتي:

1. إذا كانت المادة تحترق بلهب أزرق (غير مضيء) دل ذلك على أن التركيب يحتوي على نسبة مئوية صغيرة من الكربون كما في حالة المركبات الأليفاتية.
2. إذا كانت المادة تحترق بلهب مضيء ومدخن دل ذلك على وجود نسبة عالية من الكربون، وفي هذه الحالة يكون المركب اليافاتي غير مشبع أو مادة أروماتية. وإذا أعطت المادة رائحة السكر المحروق في أثناء الاحتراق تكون عديدة الهيدروكسيل.

بعد ذلك يلاحظ بقايا الاحتراق، فإذا لم تترك المادة أي أثر أو رماد توصف المادة بأنها مركب عضوي نقي (ليس به عناصر فلزية)، أما إذا تبقى رماد فيجب التأكد من أن الرماد المتكون ناتج من كربون لم يحترق بعد أو نتيجة لوجود فلز في المركب العضوي، للفرقة بين هذين يبلل الرماد المتبقي بقطرة من حمض النيتريك المركز ثم يسخ ثانية، في حالة الكربون غير تام الاحتراق يتأكسد ويتحول إلى ثاني أكسيد الكربون ويتلاشى الرماد تماماً، أما إذا كان الرماد فلزياً فيصبح على هيئة مادة صلبة رمادية اللون، ويكشف عن هذه الفلزات الموجودة في هذا الرماد كما في التحليل الكيفي للمركبات غير العضوية. ويلاحظ أن

المركبات العضوية البسيطة التي تحتوي على فلز تعطي لوناً معيناً للهب بنزن نتيجة لوجود هذا الفلز فمثلاً يعطي الصوديوم لهباً ذا لون ذهبي، ويعطي الكالسيوم لوناً أحمر طوبياً وهكذا...

الإذابة: تذاب المادة أولاً في الماء، وبما أن الماء ذو خاصية قطبية فهو يذيب المركبات التي تحتوي على مجاميع قطبية، ومن ثم يختبر تأثير هذا المحلول على ورقة دوار الشمس فإذا كان التأثير حمضياً فيمكن أن تكون المجموعة الوظيفية كربوكسيلية أو أحماض سلفونية أو أملاح الأمينات أو الفينولات أو بعض مشتقات الأحماض الكربوكسيلية التي تتحلل مائياً كهاليدات الأحماض، الأنهيدريدات أو الإسترات. أما إذا كان للمحلول تأثير قاعدي على ورقة دوار الشمس فيمكن أن تكون أملاح لمعادن قلوية وشقها الحمضي ضعيف، أو أمينات أليفاتية أو أميدات... إلخ.

إذا كان تأثير المحلول متعادل على ورقة دوار الشمس فهناك الكثير من الطوائف العضوية المحتملة مثل: الكحولات، الألدهيدات، الكيتونات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة، إسترات الأحماض الأليفاتية، الأحماض الأمينية المتعادلة، السكريات والأملاح المتعادلة. ولما كانت بعض الشوائب قد تؤدي إلى أخطاء نتيجة للتأثير الحمضي أو القاعدي الذي تضيفه على المادة لذا فمن المفضل إجراء الذوبانية في قاعدة أو حمض، يستخدم في هذه الحالة محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) الذي يذيب المركبات ذات التأثير الحمضي القوي والضعيف مثل الأحماض الكربوكسيلية والسلفونية وأملاح الأمينات (ويتم فحص هذه المجموعات بمحلول بيكربونات الصوديوم حيث تعطي فوران) وتذوب فيه كذلك الفينولات والثيوفينولات والألدهيدات الأروماتية والأميدات الثانوية والإيميدات والنتريلات وأملاح الأمونيوم (هنا يلاحظ رائحة الأمونيا)، أما في الحالة الثانية (الذوبان في الحمض) فيستخدم حمض هيدروكلوريك (5%) وفيه تذوب الأمينات (عدا العطرية

الثالثة) وتعطي أملاحاً والجدول الآتي يوضح تصنيف المركبات العضوية إلى سبع مجاميع حسب الذوبانية.

جدول (5-1): تصنيف المركبات العضوية حسب ذوبانيتها

<p>وهذه تشمل السلاسل الصغيرة من:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. الكحولات. 2. الألدهيدات. 3. الكيتونات. 4. الأحماض. 5. الإسترات. 6. الفينولات. 7. الأمينات. 8. الأنهيدريدات. 9. النتريلات. 10. الفينولات عديدة الهيدروكسيل. 	<p>مجموعة (1) تذوب في الماء والإيثر</p>
<ol style="list-style-type: none"> 1. الأحماض عديدة القاعدية والأحماض الهيدروكسيلية. 2. الجليكولات، الكحولات عديدة الهيدروكسيل والألدهيدات والكيتونات عديدة الهيدروكسيل (السكريات). 3. بعض الأميدات والأحماض الأمينية وبعض مركبات عديدة الأمين والكحولات الأمينية. 4. أحماض السلفونك. 5. أحماض السلفنيك. 6. الأملاح. 	<p>مجموعة (2) تذوب في الماء ولا تذوب في الإيثر.</p>
<ol style="list-style-type: none"> 1. الأحماض. 2. الفينولات. 3. الإيميدات. 4. بعض مركبات النترو الأولية والثانوية والأكسيمات. 5. الثيولات والثيوفينولات. 	<p>مجموعة (3) تذوب في 5% من محلول NaOH</p>

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

<p>6. أحماض السلفونيك، أحماض السلفينيك وأحماض أمينوسلفونيك والسلفوناميد.</p>	
<p>1. الأمينات الأولية. 2. الأمينات الأليفاتية والآريل ألكيل الثانوية. 3. الأمينات الأليفاتية وبعض الريل ألكيل الثالثية. 4. الهيدرازينات.</p>	<p>مجموعة (4) تذوب في 5% HCl</p>
<p>1. الهيدروكربونات غير المشبعة. 2. بعض الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الألكيل. 3. الكحولات. 4. الألدهيدات. 5. الكيتونات. 6. الإسترات. 7. الانهيدريدات. 8. الإثيرات والأسيتال. 9. اللاكتونات. 10. هاليدات الأسيل.</p>	<p>مجموعة (5) لا تحتوي N أو S تذوب في SO_2H_4 مركز</p>
<p>1. الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة. 2. الألكانات الحلقية. 3. الهيدروكربونات الأروماتية. 4. مشتقات الهالوجين ل 2.1 و 3. 5. الإثيرات ثنائية الآريل.</p>	<p>مجموعة (6) لا تحتوي N أو S تذوب في SO_2H_4 مركز</p>
<p>1. مركبات النترو (الثالثية). 2. الأميدات ومشتقات الألدهيدات والكيتونات. 3. النتريلات. 4. الأمينات مستبدلة بمجموعات سالبة. 5. نواتج اختزال متوسطة للنترو والنتروز والأزو والهيدرازو. 6. السلفونات، وسلفوناميدات للأمينات الثانوية والسلفيدلت ومركبات الكبريت الأخرى.</p>	<p>مجموعة (7) تحتوي N أو S ليست من (1) و(4)</p>

اختبار النيتر: يجرى هذا الاختبار للتمييز بين المادة الأروماتية والأليفاتية. تتم هذه التجربة بخلط كميتين متساويتين من حمض النيتريك والكبريتيك المركزين مع ملاحظة إضافة حمض الكبريتيك إلى حمض النيتريك وليس العكس، يبرد المخلوط ويضاف بالتدريج إلى المادة على البارد، إذا أعطت المادة بعد الإضافة راسباً أصفر أو لوناً أصفر أو قطرات زيتية صفراء فهذا - يدل على أن المادة أروماتية.

خاصية عدم التشبع: المقصود بعدم التشبع وجود روابط مزدوجة في المركب أو يحتوي على مجاميع وظيفية سهلة الأكسدة كالألدهيدات والكيونات للكشف:

1. يذاب 0.2 gm من المادة الصلبة أو 2 ml من المادة السائلة في 2 ml من الماء أو الأسيون ويضاف إليه قطرات من محلول KMn_4 (2%) مع الرج، يتلون المحلول بلون وردي باهت فإذا زال اللون بعد مدة ومع الرج فالنتيجة إيجابية أي أن المادة بها روابط ثنائية (كما في الفصل الرابع).

2. يذاب 0.2 gm من المادة الصلبة أو 2 ml من المادة السائلة في رابع كلوريد الكربون، يضاف إليه بعد ذلك محلول 2% محلول بروم في رابع كلوريد الكربون على قطرات حتى يظهر لون البروم ويرج، فإذا اختفى لون البرومين دل على أن النتيجة إيجابية (كما سبق في الفصل الرابع).

التحليل الوصفي للعناصر: وفيها يتم الكشف عن العناصر التي تحتويها المادة العضوية كما سبق في تجربة لاسان (الفصل الرابع) ومنعها تصنف المركبات إلى أربع تجمعات رئيسية وهي:

(أ) تجمعات (C, H, O)

(ب) تجمعات (C, H, N, O)

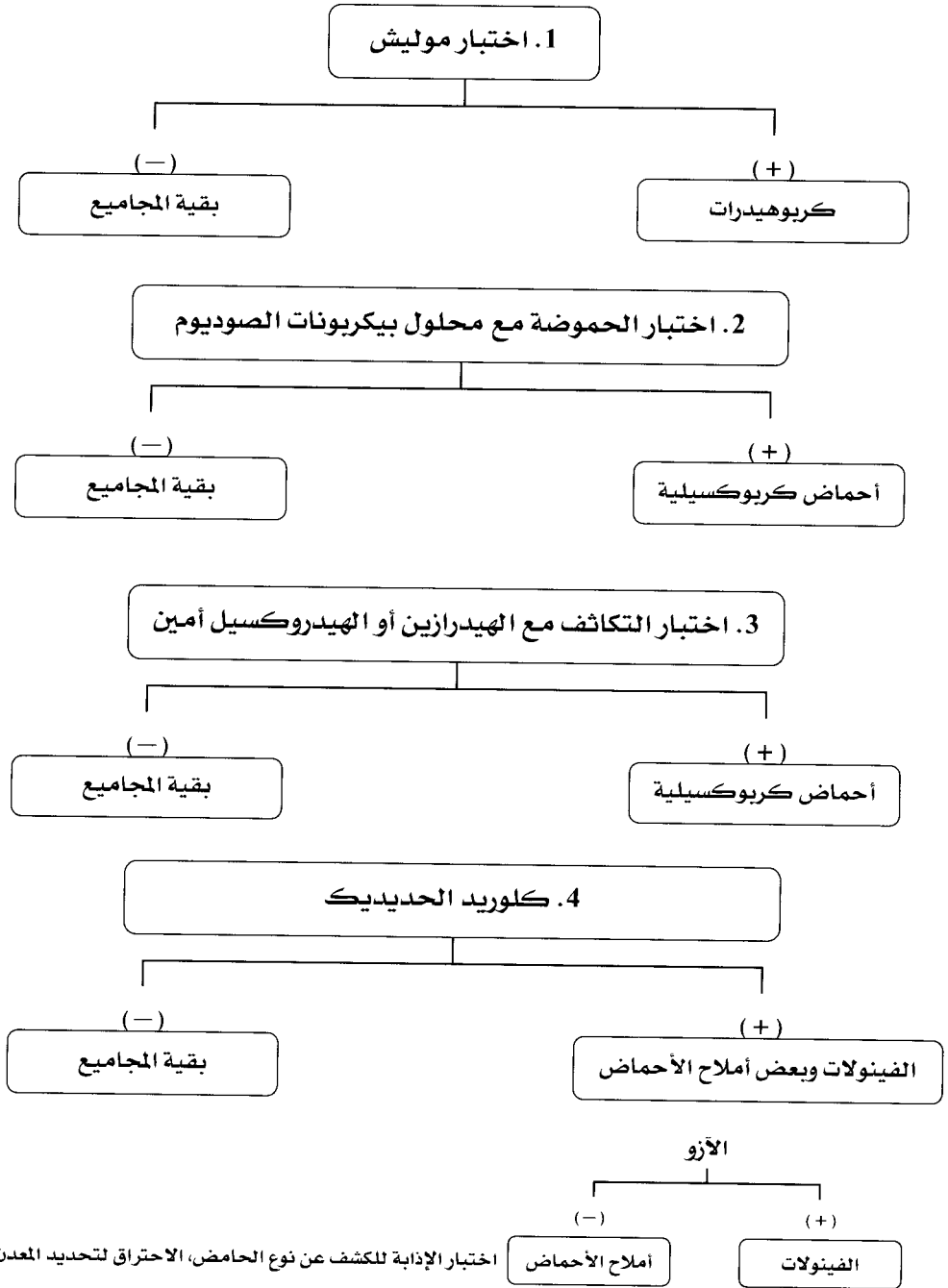
(ج) تجمعات (C, H, S (N, O)

(د) تجمعات C, H, X (N, S, O)

تشخيص المجاميع الوظيفية: قد تم سرد ذلك في الفصل السابق، وهذا مخطط مبسط للتجارب الرئيسية التي تحدد المجموعة الوظيفية مع ضرورة التأكد من التجارب المميزة التي سبق وصفها، كما يفضل تحضير مشتقات المركب وقياس درجة انصهاره.

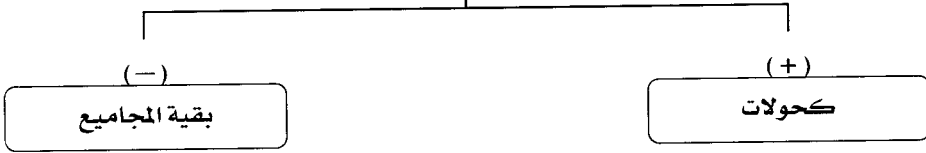
مخطط الكشف عن تجمعات C, H, O:

تضم الهيدروكربونات الاليفاتية والهيدروكربونات الأروماتية والكحولات والفينولات الألدهيدات والكيتونات والأحماض الكربوكسيلية وأملاحها والإسترات والانهدريدات والإثيرات والكربوهيدرات.

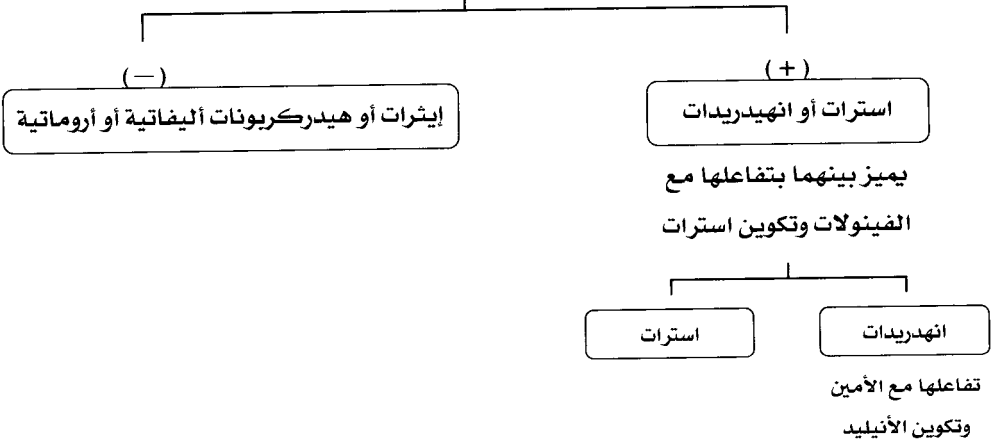


الشامل في الكيمياء العضوية العملية

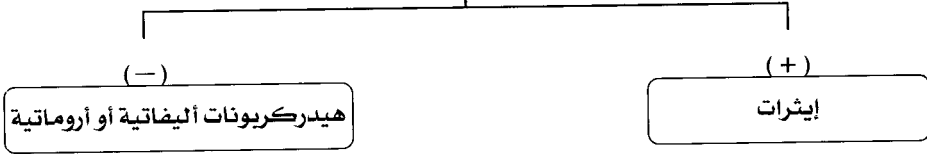
5. اختبار معدن Na



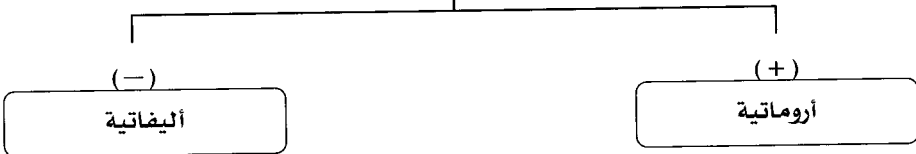
6. اختبار الهيدروكساميك



7. إضافة HCl وتكوين أملاح أوكسونيوم



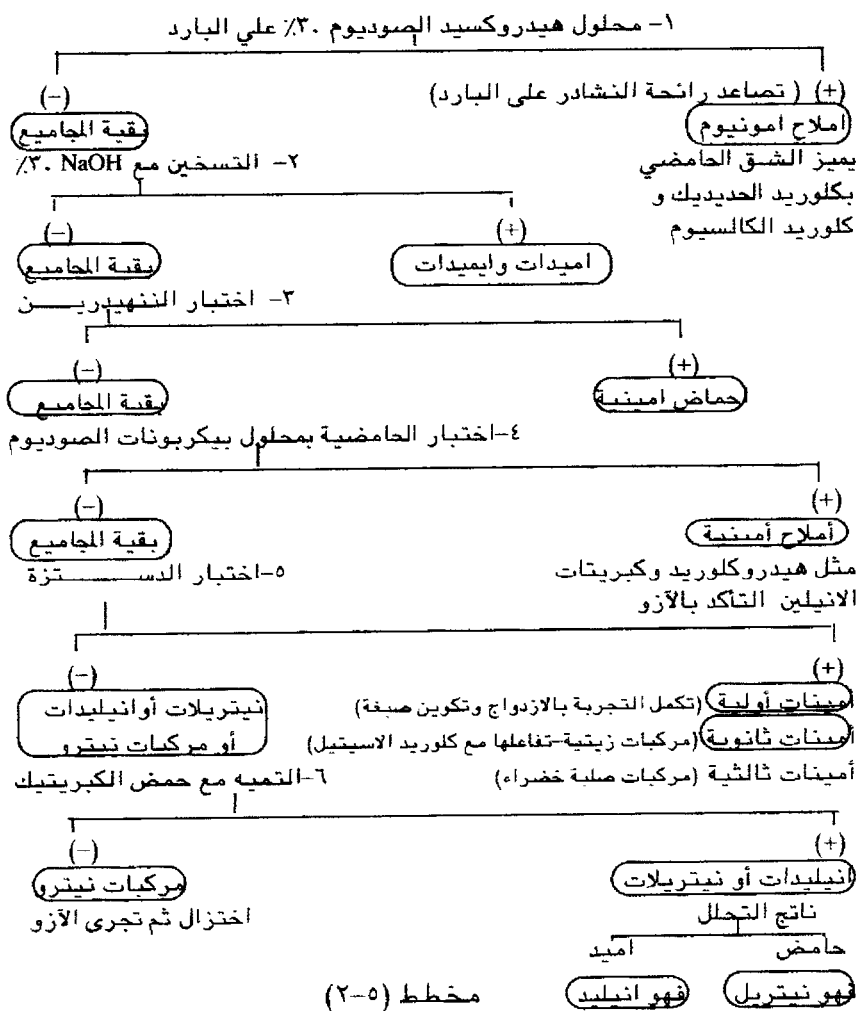
8. تفاعل فريدل كرافتس



مخطط (1-5)

مخطط الكشف عن تجمعات C, H, N (O)

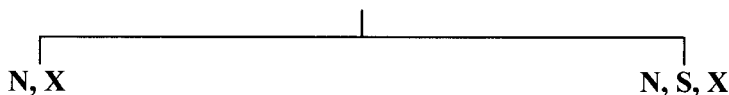
تضم أملاح الأمونيوم والأميدات والإيميدات والنتريلات والأحماض الأمينية والأمينات (الأولية والثانوية والثالثية) والأملاح الأمينية والأنيليدات ومركبات النيترو.



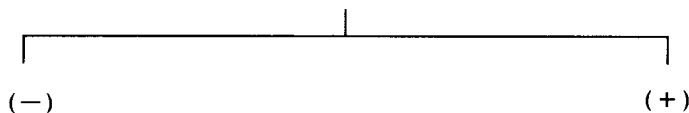
مخطط (3-5)

مخطط الكشف عن تجمعات (C, H, X (N, S, O)

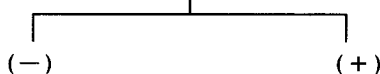
اختبار التحليل العنصري



1. نترات الفضة على البارد



3. نترات فضة على الساخن

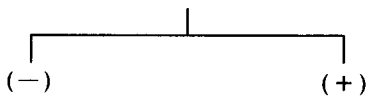


مركبات أروماتية
تتصل بها ذرة
الهالوجين مباشرة.

- مركبات أروماتية تحتوي
على ذرة هالوجين في
السلسلة الجانبية.
- مركبات أروماتية تحتوي
بالإضافة على الهالوجين
مجموعة نetro في الوضع
أورثو أو بارا.

- هاليدات قابلة للتأين
- هاليدات الأسيل.
- كلوريدات الألكيل.
- هاليدات السلفونيل.
- إثيرات - ألفا - هالوجين.
- يويد الألكيل.

2. نترات فضة على الساخن



تتميز هذه الأصناف بوجود الكبريت من
التحليل العنصري السابق.
كذلك من لون راسب هاليد الفضة.

هاليدات الأسيل
هاليدات
السلفونيل

هاليدات قابلة للتأين

كيفية كتابة تقرير عن مركب عضوي مجهول:

(أ) نسجل الخواص الطبيعية.

الحالة: صلبة (مسحوق أو متبلور)، سائلة (متحرك، زيتي لزج)... إلخ
اللون: يسجل اللون.

الرائحة: فينولية أو مستساغة أو نفاذة... إلخ.

الذوبان في الماء: تذوب، شحيحة الذوبان أو لا تذوب تماماً.
درجة الانصهار أو الغليان.

(ب) تجربة الاشتعال والإذابة:

من تجربة الإذابة يحدد ما إذا كانت المادة معتدلة أو حمضية أو قاعدية بتأثيرها على ورقة دوار الشمس إذا كانت تذوب في الماء كما يختبر إذابتها في الإيثر، تحديد صنف المادة ما إذا كانت حامضية أو قاعدية حسب الجدول (5-1) وتجربة الاشتعال حيث يحدد احتواء المادة على معادن أو عدمه.

الذوبان في H ₂ SO ₄	الذوبان في HCl 5%	الذوبان في NaOH 5%	الذوبان في الإيثر	الذوبان في الماء	الاشتعال
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب ويحمر ورقة دوار الشمس	لا يحتوي على معدن
لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	يذوب ويزرق ورقة دوار الشمس	يحتوي على معدن

أي إن ما نستنتجه من هاتين التجريبتين هو معرفة ما إذا كانت المادة العضوية بها معدن أم لا ، وهل تأثير المادة متعادل أو حامضي أو قاعدي؟

ج) اختبار النيترة وعدم التشبع.

عدم التشبع	النيترة
يحتوي على روابط مضاعفة	يعطي مشتقات نيترو
لا يحتوي على روابط مضاعفة	لا يعطي مشتقات نيترو

ومن هاتين التجريبتين يستنتج أن المادة أروماتية أو أليفاتية مشبعة أو غير مشبعة (أي تحتوي على روابط مضاعفة أو لا تحتوي).

د) اختبار التحليل العنصري.

X	S	N
+	+	+
-	-	-

ومنها تنسب المادة إلى إحدى التجمعات.

أ) C, H (O)

ب) C, H, N (O)

ج) C, H, S (N, O)

د) C, H, X (N, O, S)

هـ) تشخيص المجموعة الوظيفية.

بعد تحديد المجموعة التي ينتسب إليها المركب تستخدم المخططات الخاصة بكل مجموعة وتجري التجارب المميزة له.

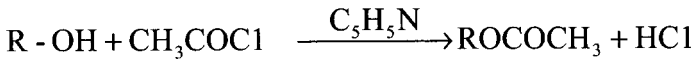
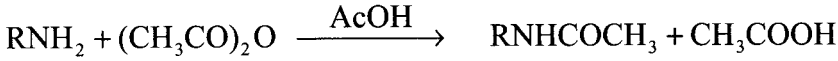
و) يحضر مشتق للمركب- للتأكد من تركيبه، حيث تقاس درجة انصهار المشتق والرجوع للجداول المحتوية على درجات الانصهار.

وهذه بعض طرق تحضير مشتقات:

الإحلال النيكوفيلي Nucleophilic Substitution

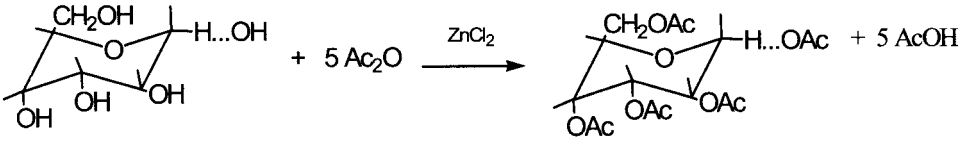
أ) الأستلة Acetylation

يمكن أستلة الأمينات الأولية والثانوية والكحولات والفينولات مباشرة بواسطة مخلوط من أنهيدريد حمض الخليك وحمض الخليك، أو بواسطة كلوريد الأستيل في وجود البيريدين، ويكون الناتج N-acetyl أو O-acetyl



1. تحضير 1، 2، 3، 4، 5، 6 - خماسي - O - أستيل - ألفا - D - جلوكوز.

1, 2, 3, 4, 5, 6-penta-O-Acetyl- α -D-glucose



D-Glucose

1,2,3,4,6-penta-O-Acetyl- α -D-glucose

الكيمائيات:

D-جلوكوز 1 gm

أنهيدريد حمض خليك 6 ml

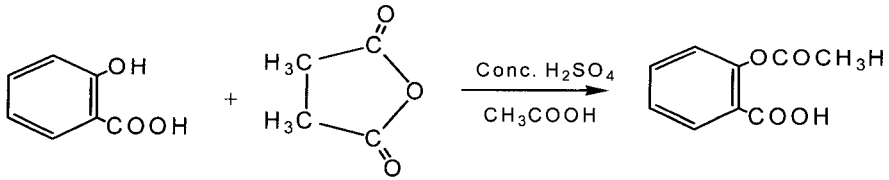
كلوريد زنك لا مائي 0.25 gm

الطريقة:

يوضع (0.25 gm) من مسحوق الزنك اللامائي و(6 ml) أنهيدريد حمض خليك في دورق مستدير القاع، يثبت عليه مكثف مائي ويسخن على حمام مائي مدة 5-10 دقائق، يضاف بعد ذلك 1 gm من مسحوق الجلوكوز بحرص ويرج ثم يسخن المخلوط مدة ساعة على حمام مائي ثم يصب عليه 100 ml ماء مثلج مع التقليب المستمر حتى تتحول المادة الزيتية المتكونة للخللات إلى مادة صلبة وقد يحتاج الأمر إلى التبريد، يرشح الناتج ويغسل بقليل من الماء البارد، يبلور من الميثانول ثم تسجل درجة الانصهار والنسبة المئوية له.

2. تحضير أستيل حمض الساليسيليك (الأسبرين) Acetyl Salicylic acid (Asperin):

يمكن أستلة حمض الساليسيليك بمعاملته بواسطة أنهيدريد حمض الخليك في وجود قطرات من حمض الكبريتيك المركز كحافز، يطلق على الناتج أستيل حمض الساليسيليك المعروف بالأسبرين والأستلة تتم على مجموعة الهيدروكسيل.



الكيمائيات:

5 gm (0.362 مول) حمض الساليسيليك.

7.5 gm (7ml، 0.74 مول) أنهيدريد حمض الخليك.

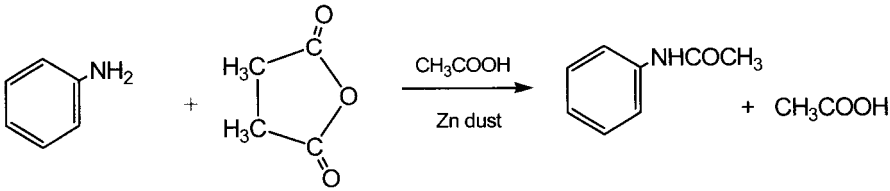
قطرات من حمض الكبريتيك المركز.

الطريقة:

يوضع 5 gm (0.362 مول) من حمض الساليسيليك و7 ml (7.5 gm، 0.74 مول) أنهيدريد حمض الخليك في دورق مخروطي صغير، تضاف 3 قطرات من حمض الكبريتيك المركز ويرج الدورق، يدفأ المخلوط على حمام مائي درجة حرارته -50°C ويحرك في أثناء التدفئة مدة 15 دقيقة، يترك الناتج ليبرد مع استمرار التحريك، يضاف 75 ml ماء ويقلب جيداً ويمكن تبريده في الثلج إذا لم يتكون راسب يرشح الناتج. يبلور من ايثانول 50%.

3. تحضير الأسيتانيليد Preparation of Acetanilide:

تتم أستلة الأمينات الأروماتية الأولية أو الثانوية بواسطة كلوريدات الأحماض في وجود قاعدة، وتعد الأنهيدريدات أكثر فاعلية في الأستلة من الكلوريدات.



أنيلين

أسيتانيليد

الكيمويات:

10.3 gm (10 ml، 0.1 مول) أنيلين.

10.7 gm (10 ml، 0.15 مول) أنهيدريد حمض الخليك.

10.5 gm (10 ml، 0.175 مول) حمض خليك ثلجي.

0.5 gm مسحوق الزنك.

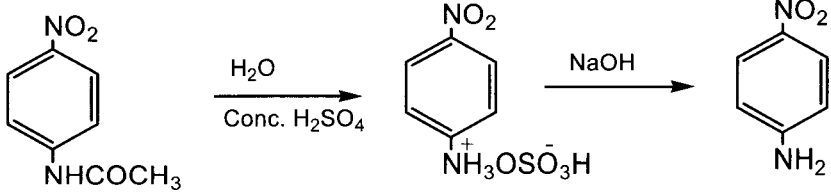
الطريقة:

في دورق مستدير القاع سعته 500 ml ومثبت عليه مكثف مائي يوضع 10 ml انيلين، 10 ml أنهيدريد حمض الخليك، 10 ml حمض الخليك الثلجي و 0.5 gm مسحوق الزنك، يغلى المخلوط جيداً لمدة 30 دقيقة ثم يصب وهو حار في كأس سعته 500 ml يحتوي على 250 ml ماء ثم يوضع في الثلج، يرشح الناتج الخام ويغسل بقليل من الماء البارد بواسطة 200 ml ماء يحتوي على 10 ml كحول إيثيلي ويجفف في الهواء.

(ب) التحلل Hydrolysis:

تحضير بارا- نيترو انيلين من بارا- نيترو أسيتانيليد.

Preparation of p-nitroaniline from p-Nitroacetanilide



الكيمائيات:

7.5 gm (0.41 مول) بارا- نيترو أسيتانيليد.

40 ml حامض كبريتيك 70%.

محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) ومحلول أمونيوم مركز.

الطريقة:

يوضع في دورق مستدير القاع سعة 250 ml يثبت عليه مكثف 7.5 gm بارا- نيترو أسيتانيليد و 40 ml حامض كبريتيك (70%)، يقلب الخليط ثم يغلى مدة 30

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

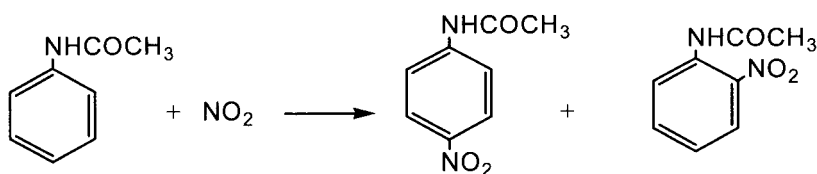
دقيقة أو أكثر قليلاً (تؤخذ عينة منه ويضاف عليها ضعفان إلى ثلاثة أضعاف مقدراتها ماءً، فإذا كان الناتج محلولاً رائقاً يوقف الغليان)، تصب المحتويات في كأس ويضاف إليها ثلج مجروش ثم يقرب، فيترسب بارا- نيتروأنيلين بإضافة محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) أو محلول مركز من الأمونيا، ويترك قليلاً في الثلج، ثم يرشح ويغسل بالماء البارد ثم يبلور من الإيثانول مع الماء بنسبة (1:1) أو بواسطة ماء ساخن. تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

الإحلال الإلكتروفيلي Electrophilic Substitution:

تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي الأليفاتي يشمل مهاجمة مجموعة شحيحة الإلكترونات (ألكتروليفيل) على ذرة كربون مشبعة وعموماً تكون ذرة هيدروجين هي المستبدلة (كبروتون).

أ- النيترة Nitration المجموعة المهاجمة هو أيون النترونيوم nitronium ion (NO₂)، ويحضر هذا من مخلوط حمض النتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز الذي يسمى بكاشف النيترة.

تحضير بارا- نيترواستانيليد Preparatuon of p-Nitroacetanilid



الكيموايات:

12 gm أسيتانيليد.

12 ml حمض خليك ثلجي.

28 ml حمض كبريتيك مركز.

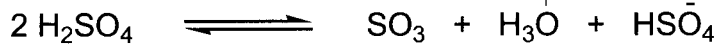
6 ml حمض نيتريك مركز.

الطريقة:

يوضع 12 ml حمض خليك ثلجي في كاس ويضاف إليه أسيتانيليد ناعم وجاف (12 gm)، يقلب ثم يضاف بالتدريج مع استمرار التقليب 24 ml حمض كبريتيك فينتج خليط دافئ ورائق يبرد الخليط حتى درجة 0-2° م في حمام ثلجي، وعندما يبرد يضاف إليه مخلوط مكون من 6 ml حمض نيتريك مركز و 4 ml حمض كبريتيك قطرة قطرة مع التقليب، عند انتهاء إضافة كاشف النيترة، يترك الكأس عند درجة حرارة الغرفة مدة تتراوح من 30-40 دقيقة، يصب الخليط بعد ذلك على ثلج مجروش ويقلب، فيتكون أورثو- نيترو أسيتانيليد الذائب في المحلول وترسب بارا- نيتروأسيتانيليد غير الذائب في المحلول، يرشح ويغسل بالماء البارد يبلور من الكحول.

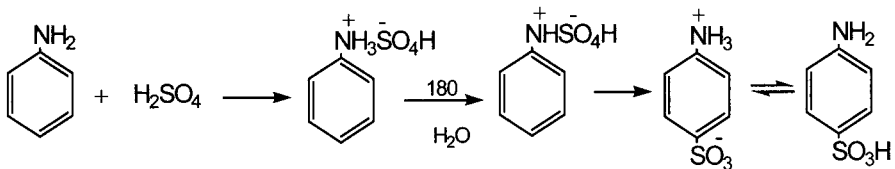
(ب) السلفنة Sulfonation

في الظروف العادية يكون الإلكتروليت هو ثالث أكسيد الكبريت.



تحضير حمض السلفانيليك

Preparation of Sulfanilic Acid



الكيمائيات:

15 أنيلين.

30 ml حمض كبريتيك مركز.

الطريقة:

في دورق مستدير القاع يوضع 15 ml أنيلين، يضاف إليه وبحذر 30 ml حمض كبريتيك مركز على أجزاء مع التقليب وذلك في حمام ثلجي، عند الانتهاء من إضافة الحامض يسخن الخليط على حمام زيت عند 180 ° م مع تثبيت مكثف هوائي على الدورق حتى المرحلة التي لو أخذ من الخليط قطرة وأضيف إليها محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم يعطي محلولاً متجانساً ولا ينفصل الأنيلين (تستغرق مدة التسخين تقريبا 5 ساعات)، يبرد المخلوط بعد ذلك ويصب على ماء مثلج ثم يرشح الناتج ويغسل بالماء، يبلور من الماء المغلي، تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

(ب) تفاعل فريدل كرافتس Friedl-Crafts Reaction:

(الألكلة Alkylation):

تعرف ألكلة الحلقات الأروماتية في وجود أحماض لويس Lewi'sacid كحوافز بألكلة فريدل كرافتس، يستخدم للألكلة الانهدريدات، كما أن أكثر عوامل الألكلة استخداماً هي هاليدات الألكيل، وتتفاعل هاليدات الألكيل ثنائية أو ثلاثية الهاليد (تحمل نوع الهالوجين نفسه) عادة مع أكثر من جزيء من المركبات العضوية ولا يقف التفاعل مبكراً، فمثلاً عند معاملة البنزين بالكوروفورم يكون الناتج ثلاثي فنل ميثان. ويمكن ترتيب درجة نشاط هاليد الألكيل على النحو التالي بالنسبة لمجموعة الألكيل:

الثالثي < الثانوي < الأولي

بالنسبة للهالوجين:

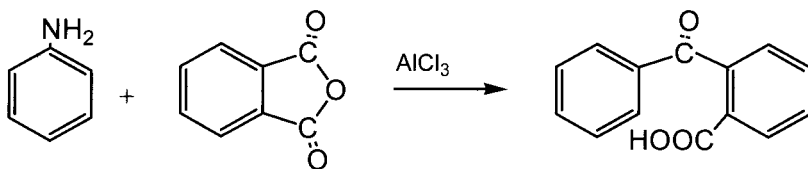
I > Br > Cl > F

والحافز المستخدم بصورة عامة هو أحماض لويس مثل $AlCl_3$ أو BF_3 أو

أحماض بروتونية مثل H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF .

تحضير أورثو - بنزويل حمض البنزويك Preparation of o-Benzoylbenzoic acid

:acid



أورثو- بنزويل حمض بنزويك

o-Benzoylbenzoic acid

الكيمائيات:

12.5 ml بنزين جاف.

2.5 gm انهيدريد حمض الفيثاليك.

5 gm كلوريد الألومنيوم اللامائي

الطريقة:

يوضع 12.5 ml بنزين في دورق مستدير القاع ومثبت عليه مكثف، يضاف إليه

2.5 gm انهيدريد الفيثاليك بعد ذلك يضاف مع التقليب 5 gm كلوريد الألومنيوم

اللامائي، إذا لم يبدأ التفاعل يمكن تدفئة الخليط حتى يبدأ التفاعل ويتصاعد

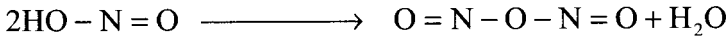
غاز كلوريد الهيدروجين على أن يلاحظ التفاعل إما بتبريده إذا سخن الدورق

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

وكان التفاعل شديد أو بتدفئة الدورق إن كان بطيئاً وذلك على مدى 10-15 دقيقة، بعد أن يهدأ تصاعد غاز كلوريد الهيدروجين تسخن المحتويات على حمام مائي مدة ساعة مع التقليب، تبرد المحتويات في حمام ثلجي ثم يضاف الماء قطرة قطرة إلى الخليط مع التقليب (لتفكيك متراسب الألومنيوم) وبعد ذلك تضاف كمية كافية من الماء (15 ml)، عندما يهدأ التفاعل يضاف 15 ml حمض هيدروكلوريك مركز وينزع البنزين الزائد بالتقطير البخاري ويبرد المتبقي ثم يرشح ويغسل الناتج بالماء البارد. يبلور بواسطة 1.3 gm كربونات صوديوم في 25 ml ماء يغلي مدة دقيقة، يبرد ويرشح لإزالة الشوائب، يرسب مرة أخرى بإضافة حمض هيدروكلوريك مركز مع التقليب والتبريد ثم يرشح ويغسل بماء بارد ويجفف، تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

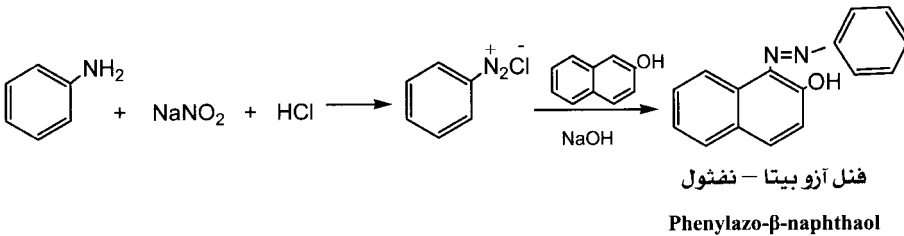
(د) الدسترة Diazitization:

الإلكتروليت الفعال في هذه الحالة هو كاتيون الديازونيوم، وهذا ينتج من معاملة أمين أولي أروماتي بحمض النيتروز (HCl / NaNO₂) في وجود بروتون حمضي عند 0-5 °م.



وهذا الأيون ألكتروليت ضعيف؛ ولذا يزدوج مع الأمينات أو الفينولات، وغالباً يكون الإحلال في الوضع بارا- إلا إذا كان مشغولاً فيكون الوضع أورثو.

تحضير فنل آزو-بيتا-نفثول Preparation of Phenylazo-β-naphthol



الكيمائيات:

5 ml أنيلين.

16 ml حمض هيدروكلوريك مركز.

4 gm نترت صوديوم.

8 gm بيتا-نافثول.

50 ml محلول هيدروكسيد صوديوم 10%.

الطريقة:

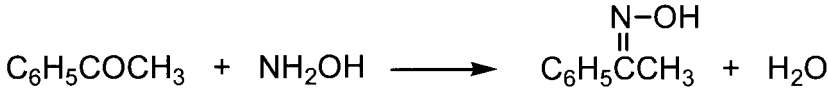
يذاب 5 ml من الانيلين في مخلوط مكون من 16 ml حمض هيدروكلوريك و 16 ml ماء في كأس، يبرد هذا الخليط في حمام ثلجي عند درجة الصفر المئوية ويضاف إليه محلول مكون من 4 gm نترت صوديوم مذاب في 20 ml ماء وذلك قطرة قطرة مع التقليب والاحتفاظ بدرجة الحرارة عند أقل من 5 ° م، يذاب في كأس آخر 8 gm بيتا - نافثول في 50 ml محلول دافئ من هيدروكسيد الصوديوم 10% ويبرد عند أقل من درجة حرارة 5 ° م ويضاف إليه محلول ملح الديازونيوم المحضر سابقاً قطرة قطرة مع التقليب والتبريد ويمكن إضافة ثلج مجروش لمحتويات التفاعل، بعد انتهاء الإضافة يترك الخليط 30 دقيقة عند درجة أقل من 10 ° م مع التقليب ثم يرشح ويغسل بالماء ويبلور من الإيثانول، تحسب النسبة المئوية للنواتج وتسجل درجة الانصهار.

تفاعلات التكاثف (تكوين الأوكسيمات والهيدرازونات).

تكوين الأوكسيم والهيدرازون نوع من الإضافة النيوكليوفيلية. ففي الأوكسيم يضاف الهيدروكسيل أمين إلى مجموعة الكربونيل $C=O >$

للألدهيدات أو الكيتونات، وفي الهيدرازون يضاف الهيدرازين أو أحد مشتقاته إلى مجموعة الكربونيل في الألدheids والكيتونات.

تحضير أسيتوفينون أوكسيم Preparation of Acetophenon oxime



الكيمويات:

4 ml أسيتوفينون.

4 gm هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد.

4 gm خلات صوديوم (ثنائي الهيدرات).

40 ml محلول كحول ميثيلي (كحول: ماء، 1:3)

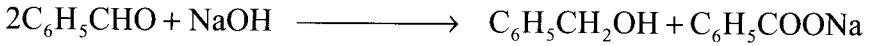
الطريقة:

يذاب 4 ml أسيتوفينون في 40 ml محلول الكحول في دورق مخروطي، يضاف إليه خلات الصوديوم وكذلك 4 gm هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، يسخن المخلوط على حمام مائي عند درجة الغليان مدة 10 دقائق، ثم يبرد في حمام ثلجي حتى يتم ترسيب الأوكسيم ويرشح، يبلور من الماء (قد يحتاج الترسيب حك جدار الدورق من الداخل). تحسب النسبة المثوية للنتاج وتسجل درجة الانصهار.

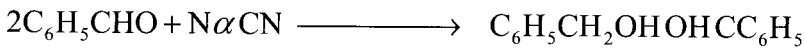
تكاثف بنزوين Benzoin Condensation

لا يتكاثف البنزaldehid ذاتياً لعدم احتوائه على ذرة هيدروجين في الموضع ألفا. ويمكن لهذا المركب وفي وجود محلول قوي القاعدية أن يعطي تفاعل كانيزارو

Cannizzaroreaction ويكون كحول البنزيل وبنزوات الصوديوم مماثلاً للألدهيدات التي لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا.



وبالرغم من ذلك فإن البنزألدهيد يمكن أن يتعرض لنوع خاص من التكاثف في وجود أيون السيانيد ويدعى هذا التكاثف تكاثف بنزوين، حيث ينتج من التفاعل ألفا كيتون - هيدروكسيلي (بنزوين).



بنزوين

الكيمائيات:

15 ml بنزالدهيد.

1.5 gm سيانيد الصوديوم.

إيثانول.

الطريقة: (تجرى في دولاب سحب الغازات ويلاحظ عدم تناول سيانيد الصوديوم باليد مباشرة، لابد من استعمال القفازات).

يوضع 20 ml إيثانول (95%) في دورق مستدير القاع سعته 100 ml، يضاف إليه 15 gm بنزألدهيد نقي ومحلول مكون من 1.5 gm سيانيد الصوديوم في 15 ml ماء، يسخن الخليط تحت مكثف مدة نصف ساعة، يبرد بعد ذلك في حمام ثلجي مع ترك المكثف على الدورق فيلاحظ ترسب الناتج حيث يجمع في قمع بوخزر بالترشيح، يغسل الناتج بعد ذلك بالماء البارد عدة مرات لإزالة سيانيد الصوديوم نهائياً ثم يترك البنزوين جانباً حتى يجف، ويمكن الحصول على ناتج إضافي من البنزوين عن طريق تركيز الرشيح داخل ساحة الغازات، يكون شكل الناتج

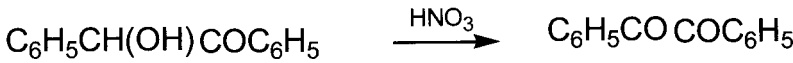
عبارة عن بلورات عديمة اللون إلى صفراء فاتحة. تبلور من كحول ايثلي 95% (حوالي 8ml لكل جرام من البنزوين)، تحسب النسبة المئوية للنواتج وتسجل درجة الانصهار.

تفاعلات الأكسدة والاختزال Oxidation and Reduction Reactions:

تحضير البنزل

Preparation of Benzil

يمكن الحصول ألفا-ثنائي الكيتون (البنزل) عن طريق الأكسدة ألفا-هيدروكسي كيتون (بنزوين) الذي سبق تحضيره في تفاعلات التكاثف.



بنزل Benzil

وتتم عملية الأكسدة باستخدام عامل مؤكسد معتدل مثل محلول فهلنج (مترابك قلوي لتترات النحاسيك)، أو كبريتات النحاس في البيريدين، أو حمض النيتريك كما في هذه التجربة.

الكيمائيات:

10 gm بنزوين.

50 ml حمض نيتريك مركز.

هيدروكسيد صوديوم.

إيثانول.

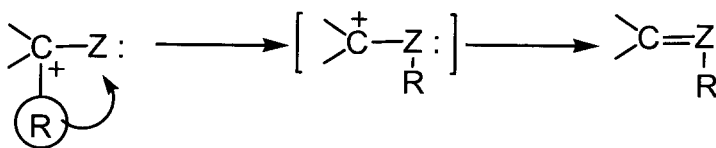
الطريقة:

(يجرى التفاعل في غرفة سحب الغازات)

يوضع 50 ml حمض نيتريك مركز في دورق سعته 250 ml ، يضاف 10 gm بنزوين ويسخن المخلوط على حمام بخاري ويرج الدورق بين الحين والآخر حتى ينقطع خروج غاز أكسيد النيتروجين (غاز أحمر اللون) ، ويتم التخلص من هذا الغاز بتوصيله بمستقبل يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم حيث يتفاعل معه ، بعد حوالي ساعة يصب المخلوط المتفاعل في 150 ml ماء بارداً ، ويقلب بشدة حتى يتحول الزيت المتكون جميعه إلى مادة صلبة صفراء ، يرشح بالمضخة ويغسل جيداً بالماء البارد للتخلص من حمض النيتريك. يبلور الناتج باستخدام 95% إيثانول (4 ml / 1 gm) ، يحك جدار الدورق الذي يحتوي على المحلول المبلور بساق زجاجية بعد أن يبرد فتتكون بلورات إبرية صفراء ويوضع في حمام ثلجي لإتمام عملية البلورة ثم ترشح وتوزن وتقاس درجة الانصهار.

التعدل الجزيئي:

تشمل تفاعلات التعديل هجرة مجموعة من ذرة إلى أخرى في الجزيء نفسه.



R = المجموعة المهاجرة.

Z = ذرة B أكثر سالبية من الكربون (أكسجين أو نيتروجين.....الخ)

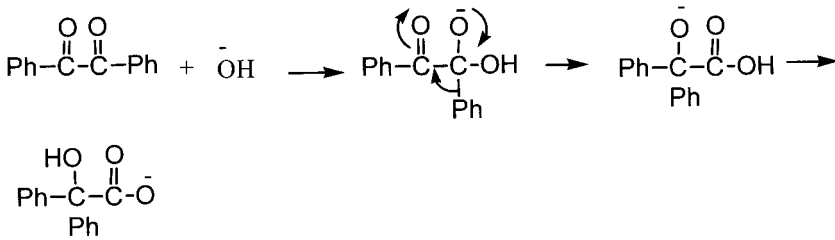
عموماً في معظم هذه التفاعلات تتم فيها هجرة المجموعة من ذرة إلى ذرة مجاورة (1,2-shift) ولكن في بعض الحالات تأخذ الهجرة مسافة طويلة (1,3- and 1,4-shift) ولكنها نادرة، المجموعة المهاجرة (R) يمكن أن تكون كربوناً،

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

نيتروجيناً، أكسجيناً، كبريتاً، هالوجيناً. أو هيدروجيناً ولكن أكثرها هو الكربون.

تحضير حمض البنزليك Preparation of Benzilic acid:

يحضر حمض البنزليك في هذه التجربة عن طريق إعادة ترتيب البنزل (حضر في تفاعلات الأكسدة والاختزال).



وتحميض الملح الكربوكسيلي لبنزيلات البوتاسيوم benzilate potassium ينتج حمض البنزليك.

الكيمائيات:

5.5 gm بنزل.

فحم نباتي.

5.5 gm هيدروكسيد بوتاسيوم.

حمض هيدروكلوريك.

إيثانول.

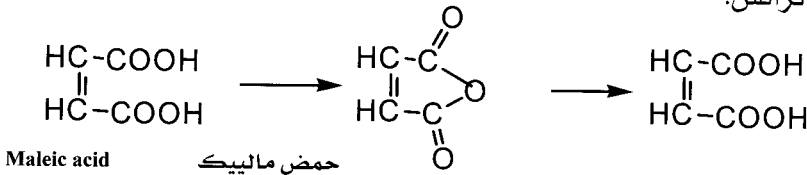
الطريقة: يذاب 5.5 gm هيدروكسيد بوتاسيوم في 12 ml ماء في دورق مخروطي وفي دورق آخر مستدير القاع يذاب 5.5 gm من البنزيل في 17 ml إيثانول (95%) وقد يلزم الأمر استخدام التسخين في عملية الإذابة. يضاف محلول

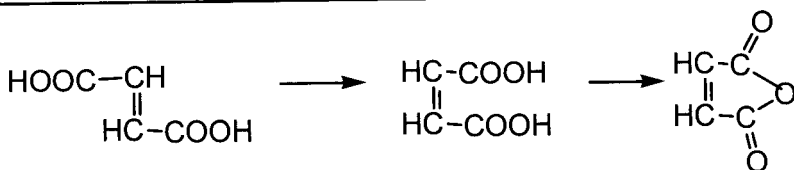
هيدروكسيد البوتاسيوم السابق إلى محلول البنزل مع رج محتويات الدورق، يثبت مكثف على الدورق المستدير القاع ويسخن على حمام بخار مدة 15 دقيقة، يلاحظ خلال هذه المدة تحول اللون الأزرق المسود الأول إلى اللون البني، تنقل بعد ذلك محتويات الدورق إلى كأس ويغلى بزجاجة ساعة ويترك فترة طويلة حيث تتكون بلورات حمض البنزليك البوتاسيمية، ترشح بواسطة المضخة المائية وتغسل بواسطة 2 ml كحول مثلج (95%) تذاب بلورات ملح البنزليك في أقل كمية من الماء في دورق سعته 250 ml (قد يلزم للإذابة أكثر من 100 ml ماء ساخن)، يضاف كمية قليلة من الفحم ويرج المحلول عدة دقائق ثم يرشح المحلول وهو (ترشيح عادي) بعد ذلك يحمض الرشيح بواسطة HCl مركز حتى يصل الرقم الهيدروجيني 2، يترك المخلوط ليبرد ببطء في حمام ثلجي ثم تجمع بلورات حمض البنزليك بترشيح المخلوط في قمع بوختر ثم تغسل البلورات بالماء للتخلص من الأملاح وتجفف تسجل النسبة المئوية للنتاج وتقاس درجة الانصهار.

الايزومرزم الفراغي الكيميائي (ايزومر سيس-ترانس)

:Stereochemical Isomerization (cis-trans isomers)

حمض المالبك Maleic acid وحمض الفيوماريك Fumaric acid من الأحماض ثنائية الكربوكسيل ولهما الهيكل الكربوني نفسه، كما أنهما يعطيان الحامض (الصكسينيك) نفسه باختزالهما، يعطيان نفس الأنهيدريد عند تسخينهما ولكن حمض المالبك أكثر استعداداً للتفاعل لأنه ذو التركيب سيس بينما الفيوماريك ذو التركيب ترانس.





Fumaric acid

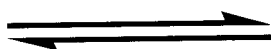
حمض الفيوماريك

وتحول الأيزومر cis-trans يمكن أن يحدث تحت ظروف كيميائية أو ضوئية كيميائية حيث يتحول حمض الماليك إلى حمض الفيوماريك الأكثر ثباتاً بواسطة حمض الهيدروكلوريك وعندما يشع مخلوط مائي لكلا الأيزومرين بواسطة الأشعة فوق البنفسجية يتكون مخلوط متوازن يحتوي على 75% حمض ماليك.

hν

Maleic acid

75%



Fumaric acid

25%

الكيمويات:

حمض هيدروكلوريك مركز.

10 gm حمض ماليك.

الطريقة:

في دورق صغير مستدير القاع يذاب 10 gm حمض ماليك في 10 ml ماء ويركب مكثف على الدورق ويسخن المخلوط جيداً لمدة 30 دقيقة، تتكون بلورات الفيوماريك وهو ساخن، تبرد المحتويات حتى درجة حرارة الغرفة وتفصل المادة الصلبة بالترشيح، وتبلور بواسطة 1 مول حمض هيدروكلوريك (1:1 حمض هيدروكلوريك، ماء)، درجة انصهار حمض الفيوماريك 286-287°م ولكن من الصعوبة قياسها حيث يتسامى الحامض بسرعة عند درجة أعلى من 200°م، ولذلك

يمكن قياسها في أنبوبة شعيرية مغلقة، كما تسجل درجة انصهارها حمض الماليك المستخدم كمادة أولية في التحضير وكذلك درجة مخلوط المادة الأولية والناتج.

كيفية كتابة تقرير عن نواتج التحضيرات:

بعد تجفيف الناتج وقياس الخواص الفيزيائية وتحديد النسبة المئوية للناتج والتأكد من تركيبه عن طريق دراسة الأطياف المختلفة يسجل الآتي:

1. الشكل: هل هو مسحوق أو بلوري (توضيح شكل البلورات).

2. اللون: هل هو عديم اللون، أبيض، أصفر، (يحدد لونه).

3. درجة الغليان أو درجة الانصهار.

4.

النسبة المئوية للناتج	وزن الناتج عملياً	وزن الناتج المحسوب نظرياً

5. تحديد الطول الموجي في الأشعة تحت الحمراء للمجاميع الوظيفية الموجودة.

المجموعة	الطول الموجي

6. تحديد البروتونات في المركب والإزاحة الكيميائية لها من أشعة الطنين

النووي المغناطيسي ^1H NMR.

الإزاحة δ	انقساماتها	عدد البروتونات	المجموعة المتصلة بها

7. دراسة التكسيرات الجزيئية في طيف الكتلة.

إعداد تقرير عن التحضيرات العضوية:

قبل إعداد تقرير عن نواتج التحضيرات أو التفاعلات العضوية هناك ملاحظات لابد من اتباعها قبل التحضير وفي أثناء التحضير وهي:

1. التجارب التي تجرى في المعمل ما هي إلا مثال يمكن أن تتبع نفس طريقة التحضير لسلسلة متشابهة من المركبات الأخرى.

2. لابد من تنقية نواتج التفاعلات أو التحضيرات

3. حفظ النواتج في زجاجات ذات عنق واسع للنواتج الصلبة وذات عنق ضيق للنواتج السائلة، وتكون مقاساتها مناسبة، مع وضع ملصق يشتمل على المعلومات التالية:

4. رقم التجربة واسم الناتج، درجة الانصهار أو الغليان، اسم الطالب، وزن الناتج ووزن الزجاج مع الناتج (tare of bottle)، النسبة المئوية للناتج.

كما في المثال التالي:

تجربة (1) 2-bromo Pyridine

Bp 190

محمد عبدالله

وزن الناتج 23 ووزن الزجاج مع الناتج 89

Tare 23.5 وYield 89

4. لا يتم التحضير في دوارق مخروطية أو أنابيب اختبار... إلخ، ولكن في دورق مستدير نظيف أو أنابيب خاصة للتحضير (للكميات الصغيرة) ذات قياس مناسب أي لا تمتد المكونات لأكثر من ثلث إلى نصف عنق الدورق. ولا نستخدم السدادة، المطاط حتى لا يحدث تلوث مع الناتج.

5. حساب الناتج:

وزن الناتج هو كمية الناتج النقي المحضر ويسمى actual yield، أما الناتج النظري theoretical yield ويسمى في بعض الأحيان Calculated yield فهو الكمية التي يحصل عليها بناءً على حسابات نظرية، وفيها لا يؤخذ في الحسبان أي تفاعلات جانبية قد تحدث في أثناء التحضير، من هذين الوزنين يمكن حساب النسبة المئوية للناتج على النحو التالي:

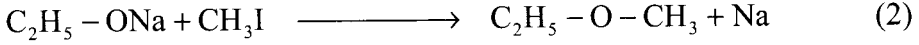
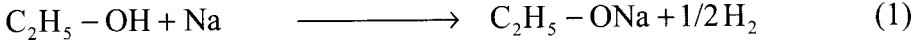
نسبة الناتج = وزن الناتج الفعلي / وزن الناتج المحسوب $\diamond 100$

وهي نسبة الناتج الفعلي بسبب عدد من العوامل مثل: عدم اكتمال التفاعل، التفاعلات الجانبية، والفقد الميكانيكي الذي يؤثر على وزن الناتج الفعلي.

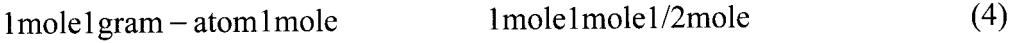
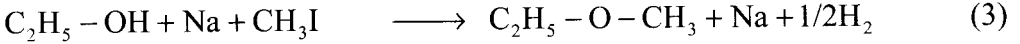
6. يستخدم المول (للمثيل كميات المواد المتفاعلة وهو جرام جزيئي، عدد المولات يساوي وزن المادة مقسوماً على الوزن الجزيئي).

وهذا مثال على احتساب ذلك: عند تحضير methyl ethyl ether ($\text{CH}_3\text{-O-}$) Sodium iodide، باستخدام يوديد الميثيل (methyl iodide)، وإيثوكسيد الصوديوم Sodium ethoxide (تحضير Williamson للإثيرات). فإن هذه الطريقة تتم بتفاعل معدن الصوديوم مع الايثانول واستخدام الناتج وهو إيثوكسيد الصوديوم للتفاعل مع يوديد الألكيل الميثيل.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



ويمكن اختصار معادلة (1) أو (2) كالآتي:



ويفهم من المعادلة أن نسبة المواد المتفاعلة:

1 مول كحول إيثيلي: 1 جرام - ذرة من الصوديوم: 1 مول من يوديد الميثيل
والناتج يكون 1 مول من الإيثر: 1 مول من الصوديوم: 1/2 مول من الهيدروجين.

والآن لنفترض أننا استخدمنا الكميات التالية في التحضير.

$$92. \text{g absolute ethanol} = 92/46 \text{ mole} = 2.0 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$5.5 \text{g of metallic Sodium} = 5.5 / 23 \text{ mole} = 0.24 \text{ gram atom Na}$$

$$28.4 \text{ g of methyl iodide} = 28.4 / 142 \text{ mole} = 0.20 \text{ mole } \text{CH}_3\text{I}$$

فإن الكميات تحول من جرام إلى مول وذلك بقسمة الوزن على الوزن الجزيئي.

وبمقارنة ذلك مع المعادلات السابقة تكون نسبة المواد المتفاعلة:

$$10 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}: 1.2 \text{ Na}: 1.0 \text{ CH}_3\text{I}$$

وبالنظر للمعادلات (2) و(3) يلاحظ أن الميثيل يوديد هي المادة المتحكمة في التفاعل؛ ولذا فإن 1 مول من الميثيل أيوديد يعطي مولاً واحداً من methyl ethyl ether، وحيث إن الكمية النظرية المستخدمة من الميثيل أيوديد هي 0.2 مول فإنه بضرب هذه القيمة في وزن المول للميثيل إيثيل إيثر (60 g)، فإن الناتج بالجرام نظرياً يكون كالآتي:

$$\text{Theoretical gialal} = 0.2 * 60 \text{ g} = 12.0 \text{ g}$$

ولذلك فإذا كان وزن الناتج الفعلي 82 جراماً فإن نسبة الناتج

$$\text{Yield \%} = 8.2 / 12.0 * 100 = 68.3$$

7. تسجل القياسات الطيفية المؤكدة.

8. تعبأ بيانات الناتج جميعها في الجدول وتستكمل البيانات:

رقم التجربة	اسم الناتج	وزن الناتج	اسم الطالبة

أ) الخواص الطبيعية:

الشكل:

اللون:

درجة الغليان أو الانصهار:

الذوبان:

ب) معادلة التفاعل وتحديد المتفاعل الاساسي:

ج) حساب النسبة المئوية للناتج:

عدد المولات للمتفاعل:

عدد المولات للناتج:

وزن الناتج نظرياً:

وزن الناتج عملياً:

النسبة المئوية للناتج =

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

(د) تأكد من تركيب الناتج بواسطة التقنيات الطيفية مثل: IR ، H'MNR

وتسجل النتائج في الجدول الآتي:

التعليق	نوع وموقع المجموعة التي اختفت من التفاعل	نوع وموقع المجموعة التي ظهرت في النتائج	التحليل الطيفي المستخدم
			طيف الأشعة تحت الحمراء IR
			طيف الرنين النووي المغناطيسي H'MNR

تقرير عملي (5)

استراتيجية التعرف على المركبات العضوية وتحضير بعض مشتقاتها

تمرين (1):

حدد مسمى المواد المجهولة التالية باستخدام المخططات الواردة في الفصل

الخامس: المادة (1)، المادة (2)، المادة (3)، المادة (4)

وسجل البيانات كالتالي:

رقم المادة:

التجربة	المشاهدة	الاستنتاج
1. الحالة		
2. اللون		
3. الرائحة		
4. درجة الغليان أو الانصهار		
5. اختبار الاشتعال		
6. الإذابة		
7. النيترة		
8. خاصية عدم التشبع		
9. محتواه من العناصر		
10. المجاميع الوظيفية الموجودة.		

تمرين (2):

حضر مركب باراميثل اسيتانيليد باستخدام بارا أمينو تولوين وانهدريد

حمض خليك. وسجل البيانات كما هو موضح في تقرير تحضير المواد نهاية

الفصل.

الفصل السادس

التحليل الوصفي للمخاليط العضوية

- الاختبارات الأولية.
- المخلوط السائل.
- المخلوط الصلب.

الفصل السادس

التحليل الوصفي للمخاليط العضوية

في الفصل السابق تم معرفة إستراتيجية التعرف على المركبات العضوية، ولكن عندما يكون هناك مخلوط من هذه المواد، كيف يمكن التعرف على مكونات هذا المخلوط؟ وللإجابة عن ذلك تتبع الإستراتيجية التالية:

الاختبارات الأولية:

(أ) المخلوط السائل:

1. تحدد الخواص الطبيعية مثل: الرائحة و اللزوجة واللون.
2. الذوبان في الماء: يؤخذ 1 ml من المخلوط بواسطة ماصة في أنبوبة اختبار، يضاف إليه ماء ويرج. يلاحظ الذوبان التام أو الجزئي أو حدوث أي تفاعل كيميائي، إذا لم يحدث ذوبان في الماء تضاف زيادة من الماء (1 ml في المرة الواحدة) ويلاحظ الآتي:
هل ذاب تماماً بعد الزيادة أم جزء منه؟ كما يلاحظ هل طبقة المخلوط السائل أثقل أم أخف من طبقة الماء؟ هل تكوّن مستحلب (هذا يعني ذوبان أحد مكونات المخلوط)؟ تفحص الطبقة المائية بواسطة زهرة دوار الشمس وبدليل الفينولفتالين. هل هناك تفاعل حمضي بواسطة محلول كربونات الصوديوم الهيدروجينية 5% وتسجل هذه الملاحظات.
3. وجود أو غياب الماء في المخلوط: يحدد ما إذا كان المخلوط يحوي على الماء بواسطة واحد أو أكثر من الاختبارات الآتية:

أ. بواسطة الامتزاج مع الإيثر أو البنزين.

ب. تأثيره على كبريتات النحاس (II) اللامائية.

ج. ملاحظة درجات غليان المخلوط في أثناء تقطير جزء قليل منه.

د. تقطير 3 ml من المخلوط مع 3 ml من التلويين الجاف ثم جمع 2 ml من ناتج التقطير ويخفف مع 5 ml من التلويين الجاف، فإذا تكونت طبقتان أو قطرات عالقة في التلويين، دل ذلك على وجود الماء.

4. سلوك المخلوط في أثناء التقطير: إذا كان أصل المخلوط ليس مائياً يوضع 5 ml منه في دورق سعة 10 ml، ويقطر بحيث يوضع الدورق داخل كأس يحوي على ماء بارد ويسخن تدريجياً إلى الغليان، تحدد درجات غليان السائل الذي يمر في أثناء التقطير ويفصل للفحص. أما المتبقي في الدورق فيفحص ذوبانيته في الماء فإذا كان يذوب يختبر حسب المخطط (6-2) أما إذا كان لا يذوب في الماء يختبر حسب المخطط (6-1).

5. اختبار المعادن: ييخر جزء بسيط من المخلوط (حوالي 1 ml) إلى الجفاف في بوتقة، ثم يفحص جزء من المتبقي حسب اختبارات الكشف عن المعادن، وجزء آخر يجرى له اختبار الاشتعال التالي.

6. اختبار الاشتعال: يوضع 0.1-0.2 gm من المخلوط على غطاء بوتقة بورسلين، يسخن في البداية بهدوء ثم بقوة.

أ. يلاحظ اللهب ما إذا كان مدخناً أو غير ذلك.

ب. رائحة أي غاز متصاعد، أو الدخان.

ج. هل هناك بقايا بعد الاشتعال، ترطب بواسطة HCl وتسخن على سلك من البلاتين.

7. اختبارات مختلفة: يؤخذ 1ml من المخلوط في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليه محلول هيدروكسيد صوديوم 5% حتى القلوية، ثم يلاحظ ما إذا انفصل زيت أو مادة صلبة أو تصاعد غاز الأمونيا أو تغير اللون، يسخن حتى الغليان ثم يبرد، وتقارن الرائحة مع رائحة المخلوط الأصلي (قد يعني تغير الرائحة وجود إسترات). يضاف HCl مخفف وتسجل النتيجة. يختبر 1ml من المخلوط بواسطة HCl مخفف حتى يصبح شديد الحمضية، ويلاحظ تصاعد غاز أو انفصال مادة صلبة، ثم يضاف محلول مخفف من NaOH وتسجل النتيجة.

(ب) المخلوط الصلب.

1. يسجل اللون، الرائحة وشكل البلورات.
2. الذوبانية في الماء: تحدد ذوبانية 1gm من المخلوط في الماء، فإذا كان من الصعب تحديد الذوبان الجزئي، يؤخذ جزء صغير من السائل ويبخر حتى الجفاف على حمام مائي، ويلاحظ ما إذا كانت هناك بواقي، يختبر تأثير السائل المائي أو المعلق بواسطة دوار الشمس ودليل الفينولفثالين.
3. اختبار المعادن: كما سبق في المخلوط السائل.
4. اختبار الاشتعال: يوضع 0.1-0.2 gm من المخلوط على غطاء بوتقة بورسلان ويسخن بالتدريج حتى الاشتعال وتسجل الملاحظات:
 - هل حدث انصهار للمخلوط أم انكماش؟
 - هل طبقة اللهب مدخنة أم غير ذلك؟
 - هل هناك مادة متبقية (ترطب بحمض هيدروكلوريك وتختبر بالتسخين على سلك بلاتين).

5. اختبارات مختلفة: يختبر ذوبانية 1 gm من المخلوط اتجاه محلول 5% NaOH، محلول كربونات صوديوم هيدروجينية 5% وحمض هيدروكلوريك 5%.
6. اختبارات تصنيف مختلفة: يحدد تأثير بعض الكواشف على جزء صغير من المخلوط (قد يستخدم معلق أو محلول المخلوط في بعض التفاعلات) وهذه الكواشف على النحو التالي:

- أ- محلول البرومين في رابع كلوريد الكربون.
- ب- محلول برمنجنات البوتاسيوم.
- ج- كاشف 4,2-ثنائي نتروفنل هيدرازين.
- د- كاشف شيف.
- هـ- كلوريد الاستيل.
- و- كلوريد البنزويل (في وجود هيدروكسيد الصوديوم). محلول كلوريد الحديد (II). برومين مائي.
- الاستنتاجات من تأثير الكواشف السابقة مفيدة.

فصل المخلوط غير الذائب مائياً:

إذا كان المخلوط سائلاً يؤخذ حوالي 3 ml منه على طبق زجاجي ويبخر على حمام مائي لمعرفة ما إذا كان يحوي على مكون متطاير، يقطر 15-20 ml من المخلوط السائل ثم يعاد تقطير السائل الناتج من التقطير الأول فإذا كان مادة واحدة تحدد حسب الطرق المتبعة أما المادة المتبقية تذاب في الإيثر ثم يتبع طريقة فصله كما في المخلوط الصلب.

(أ) فصل المكونات الحمضية: يرج 5-10 gm من المخلوط الصلب أو المادة المتبقية من المخلوط السائل بعد نزع المذيب على حمام مائي مع 50 ml إيثر أو مذيب آخر لا يمتزج مع الماء (مثل الكلوروفورم وثنائي كلوريد الميثان وغيرهما) فإذا كانت هناك مادة صلبة تفصل بترشيح المخلوط بواسطة قمع عادي ثم يغسل بقليل من الإيثر ثم يتبخر، أما الطبقة الإيثرية فتعامل بواسطة 15 ml من محلول هيدروكسيد صوديوم (5%) في قمع فصل (قد يلزم الأمر ثلاثة أجزاء من القلوي) تترك الطبقة الإيثرية (س) جانباً للخطوة (2)، أما مستخلص هيدروكسيد الصوديوم فيغسل بواسطة 10-15 ml إيثر وترمى طبقة الغسيل وتعامل طبقة هيدروكسيد الصوديوم بحمض كبريتيك مع استخدام ورقة زهرة دوار الشمس ثم يضاف زيادة من كربونات الصوديوم الهيدروجينية الصلبة ويجرى عليها الآتي:

تفصل المركبات الفيئولية (أو الإينولية) إن وجدت بمعاملة كربونات الصوديوم الهيدروجينية بجزأين من الإيثر ثم يبخر ويفحص عن وجود الفيئول (أو الإينول) في المادة المتبقية، حمض طبقة كربونات الصوديوم الهيدروجينية جيداً بواسطة حمض كبريتيك مخفف حتى تحمر ورقة زهرة دوار الشمس، فإذا تكون حمض صلب يرشح أما الراشح فيعامل بجزأين (20 ml في الجزء) من الإيثر وتحفظ الطبقة المائية (س1)، أما طبقة الإيثر فتقطر ويضاف الحمض الصلب المنفصل سابقاً إن وجد إلى المادة المتبقية بعد التقطير ويحدد الحامض. أما الطبقة (س1) فتقطر ويجمع ناتج التقطير (مع ملاحظة إذا تكونت مادة صلبة في أثناء التقطير في دورق يضاف ماء لإذابتها)، تحفظ المادة المتبقية بعد التقطير (س2)، الحامض المتطاير والناتج من التقطير فيحدد. المادة المتبقية (س2) ربما تحتوي على حمض غير متطاير ذائب مائياً بمحلول هيدروكسيد صوديوم ثم يبخر إلى الجفاف على حمام مائي تحت ضغط منخفض (مضخة مائية)، يسخن بعد ذلك جزء صغير من الملح المتبقي ويحرق على ملعقة نيكل فإذا تكون فحم دل ذلك على وجود مادة عضوية، تستخلص المادة

الصلبة المتبقية بواسطة 25 ml كحول إيثيلي ساخن ثم يبخر الإيثانول وتحدد المادة المتبقية (ملح الحامض غير المتطاير).

(ب) فصل المكونات القاعدية:

تستخلص الطبقة الإيثيرية (س) التي فصلت في الخطوة (1) بواسطة 15 ml حمض هيدروكلوريك (5%) عدة مرات حتى تزال جميع المكونات القاعدية، تحفظ الطبقة الإيثيرية الأخيرة (ص) للخطوة (3) أما الطبقة الحمضية المستخلصة فتغسل بواسطة 15-20 ml إيثر. يتم التخلص من الطبقة الإيثيرية ويحول المستخلص الحمضي المغسول إلى قلوي بواسطة 15% محلول NaOH، فإذا كان هناك انفصال لمكونات قاعدية تستخلص بالإيثر ثم يبخر الإيثر وتحدد المادة المتبقية ويمكن التعرف على وجود قاعدة ذائبة مائياً من رائحة الأمونيا وتفصل من المحلول المتبقي بعد فصل القاعدة غير الذائبة مائياً بالإيثر وتقطير المحلول السائل طالما تأثيره قلوي على ورقة دوار الشمس، تحدد القاعدة.

(ج) فصل المكونات المتعادلة:

لا تحتوي الطبقة الإيثيرية (ص) في الخطوة (2) إلا على المواد المتعادلة وهي الجاميع ذات تصنيف الذائبية 5، 6، 7 كما في الجدول (5-1) تجفف بواسطة كبريتات الماغنسيوم اللامائية ثم يقطر الإيثر فإذا تبقى مادة من مواد متعادلة، تختبر ذوبانية جزء منه في H_2SO_4 مركز فإذا ذابت تصب ببطء وبحرص على ثلج فإذا انفصلت مادة تجمع وتختبر.

فصل مخلوط ذائب مائياً:

قد يكون المخلوط صلباً أو سائلاً، في حالة المخلوط السائل الذي يكون مائياً يختبر أولاً بتحديد ما إذا كان يحتوي على مذيب متطاير (ويتم ذلك كما في

الاختبارات الأولية للمخاليط)، يقطر gm 20 من المخلوطة على حمام مائي حتى يتوقف مرور أي سائل ويحدد. أما المتبقي (ع) فيذاب في الماء ويحد كما سيأتي في المخلوطة الصلب.

أ) التقطير من محلول حمضي وفصل المواد الحمضية المتطايرة والمتعادلة:

يذاب gm 6-10 من المخلوطة الصلب أو الكمية نفسها من المادة المتبقية (ع) السابقة الذكر في المخلوطة السائل في ml 70 ماء، يحمض بمحلول 20% حمض كبريتيك وذلك لتحلل أملاح المكونات الحمضية، وللتأكد يزداد الحمض قليلاً حتى تحمر ورقة دوار الشمس (إذا انفصلت مادة غير ذائبة ترشح وتحدد)، يقطر محلول الحمض حتى التعكير أو حتى يكون تأثير المقطر حمضياً أو حتى ml 100-150 من ناتج التقطير- لذلك يضاف ماء إلى دورق التقطير-تحفظ المادة (هـ) للخطوة (2)، أما السائل المقطر فربما يحتوي على مركبات متعادلة متطايرة، ففي حالة الأحماض والفينولات المتطايرة يضاف قليل من 15% محلول NaOH إلى السائل المقطر ويقطر مرة أخرى حتى يتوقف مرور سائل ويحفظ ناتج التقطير (هـ 1) لخطوة (4)، أما السائل القلوي المتبقي فيبرد ويحمض بواسطة حمض كبريتيك مخفف حتى احمرار ورقة زهرة دوار الشمس ثم يضاف زيادة من كربونات الصوديوم الهيدروجينية الصلبة، يستخلص محلول كربونات الصوديوم الهيدروجينية 20% إيثر (مرتين)، يزال الإيثر ثم يحدد. أما مستخلص كربونات الصوديوم الهيدروجينية فيحمض بحمض كبريتيك مخفف فإذا انفصل مكون حمضي يفصل بإضافة ml 20 إيثر فإذا كان الحمض شفاف يقطر ويجمع هذا الحمض المتطاير الذائب مائياً ثم يحدد.

ب) التقطير من محلول قلوي:

يعامل المحلول (هـ) المتبقي في دورق تقطير الحمض والمركبات المتعادلة المتطايرة مع 15% محلول هيدروكسيد صوديوم حتى القلوية فإذا انفصلت مادة

صلبة ترشح وتحدد. أما المحلول فيقطر حتى انقطاع مرور القاعدة المتطايرة (يمكن تحديد المدة بعدم وجود تعكير أو عدم حدوث تأثير قلوي، كما يمكن التعرف على رائحة القاعدة الذائبة مائياً) يمكن زيادة ماء إذا أصبح المحلول مركزاً في أثناء التقطير—يحفظ المحلول المتبقي في دورق التقطير (و) للخطوة (3) إذا كانت القاعدة غير ذائبة مائياً بواسطة فلز أيزوثيو – سيانات – ومن الأفضل تركيز القواعد بإعادة تقطيرها وجمع النصف الأول من التقطير.

ج) المركبات غير المتطايرة بالتبخير:

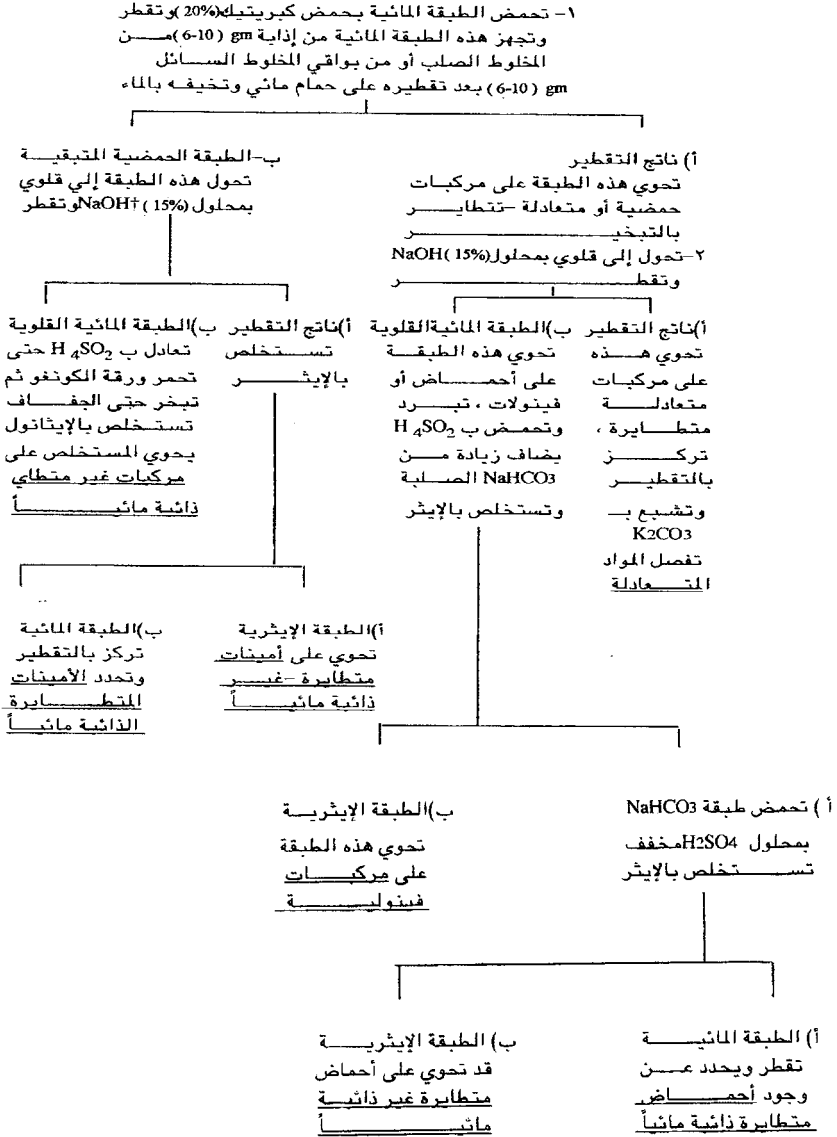
قد يحتوي المحلول القلوي (و) المتبقي في دورق التقطير من الخطوة (2) على مركبات حمضية قاعدية أو متعادلة غير متطايرة ذائبة مائياً، يضاف إليه حمض كبريتيك مخفف حتى تحمر ورقة زهرة دوار الشمس، ثم يبخر حتى الجفاف، وتستخلص المادة الصلبة المتبقية بواسطة إيثانول ساخن، وينتهي الاستخلاص عندما تكون الأملاح غير الذائبة فحماً على ملعقة معدنية بعد تسخينها على لهب بنزن، يبخر الكحول إلى الجفاف وتحدد المادة المتبقية.

د) المكونات المتعادلة غير المتطايرة بالتبخير:

يركز المحلول (هـ 1) المتبقي من الخطة الأولى يحوي مواد متعادلة—ذائبة مائياً بتقطيره حتى ثلث حجمه الأصلي، فإذا كان بالإمكان إجراء استخلاص ملحي للمركبات المتعادلة للمقطر وذلك بتشبيعه بكاربونات البوتاسيوم الصلبة، فإذا انفصلت طبقة المكونات المتعادلة تزال هذه الطبقة العليا التي تحوي على ماء كثير، تضاف كاربونات بوتاسيوم لا مائية، فإذا تكونت طبقة مائية أخرى تفصل الطبقة العليا وتحدد المواد المتعادلة.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

مخطط (5-2) الفصل العام لمخلوط ذائب مائياً



تقرير عملي (6)

التحليل الوصفي للمخاليط العضوية

تمرين (1):

سجلي الملاحظة لكل تجربة من التجارب الأولية للتعرف على المخاليط 1، 2، 3، 4

النتيجة				المخلوط
4	3	2	1	
				الاختبارات الأولية
				الرائحة
				اللون
				اللزوجة
				الذوبان
				احتوائه على المادة
				سلوكه في أثناء التقطير
				اختبار المعادن
				اختبار

تمرين (2):

من استنتاج تجربة (1) سجل نوع المخلوط في الجدول الآتي ثم افصل مكونات كل مخلوط حسب الإستراتيجية المتبعة لكل نوع وسجل الملاحظات في الجدول التالي.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

4	3	2	1	المخلوط
				نوعه

فصل المخلوط:

الاستنتاج	الملاحظة	التجربة

الفصل السابع

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة

والكيمياء التطبيقية

- تحضير الحلقيات غير المتجانسة.
- الكيمياء التطبيقية.

الفصل السابع

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

الحلقيات غير المتجانسة:

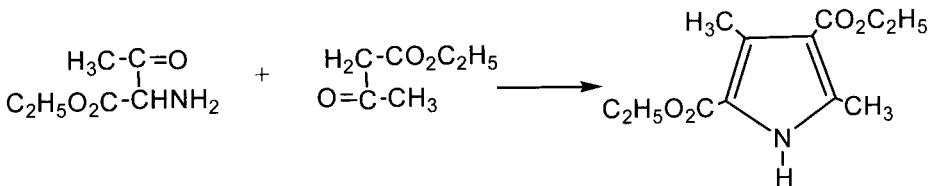
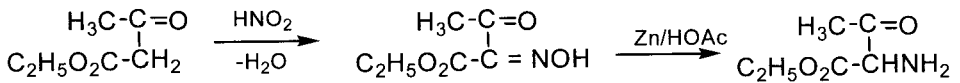
تحضير البيرولات Pyrrols:

يعد تفاعل نور Knorr من أكثر الطرق استخداماً لتحضير البيروول، ويعتمد هذا التفاعل على تكاثف الأمونيا أو الأمين الأولي مع المركبات الكربونيلية التي تحتوي على مجموعة مثيلين نشطة، ومن هذه الطرق:

تحضير 3,5-ثنائي إيثوكسي كربونيل-2,4-ثنائي ميثيل بيروول

3,5-Dimethoxycarbonyl-2,4-dimethylpyrrol

تتطلب هذه الطريقة تحضير الأمين الأولي من تفاعل إيثيل أسيتو- الخلات مع حمض النيتروز، ثم اختزال الناتج، يتفاعل الأمين الأولي مع جزيء آخر من إيثيل أسيتو الخلات ليتكون البيروول.



3.5-ثنائي إيثوكسي كربونيل-2,4-ثنائي ميثيل بيروول

3,5-Diethoxycarbonyl-2,4-dimethylpyrrol

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

الكيمواويات:	الأدوات المستخدمة:
19.5 gm (19 ml ، 0.15 مول) أسيتو خلات الإيثيل. 60 ml حمض الخليك. 5.2 gm نترت الصوديوم. 10 gm مسحوق الزنك. ماء-ثلج-ملح خشن.	دورق مستدير القاع سعة IL ذو ثلاث فتحات سدادة، كأس صغير، مخبار مدرج، مكثف، قمع تنقيط، مقلب، ترموتر

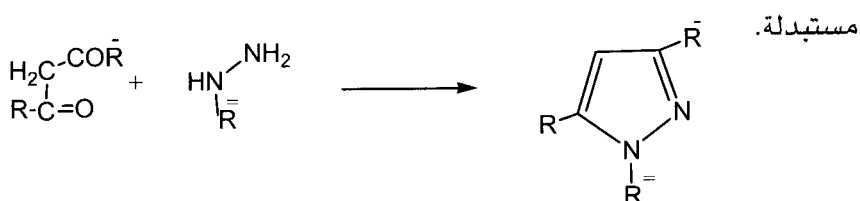
الطريقة:

يجهز دورق ذو ثلاث فتحات بحيث يثبت عليه قمع التنقيط ومقلب وترموتر ويوضع في الدورق (19 ml ، 0.15 مول) من إيثيل-أسيتوخلات و45 ml حمض الخليك الثلجي يبرد الدورق في حمام ثلج-ملح إلى درجة 5 ° م، يضاف محلول بارد من نترت الصوديوم (5.2 gm في 7.5 ml ماء) قطرة قطرة بالتدرج والتقليب مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة بين 5-7 ° م (حوالي 30 دقيقة) ثم يقلب الخليط مدة 30 دقيقة إضافية ثم يترك 4 ساعات عند درجة حرارة الغرفة، يستبدل قمع التنقيط بمكثف والترموتر بسدادة ثم يقلب الخليط جيداً، يضاف 1 gm (15 مول) من مسحوق الزنك من الفتحة ذات السدادة على أن تكون الإضافة تدريجية (1 gm في المرة الواحدة) وقد يحتاج الأمر تبريد الدورق عند ارتفاع الحرارة في الحمام الثلجي وبفوطه توضع حوال الدورق عند شدة التفاعل وهكذا حتى استكمال كمية الزنك (قد يستغرق ذلك 45 دقيقة). يسخن الدورق بعد ذلك حتى الغليان مدة ساعة وإذا حدث تكتل المواد مما يصعب عملية التقليب تضاف كمية من حمض الخليك بعد انتهاء فترة التسخين تصب المحتويات في كأس يحوي على 700 ml ماء مع الحرص بحيث لا ينزل الزنك مع المحتويات، يقلب مع الماء، يغسل الزنك المتبقي

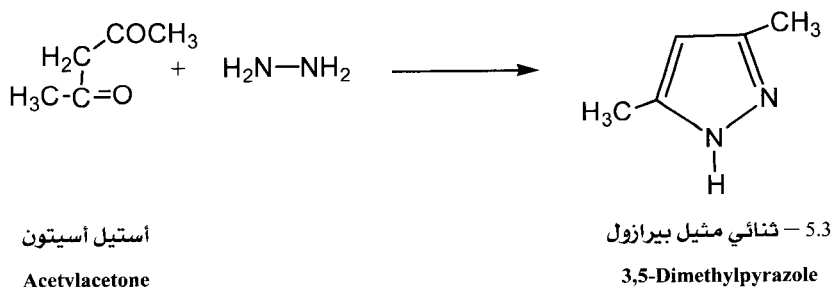
مرتين بحوالي 15 ml حمض الخليك ويصب الغسيل على خليط الماء مع إبقاء الزنك في الكأس ويترك الخليط مدة 15 ساعة ثم يرشح الناتج في قمع بوختر ويغسل مرتين بالماء ويجفف في الهواء. يبلور من الإيثانول 95%. تحسب النسبة المئوية للناتج وتقاس درجة الانصهار.

تحضير البيرازولات PYRAZOLES :

يستخدم تفاعل نور (Knorr) أيضاً في تحضير البيرازول ومشتقاته، ويعتمد على تكاثف مركبات 1.3-ثنائي الكربونيل مع الهيدرازينات ليعطي بيرازولات



تحضير 5.3-ثنائي مثيل بيرازول Preparation of 3,5-Dimethylpyrazol



الكيمواويات	الأدوات المستخدمة
6.5 gm (0.5 مول) كبريتات الهيدرازين.	دورق مستدير القاع ذو ثلاث
40 ml (محلول 2.5) NaOH مولار)	فتحات ساعة ml 500، قمع
3 gm (5.2ml، 0.05 مول) أستيل أسيتون.	فصل، ترمومتر، مقلب، قمع

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

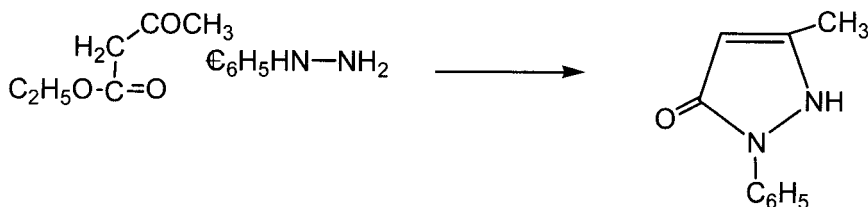
إيثر، كلوريد صوديوم، كربونات تنقيط.	بوتاسيوم لامائية، حمام ثلجي.
-------------------------------------	------------------------------

الطريقة:

في دورق مستدير القاع سعة 500 ml يذاب 6.5 gm كبريتات الهيدرازين في 40 ml محلول (2.5 مولار) هيدروكسيد الصوديوم يثبت على إحدى الفتحات ترمومتر والثانية مقلب والثالثة قمع تنقيط، يوضع الدورق في حمام ثلجي حتى تصل درجة الحرارة إلى 15°م، يضاف أستيل - أسيتون بالتدريج من قمع التنقيط مع التقليب والاحتفاظ بدرجة الحرارة عند الإذابة أي أملاح عضوية موجودة ثم تنقل المحتويات إلى قمع الفصل، تستخلص الطبقة المائية ويعاد استخلاصها بأربع أجزاء من الإيثر كل جزء ترج مع 20 ml، تجمع الطبقة الإيثرية ثم تغسل بواسطة محلول مشبع من كلوريد الصوديوم وتجفف بإمرارها على كربونات البوتاسيوم اللامائي يتم التخلص من الإيثر بالمبخر الدوار، يتبقى الناتج على هيئة مادة صفراء حيث تبلور بواسطة 8 ml بتروليوم إيثر 80-100°م. تقاس درجة الانصهار وتحدد نسبة الناتج.

تحضير 3-مethyl-1-فنل بيرازول-5-أون.

Preration of 3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one



إثيل أسيتوخلات
Ethyl acetoacetate

فنل هيدرازين
Phenylhydrazine

3-مethyl-1-فنل بيرازول-5-أون
3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one

الكيمواويات	الأدوات المستخدمة
5 gm (4.9 ml ، 0.38 مول).	طبق تبخير، ساق زجاجية.
إيثل أسيتوخلات	حمام مائي.
4 gm (3.7 ml ، 0.37 مول).	
فنيل هيدرازين.	

الطريقة:

(تجرى التجارب في دولاب ساحب للغازات).

في طبق تبخير واسع يخلط 5 gm (4.9 ml ، 0.38 مول) إيثل أسيتو - خللات مع 4 gm (3.7 ml ، 0.037 مول) فنيل هيدرازين، يسخن الخليط على حمام مائي مدة ساعتين ويقلب من وقت لآخر بواسطة ساق زجاجية، يترك هذا الناتج البني الثقيل ليبرد بعض الوقت ثم يضاف 100 ml إيثر ويقلب الخليط جيداً حيث تتجمد المادة اللزجة (عدة دقائق)، ترشح المادة في قمع بوخنر وتغسل بالإيثر لإزالة الشوائب يبلور من ماء ساخن أو خليط متساوي من الإيثانول والماء. تسجل درجة الانصهار.

تحضير الإندولات Indoles:

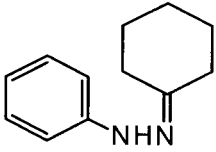
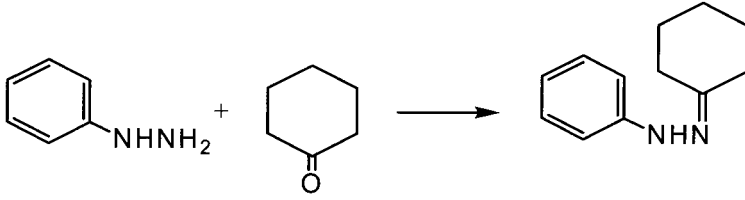
تحضر حلقة الأندول بطريقة فيشر Fischer مرحلتين، المرحلة الأولى تتضمن تفاعل فنيل هيدرازين مع الألدheid أو الكيتون في وجود حافظ حمضي (عادة كلوريد الزنك) ويتكون الهيدرازون. المرحلة الثانية وتتضمن غلق حلقة البيرول.

تحضير 1,2,3,4-تتراهيدروكاربازول.

Preparation of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol

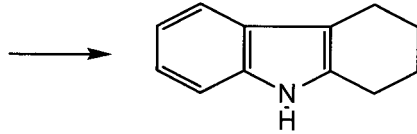
ويتم ذلك على مرحلتين، تتضمن الأولى تحضير أستوفنون فنل هيدرازون والمرحلة الثانية يتم فيها تكوين حلقة البيرول.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



هكسانون حلقي فنل هيدرازون

Cyclohexanone phenyl hydrazone



4.3.2.1- رابع هيدروكربازول

1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole

الأدوات المستخدمة	الكيمائيات
دورق مستدير القاع ذو فتحتين. قمع بوخزر، مضخة مائية، حمام ثلجي، حمام بخار.	6 ml هكسانون حلقي 30 ml حمض خليك ثلجي. كحول إيثيلي.

الطريقة:

يسخن مخلوط من 6 ml هكسانون حلقي، 30 ml حمض خليك ثلجي في دورق مستدير القاع سعة 250 ml مثبت عليه مكثف على حمام بخار، يضاف 5 ml فنل هيدرازون ببطء من قمع التنقيط، يستمر في التسخين والتقليب مدة 30 دقيقة، يبرد الدورق على حمام ثلج مع استمرار التبريد حتى درجة صفر °م، يرشح الناتج المتكون في قمع بوخزر يغسل بقليل من الماء، ثم بالايثانول ويجفف ثم يبلور من الكحول. تسجل درجة الانصهار.

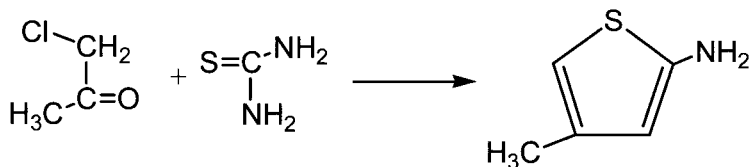
ملاحظة:

يراعى الحرص من تناول فنل هيدرازون للتأثير الضار، ولذا يتم إجراء التجربة في دولاب سحب الغازات.

الثيازولات Thiazoles:

تحضير 2-أمينو-4-مethyl-1,3-ثيازول

Preparation of 2-Amino-4-methyl-1,3-thiazole



2-أمينو-4-مethyl-1,3-ثيازول

2-Amino-4-methyl-1,3-thiazole

الكيمائيات	الأدوات المستخدمة
7.6 ml (0.1 مول) ثيوبوريا	دورق سعة 100 ml مستدير القاع ذو
9.25 gm (0.1 مول، 8 ml)	ثلاث فتحات قمع تنقيط، مكثف،
كلورو أسيتون، ماء إيثر	مقلب، قمع فصل.

الطريقة:

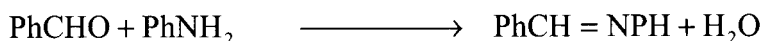
في دورق سعة 100 ml مستدير القاع ذو ثلاث فتحات، يوضع مخلوط مكون من 7.6 ml (0.1 مول) ثيوبوريا في 20 ml مع وضع مقلب في إحدى فتحات الدورق وكذلك قمع تنقيط في الفتحة الثانية والثالثة يثبت بها مكثف، يضاف 9.25 gm (0.1 مول، 8 ml) من كلورو أسيتون على مدى 30 دقيقة، يلحظ ذوبان الثيوبوريا مع استمرار التفاعل وارتفاع درجة مخلوط التفاعل، يسخن المخلوط مدة ساعتان بعد تبريد المحتويات إلى قمع فصل ويضاف قليل من الماء المثلج، تفصل الطبقة الزيتية العليا وتستخلص بقية المادة من الطبقة المائية بالإيثر (20ml ثلاث مرات). تجفف الطبقة الزيتية ومستخلص الإيثر بواسطة كبريتات الصوديوم ويتم التخلص من الإيثر بجهاز المبخر الدوار، تقطر المادة الزيتية ويجمع الناتج عند 130-133°م /

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

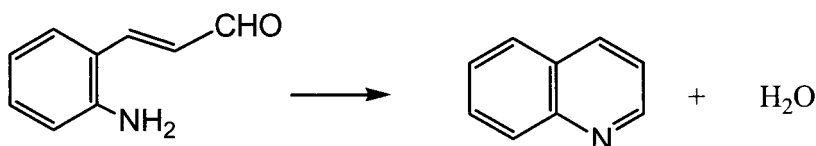
18 mm زئبق حيث تتصلب بالتبريد في الثلج. تقاس درجة الانصهار وتحسب النسبة المئوية للنتاج.

كينوكساليينات Quinoxalines

يتكون الأزو ميثين من تفاعل الأمين الأولي مع مركب كربونيلي (قاعدة شيف Schiff base) وكمثال على ذلك هو تكاثف البنزالدهيد مع الأنيلين



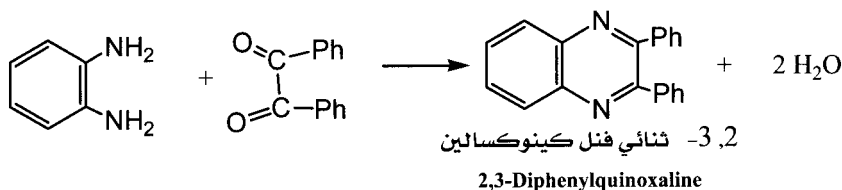
وهذا التفاعل هام، حيث يستخدم في تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل تحويل أورثو-أمينو سينامالدهيد o-Aminocinnamaldehyde إلى الكينولين.



وفي هذه التجربة تطبيق لهذا النوع من التفاعل وهو تكاثف مركب 2.1-ثنائي الكربونيل 1,2-dicarbonyl مثل البنزل مع أورثو-ثنائي-أمين o-phenylenediamine ليتكون كينوكساليين quinoxaline.

تحضير 3.2-ثنائي فنل كينوكساليين.

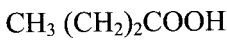
Preparation of 2,3-diphenylquinoxaline



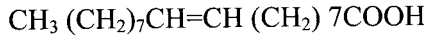
الكيمواويات	الأدوات المستخدمة
2.1 gm (0.01 مول) بنزل	دورق سعة 100 ml

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

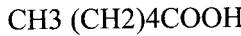
يحضر الصابون من هذه الجليسيريدات بتأثير NaOH عليها (عملية التصبن) وتتحدد صفات الصابون الناتج حسب طول السلسلة الهيدروكربونية وعدد الروابط الثنائية في الحمض الكربوكسيلي (R, R', R") للدهن أو الزيت، فالصابون المتكون من الحمض ذي السلسلة الطويلة يكون أقسى وأقل ذوبانية حيث تقل ذوبانيته بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية.



حمض ميرستيك



حمض أوليك



حمض بالميتك

الكيمواويات	الأدوات المستخدمة
20 ml إيثانول	2 كأس سعة 500 ml
10 gm هيدروكسيد الصوديوم	مخبر مدرج، ساق زجاجية، مقلب
50 gm كلوريد الصوديوم.	مغناطيسي.
10 gm دهن أو زيت.	

الطريقة:

1. يحضر محلول مكون من 10 gm هيدروكسيد صوديوم في 10 ml ماء 8 ml إيثانول.
2. يوضع 10 gm دهن أو زيت في كأس سعته 250 ml ويضاف إليه محلول NaOH السابق.
3. يسخن المخلوط السابق على حمام بخاري مدة 30 دقيقة على الأقل وفي الوقت نفسه يحضر محلول آخر من (1:1) إيثانول وماء، يضاف هذا إلى المخلوط

السابق على فترات في أثناء التسخين؛ وذلك لمنع انتفاخ أو تكتل المخروط كما يراعى التقليب.

4. يجهز محلول مكون 50 gm كلوريد الصوديوم في 150 ml ماء سعة 40 ml ويصب بسرعة على المحلول الأول مع التقليب عدة دقائق ثم يبرد بواسطة حمام ثلج حتى يصل إلى درجة حرارة الغرفة، يجمع الصابون بالترشيح ويغسل بكمية من الماء المثلج ويترك ليجف.

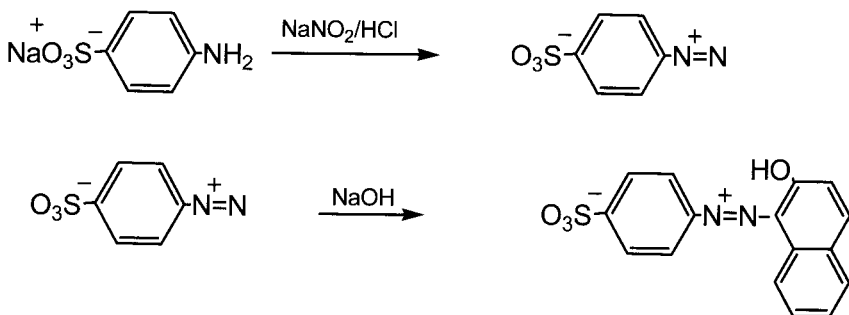
اختبار التصبن:

يحضر محلول الصابون وذلك بإذابة 0.15 gm منه في 10 ml ماء مقطر ويوضع في دورق مخروطي ويغطى بسدادة مطاطية ويرج بشدة مدة 15 ثانية، يترك المحلول جانباً مدة 30 ثانية ويقاس مدى ارتفاع الفقاعات، يضاف 4% محلول كلوريد الكالسيوم ويرج بشدة مرة أخرى مدة 15 ثانية ويترك جانباً مدة 30 ثانية ثم يقاس مدى تأثير كلوريد الكالسيوم على مستوى الفقاعات.

تحضير الصبغات وصبغة النسيج Synthetic Dyes and textile dyeing:

تحضير صبغة البرتقالي II:

(Preparation of Orang II (β -Naphthol orange



الشامل في الكيمياء العضوية العملية

الأدوات المستخدمة	الكيمائيات
دورق مخروطي سعة 250 ml	10.5gm (0.5mol) حمض سلفانيليك
دورق مخروطي سعة 100 ml	3.7gm (0.059mol) نترت صوديوم
مخبر مدرج، 2 كاس سعة 500 ml	2.65 gm (0.025 mol) كربونات صوديوم لا مائية.
	10.5ml حمض هيدروكلوريك مركز.
	7.2 gm (0.04 mol) بيتا - نافثول.
	7.6gm 30% هيدروكسيد الصوديوم

الطريقة:

يحضر محلول مكون من 10.5 gm (0.5 mol) حمض سلفانيليك في 100 ml ماء في دورق مخروطي سعة 250 ml، يضاف 2.65 gm (0.025 mol) كربونات صوديوم لا مائية ويدفأ حتى يتكون لون رائق يتم التخلص من الأنيلين الذي قد يكون موجود في السلفانيليك.

يبرد ويرشح ثم يبرد الرشيع في الثلج حتى 5°C ويضاف 3.7 gm (0.095 mol) من محلول نترت صوديوم في 10 ml ماء، يضاف المحلول الناتج ببطء مع التقليب إلى كأس يحتوي 10.5 ml حمض هيدروكلوريك مركز و60gm ثلج مجروش ويتم التأكد من تمام الدستزة باختباره بورقة نشا مبللة بيوريد البوتاسيوم.

في هذه الأثناء يحضر محلول مكون من 7.2 gm (0.04 mol) بيتا - نافثول مذاب في 100 ml ماء ويحتوي على 7.6 gm 30% هيدروكسيد الصوديوم ويقلب حتى يتم الحصول على محلول رائق حيث يبرد في حمام ثلجي حتى 0°C صفر.

يضاف معلق الدستزة الأول على الثاني مع ملاحظة الاحتفاظ بدرجة الحرارة صفر - 5°C بعد ساعة يترك عند درجة حرارة الغرفة ثم يسخن ببطء ويعامل المحلول الساخن

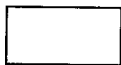
بواسطة 25gm كلوريد الصوديوم بالتدريج، يرشح الراسب ثم يجفف عند 100°C ويحصل على راسب يستخدم في صباغة الصوف. تحسب النسبة المئوية لنواتج الصبغة.

صباغة الصوف والقطن والحرير:

الأدوات: قطعة من صوف أخرى حرير وقطعة من القطن بطول 50 cm ، 1 gm من الصبغة، 10 ml 10% ملح جلوبير (Na₂SO₄) Glauber's salt ، 1ml حمض الخليك، 10 ml 10% ثاني كرومات الصوديوم، 50ml محلول Na₂S₂O₄، 4 كأس زجاجي سعة 500 ml.

الصباغة: تجهز أربع قطع من الصوف والحرير والقطن ويحتفظ بقطعة صغيرة من كل منها للمقارنة بعد الصباغة. توضع القطع الثلاث من كل نوع في 200 ml ماء (درجة حرارته 50°C) في كأس، ترفع بعد نقعها ويضاف إليها محلول الصبغة [1 gm و 10 ml 10% ملح جلوبير و 1 ml حمض خليك] تسخن القطع في المخلوط السابق مدة 10 دقائق ثم ترفع وتغسل جيداً ثم بلطب بواسطة الصابون، تشطف بالماء وتجفف. يحتفظ بواحدة من كل نوع من القطعتين المتبقيتين من كل نوع فيجرب لها الآتي:

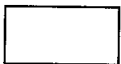
تغمس إحداها في 200 ml ماء يحوي 10 ml 10% ثاني كرومات الصوديوم وتغلى مدة 10 دقائق ثم ترفع وتغسل وتجفف بين ورقتي ترشيح، وتغلى القطعة الأخرى مدة 5 دقائق في محلول 100 ml ماء و 50 ml محلول Na₂S₂O₂ ثم تغسل جيداً. ترتب القطع وتقارن.



قطعة غير مصبوغة



قطعة مصبوغة بالبرتقالي II



قطعة مصبوغة معاملة محلول Na₂S₂O₄



قطعة مصبوغة معاملة بثاني كرومات البوتاسيوم

مخطط (1-7)

تأثير الأحماض والقواعد على القطن والصوف والحريير.

يحضر محلول من حمض الكبريتيك؛ وذلك بإضافة 14ml من الحمض المركز إلى 20ml ماء بحذر ويقلب. توضع قطعة من الصوف والحريير والقطن في محلول الحامض الساخن وتترك القطع في الحامض حوالي 10 ثواني ثم يخفف الحامض بواسطة الماء ثم يصب السائل وتغسل القطع بالماء يلاحظ أي القطع تأثرت بالحامض. توضع القطع في 30ml محلول هيدروكسيد الصوديوم 1% ويسخن جيداً، يصب السائل ويغسل بالماء ثم بحمض هيدروكلوريك مخفف بالماء ويلاحظ أي القطع تأثرت بالقلوي.

تطبيق لعملية الصباغة:

محلول (1)

يوضع 1.3 gm بارا - نيترو أنيلين (p-nitroaniline) و 25 ml ماء، 5 ml حمض هيدروكلوريك 10% في كأس صغير، يسخن المحلول حتى يذوب معظم النيترو أنيلين (تضاف زيادة من الحمض إذا لزم الأمر يبرد المحلول حتى درجة 5°C في حمام ثلجي ثم يضاف محلول نترت صوديوم (0.7 gm ملح في 10 m ماء) مرة واحدة ويقلب المحلول جيداً مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند أقل من 5°C فإذا كان المحلول غير صاف يرشح وهو بارد ويحفظ الرشيح في حمام ثلجي.

محلول (2)

يوضع 0.5 gm بيتا-نافتول β -naphthol في كأس صغير يحوي 100 ml ماء ساخناً ويقلب، ثم يضاف 10% هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة حتى يذوب معظم الفينول مع ملاحظة عدم إضافة كمية كبيرة من القلوي حتى لا يؤثر على القطن. توضع قطعة من القطن في المحلول (2) مدة 2-3 دقائق ثم ترفع وتجفف بين

ورقتي ترشيح. يخفف المحلول (1) بواسطة 100 ml ماء بارداً وتوضع فيه قطعة القطن السابقة ثم ترفع بعد دقائق وتشطف بالماء وتلاحظ النتيجة. توضع قطعة من الصوف في المحلول (2) مدة دقيقتين ثم ترفع وتجفف بين ورقتي ترشيح، تغمس في المحلول (1) عدة دقائق ثم ترفع وتشطف جيداً وتلاحظ النتيجة. وهكذا تتم عملية الصباغة على باقي القطع. يخلط محلول (1) و(2) ثم يقسم المخلوط (صبغة الأزو) إلى جزأين ويجرى الآتي:

يضاف إلى أحد الجزأين حمض كبريتيك ليصبح حمضياً وتغمس قطعة الصوف، القطن، البولي إستر في حمام الصبغة الساخن مدة 5 دقائق. ترفع العينة وتشطف جيداً.

البوليمرات Polymers :

البوليمرات مركبات ذات وزن جزيئي كبير جداً؛ لأنه يتكون من عدد كبير من الوحدات المتكررة تتكون من ارتباط المونوميرات.

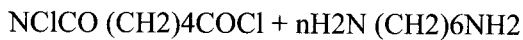
- (M) n -

M هي الوحدات المتكررة (المونمر) و n عدد الوحدات المتكررة، كما يطلق على العدد بدرجة البلمرة، وتطلق البلمرة على عملية تكوين البوليمر من المونوميرات، يضاف المقطع بولي (Poly) قبل اسم المونمر للدلالة على البوليمر. تصنف البوليمرات إلى بوليمرات متسلسلة أو خطوية.

تحضير بعض البوليمرات:

تحضير النايلون Nylon 6-6

هذا البوليمر أحد الأمثلة على البلمرة الخطوية (التكاثفية).





نايلون 6 - 6

Nylon 6 - 6

الكيمائيات:

2 ml (0.25 mol) محلول كلوريد الأديك في الهكسان.

2 ml (0.5 mol) محلول سداسي إيثيلين-ثنائي الأمين.

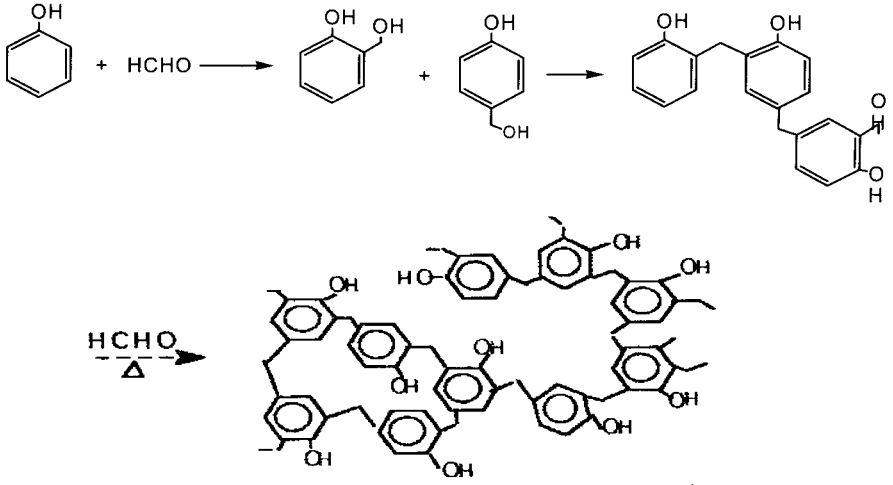
الطريقة:

يجهز كأسان 10 ml يوضع في أحدهما 2 ml من محلول كلوريد الأديك وفي الثاني 2 ml محلول سداسي مثيلين-ثنائي الأمين. تصب بحذر محتويات الكأس الأول على الكأس الثاني. يلاحظ تكون طبقة رقيقة بين سطحي المحلولين، ترفع هذه الطبقة بواسطة ساق زجاجية فيلاحظ أن البوليمر يرتفع بشكل حبل، يغسل البوليمر بالماء ثم بالأسيتون (50%)، يترك ليحجف في الهواء، يسحب البوليمر إلى ألياف وذلك بتدفقته على ساعة زجاجية ثم يسحب من خلال ثقوب صفيحة زجاجية مثقبة.

بلمرة الفينول - فورمالدهيد (الباكليت) Polymerization of Phenol-
Formaldehyde (Bakelite).

في هذه التجربة تتم البلمرة بين الفينول والفورمالدهيد بمكانيكية التكاثف، ويعرف الناتج باسم الباكليت. وهي مادة راتنجية قوية تستخدم كمقابض للآلات القاطعة القوية. فعندما يسخن الفينول مدة قصيرة مع أكثر (قليلاً) من مكافئ من الفورمالدهيد وفي وجود الأمونيا يتم الحصول على راتنج ذو

درجة انصهار منخفضة يذوب في المذيبات العضوية؛ لأنه يأخذ الشكل المستقيم في تركيبه ولكن عند تسخينه مع زيادة من الفورمالدهيد يعطي راتجاً متفرعاً غير ذائب يسمى الباكليت.



الكيمائيات:

7gm فينول.

20 ml 40% فورمالدهيد.

محلول أمونيا.

20 ml محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم.

حمض الخليك.

الطريقة:

1. في دورق مستدير القاع يوضع 7 gm فينول، 20 ml محلول فورمالدهيد 40%

و 3-4 ml محلول أمونيا، ويثبت مكثف ثم يسخن مدة 4-5 ساعات.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

2. يترك عدة دقائق ليبرد ثم تصب الطبقة المائية الصافية العليا أما الطبقة السفلى التي تكون لزجة وغير صافية (حوالي 5-6 ml) فتجرى عليها إحدى الطريقتين الآتيتين:

أ- تصب هذه الطبقة اللزجة في أنبوبة اختبار ويضاف إليها 1ml محلول هيدروكسيد الصوديوم (20%) ويخلط جيداً، ثم يضاف عليها زيادة 2ml من القلوي، تسخن حتى يلاحظ ظهور فقاعات، توضع في فرن تجفيف درجة حرارته 80-85 °C مدة طويلة، فتكون النتيجة الحصول على مادة شفافة يتراوح لونها من الأصفر إلى البرتقالي حيث تكسر الأنبوبة ويحصل على الراتج.

ب- أيضاً تصب المادة اللزجة في أنبوبة اختبار ولكن يضاف إليها 1ml حمض الخليك، ويخلط جيداً فنحصل على راتج غير شفاف، يسخن عند درجة 60-65 مدة نصف ساعة في كأس يحوي على ماء دافئ للحصول على راتج شفاف، توضع الأنبوبة بعد ذلك في فرن درجة حرارته 80-85 °C مدة طويلة، تكسر الأنبوبة فنحصل على قضيب من الراتج.

3. اختبارات على العينة: تؤخذ خمس عينات مجهولة أ، ب، ج، د، هـ عینتان منها بوليمر والباقي مركبات عضوية عادية، تسجل النتائج في جدول حسب درجة الانصهار أو درجة الليونة.

المادة / درجة	أ	ب	ج	د	هـ
مادة ذات وزن جزيئي منخفض					
مادة ذات وزن جزيئي مرتفع					

1. اختبار الإذابة للبوليمر: لا تذوب البوليمرات الخطية بسرعة كما هو بل تنتفخ قبل الإذابة التامة، حيث تمتص كمية كبيرة من المذيب ثم تذوب.
الاختبار: تستخدم خمس عينات، اثنتان منها بوليمرات والباقي مركبات عضوية عادية ويلاحظ مدى ذائبيتها ثم تسجل النتائج في جدول كما سبق.
2. اختبار تأثير الحرارة على البوليمر: يختلف تأثير الحرارة بين أنواع البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic والبوليمرات المتصلدة حرارياً Thermosetting، حيث يلين النوع الأول باستخدام الحرارة ثم ينصهر بينما لا ينصهر النوع الثاني.
- الاختبار: تؤخذ عينتان من البوليمر إحداهما من النوع المطاوع مثل بولي إيثيلين (Polyethylene) أو بولي كلوريد الفايثيل (poly (vinylchloride) والعينة الأخرى من النوع الثاني مثل المطاط المقسى (vulcanized rubber) ويلاحظ تأثير رفع درجة الحرارة عليها وبدون الاستنتاج.
3. تحضير فيلم من البوليمر: من الصفات المميزة للبوليمر تكوينه فيلماً رقيقاً.
الاختبار: يحضر محلول 1% من بولي السترين (polystyrene) أو من بولي مثأكريلات ((poly (methylmethacrylate) في البنزين، يقلب المحلول على طبق بترى ويترك ليحجف في الهواء إلى الجلسة العملية التالية. يرفع بعد ذلك الفيلم بحذر.
4. قياس اللزوجة النسبية لعينة بوليمر: أيضاً تعد من الصفات المميزة للبوليمر حتى لو كان تركيز البوليمر منخفضاً جداً، وهذا راجع لزيادة طول السلسلة البوليميرية وزيادة الوزن الجزيئي للبوليمر.
- الاختبار: يحضر محلول 1% من محلول النشا في الماء، 1% من محلول جلوكوز في الماء. وباستخدام جهاز قياس اللزوجة Ostwaldviscomerer يقاس زمن تدفق حجم

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

معين من الماء (حوالي 3ml) (T0)، كما يقاس زمن تدفق الحجم نفسه من محلول النشا (T1) ومحلول الجلوكوز (T2) عند درجة الحرارة نفسها. تحسب اللزوجة النسبية كالتالي:

$$\eta \text{ rel for starch} = T1/ T0$$

$$\eta \text{ rel for glucose} = T2/ T0$$

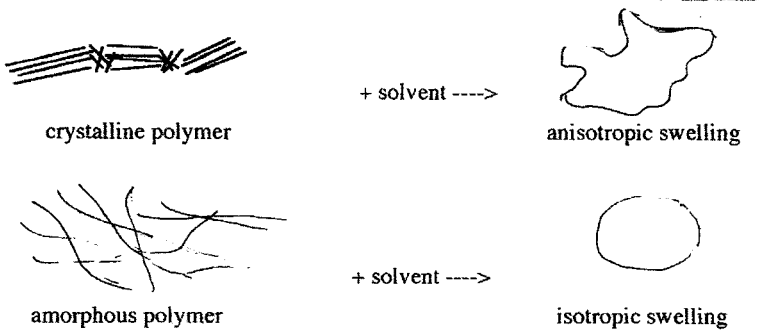
5. قياس قيمة احتباس الماء (%W.R.V.): تعرف قيمة احتباس الماء بأنها الكمية الممتصة من الماء بواسطة وزن معلوم منه، وتعتبر هذه الخاصية هامة حيث تعطي فكرة عن الشكل العام ومدى قطبية البوليمر. فتزداد نسبة (W.R.V.) للبوليمرات المحبة للماء hydrophlicity وكذلك مع زيادة المسافة الداخلية بين الجزيئات في السلاسل البوليمرية؛ لذلك تزداد هذه النسبة (W.R.V.) في الألياف الطبيعية مثل السليلوز والصوف بينما تقل في الألياف المصنعة مثل بولي أكريليك (polyacrylic) أو البولي إستر (poly ester) لخاصيتها الكارهة للماء (hydrophobic).

الاختبار: تؤخذ عينة وزن معلوم (w_0 0.5 gm) من نسيج قطني أو قطن ويغمس في كمية من الماء (50 ml) لمدة 11 ساعة توضع العينة المغموسة في جهاز الطرد المركزي (centrifuge) مدة 5 دقائق، توزن العينة مرة أخرى w_1 وتحسب النسبة (W.R.V.) كالتالي:

$$\%w.R.V. = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100$$

حيث w_0 = الوزن الأصلي للعينة، w_1 = وزن العينة المغموسة في الماء. كذلك يمكن معرفة الحجم المتبقي من الماء، كما يمكن إعادة هذا الاختبار لعينة أخرى من الألياف المصنعة مثل بولي أكريليك (poly acrylic) أو البولي إستر (poly ester).

6. اختبار خاصية التبلور أو عدم التبلور للبوليمر: تصنف البوليمرات إلى بوليمرات متبلورة وبوليمرات غير متبلورة طبقاً للتركيب الكيميائي للوحدة التركيبية له، فمن الممكن وجود بوليمر غير متبلور %100 أما البوليمر المتبلور فهو يحتوي على مناطق غير متبلور تفصل المناطق المتبلورة حسب ما اتضح في مخطط حيود أشعة إكس، ولهذا السبب تتصف نوعاً ما بالليونية. يتضح من انتفاخ البوليمر في مذيب معين وصفية متعلقة بمدى تبلور البوليمر، فتنتفخ البوليمرات الخطية غير المتبلورة بصورة متماثلة أي بالدرجة نفسها في جميع الاتجاهات، بينما تنتفخ البوليمرات المتبلورة بشكل متباين أي بدرجات مختلفة الاتجاهات أي تنتفخ المناطق غير المتبلورة بصورة أكبر من المناطق المتبلورة لهذا تنتفخ الألياف بصورة غير متماثلة بينما ينتفخ المطاط بصورة متماثلة.



الاختبار: تختبر ثلاث عينات من البوليمرات (250 mg) من كل عينه وتوضع في البنزين، الكلوروفورم، تترك مدة 45 دقيقة ثم يحدد نوع الانتفاخ في كل حالة وتجدول النتائج.

بوليمر غير متبلور	بوليمر متبلور	رقم العينة

1. قياس معدل لزوجة الوزن الجزيئي لبوليمر: هناك عدة طرق لتقدير الوزن الجزيئي للبوليمرات، منها قياس المعدل الرقمي للوزن الجزيئي مثل تحليل المجموعة الطرفية، قياسات صفة التجمع (colligative)، قياس التجمد (cryoscopic) والغليان (ebulliometric) أو من خلال الضغط الأسموزي (osmotic pressure) وهناك طرق تعتمد على قياس المعدل الوزني الجزيئي مثل تقنية تشتت الضوء إلا أن الطريقة المتبعة في المختبرات لقياس الوزن الجزيئي باستخدام جهاز viscometer خاص بقياس لزوجة حتى المحاليل المخففة وتحسب كالتالي:

-أ-

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{اللزوجة النسبية})$$

حيث t = زمن تدفق المحلول ، t_0 = زمن تدفق المذيب النقي .

-ب-

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1 = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{اللزوجة النوعية})$$

-ج-

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c = \frac{\eta_{rel} - 1}{c} \quad (\text{اللزوجة المختزلة})$$

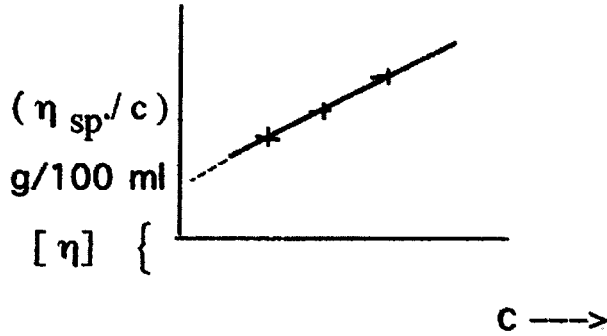
حيث c = التركيز .

-د-

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \quad (\text{اللزوجة الفعلية})$$

ويحصل على الأخيرة من الجزء المحصور على المحور y عن طريق رسم العلاقة

التالية:



وتستخدم اللزوجة الفعلية $[\eta]$ لتقدير الوزن الجزيئي كالتالي:

$$KMv^a$$

($[\eta]$) = (Mark-Houwink relation

حيث K وثوابت تعتمد على نوع البوليمر والمذيب، ومن المهم ملاحظة أن أكبر

$$\text{من وتقع بينهما.} \quad \left[\bar{M}_v \right] > \left[\bar{M}_w \right] > \left[\bar{M}_n \right]$$

الاختبار: تختبر ثلاث عينات من البوليمر مختلفة في الوزن الجزيئي، تحسب

اللزوجة الفعلية وكذلك Mv لكل منها.

2. يحضر محلول 1% من البوليمر في المذيب المناسب.

3. يثبت جهاز viscometer في وضع عمودي.

4. يعبأ الجهاز بحجم معلوم (3-5 ml) من المذيب النقي.

5. يقاس زمن تدفق المذيب عند درجة حرارة معينة (25°C).

6. يقاس زمن تدفق المحلول عند درجة الحرارة نفسها.

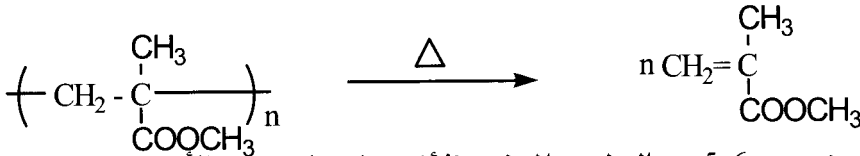
7. يخفف المحلول أربع مرات بإضافة حجم معلوم من المذيب الأصلي متعاد خطوة 5.

8. تحسب اللزوجة النوعية لكل تخفيف ويرسم منحني اللزوجة، ثم توجد اللزوجة الفعلية وتحسب Mv للعينات الثلاث.

التفاعلات الكيميائية للبوليمرات:

البوليمرات الطبيعية مثل النشا والسليلوز يكشف عنها كما سبق في الكربوهيدرات، أما الجيلاتين الذي يعد بروتيناً مكوناً من ارتباط الحموض - ألفا-أمينية فيكشف عنه كما في البروتينات ويتحلل النوع الأول إلى مركبات أحادية السكر حيث تعطي النواتج التفاعلات الخاصة بالسكر الأحادي الناتج، أما الجيلاتين فيعطي اختبار البيوريت والنهيدرين، كما يتحلل باستخدام محلول NaOH 40% والتسخين على حمام مائي مدة 20 دقيقة، ويختبر الناتج باختبار البيوريت والنهيدرين، حيث يلاحظ اختلاف اللون. أما البوليمرات المصنعة فتتحلل إلى مونومرات تحتوي على رابطة ثنائية أو إلى مونمرات تحتوي على مجاميع وظيفي يمكن الكشف عليها في الحالة الأولى بالكشف عن الرابطة الثنائية كما سبق في المركبات غير المشبعة، وفي الحالة الثانية يكشف عن المجموعة الوظيفية كما في المركبات العضوية البسيطة.

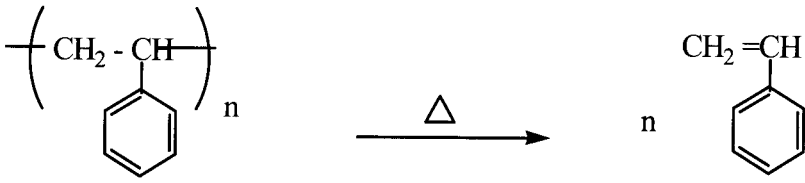
1. تحلل بوليمر مثيل ميثاأكريلات:



يوضع 5-6 gm من البوليمر المهشم في أنبوبة اختبار، تسد الأنبوبة بسدادة تنفذ منها أنبوبة طويلة تصل نهايتها إلى قاع مستقبل، يغمس المستقبل في ماء بارد أو ثلج،

تسخن الأنبوبة المحتوية على البوليمر بواسطة اللهب بهدوء في بداية التسخين ثم يركز اللهب أكثر ويحرك بصورة دائرية حول قاع الأنبوبة، ينصهر البوليمر، يستمر في التسخين حتى ينتهي تبخر البوليمر والذي يستقبل على هيئة سائل أصفر وهو مونمر بنسبة 90-95 % من كتلة البوليمر. يختبر المونمر باختبارات الكشف عن الرابطة غير المشبعة.

2. تحلل البولي إستيرين Polystyrene: تتبع الطريقة السابقة نفسها مع رفع درجة الحرارة أعلى حيث يلاحظ أن البوليمر يلين ثم يتحول إلى سائل أسود ثقيل؛ حيث يستقبل المونمر في المستقبل وتصل نسبته 70-75 من كتلة البوليمر.



تقرير عملي (7)

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

تمرين (1):

حضر المركبات الآتية ثم سجل النتائج في تقرير في الفصل السادس:

5.3- ثنائي ميثيل بيرازول

2- امينو 4- ميثل 1,3- ثياول

تمرين (2):

اربط بين الجملة في القائمة (أ) مع ما يناسبها من القائمة (ب)

ب	أ
باكليت	1. حمض كربوكسيلي ذو سلسلة طويلة
له تأثير على ضوء تفاعلات الصابون	2. تقدير الوزن الجزيئي للبوليمر
صبغة البرتقالي II	3. جيلاتين
صابون أقسى وأقل ذوبانية	4. كلوريد الكالسيوم
قياس معدل اللزوجة	5. حمض سلفانيليك
بوليمر بروتيني	6. فينول - فورمالدهيد

المراجع

المراجع العربية:

1. حسان بكر أمين وحسن الحازمي (1987) "الكيمياء العضوية" الجزء الأول، الطبعة الأولى.
2. حسن بن محمد الحازمي وناصر بن محمد العندس وسهام بنت عبد الرحمن العيسى "المركبات الحلقية غير المتجانسة" الطبعة الأولى 1422هـ.
3. صالح بن طاهر أزمري وأحمد شوالي (1987) "الكيمياء العضوية العملية المعاصرة لعلوم الحياة" الطبعة الأولى 1987م.

المراجع الأجنبية:

4. Bobbitt, J.M.; Shwaoting, A.E. and Gritter, R.J.(1968) "Introduction to Chromotography", Reinhold, New York.
5. Finar, I. L. (Organic Chemistry) (1985) vol. 1, 6th ed.
6. Mann, F.G. and Saunders, B.C. (1960) "Practical Organic Chemistry" 4th. Ed, Longmans, London.
7. Silverstein, R.M. Webster, F.X. (1998) "Spectroscopic Identification of Organic Compounds" 6th.ed. John Wiley & Son
8. Vogel, A.,(1991), "Experimental Biochemistry" 5th.ed, Longman Group Limited, London.

ملاحق

أولاً) تحضير بعض الكواشف الضرورية.

ثانياً) الأوزان الذرية لبعض العناصر.

ثالثاً) الثوابت الفيزيائية لبعض المركبات العضوية ومشتقاتها.

أولاً تحضير بعض الكواشف الضرورية

(أ) الأحماض:

1. المركزة:

الحمض	الكثافة	النسبة المئوية	العيارية
حمض الهيدروكلوريك / مدخن	1.19 / 1.17	37.9 / 32	12 / 10
حمض النيتريك / مدخن	1.5 / 1.43	94.0 / 69.7	22 / 16
حمض الكبريتيك	1.84	98	36
حمض الخليك	1.55	99.5	17
حمض الفوسفوريك	1.69	85.5	15

2. تحضير حمض مخفف (1 عياري)

الحمض	ml من الحمض في لتر ماء
حمض الخليك	57
حمض الهيدروكلوريك	86
حمض النيتريك	62
حمض الكبريتيك	18.5

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

(ب) القواعد:

التحضير	القاعدة
1 حجم من الأمونيا المركزة مع 3 حجم ماء.	هيدروكسيد أمونيوم 88%
يفلي تحت ضغط مكثف مخلوط من 10 gm من KOH و 100 ml كحول مدة 30 دقيقة ثم يبرد ويرشح إن تبقّت رواسب.	هيدروكسيد بوتاسيوم كحولي
يذاب 100 gm من NaOH في الماء وبعد تبريد المحلول يخفف إلى لتر.	هيدروكسيد صوديوم 10%
يستخدم 300 gm من NaOH كما سبق.	هيدروكسيد صوديوم 30%

(ج) الأملاح

التحضير	الملح
يذاب 100 gm من $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ أو 50 gm من $CaCl_2$ اللامائي في ماء ثم يكمل إلى لتر ماء.	كلوريد الكالسيوم مخفف Calcium chloride
يذاب 100 gm من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ في الماء ثم يكمل إلى لتر ماء.	كلوريد باريوم 10% Barium chloride
يذاب 75 ml من كلوريد الحديد في الماء إذا كانت العبوة سائلة ثم يكمل إلى لتر. أو 75 gm من $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ في الماء و 10 ml من حمض HCl مركز ثم يكمل إلى لتر.	كلوريد الحديد Ferric chloride
يذاب 10 gm من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ في ماء + 10 ml من H_2SO_4 مخفف ثم يكمل إلى 100 ml ماء.	كبريتات الحديدوز Ferrous sulfate

ملاحق

المحضر	المح
	(محضر عند الاستخدام)
محضر محلول مشبع حوالي 6%.	كلوريد الزئبقيك 5% Mercuric chloride
يذاب 5 gm من $Hg(NO_3)_2$ في 100 ml ماء.	نترات الزئبقيك 5% Mercuric nitrate
يذاب 5 gm من $HgNO_3 \cdot H_2O$ في 100 ml ماء.	نترات الزئبقوز 5% Mercurous nitrate
يذاب 100 gm من $CuSO_4 + 5H_2O$ في لتر من ماء.	كبريتات النحاس 10%
2 gm من $AgNO_3$ في 100 ml ماء.	نترات الفضة 2% Silver nitrate
تذاب بعض البلورات في الماء حسب الحاجة.	نتروبروسيد الصوديوم Sodium nitroprusside
يذاب 1 gm من برمنجات البوتاسيوم في 100 ml ماء.	برمنجات بوتاسيوم 1% Potassium permanganate
يذاب 1 gm من يوديد البوتاسيوم في 100 ml ماء.	يوديد بوتاسيوم 1% Potassium iodide
600 gm من $NaHSO_3$ في الماء ثم يمرر غاز SO_2 بعض دقائق.	بكبريتيت الصوديوم Sodium bisulfite
يذاب 20 gm من $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ في 100 ml ماء.	كربونات الصوديوم Sodium carbonate
270 gm من الملح في لتر ماء.	كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate
يذاب 200gm من $NaOH$ في الماء ثم يكمل إلى لتر يغمر الوعاء في الثلج ويضاف 50 ml من البرومين مع التقليب.	هيبوبروميت الصوديوم Sodium hypobromite

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

التحضير	الملح
يذاب 100 gm من NaOH في 200 ml ماء، يبرد المحلول ثم يضاف 500 gm ثلج ثم يمرر الكلورين حتى يزداد وزن المحتويات 75 gm، يكمل المخلوط إلى لتر ويقلب. (يعتبر 2 عياري، مع حفظه في مكان بارد ومظلم).	هيبوكلوريت الصوديوم Sodium hypochlorite

(د) كواشف مختلفة

التحضير	الكاشف
يرج 5 ml من البرومين مع 100 ml من الماء.	ماء البروم Bromin water
يشبع الماء بغاز الكلورين.	ماء الكلور Chlorine water
تضاف قطرة واحدة من محلول 10% NaOH إلى 5 ml من محلول نترات الفضة في أنبوبة اختبار، ثم يضاف محلول مخفف من النشادر قطرة قطرة مع التقليب حتى يذوب الراسب.	نترات الفضة الأمونيومية (كاشف تولن Tollen's reagent) لا يحضر إلا بكميات قليلة وعند الاستخدام
يذاب 69.28 gm من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ في الماء ويكمل إلى لتر. يذاب 436 gm من نترات الصوديوم والبيوتاسيوم (ملح روشل) و $Cu_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$ و 20 gm NaOH في الماء ويكمل إلى لتر.	محلول فهلنج Fehling's solution أ (A) ب (B)

ملاحق

الكاشف	التحضير
محلول اليود Iodine solution	يذاب 12.7 gm من اليود في محلول من 30 gm يوديد البوتاسيوم في 30 ml ماء ويخفف المحلول الناتج إلى لتر.
1- نفتول إيثانولي 1% (1-Naphthol (ethanolic	يذاب 1 gm من 1 - نفتول في الإيثانول ويكمل إلى 100 ml ماء.
كاشيف شيف Schiff's reagent	يذاب 1 gm من روزانيلين في 50 ml ماء مع التدفئة، يبرد ويشبع بغاز SO ₂ ، يضاف 1 gm فحم، يقلب ويرشح ثم يكمل إلى لتر. إذا عاد اللون الوردي تضاف قطرات من (SO ₂ في الماء) بحذر ويقلب حتى يختفي اللون).
كاشف بارفويد Barofid's reagent	66.5 gm من خلات النحاس في لتر من حمض خليك 1%.
أزرق - مثلين Methylene -blue	يذاب 1 gm منه ثم يكمل إلى 500 ml.
مثيل - برتقالي Methyl - orange	يذاب 1 gm منه في 1.5 L من الماء المغلي.
مثيل - أحمر Methyl-red	يذاب 1 gm منه في لتر ميثانول.
أزرق ثيمول Thymol - blue	يذاب 0.266 gm في 50 ml إيثانول ويضاف 100 ml ماء.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

الكاشف	التحضير
فنولفثالين Phenolphthalein	يذاب 1 gm منه في 100 ml كحول مثيلي.
فنول - أحمر Phenol - red	يطحن 0.1 gm منه ويضاف 29 ml من 0.2 gm NaOH ثم يكمل إلى 250 ml بالماء.
الريزورسينول Resorcinol (يحفظ في زجاجة داكنة)	يذاب 8 gm منه في 400 ml من H ₂ SO ₄ 10%.
كاشف نسلر Nissler's reagent (يحفظ في زجاجة داكنة)	يذاب 50 gm من KI في 50 ml ماء ثم يضاف بالتدرج محلول مشبع من كلوريد الزئبقيك (60 gm / L) يقلب حتى يتكون راسب ثم يضاف 400 ml KOH (/ 496 gm L)، يخفف بالماء إلى لتر، يترك المحلول جانباً مدة 24 ساعة ويستخدم السائل الرائق.
محلول النشا Starch solution	يضاف 35 ml ماء مغلي إلى 0.5 gm من النشا في قليل من الماء البارد ثم يخفف المحلول إلى لتر، تضاف قطرة من الكلوروفورم ثم 0.5 gm من KI.
كاشف دنجز Denjes reagmt أ (A) ب (B)	يذاب 5 gm من أكسيد الزئبقيك الأحمر في مخلوط من 200 ml H ₂ SO ₄ مركز مع الماء. يذاب 20 gm من برمنجنات البوتاسيوم في لتر ماء.

ثانياً

جدول الأوزان الذرية لبعض العناصر

At. Wt.	Symbol	element	At. Wt.	Symbol	element
54.93	Mn	Manganese	121.76	Sb	Antimony
200.61	Hg	Mercury	74.91	As	Arsenic
14.01	N	Nitrogen	137.36	Ba	Barium
16.00	O	Oxygen	79.91	Br	Bromine
31.02	P	Phosphorus	40.08	Ca	Calcium
195.23	Pt	Platinum	12.00	C	Carbon
39.10	K	Potassium	35.46	Cl	Chlorine
107.88	Ag	Silver	52.01	Cr	Chromium
23.00	Na	Sodium	63.57	Cu	Copper
87.63	Sr	Strontium	1.008	H	Hydrogen
32.06	S	Sulphur	126.92	I	Iodine
118.70	Sn	Tin	55.84	Fe	Iron
65.38	Zn	Zinc	207.22	Pb	Lead
			24.32	Mg	Magnesium

ثالثاً

الثوابت الفيزيائية لبعض المركبات العضوية ومشتقاتها

جدول (1) : الكحولات ومشتقاتها :

Alcohol	M.p. B.p.		3,5-Dialtrobnsates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P.	p-Nitrobenzoates M.P.
Methyl		64.5°	109°	47°	124°	96°
Ethyl		78	94	52	79	57
n-Propyl		97	75	51	80	35
Iso- "		82	122	90	106	110
Allyl		97	50	70	109	30
n-Butyl		118	64	61	72	35
iso- "		108	88	86	104	69
sec- "		100	76	64	98	26
tert- "	25	82	142	136	101	116
n-Hexyl		56	61	42	59	17
n-Hexan-2-ol		140	39	42	90	40
2-Methoxy-ethanol		125			113	51
2-Ethoxy-		135	75		67	
2-n-Propoxy		153				
2-n-Butoxy		172		62		120
Furfuryl		170	81	45	129	76
Tetrahydro-furfuryl		177	84	61	90	47
Cyclo-pentanol		141	115	132	118	62
Alcohol	M.p	B.p	3,5-Dialtrobnsates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P	p-Nitrobenzoates M.P.

ملاحق

Alcohol	M.p. B.p.		3,5-Dtaltronsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P.	p-Nitrobenzoates M.P.
Cyclo-hexanol	25	161	113	82	129	50
Ethylene-glycol		197	169°	157°	176°	140°
Glycol		290d		180**	192	155
Propylene-glycol (1,2)		187	147°	153°		127°
Pentaerythritol	25 3					
d-Mannitol	16 6			303d.2		
d-Sorbitol	55 1					

1 Monohydrate. 2 Hexa-deriv.

• Di-substituted derives. •• Tri-substituted derivs

جدول (2): الكحولات الأروماتية المستبدلة ومشتقاتها.

Alcohol	M.p. B.p.		3,5-Dtaltronsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P.	p-Nitrobenzoates M.P.
Benzyl		205°	113°	76°	134°	85°
o-Methylbenzyl	36	219		79		101
M-" 2		217	111		116	89
p-" 3	60	217	118	79		
o-Chlorobenzyl	74	230				94
M - "		234				
p - "	73	235		94		
o-Bromobenzyl	80					
Alcohol	M.p.	B.p.	3,5-Dtaltronsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P.	p-Nitrobenzoates M.P.
m- " "		254				
p- " "	77					121

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

o-Iodobenzyl	90					
m- " "		165/1 6				
p- " "	72					
o-Nitrobenzyl	74	270				
m- " "	27					
p- " "	93	185/1 2				171
o-Hydroxybenzyl ⁴	87					
m- " "	73					
p- " "	125					
o-Methoxybenzyl		249			136	82
m- " "		252	121	105		
p- " "	25	259		93		94
Cinnamyl	33	257	121		114	78
Benzoin	137	344			140	123
Furoin ⁵	135					

1, 2, 3 o-, m-, p-Tolylcarbinols. 4Saligenin. 5Methyl-phenylcarbinol.

جدول (3): الفينولات ومشتقاتها.

phenol	M.p. B.p.		M.p. Tolu	M.P.	M.P.	M.P.	M.P.
Phenol	34°	182°	96°	126°	146°	126°	133°
o-Cresol	30	191	55	94	138	145	142
M - "	12	202	51	90	165	125	128
p- "	36	202	70	98	189	115	146
o-Chlorophenol		176	74	115	143	120	120
M - "	31	214		99	156		158
" p-	43	220	71	168	186	138	166
o-Bromophenol	5	195	78				129
m- " "	33	236	53				108
p- " "	64	238	94	180	191	144	168
o-Iodophenol	43		80			122	
m- " "	40		61	133	183	138	
p- " "	94		99			148	
Catechol	105	245		169°	152°	169°	175°
Resorcinol	110	280	81°	182°	201°	164°	206°
Hydroquinone	170	286	159°	263°	317°	224°	247°

•Di-Substituted derive.

جدول (4): الألدهيدات الأليفاتية ومشتقاتها، الأسيثال.

Aldhyde	B.p.	Phenyl- hydrazoneM.p	2,4-Dinitro- phenyl-hydrazone M.P.	Semi- earazone M.P.
Formaldehyde	-21°	145°	166°	169d°
Acetaldehyde	21	57.991	147,1681°	162
Paraldehyde	(13)124			
Propionaldehyde	49	(oil)	155	80,1541
n-Butyraldehyde	74	94	126	95,1061
Iso-	64	(oil)	187	125
Aldol	77/16			194
Chloral	982		131	90d.
Bromal	174			87d.
Phenylacetaldehyde	(34)194	58	121	156
Cinnamaldehyde	250d	168	255d.	215
Furfural	161	97	229	202

Values give in pqrntheses before B.p. are M.ps

Values give in pqrntheses in Phenylhydrazone column are B.ps.

¹Two forms- ² β -Phenylpropionaldehyde

•The form. m.p. 147° is usually obtained.

جدول (5): الألدهيدات الأروماتية ومشتقاتها.

Aldhyde	M.p. B.p.		Phenyl- hydra- zoneM.p.	2,4- Dinitro- phenyl- hydrazone M.P.	Semi- Caraz one M.P.
Benzylaldehyde	Liq	179	158	237	222
o-Chlorobenzylaldehyde	11	213	86	207	225
M - " "	17	213	134	248	228
p- " "	47	214	127	218,2652	230
o-Bromo-	22	230			214
M - " "	Liq	234	141	25	205
p- " "	57		113	260	228
o-Nitro-	44	252	156	250d	256
m- " "	58		120	293d	246
p- " "	106		159	320	221
o-Amio-	40		227	250	247
m- " "			162	270d	280d.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

p- " "	72		156	194	173d.
Salicylaldehyde		196	142	252d.	231
m- Hydroxybenzaldehyde	104	240	130	250d	138
p- " "	115		177	280d	224,2 80
o-Methoxy-		243	120	253	215
m- " "	4	230	76	219	233d.
p- " "	2.5	248	120	254d.	210
Cinnamaldehyde		252d	168	255d.	215
Dihydro- " 4		224		149	127
1-Naphthaaldehyde	34	292	80	270	221
Aldhyde	M.p.	B.p.	Phenyl- hydra- zone M.p.	2,4- Dinitro- phenyl- hydrazone M.P.	Semi- caraz one M.P.
2-Naphthaaldehyde	60		206d		245
o- Phthalaldehyde	56		196d*		
m- " "	90		248*		

1 β -Phenylpropionaldehyde. 2 Two forms.

•Di-sudstituted derivative.

•Monosubstituted derivative

جدول (6) : الكيتونات الأليفاتية والحلقية الأليفاتية ومشتقاتها :

Ketone	B.p. M.p.	Phenyl- hydrazone M.p.	2,4-Dinitro- phenyl- hydrazone M.P.	Semi- earazone M.P.
Acetone	56°	42°	126°	190°
Ethyl methyl ketone	80	Liq.	115	146
Diethyl ketone	102	"	156	139
Di-n-propyl ketone	144	"	75	133
Di-iso- " "	124	"	98	160
n-Butyl methyl "	128	"	106	122
Isobutyl methyl "	117		95	132
Chloroacetone	119		125	164d.
Bromoacetone	137/725			
Acetylacetone	139	(273)	209	185d**
Mcsityl oxide	130	142	203	133,1641
Pinacolone	106	Liq.	125	157
Ethyl acetoacetate	181	50	96	133
Cyclopentanone	131	55	147	209

ملاحق

Cyclobexanone	156	81	162	166
Furoin	(135)	81	217	
Furil	(165)	187	215	
(d-) Camphor	(179) 209	233	177	237

Values give in pqrnteses before B.p. are M.ps

Values give in pqrnteses in Phenylhydrazone column are B.ps.

●Di-deriv. ●● Mono-deriv.

جدول (٧): الكيتونات الأروماتية ومشتقاتها.

Ketone	M.p. B.p.		Phenyl- hydrazone M.p.	2,4-Dinitro-phenyl- hydrazone M.P.	Semi- earazone M.P.
	M.p.	B.p.			
Acetophenone . . .	20°	202°	105°	250°	198°
o-Chloro-acetophenone .		229		206	160
m- " " .		228			232
p- " " . . .	20	232	114	231	200
o-Bromo " . . .		112/10		189	177
m- " " . . .		131/16			238
p- " " . . .	51	256	126	230	208
ω- " " . . .					
o-Hydroxy- " . . .	28	215	110		210
m- " " . . .	96	296			195
p- " " . . .	109	240	151	261	199
o-Methoxy- " . . .		245	114	159	183
m- " " . . .		240		207	196
p- " " . . .	38	258	142	220	198
Benzophenone . . .	49	306	137	239	146
p-Chloro- " . . .	78	323	106	185	
p-Bromo- " . . .	82	350	126	230	
Benzyl phenyl . . .	60	320	116	204	148
Di-p-tolyl . . .	95	335	100	229	140
Dibenzyl ketone . . .	35	331	128	100	146
Benzoin . . .	137	344	106 ²	245	206d.
Benzil . . .	95	347d.	{134 ^{●●} 235 [●]	- 189 [●]	182 [●] 244d [●]
Phenacyl chloride .	59	244		212	156
Phenacyl bromide .	50	135/18		230	146
p-Bromophenacyl bromide	109				

¹See Phenacyl bromide (below). ²Second from, m.p. 159°.

●Di-deriv. ●● Mono-deriv.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

جدول (8): العنوف الكبروكسييلية الأليفاتية ومشتقاتها

Acid	M.p. B.p.	Esters						Amide M.p.	Anilide M.p.	Benzyl- amide M.p.	Chlor- ide B.p.	Anhydride B.p.	Nitrile B.p.
		Methyl B.p.	Ethyl B.p.	Phenyl B.p.	p-Nitro- benzyl M.p.	Phenyl M.p.	p-Bromo- phenyl M.p.						
Formic	8° 100°	32°	54°	173°	31°	Liq.	135°	3°	50°	60°	52°	138°	25°
Acetic	17 118	57 77	160	196 (100)	78 107	50	85 138	82 134	113 103	60 43	52°	130 168	82 183d.
Glycollic	79	151	160	(20)211	31	Liq.	153 79	120 105	97 105	80 38	100	117	117
Propionic	140	79	98	227	35	Liq.	59 63	115 146	96 105	87	92	182	108
n-Butyric	103	102	120				77	143 129	105 104	87	92	182	93
iso- "	155	92	110					158 160	124 119	94	105	(46)	127
Pyruvic	13 165	136	155	(45)235	80		105 99	178 149	137 119	94 96	107 118	215 83	112 83
Monochloro-acetic	63 189	130	145	(33)247	89			141 91	94 130	94 107	134	(42)245	149
Dichloro-acetic	194	143	158	258d.				123 132	198 108	124 124	8	(30)220	149
Trichloro-acetic	58 197	152	169	(32)				132 132	198 108	124 124	8	(30)220	149
Bromo-acetic	50 208	144d.	169					132 132	198 108	124 124	8	(30)220	149
Cyan-acetic	66	201	207	(78)306				132 132	198 108	124 124	8	(30)220	149
Carbonic		90	136					132 132	198 108	124 124	8	(30)220	149
Oxalic	101	(54)163	186	(130)	204	Liq.	244d.	196	418d.	223	64	(30)222	(30)222
Malonic	133d.	181	198	(50)	85	Liq.	Liq.	146d.	170	142	100	(320)350	(56)268
Succinic	185 235d.	(19)195	218	(121)	88	Liq.	Liq.	154	242	206	217	(56)288	286
Glutaric	98 303	214	237	(54)	69	Liq.	Liq.	53	174	170	217	(32)	295
Adipic	153	115/3	245	(106)	106	Liq.	Liq.	63	220	189			182
dl-Lactic	18119/12	144	155		106	Liq.	Liq.	53	220	189			182
l-Malic	100	242	253		124	Liq.	Liq.	58	157	156			
d-Tartaric	169	(48)280	(17)280	102	163	Liq.	Liq.	58	157	156			
Clitic	75-80 ^a	(79)	294	(124)	102	Liq.	Liq.	58	157	156			
Fumaric	286	(102)192	218	(162)	150	Liq.	Liq.	58	157	156			
Maleic	132	205	225	(73)	89	Liq.	Liq.	58	157	156			

Values in parentheses in the column for Methyl, Ethyl, and Phenyl Esters and for Anhydrides and Nitriles are M.p.s.
 1 Dihydrate; anhydrous, m.p. 190° d. 2 Monohydrate; anhydrous, m.p. 153.
 3 Imide, m.p. 125° 4 Imide, m.p. 93°

جدول (9): الحموض الكربوكسيلية الأروماتية ومشتقاتها.

Acid	M.P.	Salts					Benzyl salicylate M.P.	Anilide M.P.	Benzyl- anilide M.P.	Chloride M.P. B.P.	Anhydride M.P.	Nitride M.P. B.P.			
		Methyl B.P.	Ethyl B.P.	Phenyl M.P.	Nitro- benzyl M.P.	Phenyl M.P.									
(1) Benzoic	121	198°	213°	69°	89°	119°	119°	167°	129°	162°	105°	197°	42°	190	(1)
(2) Salicylic	158	223	234	42	98	110	140	148	139	135	137	20	98	98	(2)
(3) Acetylsalicylic	135	(40)	272	97	90	105	144	144	138	136	102	49	85	354	(3)
(4) m-Hydroxybenzoic	201	(70)	295	108	108	147	176	162	167	157	144	135/12	82	82	(4)
(5) p-	213	(131)	(116) 297	176	181	178	191	145	162	197	144		113	43	(5)
(6) o-Chlorobenzoic	141	234	243	106	106	83	107	145	141	118	101	238	79	43	(6)
(7) m-	158	234	245	107	107	116	117	164	141	144	101	225	95	41	(7)
(8) p-	243	(44)	238	130	130	90	128	194	179	194	173	225	194	96	(8)
(9) o-Bromobenzoic	159	244	254	110	110	83	102	171	155	241		245	11	83	(9)
(10) m-	155	(32)	261	105	105	113	126	168	155	246		243	218	38	(10)
(11) p-	252	(81)	262	141	141	90	134	196	189	197		247	218	112	(11)
(12) o-Methoxybenzoic	101	245	261	59	113	113	113	164	129	131		254	72	25	(12)
(13) m-	110	(32) 250	260	76	112	134	152	176	134	171		244	67	61	(13)
(14) p-	184	(48) 256	265	112	112	125	101	185	165	171	131	22	99	61	(14)
(15) p-Nitrobenzoic	147	275	(30) 275	99	112	125	101	159	175	161	141	20	135	110	(15)
(16) m-	239	(78) 276	(47) 298	142	142	105	112	171	142	154	101	278.4	160	118	(16)
(17) p-	239	(96)	(56)	129	169	128	236	182	200	211	142	75	189	147	(17)
(18) 3,5-Dinitrobenzoic	283	(70)	(41)	142	142	128	158	181	204	193	142	150/15	160	104	(18)
(19) 3,5-	207	(108)	(95)	146	157	181	159	179	183	214	125	196/11	219	104	(19)
(20) Anthranilic	146	(34) 300	(95)	70	205	181	172	144	109	131	125		50	266	(20)
(21) m-Aminobenzoic	174	(38)	294	201	201	181	190	160	111	140	89	208	39	53	(21)
(22) p-	188	(112)	(92)	173	>248	185	200	166	179	182	89	208	86	205	(22)
(23) o-Toluic	105	215	227	81	87	75	57	145	143	125	110	208	39	205	(23)
(24) m-	111	215	227	83	87	75	57	145	143	125	110	208	39	205	(24)
(25) p-	178	(32) 217	(22) 210	83	104	103	108	164	159	248	131	214	95	212	(25)
(26) Phthalic	196-97	283	298	70	135	154	153	158	220	231	178	281	132	27	(26)

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

جدول (10): الإسترات 1- (السائلة).

Ester	B.p.	Ester	B.p.
Methyl formate	31.5°	Phenyl acetate	196
Ethyl formate	54.2	Ethyl acetoacetate	198
Methyl acetate	57.1	Methyl benzoate	199
Iso-propyl formate	71	Benzyl formate	203
Ethyl acetate	77	Ethyl benzoate	213
Methyl propionate	80	Benzyl acetate	217
Ethyl propionate	99	Diethyl succinate	218
Phenyl propionate	(163) 20°	Phenyl phthalate	70°
Methyl cinnamate	(314) 36	Phenyl cinnamate	72
Benzyl cinnamate	39	Benzyl oxalate	80
Phenyl salicylate	42		
Benzyl succinate	48		
1-Naphthyl acetate	49		
Dimethyl oxalate	(211°) 54		
Phenyl bezoate	(261) 69		

جدول (11): حموض السلفونيك ومشتقاتها.

Acid	Benzyl-Thiourea salt M.p.	Sulphonyl chloride M.P.	Sulphonamide M.P.	Sulphonamide M.P.
Benzene sulphonic . .	150°	15	153°	110°
Toluene-o-sulphonic .	170	10°	156	136
Toluene-m- " .		12	108	96
Toluene-p- " .	182	71	137	103
o-Chlorobenzene sulphonic		28	188	
m- " " . .		Liq	148	
p- " " . .	175	53	144	104
o-Bromobenzene " . .		51	186	
m- " " .		Liq	154	
p- " " .	170	75	166	119
o-Nitrobenzene " .		69	193	115
m- " " .	146	64	168	126
p- " " . .		80	179	136
Orthanilic . . .	132		153	
Sulphanilic . . .	187		164	200

جدول (12) : الأمينات الأولية ومشتقاتها :

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P.	Acetyl derivate M.P.	Benzoyl derivate. M.P.	Benzene sulph-only derivate. M.P.	Toluene p-sulph-only derivate M.P.	Phenyl-area Derive M.P.
Methylamine		-7°		28°	80°	30°	75°	151°
Ethylamine		19	215°	(205)	71	58	63	99
n-Propylamine		49	170	47	84	36	52	116
iso-Propylamine		34	135		100	26	51	156
n-Butylamine		77	140	(229)	70			130
iso- "		69	151	(227)	57	53	78	147
sec- "		63	156		76	70	55	156
Cyclohexylamine		134	172	104	149	89	88	
Ethylenediamine		117		172°	249°	168°	160°	263°
Aniline	8	184	234°	114	163	112	103	239
o-Toluidine		200	189	112	143	124	110	196
m- "		203	214	66	125	95	114	174
p- "	45	200	195	152	158	120	118	212
o-Chloroaniline		209	181	88	99	129	105	181
m- "		230	134	79	122	121	138	184
p- "	71	232	177	179	192	121	95	238
o-Bromo-aniline	32	229	178	99	116		90	
m- "	18	251	129	87	120	100		189
p- "	66	245	180	167	204	134	101	246d
o-Iodo-aniline	60		180	110	139			
m- "	30		112	119	157		128	
p- "	64			184	222	162		
o-Nitro-aniline	72			94	98	104	114	223
m- "	114	225	73	155	157	136	139	198
p- "	148		143	216	199	137	191	212
o-Aminophenol	174			124°	184°	134°	139 ¹	166
m- "	123			101°	153°	153°	157 ²	232
p- "	186			151°	234°	125°	143 ³	221
2,4-Dichloro-anilin. . . .	63	245	106	146	117	128	126	
2,4-Dibromo- "	79		124	146	134		134	
2,4,6-Trichloro- "	78	262	83	206	174			
2,4,6-Tribromo- "	120	300		238	198	232		

تابع جدول (١٢): الأمينات الأولية ومشتقاتها.

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P	Acetyl derive M.P.	Benzoyl derive. M.P.	Benzeno sulph-only derive. M.P.	Toluene p-sulph-only drive M.P.	Phenyl-urea Drive M.P.
1-Nphthylamine . . .	50	300	163	160	161	167	157	222d
2- " . . .	113	294	195	134	162	102	133	220

1N-deriv.; O-deriv. has m.p. 101°.

2N-deriv.; O-deriv. has m.p. 96°.; di-deriv. m.p. 110°

3N-deriv.; O-deriv. has m.p. 143°.; di-deriv., m.p. 169°

• Indicate; di-substituted derivative.

ملاحق

جدول (١٣): الأمينات الثانوية ومشتقاتها.

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P.	Acetyl derive M.P.	Benzoyl derive .M.P.	Benzene sulpho- only derive. M.P.	Toluene p-sulpho- only drive M.P.	Phenyl- urea Drive M.P.	Nitrosamine	
									M.p.	B.p.
Dimethylamine . . .		7.5*	158*	(166)	41*	47*	79*			
Diethylamine . . .		56	155	(186)	42	42	60	85	Liq.	177
Di-n-Propylamine . . .		111	75	(210)		51			Liq.	205
Di-iso-Propylamine . . .		84	140						46	195
Di-Bethylamine . . .		300d		93	112	68	81	127	61	
Di-Cyclohexylamine . . .		256	173	102	77		119	169	105	
N-Methyl-aniline . . .		194	145	103	63	79	94	104	Liq.	121
N-Ethyl-aniline . . .		206	138	54	60		88	91		134
N-Benzyl- "	38	306	48	58	107	119	140		58	
N-Methyl- o-toluidine		208	90	56	66		120			
N-Methyl- m- " . . .		206		66						
N-Methyl- p- " . . .		210	131	83	53	64	60		54	
N-Ethyl-o- "		218		(255)	72	62	75			
N-Ethyl-m- "		221		(254)	72					
N-Ethyl-p- "		217		(258)	40	66	71			
Diphenylamine " . . .	54	302	182	103	180	124	142	136	67	
Pyrolidine		89	112				123			
Piperidine		105	152	Liq.	48	94	103	171	Liq.	218
Piperazine ¹	104	145	280*	144*	196*	282*	298*		158*	
Morpholine		130	148		75	118	147		29	245
Carbazole	238	354	185	69	98				84	

¹Hexahydrate, m.p.44.

•Di-substituted derives. •At 14-15 mm. Values in parentheses are B,p

جدول (٤): الأمينات الثالثية ومشتقاتها.

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P	Meth- iodide M.P.	Metho- picrateM. P.	Metho- toluene-P- sul- pbonat M.P.	Nitroso deriv M.P.
Trimethylamine . . .		3.5°	216°	230°			
Triethylamine . . .		90	173				
Tribenzylamine . . .	92	380	190	184			
Dimethylaniline . .			179				
Ethylmethylaniline . .		193	163	228d.	122	161	87
Diethylaniline . .		201	134	125		49	66
Dibenzylaniline . .		216	142	102			84
Dimethyl- o-toluidine		185	122	210	114		
Dimethyl - m- " .		212	131	177	108		
Dimethyl - p- " .		211	130	220	197	85	
Dimethyl -1-nahthylamine		273	145	164		83	
Dimethyl -2- " .	47	305	206	193d.	195d.		
Methyldiphenylamine		295		163	168		
Triphenylamine .	127	365					
Pyridine .		115	167	118	115	139	
2-Methylpyridine(2-picoline)		129	170	229	113	150	
3- " (3- ")		144	150	99	120		
4- " (4- ")		143	167	152	150		
2,4-Dimethylpyridine(lutidine)		157	183	113			
2,6- " (")		142	163	238			
2,4,6-Dimethylpyridine(lutidine)		172	156				
2-Chloropyridine . .		170				120	
3- " . .		149	135				
2-Bromopyridine . .		194				127	
3- " . .		170		146		156	
Quinoline . .		238°	203°	134° ¹	169°d.	126°	

¹Anhydrous; monohydrate, 68-70°.

جدول (١٥): مركبات النيترو.

Nitro	M.p.	B.P.	Nitro	M.p.	B.P.
Nitro-methane . .	Liq	101°	o-Nitro-benzyl chloride	48°	
Nitro-ethane . .	"	114	m- " "	45	
Nitrobenzene . .	"	210	p- " "	71	
m-Dinitrobenzene . .	90	302	p-Nitro-benzyl bromide	99	
o-Nitro-toluene . .	Liq	220	p-Nitro " iodide	127	
p- " " . .	52	238	o-Nitro-benzaldehyde	44	
2,4-Dinitro- " . .	70		m- " "	58	
Sym-Trinitro- " . .	82		p- " "	106	
o-Nitro-phenol . .	46	216	o-Nitro-benzoic acid	148	
m- " " . .	97		m- " " "	141	
p- " " . .	114		p- " " "	241	
2,4-Dinitro- " . .	114		o-Nitro-benzoyl chloride	25	
Picric acid. . .	122		m- " " "	35	277
o-Nitro-aniline . .	71		p- " " "	75	
m- " " . .	114	285	3,5-Dinitro-benzoyl chloride	79	
p- " " . .	148		o-Chloro-nitrobenzene	33	244
o-Nitro-acetanilide . .	92		p- " "	83	242
m- " " . .	155		o-Bromo- "	43	261
p- " " . .	212		p- " "	126	259

جدول (16) : مركبات النيتروزو

Nitro	Formula	M.p.
Methyl-phenyl-nitrosamine	C6H5 (CH3)N-NO	Liq
Ethyl- " "	C6H5 (C2H5)N-NO	"
Nitroso-benzene	C6H5.NO	67°
p-Nitroso-phenol	HO.C6H4.NO	125d

جدول (17): الهيدروكربونات الأروماتية ومشتقاتها:

Compound			Nitro Compounds Derivs.		Picrate M.p.
	M.p.	B.p.		M.p.	
Benzene . . .	5°	81°	1,3	89°	84°*
Toluene . . .	-95	111	2,4	70	88*
o-Xylene . . .	-25	144	4,5	118	81°
m-Xylene . . .	-47	139	2,4,6	183	91°
p-Xylene . . .	15	138	2,3,5	139	90°
Mesitylene . . .	-57	165	2,4,6	235	97°
Ethylbenzene . . .	-94	136	2,4,6	37	96°
Styrene . . .	-31	145			
Stilbene . . .	125	306			95
Naphthalene . . .	80	218	1	61	152
Anthracene . . .	216	351			135°
Phenanthrene . . .	98	340			144
Biphenyl . . .	69	254	4,4'	237	
Dibenzyl . . .	53	284	4,4'	180	100
Triphenylmethane	92	358	4,4',4''	206	
Fluorene	114	294			228

* Unstable.

Figures given before the M.p.s. of Nitro-derivatives indicate position of nitro groups.

Ether	M.p.	B.p.	Picrate M.p.
Ethyl methyl		10°	
Diethyl		35	
Di-n-propyl		91	
Di-isopropyl		68	
Di-n-butyl		140	
Di-isobutyl		123	
Di-sec-butyl		121	
Di-isoamyl		170	
Glycol mono-methyl		125	
" " -ethyl		135	
" " -n-propyl		153	
" " -n-butyl		172	92
Glycol dimethyl		83	
" diethyl		124	
Glycerol trimethyl		148	
" triethyl		185	

Amino acid	Formula	M.p.	Methyl ester	Ethyl ester	Acetyl deriv	Benzoyl deriv	3,5-Dinitro-benzoyl deriv.	2-Naphthalene sulphonyl deriv.
		M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	M.p.
Glycine . . .	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	232° d.	Liq.	Liq.	206°	187°	179°	159°
Alanine (dl)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	295 "	"	"	138	165	177	152
Sarcosine . .	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$	212 "	"	"	135	104	154	
Phenylglycine	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{COOH}$	127	48	58	194	63	—	
Aspartic (l) .	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	*271 d.	Liq.	Liq.		185	—	153
Cystine (l) . .	$[-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]_2$	*260 "	"			180	180	230
Valine (dl) . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	*298 "				132	158	
" (l)	"	*315 "		Liq.		127	158	
Leucine (l) . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	*294 "	"	"	181	106**	187	
Phenylalanine (dl)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	256		"		187		
" " (l)	"	*283 d.				145	93	
Hippuric . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-NHCH}_2\text{COOH}$	187	85	67			—	
Tyrosine (l) . .	$p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	344	135	108	172	166	—	
Anthranilic . .	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	144	25	Liq.	185	181	278	
m-Amino-benzoic	"	174	37	"	250	248	270	
p- " "	"	186		89	252	278	>290	

* The m.ps. of these acids vary with the rate of heating, and the values given are those obtained on rapid heating in sealed tubes.

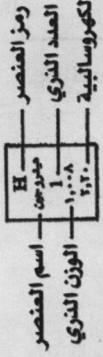
** Anhydrous.

Periodic Table Of Elements

مجموعة التوزيع الإلكتروني للذرات

1	1s	H الهيدروجين 1,008 1,007
2	2s 2p	Li ليثيوم 6,941 6,939
3	3s 3p	Na صوديوم 22,990 22,989
4	4s 3d 4p	K بوتاسيوم 39,098 39,096
5	5s 4d 5p	Rb روبيديوم 85,468 85,467
6	6s (4f) 5d 6p	Cs سيزيوم 132,905 132,903
7	7s (5f) 6d	Fr فرانسيوم 223,018 223,017

- عناصر محضرة مخبرياً
- عناصر شبه معدنية
- عناصر لا معدنية
- غازات خاملة
- عناصر معدنية

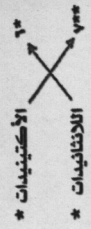


العناصر الانتقالية

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H الهيدروجين 1 1,008	He هيليوم 2 4,003	B بورون 5 10,811	C كربون 6 12,011	N نيتروجين 7 14,007	O أكسجين 8 15,999	F فلور 9 18,998	Ne نيون 10 20,180
Li ليثيوم 3 6,941	Be بريليوم 4 9,012	Ba باريوم 56 137,327	La لانثانوم 57 138,905	Sc سكندنيوم 21 44,956	Ti تيتانيوم 22 47,883	V فاناديوم 23 50,942	Cr كروم 24 51,996
Na صوديوم 11 22,990	Mg مغنيسيوم 12 24,305	Ca كالمسيوم 20 40,078	Y يتربيوم 39 88,906	Zr زركونيوم 40 91,224	Nb نيوبيوم 41 92,906	Mo موليبدنوم 42 95,94	Tc تكنيشيوم 43 98,906
K بوتاسيوم 19 39,098	Ca كالمسيوم 20 40,078	Sc سكندنيوم 21 44,956	Rb روبيديوم 37 85,468	Sr سترونشيوم 38 87,62	Y يتربيوم 39 88,906	Zr زركونيوم 40 91,224	Nb نيوبيوم 41 92,906
Rb روبيديوم 37 85,468	Sr سترونشيوم 38 87,62	Y يتربيوم 39 88,906	Cs سيزيوم 55 132,905	Ba باريوم 56 137,327	La لانثانوم 57 138,905	Ce سيريوم 58 140,12	Pr بروميثيوم 59 140,908
Fr فرانسيوم 87 223,018	Ra راديوم 88 226,025	Ac أكتينيوم 89 227,037	At أستاتين 85 210	Po بولونيوم 84 209	Bi بزموت 83 208,980	Pb رصاص 82 207,2	Tl ثاليوم 81 204,384

* الأرقام التي بين قوسين تدل على الوزن الذري للعنصر المستقر من العناصر المشعة.

Ce سيريوم 58 140,12	Pr بروميثيوم 59 140,908	Nd نيوديميوم 60 144,24	Pm بروميثيوم 61 144,913	Sm سيريوم 62 150,36	Pu بلوتونيوم 94 239,052	Am أميريكيوم 95 243,061	Cm كيريوم 96 247,073	Bk بريكيوم 97 247,073	Cf كاليفرنسيوم 98 251,083	Es إيسترنغيم 99 252,083	Fm فرانسيوم 100 257,103	Md ميدنيوم 101 258,103	Tm تولميوم 102 168,930	Yb يtterbium 80 173,054	Lu لوتشيوم 71 174,967
------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	--------------------------------



إعداد: أ. د. عبدالرحمن عبدالله الوردان
أستاذ الكيمياء التحليلية - جامعة الملك سعود