

الكيمياء العضوية - ٢

الجزء العملي





منشورات جامعة دمشق
كلية الصيدلة

الكيمياء العضوية ٢ -

الجزء العملي

الدكتور محمد عمار الخياط

جامعة دمشق
Damascus University

١٤٢٢ - ٢
٢٠٠٢ - ٢٠٠٣

منشورات جامعة دمشق



الفهرس

	المقدمة
٩	الفصل الأول:
١١	١-١
١١	الкоاشف اللاعضوية الفعالة
١٢	٢-١
١٤	الкоاشف القابلة للاشتعال
١٤	٣-١
١٤	معدن الصوديوم
١٤	٤-١
١٥	البروم
١٥	٥-١
٢٠	أصناف المواد الخطرة
٢٠	٦-١
٢٣	بعض القواعد الناظمة للعمل المخبري
٢٣	٧-١
٢٥	بعض الإجراءات المخبرية
٢٥	الفصل الثاني:
٢٥	إجراء التجارب وتدوين النتائج
٢٥	١-٢
٢٥	حساب المردود النوي لتفاعل
٢٦	٢-٢
٢٦	تبخير المذيبات - المبخرة الدوارة
٢٦	٣-٢
٢٨	تحضير الحاليل المددة لحمض أو قلوي
٢٨	٤-٢
٢٨	غسل الطور العضوي بالماء
٢٨	٥-٢
٢٨	تجفيف الطور العضوي
٣٠	٦-٢
٣٠	استخدام الأدوات الزجاجية المصنفة
٣٤	٧-٢
٣٤	المسخنات ذوات البطانة (الماتيلات)
٣٥	٨-٢
٣٥	استخدام صفائح التسخين الكهربائية
٣٧	٩-٢
٣٩	كشف الوظائف الكيميائية وتحضير بعض المشتقات المتبلورة
٣٩	الفصل الثالث:
٣٩	١-٣
٤٤	مركبات هيدرو الكربون
٤٤	٢-٣
٤٨	الأغوال والإثيرات
٤٨	٣-٣
٥٠	الفنولات
٥٠	٤-٣
٥٣	المشتقات الهالوجينية
٥٣	٥-٣
٥٩	الألدهيدات والكيتونات
٥٩	٦-٣
٦٧	الأمينات
٦٧	٧-٣
٦٧	الحموض الكربوكسيلية
٦٧	٨-٣

٦٩	هاليدات الحموض	٩-٣
٧٠	بلاماءات الحموض	١٠-٣
٧٢	الأميدات	١١-٣
٧٥	تحضير بعض المركبات العضوية	الفصل الرابع:
٧٧	الألكنات	١-٤
٨٠	هاليدات الألكليل	٢-٤
٨٥	الإثيرات الأوكسیدية	٣-٤
٨٨	الألدھيدات والکیتونات	٤-٤
٩٠	الحموض الكربوکسیلیة	٥-٤
٩٥	مشتقفات الحموض الكربوکسیلیة	٦-٤
١٠٤	الأمينات	٧-٤
١١٠	تفاعلات البدائل الالکتروفیلی على البنزن	٨-٤
١١٦	تحضیر يودید البنزن من تفكك أملاح الديازونیوم	٩-٤
١٢١	الفصل الخامس: طرق فصل المزاج إلى مكوناتها	
١٢٣	المقدمة	١-٥
١٢٤	طرق الفصل العامة	٢-٥
١٢٤	الفصل الذي يعتمد على الاختلاف في الخواص الكيميائية	١-٢-٥
١٢٥	الفصل الذي يعتمد على الاختلاف في قابلية التطابير	٢-٢-٥
١٢٦	الفصل الذي يعتمد على الاختلاف في الخواص الفیزیائیة للمكونات	٣-٢-٥
١٢٧	٤-٢-٥ التجارب	
١٣٣	٥-٢-٥ التعطیر المجزأ	
	الفصل السادس: دراسة البنى الفراغية للجزيئات العضوية باستخدام النماذج	
١٤١	الجزيئية (الکیمیاء الفراغیة)	
١٤٣	المقدمة	١-٦
١٤٢	أنماط النماذج الجزيئية	٢-٦
١٤٥	التطبيقات العملية	٣-٦
	الجدول الملحق:	
١٤٩	- جدول التراکیز التجارية الشائعة للحموض والأسنس	
١٥١	- الجدول الدوري للعناصر	
١٥٣	- جدول المصطلحات العلمية	
١٦٣	المراجع	

المقدمة

أضع بين أيدي طلابي الأعزاء في كلية الصيدلة هذا المؤلف العملي التطبيقي المتواضع الذي يغطي مفردات المنهاج العملي لمقرر الكيمياء العضوية - ٢ . تشكل الم الموضوعات المتعددة لهذا الكتاب مرحلة تطبيقية متقدمة وتتطلب أن يكون الطالب قد اكتسب بعض المaran والخبرة في إجراء بعض التجارب والعمليات المخبرية الأساسية التي تضمنها المنهاج العملي للكيمياء العضوية - ١ .

يتضمن هذا الكتاب ستة فصول رئيسة . ففي الفصل الأول حدث عن مختلف أنماط الأخطار العامة والخاصة التي قد يواجهها المخبري أثناء قيامه بالتجارب العملية ، وإلى مصادر هذه الأخطار واحتياطات السلامة الواجب اتخاذها بالإضافة إلى جملة من القواعد العامة التي يضمن تطبيقها عملاً مخبرياً سليماً وأمناً .

ويبحث الفصل الثاني في بعض الإجراءات المخبرية الصغيرة الهامة التي غالباً ما يتكرر تطبيقها عند إجراء العديد من التجارب المخبرية كتحضير بعض المركبات الوظيفية أو تحضير بعض المشتقات أو فصل بعض المزائج إلى مكوناتها وغيرها .

ويتحدث الفصل الثالث عن طرق الكشف الكيميائي وتحديد الهوية للعديد من الوظائف البسيطة . ويطرق الفصل الرابع إلى اصطناع عدد من المركبات العضوية التي تنتهي إلى مجموعات وظيفية مختلفة كالألكتات والألدヒدات والأمينات والحموض الكربوكسيلية وغيرها .

ويتضمن الفصل الخامس مواضيع عملية حول الطرق المتبعة في فصل المزائج العضوية إلى مكوناتها اعتماداً على اختلاف السلوك الفيزيائي أو الكيميائي لهذه المكونات .

أما الفصل السادس فيتطرق إلى بعض التطبيقات العملية المنوطة باستخدام النماذج الجزيئية لدراسة بعض المفاهيم الفراغية للجزيئات العضوية كدراسة الهيئات (الامثلالات) أو التهابات (التشكيلات) الفراغية والتصاوغ الضوئي ... وغيرها .

ولا بد من القول أخيراً أنَّ عدد التجارب والتطبيقات العملية الواردة في هذا الكتاب يفوق عدد الجلسات العملية المقررة الأمر الذي يؤمن للطلاب مزيداً من المعلومات العملية من جهة ، ويعطي من جهة أخرى فرصة أكبر للأستاذ المشرف لاختيار التجربة العملية التي تتوفّر موادها وكواشفها وأدواتها ، والتي تلائم بشكل أكبر الشروط الموضوعية للمختبر .

أخيراً ، كل ما أتمناه أن يجد طلابي الأعزاء وغيرهم من أبناء هذا الوطن في موضوعات هذا الكتابفائدة علمية المرجوة وأن يكون لهم عوناً في فهم الكيمياء والعضوية .

والله ولي التوفيق

المؤلف

الفصل الأول

أخطار العمل المخبري



١-١- المقدمة:

لابد لكل مؤلف تطبيقي في الكيمياء العضوية أن يتتحدث عن الأخطار المحتملة التي قد تواجه الطالب أو الباحث عند إجرائه للتطبيقات العملية والتجارب المنصوص عليها في ذاك المؤلف . يجب أن يتطرق الكتاب أيضاً إلى السبل والاحتياطات الواجب اتخاذها للحيلولة دون التعرض لمثل هذه الأخطار بالإضافة إلى بعض الإجراءات الأولية التي يمكن اللجوء إليها في حال حدوثها . يتأتى الخطير في المخبر بصورة عامة من مصادر عديدة أهمها الكواشف الكيميائية والأدوات الزجاجية والغاز (مودن بنسن Bunsen مثلاً) والكمبراء ويتمثل هذا الخطير في إصابات مختلفة كالجروح والحرائق والتسممات وحدوث الحريق . يتوجب على الطالب في جميع الأحوال التقيد بالقواعد والتوجيهات الخاصة بالعمل المخبري بصورة عامة (راجع الجزء العملي للكيمياء العضوية ١-١) وكذلك تنفيذ التعليمات والإرشادات الخاصة بكل تجربة عملية بشكل دقيق . سنتحدث في الفقرات التالية عن عدد من الكواشف الكيميائية والمذيبات الشائعة الاستخدام من حيث درجات خطورتها ، ورموز هذه الخطورة ورسوماتها التوضيحية وكيفية تحذب هذه الأخطار بالإضافة إلى بعض التوجيهات الضرورية .

١-٢- الكواشف اللاعضوية الفعالة:

تستخدم في مخابر الكيمياء العضوية بصورة عامة كواشف لا عضوية كثيرة نذكر منها الحموض القوية المركزة مثل حمض الكبريت وحمض الأزووت وحمض كلور الماء وحمض كلور السلفونيك (كلور هيدرين السلفوريك) ، والأسنس القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ومحلول الأمونيا المركز والبروم ومعدن الصوديوم وكلور الألミニوم اللامائي والكرومات وثنائية الكرومات والمزيج

السلفو كرومي (المحلول المنظم لتنظيم الأدوات الزجاجية) . . . وغيرها . يمكن لهذه الكواشف أن تلحق الضرر والأذى بالأنسجة الحية وذلك بدرجات متفاوتة سواء كان ذلك من خلال تناثرها على الجلد أو اندلاعها عليه أو استنشاق أبخرتها أو أغبرتها أو ضبابها . تلك بعض هذه الكواشف ، كالبروم والحموض القوية المركزة ، فعلاً أكالاً ومخرجاً للخلايا الحية (الفقرة ١-١) ، وقد يؤدي مزج بعض الكواشف مع مواد أخرى أو مع الماء إلى حدوث حريق أو انفجار (معدن الصوديوم مع الماء مثلاً ، الفقرة ١-٤) أو إلى تشكيل مزيج ذي فعل أكال أو سام قابل للتاثير أو الارتداد إلى الجوار (مثل إضافة الماء إلى حمض الكبريت المركز) . لذلك كان لا بد من التقييد بالتوجيهات المنوطة باستخدام هذه الكواشف بحذافيرها وتطبيق الاحتياطات المشار إليها كوضع القمازات الواقية لحماية اليدين أو وضع النظارات أو الأقنعة لحماية العينين أو تنفيذ العمل في الخزانة الساحبة للدخان Fume Cupboard لتجنب استنشاق الأبخرة أو الأغبرة ذات الفعل الأكال أو المهييج أو السام (الفقرة ١-١) .

١٣ الكواشف القابلة للاشتعال:

تشمل الكواشف القابلة للاشتعال بصورة عامة :

- المذيبات الشائعة الاستخدام في المخبر وخاصة الطيارة منها مثل المثانول والاتانول والبنزن والاتير الاتيلي وإيترات البترول . .
- المواد الكيميائية التي يمكن أن تعطي مع الماء أو الهواء الرطب غازات قابلة للاشتعال مثل غاز الهيدروجين وهي حالة الهيدروجين المعدنية للصوديوم أو البوتاسيوم أو الليتيوم والتي قد تؤدي إلى حدوث انفجار أيضاً .
- المركبات التي تشتعل بشكل تلقائي في الهواء مثل الفوسفور ومركبات أكليل الألمنيوم .

تعتبر المذيبات الطيارة القابلة للاشتعال مسؤولة في معظم الأحيان عن حدوث الحرائق في مخابر الكيمياء العضوية ، بخار مذيب طيارة كالتير الاتيلي مثلًا يمكن أن ينساق من الوعاء الأصلي ، بفعل تيار مناسب من الهواء ، إلى مصدر اشتعال بعيد عنه (مودن بنسن مثلًا) متقطعاً بذلك اللهب ومهدياً بالتالي إلى اشتعال السائل في الوعاء الأصلي . وكقاعدة عامة يجب الانتداع أبخرة المذيبات الطيارة القابلة للاشتعال تنفلت إلى جو المخبر وذلك تجنبًا لحدوث الحرائق من جهة ، وتقديماً للتأثيرات السمية التي تتصرف بها معظم هذه المركبات من جهة أخرى . كما يجب في هذا الصدد الحرص على تهوية المخبر تهوية جيدة ، وكذلك تجنب استخدام أي مصدر للهب وخاصة عندما تكون المذيبات المستخدمة في المخبر كبيرة .

تقاس قابلية المركب للاشتعال بنقطة وميضه Flash Point ، وهي تلك الدرجة التي يعطي عنها السائل بخاراً يمكنه الاشتعال بالهب أو بشرارة . تعتبر المذيبات التي نقاط أو درجات وميضها أدنى من 15° مواد خطيرة قابلة للاشتعال ، وتزداد هذه الخطورة مع انخفاض قيمة هذه الدرجة . من هذه المذيبات الاتانول (12°) والمانيل (10°) والتولوين ($4, 4^{\circ}$) والهيتان (4°) وخلات الإتيل (- $4, 4^{\circ}$) والبنزن ($11-12^{\circ}$) والأسيتون (- 18°) والهكسان وإيتير البنزول ذي نقطة الغليان من $60-80^{\circ}$ وثنائي كبريت الكربون (- 30°) والاتير الاتيلي (-45°) . يجب أن نذكر هنا إلى أن المذيب يندو أشد خطورة إذا كانت درجة اشتعاله الذاتي Autoignition Temperature منخفضة أيضاً وهي الدرجة التي يشتعل عندها بخار المذيب في الهواء تلقائياً ، وهذه هي حالة ثباني كبريت الكربون CS_2 الذي يملك درجة اشتعال ذاتي قدرها 100° ، وهذا يعني أن بخار هذا المركب سيشتعل تلقائياً عند هذه الدرجة أي عند ملامسته على سبيل المثال لأنبوب من بخار الماء أو تمسكه مع حمام مائي يغلي .

* يتم ذكر درجات الحرارة في هذا الكتاب وفق درجات سلسيلوس Celsius .

٤- معدن الصوديوم وبقاياه:

يجب تجنب وضع معدن الصوديوم بتماس مع الماء بأي حال من الأحوال لأن ذلك سيؤدي حتماً إلى حدوث انفجار خطير . يحفظ معدن الصوديوم عادة داخل مذيب الفتـا Naphtha (إيتـر البترول ذـي نقطـة الغـليان مـن ١٥٢°ـ٢٠٤°) أو الكـسـيلـين Xylene ويـجب أـلا يـسـكـ بالـيدـ بشـكـلـ مـباـشـرـ ، وإنـما يـلـقـطـ جـافـ وـنظـيفـ . يـجب عـدـمـ رـمـيـ الأـجزـاءـ الصـغـيرـةـ مـنـهـ (الـمـكـشوـطـةـ أوـ غـيرـ القـابـلـةـ لـلـاستـخـدـامـ) فيـ المـفـسـلـةـ أوـ الـبـالـوـعـةـ أوـ سـلـةـ الـمـهـمـلـاتـ ، وإنـما يـجـبـ حـفـظـهـاـ فيـ زـجاـجـةـ نـظـيفـةـ وـجـافـةـ مـعـدـةـ لـهـذـاـ الفـرـضـ وـتـحـويـ الفتـاـ أوـ الكـسـيلـينـ . ولـتـخـرـيـبـ الفتـاتـاتـ مـنـ مـعـدـنـ الصـودـيـومـ أوـ الأـجزـاءـ الصـغـيرـةـ مـنـهـ ، تـضـافـ بـكمـيـاتـ صـغـيرـةـ إـلـىـ كـمـيـةـ كـبـيرـةـ مـنـ الإـتـانـوـلـ المـطـلـقـ ضـمـنـ زـجاـجـةـ جـافـةـ وـتـرـكـ جـانـبـاـ لـفـتـرـةـ مـنـ الزـمـنـ معـ التـحـرـيـكـ مـنـ آـنـ لـآـخـرـ حتـىـ يـتـخـرـبـ المـعـدـنـ بـأـكـمـلـهـ أيـ حتـىـ زـوـالـ أيـ أـثـرـ لـهـ دـاخـلـ الإـتـانـوـلـ . يـصـبـ الـمـحـلـولـ بـعـدـ ذـلـكـ تـدـريـجـياـ وـبـكـمـيـاتـ صـغـيرـةـ إـلـىـ كـمـيـةـ وـفـيـرـةـ مـنـ المـاءـ ، وـلـاـ يـجـوزـ هـنـاـ إـجـرـاءـ العـكـسـ أيـ صـبـ المـاءـ فـوـقـ الـمـحـلـولـ .

٥- البروم:

البروم سائل شديد الخطورة ذو فعل أكـال Corrosive شـدـيدـ لـذـاـ يـجـبـ الحـذـرـ مـنـهـ وـاتـخـاذـ الـاحتـيـاطـاتـ الـمـنـاسـبـةـ عـنـدـ اـسـتـخـدـامـهـ . يـفـضـلـ وـضـعـ الـقـفـازـاتـ الـواـقـيـةـ عـلـىـ الـيـدـيـنـ عـنـدـ اـسـتـخـدـامـهـ ، وـيـجـبـ اـسـتـخـدـامـ الـمـصـ المـزـوـدـ بـأـجـاـصـةـ مـطـاطـيـةـ عـنـدـ أـخـذـ كـمـيـاتـ مـنـهـ وـأـنـ يـتـمـ ذـلـكـ حـصـراـ دـاخـلـ الـخـزانـةـ السـاحـبةـ لـلـدـخـانـ Fume Cupboard . يـسـبـ السـائـلـ حـرـوقـاـ مـؤـلـةـ وـيـحـدـثـ بـخـارـهـ تـهـيجـاـ Irritation شـدـيدـاـ فـيـ الـأـغـشـيـةـ الـمـخـاطـيـةـ وـالـجـلـدـ . يـجـبـ معـالـمـةـ الـحـرـوقـ النـاتـجـةـ عـنـهـ بـسـرـعـةـ بـكـمـيـةـ وـافـرـةـ مـنـ الـغـليـسـرـولـ كـمـاـ يـفـضـلـ تـقـرـيـبـ منـدـيلـ مـبـلـلـ بـالـاتـانـوـلـ مـنـ أـنـفـ الـمـصـابـ ، فـيـ حـالـ اـسـتـشـاقـ الـأـبـخـرـةـ ، لأنـ ذـلـكـ يـوـلـدـ لـدـيـهـ شـعـورـاـ بـالـرـاحـةـ .

٦-١- أصناف المواد الخطرة:

تُقسم المواد الكيميائية من حيث نمط خطورتها إلى عدة أصناف : المواد السامة Toxic أو شديدة السمية والمواد الأكالة Corrosive والمنفجرة

Explosive والمؤكسدة Oxidising والقابلة للاشتعال أو شديدة القابلية للاشتعال Flammable والمهيجة Irritant والمؤذنة (الضارة) Harmful .

ويُعبر عن هذه الأخطار برموز محددة ورسوم توضيحية مترافق عليها توضع على عبوات هذه المواد (الشكل ١-١) . راجع الفقرة ١-٣ بخصوص المواد القابلة للاشتعال .



(الشكل ١-١) رموز المواد الكيميائية الخطرة ورسوماتها التوضيحية

١-٦-١- المواد السامة Toxic أو شديدة السمية :

قد تسبب هذه المواد في بعض الحالات الموت أو تحدث أمراضًا خطيرة عند دخولها إلى الجسم عن طريق جهاز الهضم أو عند استنشاق أبخرتها أو أغميّتها أو عند امتصاصها عبر الجلد ، ولا بد في مثل هذه الحالات من مراقبة الحالة الصحية للمصاب بشكل صارم . من هذه المركبات مواد صلبة مثل أملاح التاليوم ومركبات الكيل الزئبق والسيانيدات اللاعضوية (سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم) وحمض الحمضان (حمض الأوكساليك) وأملاحه . ومنها ما هو سائل كالبنزن والبروم والأنيلين أو غاز مثل الكلور والأوزون والفوسيجين وثنائي أوكسيد الآزوت (الأبخرة النيتيرية) . يجب تجنب إمساك هذه المواد أو ملامستها للجلد ، كما يجب تجنب استنشاقها واستشارة الطبيب عند الشعور بعدم الارتياح .

١-٦-٢- المواد الأكالة Corrosive :

تخرّب هذه المواد الخلايا الحية وتتأثّر العينان بها بشكل خاص كما تتأثّر بها الأجهزة المخبرية باللمس المباشر معها أو مع أبخرتها . يجب توفير دوش الطوارئ عند استخدامها . وفي حال ابتلاع شيء منها يجب غسل الفم فوراً بالماء وتناول كمية كبيرة منه ثم استشارة الطبيب .

من هذه المواد : البروم وحمض الكبريت المركز وحمض الكبريت الدخاني (الأوليوم Oleum) وحمض كلور الماء المركز وحمض كلور السلفونيك (كلور هيدرين السلفوريك) وحمض الفورميك وكلور التيونيل وحمض الآزوت المركز وكلور الأستيل وكل سور البنزوئيل وبلا ماء حمض الأستيك وهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ومحلول النشار المركز وكلور الألミニوم اللامائي وثنائي كرومات البوتاسيوم والكرومات وثلاثي أوكسيد الكروم . . .

يجب عدم استنشاق أبخرة هذه المواد أو أغبرتها (حالة المواد الصلبة الناعمة) ويجب تجنب ملامستها للجلد والعينين والثياب .

:Explosive ٣-٦-١ - المواد المتفجرة

تفجر هذه المواد عموماً بفعل الحرارة أو الصدمة أو الحنك أو بحضور مصدر للاشتعال . تعبأ هذه المواد غالباً بالحالة الرطبة وذلك للإقلال من احتمال انفجارها وتكون خطورتها أشد مما يمكن عندما تكون بالحالة الجافة .

من هذه المواد حمض البيكريك وبيكرات المعادن الثقيلة وثلاثي نيترو التولوين TNT وثنائي كرومات الأمونيوم وأملاح الديازونيوم والبيروكسیدات (كالتي تتشكل من الأكسدة التلقائية للايترا الإيتيلي النقي بالأوكسجين الجوي) وأزيد الفضة (الذى يتشكل في كاشف نترات الفضة النشادية المحفوظ لفترة من الزمن) وحمض فوق الكلور وفوق الكلورات والكلورات والبرمنفات وبيروكسيد الهيدروجين المركز .

يجب عدم تعریض مثل هذه المواد إلى ما يؤهّلها للانفجار كالحرارة أو الصدمات أو الحنك أو مصادر الاشتعال المختلفة .

:Oxidising ٤-٦-١ - المواد المؤكسدة

تساعد هذه المواد في اشتعال المواد القابلة للاشتعال وفي حدوث الحريق ، وتساهم أيضاً في تنشيط الحريق وزيادته وتعين بالتالي مكافحته . كما تعطي هذه المواد بالتماس مع المواد العضوية أو العوامل المرجعة كميات من الحرارة .

من هذه المواد : برمنفات البوتاسيوم والكرومات وثنائية الكرومات وثلاثي أوكسيد الكروم وحمض الأزوت المركز وكلورات البوتاسيوم وحمض فوق الكلور . . .

وكتبيه عام يحدّر وضع هذه المواد في قاس مع المواد القابلة للاشتعال .

٦-٥- المواد المهيجة Irritant:

تسبب هذه المواد التهاباً في الجلد والعينين والأغشية المخاطية والجهاز التنفسى عموماً .

من هذه المواد كلوريد البنزيل وبروميد البنزيل وكلوريد الأمونيوم والاسيتالدهيد وثنائي كرومات الأمونيوم . يحذر من استنشاق أبخرة هذه المواد أو أغبرتها ويجب تجنب ملامستها للجلد أو العينين .

٦-٦- المواد المؤذية Harmful:

يؤدي امتصاص هذه المواد داخل الجسم إلى الشعور بعدم الارتياح ، ويمكن اعتبار جميع المواد الكيميائية في المخبر مركيبات مؤذية وضارة . من هذه المواد : كلور الأمونيوم وثنائي أوكسيد المنغنيز وكلورات البوتاسيوم والبنزالدهيد والبوتانول - ١ والبوتانول - ٢ والأنيلين والتولويدينات Toluidines والفنولات والكريسولات Cresols ونيترو البنزن ومركبات بروم الألكيل (بروميد الميل مثلاً) وكلور الألكيل (مثل الكلوروفوروم ورياعي كلور الكربون . . .) . يجب تجنب ملامسة الجسم لهذه المواد وتجنب استنشاق أبخرتها أو أغبرتها ويجب مراجعة الطبيب عند الشعور بعدم الارتياح .

٦-٧- المؤشرات الرقمية لخطورة المواد:

هناك بعض القيم الحدية التي يمكن اعتبارها مؤشرات رقمية على مدى الخطورة الناتجة عن أبخرة المواد السامة (أو المواد المؤذية بصورة عامة) أو أغبرتها في جو العمل . من هذه القيم نذكر Recommended Limit RL . تعطى هذه القيم عادة بالملغ / م^٣ أو بالأجزاء من مليون PPm (الجدول ١-١) ، وهي تثلب بصورة عامة التراكيز القصوى من هذه المواد (يتم قياسها بأجهزة خاصة) والتي

يسمح بالعرض إليها بشكل متكرر في المخبر أو المصنع ، ويجب عدم تجاوزها بل والأفضل خفضها ما أمكن تجنبًاً لآثارها الضارة . Adverse Effects

١-٦-٨- المواد المسرطنة :Carcinogenic

هناك الكثير من المركبات العضوية التي تسبب أورامًا سرطانية عند الإنسان ، وقد لا تظهر هذه الإصابة إلا بعد عدة سنوات ، لذا حظرت تشريعات من الدول اصطناعها أو استخدامها . تصنف المواد المسرطنة حسب التشريعات الأمريكية

Compound	RL (mg/m ⁻³)	Compound	RL (mg/m ⁻³)
Arsenic Compounds	0.2 (as As)	Phenol	19
Ozone	0.2	Methyl Iodide	28
Bromine	0.7	Benzene	30
Chlorine	3	Chloroform	50
Inorganic Cyanides	5 (as CN)	Carbon Tetrachloride	65
Aniline	10	Ethyl Bromide	890

(الجدول ١-١) قيم RL لبعض المواد الكيميائية

والبريطانية إلى ثلاثة أصناف : المسرطنتان البشرية Human C. وهي التي يمنع اصطناعها واستخدامها ، والمسرطنتان المشتبه بها Suspected C. وهي التي وضعت لها قيمة حدية ضابطة (راجع الفقرة السابقة) ، والمسرطنتان التجريبية Experimental C. التي يتخذ حيالها عادة احتياطات أقل صرامة .

تعتبر المواد العضوية التالية من أكثر المواد خطورة على المخبر ، وهي تؤهّب على تشكيل الأورام ولو كانت بكميات قليلة : الهيدرازين ومثيل الهيدرازين و١- نفتيل الأمين و٢- نفتيل الأمين والبنزيدين (٤، ٤' ثائي أمينو ثائي الفنيل) وأصفر الزبدة Butter Yellow (ثائي ميثيل أمينو آزو البنزن) . يجب ألا تستخدم هذه المواد في مخابر الطلاب بتاتاً .

ومن المواد التي ثبت تأثيرها المسرطن على حيوانات التجربة مركبات N- نيتروزو الأمينات أو الأميدات وعدد من العوامل المؤذنة ~~Agents~~ Alkylating Agents مثل ديبازو المثان وبيوديد الميبل وكذلك بعض المذيبات ~~that~~ الاستخدام في المخبر كالبنزن والكلوروفورم ورباعي كلور الكربون .

١-٧- بعض القواعد العامة الناظمة للعمل المخبرى:

إن التعليمات والقواعد التي تنظم العمل **الخفي** بصورة عامة وتケفـل
إنجازه بشكل سليم وآمن ، كثيرة ولا يمكن حصرها جميعها في نقاط محددة . لذا
يتوجب على الطالب مراعاة جميع التعليمات **الملاصقة** بكل تجربة عملية والتقييد
بعجميع الملاحظات والتوجيهات المشار إليها ، ومنع ظلك **يكتـل** الخirsch بعض هذه
القواعد في النقاط التالية :

- ارتدي السترة البيضاء قبل الشروع في العمل ، اهملب معك قليلاً من الصابون ومنظفة صغيرة .
 - لا تشرع في العمل دون أن يأذن لك الأستاذ المشرف .
 - اعمل في المكان المخصص لك أو في المكان الخاص ببعض العمليات المخبرية إذا استدعت التجربة ذلك .
 - لا تستخدم أدوات وسخة ، نظفها قبل الاستخدام وبعدة .
 - افحص الأدوات والأجهزة قبل استخدامها وتأكد من سلامتها وعدم وجود أي تصدع فيها .
 - حافظ على نظافة الطاولة المخبرية التي تعمل عليها وترتيبها .
 - تقيد بالتعليمات الخاصة بكل تجربة عملية وبجميع الملاحظات الإضافية المستجدة التي يشير إليها الأستاذ المشرف على الجلسة .

- ٨- عند أخذ الكواشف السائلة استخدم مصاصاتها الخاصة بها وإن لا سيؤدي ذلك إلى إتلاف الكواشف أو احتمال حدوث بعض التفاعلات الشديدة المؤذية .
- ٩- تجنب استخدام فمك عند أخذ الكاشف السائل بالمتص ، استعن بوسيلة سحب ملائمة كالإبلاط المطاطية . . . وغيرها .
- ١٠- أعد إغلاق الزجاجة بعد أخذ الكاشف منها ، بسدادتها الخاصة وليس بسدادة زجاجة كاشف آخر حرصاً على عدم تلوث الكواشف وفسادها .
- ١١- تجنب تسخين محلات سرعة الاشتعال ، (الاتير الایتيلی ، الاتانول ، الأسيتون ، إيترات البترول . .) على اللهب أو استخدامها بالقرب منه . طبق الاحتياطات المنوطة باستخدامها بحذافيرها .
- ١٢- إن أية مادة مجهولة هي بالنسبة لك مادة خطيرة يجب تجنب تذوقها أو استنشاقها أو ملامستها للجلد .
- ١٣- تأكد من هوية المادة المراد استعمالها في التجربة بأنها هي المادة المطلوبة .
- ١٤- يجب عدم التدخين أو الأكل في المخبر .
- ١٥- لا ترمي الأوراق أو السدادات أو الأشياء الصلبة الأخرى في حوض الفسيل واحرص باستمرار على عدم انسداد البالوعة .
- ١٦- لا تتردد في وضع نظارات واقية على العينين عندما يشار إلى ذلك .
- ١٧- لا تنظر من الأعلى إلى داخل الأنوب أو الدورق الزجاجي المحتوي على المزيج المتفاعل وذلك خوفاً من تناثر بعض القطيرات على الوجه أو العينين .
- ١٨- اقتصر في استخدام الغاز والماء والكهرباء والكواشف الكيميائية .
- ١٩- تأكد قبل مغادرتك المخبر من إغلاق صنابير الغاز والماء ومفاتيح الأجهزة الكهربائية المستخدمة .



الفصل الثاني
بعض الإجراءات المخبرية



١-٢- إجراءات التجارب وتدوين النتائج:

يجب على الطالب قراءة نص التجربة قبل إجرائها ، بتمعن وإتقان وفهم كافة الجوانب المحيطة بها والأخذ بعين الاعتبار جميع الملاحظات المتعلقة بها بما فيها التحذيرات المختلفة والاحتياطات الواجب اتخاذها . أما عند قيامه بالتجربة فيجب أن يكون يقظاً ، وعليه التأكد من هوية الكواشف الكيميائية والمذيبات عند أخذها من زجاجاتها أو عبواتها وكذلك التأكد من سلامة الأدوات الزجاجية والأجهزة قيد الاستخدام .

يجب أن يقتني الطالب دفتراً ملائماً يدون عليه الملاحظات الهامة بما فيها التحذيرات المختلفة والمشاهدات الخاصة وكذلك التفاعلات الكيميائية الحاصلة وتسجيل كميات الكواشف المستخدمة في التفاعل بالغرام والمول بالإضافة إلى أحجام وكثافات المواد السائلة ، وتسجيل وزن المنتج المردود وحساب المردود المثوي للتفاعل .

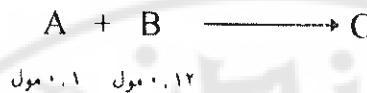
٢-٣- حساب المردود المثوي للتفاعل :

المردود النظري للتفاعل هو وزن المنتج محسوباً وفق المعادلة الكيميائية عندما يكون التفاعل مكتسباً أي بافتراض تحول جميع المركبات البدئية في التفاعل . أما المردود فهو وزن المنتج النقي الذي يتم عملياً من التفاعل ، ويكون المردود المثوي ، في هذه الحالة .

$$\text{المردود المثوي} = \frac{\text{المردود (وزن المنتج عملياً)}}{\text{المردود النظري (وزن المنتج نظرياً)}} \times 100$$

لذا تعتمدنا عند الحديث عن طرق تحضير المركبات المختلفة (الفصل الثالث) إلى ذكر كميات الكواشف الأولية (المركبات البدئية) المتفاعلة ليس فقط بالغرام وإنما بالمول أيضاً ، مما يسمح بحساب المردود النظري للتفاعل بسرعة وذلك

بضرب كمية الكاشف البدئي الأقل من حيث عدد المولات (في حال استخدام أحد الكاشفين المتفاعلين بكمية مولية زائدة) بالوزن الجزيئي للمتتج ، وعلى هذا يكون المردود النظري للتفاعل التمثيلي التالي مساوياً إلى :



$١,٠ \times \text{الوزن الجزيئي للمتتج } C$

٣-٢- تبخير المذيبات - المِبْخَرَة الدُّوَارَة : Rotary Evaporator

إن تبخير المذيبات العضوية من محاليلها في جو مفتوح أو بجوار لهب وخاصة عندما تكون كمياتها كبيرة ، أمر على غاية كبيرة من الخطورة لأن هذه المذيبات قد تكون قابلة للاشتعال أو شديدة القابلية له كالاتير الایتيلی والبیترن والإتانول ، أو ذات تأثيرات سمية كالبیترن والكلوروفورم ورباعي كلور الكربون . وإن أفضل وسيلة لتبخير مثل هذه المذيبات هي استخدام المبخرة الدوارة (الشكل ١-٢) ، وهي تتضمن وسيلة تسخين كهربائية (حمام مائي كهربائي) وتتيح تطبيق ضغوط منخفضة (مثل ٣٠ ملم زئبقي) مما يسمح بتنفسها بدرجات حرارة أقل بكثير من درجات غليانها تحت الضغط الجوي العادي (لا تتجاوز $^{°}30$) .

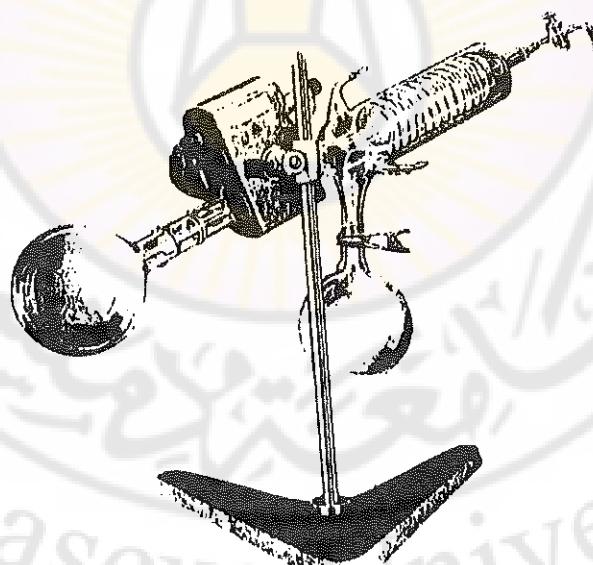
٤-٢- تحضير المحاليل المهددة لحمض أو قلوي :

يتطلب تحضير محلول مدد من حمض أو قلوي بتركيز محدد وزن/وزن أو وزن/حجم انطلاقاً من محلول، مركز ، معرفة تركيز المحلول، المركز وكثافته . فلتتحضير محلول مائي من حمض كلور الماء ١٠٪ وزن/حجم أو وزن/وزن من حمض كلور الماء المركز ٣٦٪ وزن/وزن ذي الكثافة ١,١ ، نحتاج إلى حوالي ٢٧,٨ غ أو ٢٣,٥ مل من الحمض :

$$\text{أي } \frac{1000}{\frac{36 \times 1,18}{1000}} = 27,8 \text{ غ} \quad \text{أو} \quad \frac{1000}{22,5} = 44,4 \text{ مل}$$

فإذا كان تركيز المحلول الممدد المطلوب هو ١٠٪ وزن / حجم يمكن إضافة ٢٣,٥ مل (أو ٢٧,٨ غ) من الحمض المركز ٣٦٪ إلى كمية ملائمة من الماء لإعطاء ١٠٠ مل (راجع جدول التراكيز التجارية الشائعة لحاليل بعض الحموض والأسس في ملحق الكتاب) .

يجب الانتباه هنا إلى أن تهديد الحمض المركز ولا سيما حمض الكبريت والأولبيوم Oleum وحمض الأزوٰت يجب أن يتم باحتراٰن شدید وإضافة الحمض إلى الماء وليس العكس . ويجب صب الماء بكميات، مغيرة في الماء البارد مع التحريك (عملية ناشرة للحرارة) وذلك لتجنب تناثر شيء منه إلى خارج الوعاء .



(الشكل ١-٢) المبخرة الدوارة

٥-٢- غسل الطور العضوي بالماء:

كثيراً ما نحتاج في بعض مراحل فصل المتجمد العضوي من وسط التفاعل إلى غسل الطور العضوي الذي يحتوي المتجمد بكميات قليلة من الماء ، ويفضل في معظم الأحيان استخدام الماء المشبع بملح تجاري رخيص الثمن مثل كلور الصوديوم ، ولا سيما عندما يكون المركب العضوي ينحل بنسبة محسوسة في الماء (حالة الأمينات مثلاً كالأنيلين) .

تسمح عملية الغسل هذه ، التي تتم عادة باستخدام قمع فصل ، بالخلص من الشوائب المتحللة في الماء التي تعيق عمليات التنقية اللاحقة للمتجمد العضوي بالبلورة المتكررة أو التقطر أو ما شابه ، ومن بين هذه الشوائب المركبات الحمضية (حمض كلور الماء ، حمض الكبريت ...) والمركبات القلوية (هيدروكسيد الصوديوم ، كربونات الصوديوم ...) . يجب الانتباه هنا إلى أن الطور المائي في هذه الحالة سيشكل الطبقة السفلية إذا كان المذيب العضوي أخف من الماء (حالة الاتير الایتيلي مثلاً) أو يشكل الطبقة العلوية إذا كان المذيب العضوي أثقل منه (مثل ثانوي كلور المثان والكلوروفوروم) .

٦-٢- تجفيف الطور العضوي:

تجفف عادة السوائل العضوية أو محليلات المركبات العضوية في المذيبات العضوية قبل تقطرها وذلك بمعاملتها بعامل مجفف Drying Agent صلب (الجدول ١-٢) . يجب أن يتمتع هذا العامل المجفف بمواصفات عدة أهمها هو عدم تفاعلاته مع المركب العضوي وعدم تحفيزه على إعطاء تفاعلات البليمرة (أو التمايز) Polymerisation أو الأكسدة الذاتية Auto Oxidition أو غيرها . تمتاز العوامل المجففة بكونها مركبات غير هيدراتية (أي مخلصة من ماء التبلور

Alcohols الأغوال	Anhydrous potassium carbonate; Anhydrous calcium sulphate or magnesium sulphate; Phosphoric oxide.
Alkyl halides, aryl halides هاليدات الألكيل - هاليدات الأريل	Anhydrous calcium chloride; anhydrous calcium sulphate or magnesium sulphate; Phosphoric oxide.
Saturated and aromatic hydrocarbons, Ethers هيدرو الكربون المشبع والمعطرى الالثيرات	Anhydrous calcium chloride; anhydrous calcium sulphate; phosphoric oxide.
Alddehydes الألدهيدات	Anhydrous calcium sulphate; Magnesium sulphate or anhydrous sodium sulphate.
Ketones الكيتونات	Anhydrous calcium sulphate; Magnesium sulphate or anhydrous sodium sulphate; anhydrous potassium carbonate
Organic bases (amines) الأسس العضوية (الأمينات)	Solid potassium or sodium hydroxides; calcium oxide or barium oxide.
Organic acids الحموض العضوية	Anhydrous calcium sulphate; Magnesium sulphate.

(الجدول ١-٢) العوامل المجففة الشائعة المستخدمة في تجفيف المركبات العضوية

بعمليات التجفيف) في معظم الأحيان ولها قدرة على امتصاص الماء وتشكيل هيدرات أحادية أو أكثر ، وتختلف هذه العوامل عن بعضها بعضاً من حيث قدرتها التجفيفية وسرعتها في إنجاز عملية التجفيف وبعض المواصفات الأخرى ، فكبريتات الصوديوم اللامائية عامل مجفف معتدل غير باهظ الثمن وله قدرة كبيرة على امتصاص الماء ويشكل مركباً عشاري الهيدرات H_2O_{10} ، Na_2SO_4 عند الدرجة ما دون $4, 32^\circ$ (أي يبدأ بفقدان الماء فوق هذه الدرجة) ويمكن استخدامه مع معظم المركبات إلا أن فعله بطيء وغير تمام . أما كبريتات المغنيزيوم أحادية الهيدرات $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ فهي عامل مجفف معتدل ثابت شكله

المائي سباعي الهيدرات وهو ذو فعل سريع نسبياً ويمكن استخدامه مع معظم المركبات . يستخدم كلور الالوميني بكثرة لأنه رخيص الثمن وذو قدرة تجفيفه كبيرة ويشكل مركباً سداسي الهيدرات $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ فيما دون الدرجة $^{\circ}30$. إلا أن فعله غير سريع ويحتوي على كمية من هيدروكسيد الالومينيوم مما يحول دون استخدامه في تجفيف الحموض ، أضعف إلى ذلك أنه يرتبط مع كثير من المركبات كالفنولات والأمينات والأغوان والكيتونات والألدهيدات والاسترات

يوضع العلور المضوبي عادة في دورق مخزروطي جناف ويضاف إليه مع الـ
كميات صغيرة من عامل مجفف مناسب (مثل كبريتات الصوديوم اللامائية) حتى
الكمال عملية التجفيف أي حتى يتحرك جزء من مسحوق العامل المجفف بشكل
حر عند درج المريض . يجب تفادي إضافة كمية كبيرة من المجفف وذلك للإقلال ما
يمكن من كمية المركب العضوي المفقود بعملية الامتياز . يتم فصل العامل المجفف
عادة بالترشيح على ورقة محززة أو على قطعة قطن صغيرة .

٧-٢-استخدام الأدوات المصنفة :Interchangeable Ground Glass Joints

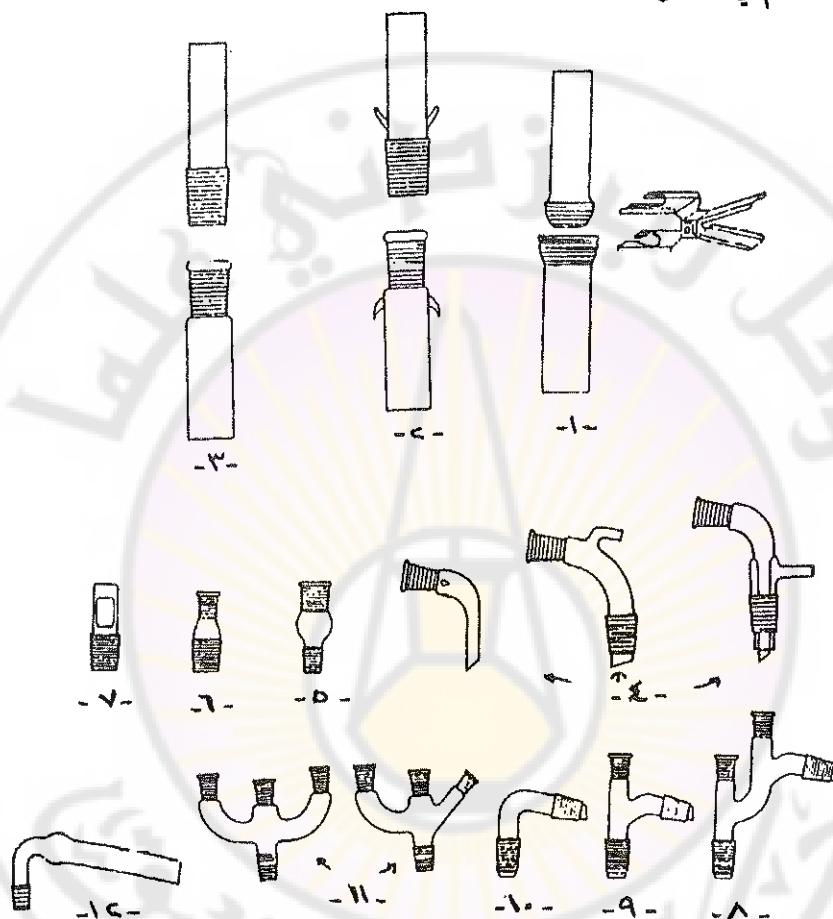
تم صناعة الأدوات الزجاجية المصنفة المخروطية أو الكروية (راجع الجزء العملي للكيمياء العضوية - ١) وفق معايير تحددها الجهة المصنعة كالمعايير الأمريكية أو البريطانية . ويشار إلى الصنفـات المذكورة Cone أو المؤنـة Socket برواميـز رقمـية تحدد أبعـادـها ، فالصـنـفـة 29/32 (الجدول ٢-٢) المصـنـعـة وفق المـعـارـيـر الـبـرـطـانـيـة تـشـيرـ إلى صـنـفـة مـخـرـوـطـية قـطـرـها العـرـيـض ٢٩ .٢ مـلـمـ وـقـطـرـها الصـغـيـر ٢٦ مـلـمـ ، أـمـا الصـنـفـة 42/42 المصـنـعـة وـفقـ المـعـارـيـر الـأـمـريـكـيـة فـتـشـيرـ إلى صـنـفـة قـطـرـها الـكـبـيـر ٢٩ .٢ مـلـمـ وـقـطـرـها الصـغـيـر ٢٥ مـلـمـ وـطـولـها ٤٢ مـلـمـ . يـطلـقـ عـلـى الأـدـوـاتـ المـصـنـفـةـ فيـ بـرـطـانـيـاـ بـالـزـجـاجـيـاتـ سـرـيـعـةـ التـطـابـقـ أوـ التـلاـقـ Quickfit .

ذلة القياس	القطر الاسمي للنهاية العريضة (ملم)	القطر الاسمي للنهاية الضيقة (ملم)	طول الصنفه (ملم)
5/13	0.5	3.7	13
7/16	4.5	5.9	16
10/19	10.0	8.1	19
12/21	12.5	10.4	21
14/23	14.5	12.2	23
19/26	18.8	16.2	26
24/29	24.0	21.1	29
29/32	29.2	26.0	32
34/35	34.5	31.0	35
40/38	40.0	36.2	38
45/40	45.0	41.0	40
50/42	50.0	45.8	42
55/44	55.0	50.6	44
60/46	60.0	55.4	46
7/11	7.5	6.4	11
10/13	10.0	8.7	13
14/15	14.5	13.0	15
19/17	18.8	17.1	17
24/20	24.0	22.0	20
55/29	55.0	52.1	29
24/10	24.0	23.0	10
40/13	40.0	38.7	13
50/14	50.0	48.6	14

(الجدول ٢-٢) أبعاد الوصلات الزجاجية المخروطية المصنفة وفق المعايير البريطانية

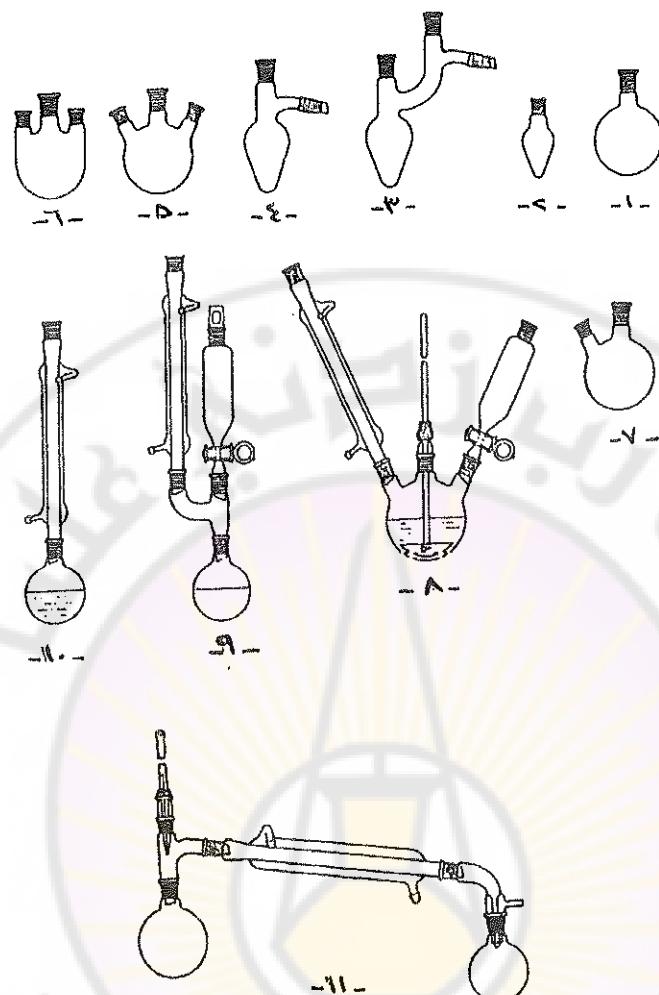
يجب التذكير هنا ، بأمر ضروري وهو تشحيم الصنفه قبل استخدامها بكمية قليلة من مادة مزلاقة كالفالازلين أو الغليسرين أو السيليكون وذلك لتجنب تصدع أو تأكل الصنفه وتيسير تركيب وفك الأجهزة المؤلفة من عدة قطع زجاجية .

يُري الشكل ٢-٢ بعض الوصلات الزجاجية المصنفة المخروطية أو الكروية ، ويُري الشكل ٣-٢ بعض الأدوات والأجهزة المصنفة كثيرة الاستخدام في مخابر الكيمياء العضوية .



(الشكل ٢-٢) بعض الوصلات الزجاجية المصنفة المخروطية أو الكروية

- ١-وصلتان نصف كرويتين مزودتان بملقط للجمع بينهما . ٢-وصلتان مخروطيتان مزودتان بكلابات .
- ٣-وصلة مخروطية مذكورة وأخرى ملائمة . ٤-وصلات ملائمة (مزاريب) للثبت في نهاية المكثفات لتوجيه نزول
- القطارة . ٥-وصلة ملائمة واسعة . ٦-وصلة ملائمة ضيقة . ٧-سدادة مصنففة . ٨-وصلة تقطير رأسية من
- نمط كلابين . ٩-رأس تقطير مزود بفتحة للثبت ميزان حرارة . ١٠-وصلة تقطير رأسية . ١١-وصلة ملائمة
- بثلاث فتحات . ١٢-أنبوب للملء بكلور الكلسيوم اللامائي للحماية من الرطوبة .



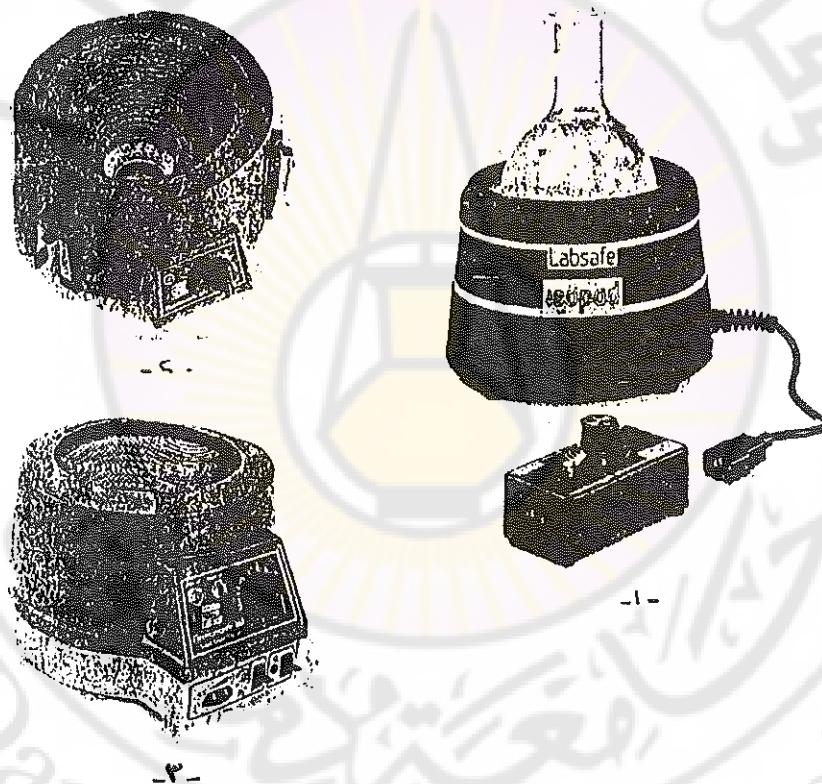
(الشكل ٣-٢) بعض الأدوات والأجهزة المصنفة

- ١- دروق كروي . ٢- دروق إجاصي . ٣- دروق إجاصي من لمعن كلابيزن . ٤- دروق إجاصي مزود برأس تقطير (دروق تقطير إجاصي) . ٦، ٥- دروق كروي بثلاث فتحات . ٧- دروق كروي بفتحتين .
- ٨- دروق كروي بثلاث فتحات مثبت عليه قمع تنقيط وملف ارتادي وخلط آلي . ٩- دروق كروي مع ملطف ارتادي وقمع تنقيط . ١٠- دروق كروي وملطف ارتادي . ١١- جهاز تقطير عادي مولف من دروق كروي ورأس تقطير وميزان حرارة وملطف ومزراب ودروق لاستقبال القطارة .

٨-٢- استخدام المكشخات ذات البطانة (المانطيلات)

Heating Mantles

تعد المانطيلات من أفضل وسائل التسخين التي تؤمن تسخيناً مضبوطاً ، وهي تتالف من عامل تسخين تطوقه بطانة من ليف الزجاج المحبوك . وتوجد وحدة التسخين داخل علبة أو صندوق قاس مصنوع من البروبيلين أو الألミニوم ومعزول بشكل ملائم مما يسمح بمسكه من الخارج أثناء عملية التسخين دونما إزعاج . يتم ضبط درجة حرارة المانطيل بنظام طاقة Energy Regulator خارجي أو ضمني (الشكل ٤-٢) . هناك عدة أحجام للمانطيلات تلائم دوارات كروية



الشكل ٤-٢ المكشخات ذات البطانة (المانطيلات)

- ١- مانطيل مزود بنظام طاقة خارجي .
- ٢- مانطيل لأغراض متعددة مزود بنظام ضمني .
- ٣- مانطيل مزود بخلاط ومنظم طاقة ضمني .

بأبعاد مختلفة (الشكل ٢-٤-١) وتوجد الآن مانطيلات متعددة الغرض تلائم دوارق بأبعاد مختلفة وذات شكل كروي أو مخروطي ولها فتحة سفلية تسمح بوضع أقماع داخلها وتأمين تسخين مستمر للمحاليل أثناء ترشيحها (ترشيح محلول الساخن في عملية البلورة المتكررة) (الشكل ٢-٤-٢) . تتضمن أنواع أخرى من المانطيلات خلاطاً (محراكاً) مغناطيسياً Magnetic Stirrer (الشكل ٢-٤-٣) .

٩-٢- استخدام صفائح التسخين الكهربائية

: Electric Hot Plates

تستخدم صفائح التسخين الكهربائية المزودة بمنظمات طاقة ملائمة في تسخين السوائل الموضوعة في أوعية مسطحة القعر . يتكون سطح الصفيحة في معظم الأحيان من سبيكة من الحديد والألミニوم ، ويفضل غالباً وضع شريحة من ورق الحرف Paper Ceramic بين السطح المعدني والأوعاء المراد تسخينه وذلك للحيلولة دون اندفاع Bumping السوائل خارج الأوعية الموضوعة فيها . يجب تجنب استخدام هذه الصفائح في تسخين السوائل ذات درجات الغليان المنخفضة والقابلة للاشتعال (كالاتير الایتيلي وايتر البرول الخفيف . . .) في أوعية مفتوحة (بisher مثلاً) لأن ذلك قد يؤدي في معظم الأحيان إلى اشتعال السائل بسبب اندلاقه على السطح الساخن (راجع الفقرة ٣-١) . تحتوي بعض صفائح التسخين على خلاط مغناطيسي يسمح أيضاً بإجراء تحريك للمحلول أو المزيج بالإضافة إلى التسخين .



الفصل الثالث

كشف الوظائف الكيميائية وتحضير
بعض المشتقات المتبلورة



١-٣- المقدمة:

تُشكِّل المركبات الوظيفية بصورة عامة كالألكنات والأغوال والكيتونات والحموض الكربوكسيليَّة وغيرها ، خواص كيميائيَّة مميزة تسمح بالتفاعل مع بعض الكوافر النوعية وإعطاء نتائج تشخيصية سريعة لهذه الوظائف ، كما تسمح بتحضير بعض المشتقَّات المتبلورة التي تساهُم في تحديد هويَّة المركبات المدروسة ، المنشورة مسبقاً في الأدب Literature وذلك من خلال معرفة نقاط انصهارها .

وعلى الرغم من أن توفر التقنيَّات الطيفيَّة (مثل مطيافية ما تحت الحمراء IR والرنين النووي المغناطيسي البروتوني H^1 -NMR ومطيافية الكتلة SM . . .) في مختبر الأبحاث بصورة خاصة يسمح بشكل سريع بتحديد الوظائف الكيميائيَّة التي يحوِّلها المركب العضوي وتحديد بنائه المفصَّل فإن ذلك يجب ألا يحول دون تدريب الطالب على إجراء بعض تفاعلات الكشف الوظيفي وتحضير بعض المشتقَّات المتبلورة الأمر الذي يمكن هؤلاء الطالب على التعرُّف بشكل حسَّي وملموس على الخواص الكيميائيَّة الرئيسيَّة للوظائف الكيميائيَّة بالإضافة إلى اكتساب الخبرة العمليَّة في إجراء التجارب على كميات صغيرة من المركبات وكيفية مراقبة النتائج بدقة وتسجيلها .

٢-٣- مركبات هيدرو الكربون: Hydrocarbons

يمكن باستخدام حمض الكبريت تمييز مركبات هيدرو الكربون عن بعضها بعضاً ، فالمركبات غير المشبعة كالألكنات مثلاً تنحل في الحمض المركز ، وتعطى الآرنات Arenes كالبنزن تفاعل سلفة بسرعة أمَّا الألكانات فلا تتفاعل مع هذا الكاشف ولا تنحل فيه .

هناك اختباران يستخدمان في كشف عدم الإشباع وهم: قدرة المركب غير المشبع على إزالة لون محلول البروم المدنس في ثنائي كلور المثان وإزالة لون محلول فوق منغنات البوتاسيوم المدنس، ويفضل تطبيق كلا الاختبارين في هذا الكشف.

تتضمن فوق المنغنات بسرعة إلى الرابطة المزدوجة بآلية الضم المقررون الحلقة مؤدية في النهاية إلى تشكيل متنج ديوال - ١، ٢ (اشرح ذلك).

١- اختبار البروم - حل في أنبوب اختبار ٢٠ غ أو ٢٠ مل من المركب في ٢ مل من ثنائي كلور المثان ثم أضف إليه قطرة من محلول البروم في ثنائي كلور المثان ٢٪ إلى حين يستمر لون محلول البروم لمدة دقيقة. راقب المزيج بدقة أثناء الإضافة وقرب من فوهة الأنبوب ورقة عباد الشمس الزرقاء لتحرى انطلاق غاز HBr من التفاعل. يدل تشكيل HBr على أن المركب المفحوص هو الكان، ويدل زوال لون محلول البروم على أنه غير مشبع. اكتب التفاعلات الحاصلة.

٢- اختبار فوق منغنات البوتاسيوم - حل ٢٠ غ أو ٢٠ مل من المادة في ٢ مل من الماء أو في ٢ مل من الأسيتون (الذي يعطي تفاعلاً سلبياً مع كاشف فوق المنغنات). أضف قطرة فقطيرة من محلول فوق منغنات البوتاسيوم ٢٪ وراقب لون محلول. يكون الاختبار إيجابياً إذا كان محلول المفحوص قادرًا على إزالة لون أكثر من ثلاثة قطرات من الكاشف (مركب غير مشبع). اكتب التفاعل الحاصل.

٣- التمييز بين الألكانات ومركبات هيدرو الكربون العطرية - إن أفضل الكواشف المستخدمة هو حمض الكبريت الدخاني (تحذير) : ضع في أنبوب جاف ٢ مل من حمض الكبريت الدخاني ٢٠٪ وأضف إليه ٥ مل من

• حمض الكبريت الدخاني أو الأوليوم Oleum هو حمض الكبريت المركب المحتوي على غاز SO₂ بنسبة محددة وهو صائم ذو فعل أكال شديد، كما أن لأبخرته فعلًا محرضاً شديداً. يجب التعامل مع هذا الحمض في الخزانة الساحبة للدخان.

هيدرو الكربون ثم خض المزيج جيداً . إن هيدرو الكربون العطري هو وحده الذي ينحل بشكل تام مع نشر حرارة . سخن محلول بلطف ثم برده وصبه بحذر فوق الجليد المبروش . يعطي المركب العطري المسلح المشكّل في هذه الحالة محلولاً مائياً متجانساً . أما الألكان فلا يتسلّفن في هذه الحالة ولا يعطي محلولاً مائياً متجانساً .

* مشتقات الألكنات :

تعطي الألكنات مع كلوريد ٤،٢-ثنائي نيترو بنزن السلفنيل في محلات قطبية كالاسيتون وثنائي كلور الإتان ، منتجات ضم متبلورة :



يضم هذا الكاشف ضمـا فراغياً مفروقاً Trans مما يسمح بتمييز التماكبات (المصاوغات) الاتيلينية E/Z عن بعضها بعضاً . فالبوتـن-Z والبوتـن-E يعطـيان على التوالي متجانـان درجـتا انصـهارـهما ١٢٩° ، ٧٧° .

سخـن محلـولاً من ٢٠ غـ من الكـاشف و ٣٠، ٢٠ غـ من الأـلكـنـ في حـمضـ الخلـلـ الثـلـجيـ (تحـذـيرـ) عـلـىـ حـمـامـ منـ الـبـخـارـ لـمـدةـ ١٥ـ دـقـيقـةـ أوـ إـلـىـ اللـحظـةـ التيـ يـشـيرـ فـيـهـاـ اـخـبـارـ يـوـدـ الـبـوـتـاسـيـومـ °ـ إـلـىـ اـكـتـمـالـ التـفـاعـلـ . برـدـ المـزـيجـ فيـ حـمـامـ منـ الجـلـيـدـ المـبـرـوشـ ثـمـ رـشـحـ المـادـةـ الصـلـبةـ المـفـصـلـةـ . وإـذـاـ لمـ تـظـهـرـ مـادـةـ صـلـبةـ ، صـبـ مـزـيجـ التـفـاعـلـ فـوـقـ ١٠ـ ٥ـ غـ منـ الجـلـيـدـ المـبـرـوشـ . أـعـدـ بـلـورـةـ المـادـةـ الصـلـبةـ أوـ الزـيـتـيـةـ منـ الـأـتـانـوـلـ .

* أضـفـ عـلـىـ صـفـيـحةـ قـطـرـةـ مـنـ مـحـلـولـ التـفـاعـلـ إـلـىـ قـطـرـةـ مـنـ مـحـلـولـ يـوـدـ الـبـوـتـاسـيـومـ . يـدلـ تـحـرـرـ الـيـوـدـ عـلـىـ وـجـودـ الـكـاـشـفـ غـيـرـ التـفـاعـلـ .

• مشتقات الألكينات :

١ - تعطي الألكينات المتاظرة مع كاشف كلوريد ٢ ، ٤ - ثائي نيترو بنزن السلفنيل منتجات حمض متبلورة :



٢ - تفاعل الألكينات أحادية التبادل مع كاشف يود الزئبق القلوي معطية مرکوريدات Mercurides متبلورة .



يتضمن هذا الإجراء إضافة محلول مدد من الألكين في الإتانول إلى كمية زائدة من الكاشف الزئبقي فيشكل في الحال راسب أبيض أو أبيض رمادي . يرشح ثم يغسل بالإتانول المدد وتعاد بلورته . المردود ٨٥-٩٥٪ . درجات انصهار مشتقات الپتن - ١ (١١٨°) والهكسين - ١ (٥٩°) والهبتين - ١ (٦١°) .

يحضر كاشف يوديد الزئبق بحل ٦ غ من كلوريد الزئبق (تحذير : سام) في محلول من ١٦,٣ غ من يود البوتاسيوم في ١٦,٣ مل من الماء وإضافة ١٢,٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٪ ١٠ .

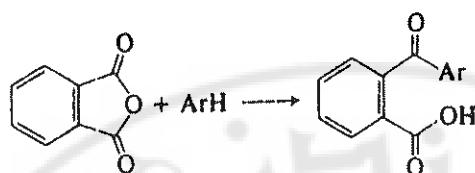
• مشتقات هيدرو والكربون العطرية :

١ - السلفوناميدات تنتج من تفاعل المركبات العطرية مع حمض كلور السلفونيک (تحذير) ثم مع محلول النشادر المركز (أو كربونات الأمونيوم الصلب) .

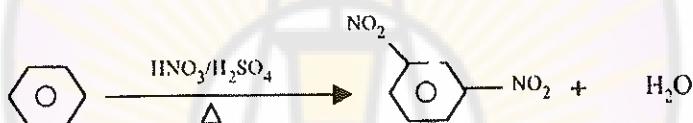


• حمض ذو فعل أقال شديد ، وابخرته مخرشة . يجب استعماله ضمن الخزانة الساقحة للدخان .

٢- حموض أورتوأرونييل البنزوئيك . تتشكل من التفاعل مع بلا ماء الفتاليك وبحضور كلور الألミニوم اللامائي (تحذير : مسحوق أبخرته أكالة ومحشرة) .



٣- المشتقات النيتريية - لا توجد طريقة تجريبية مفصلة لتحضيرها إذ تتوقف سهولة الترجمة وطبيعة المنتج المتشكل على الشروط التجريبية . أضف إلى ذلك أن بعض المركبات العضوية تتفاعل بعنف الأمر الذي يوجب إجراء الترجمة على كميات صغيرة من المركب . وعلى آية حال سنورد فيما يلي الإجراء النموذجي التابع في ترجمة البنزن وتشكيل مركب ثانوي نيترو البنزن المتبلور .



(راجع فقرة تحضير نيترو البنزن ٤-٨-١)

ضع في دورق مخروطي صغير جاف سعة ٥٠ مل ، ٤ مل من حمض الآزوت المركز (تحذير) . أضف إليه بحذر ، على دفعات ومع الرج ٤ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير) . أضف إلى المزيج البارد ٥ ، ٠ مل من البنزن ثم بضع قطع من حجر الخفاف لتنظيم الغليان . ثبت على الدورق مكثفاً هوائياً ثم سخن على حمام مائي كهربائي إلى اللحظة التي يشرع فيها المزيج بالغليان ، عندها برد المزيج ثم صبه في الماء البارد والجليد . افصل الراسب بالترشيح ثم أغسله بالماء لتخلصه من آثار الحمض . أعد بلورته من الأتانول المدد (تحذير : قابل للاشتعال) ، نقطة انصهار ثانوي نيترو البنزن ٩٠ °.

٣-٣- الأغوال والاتيرات : Alcohols & Ethers

تعتبر الأغوال ROH والاتيرات ROR (Ar) مركبات معتدلة إلا أنها لا تعطي التفاعلات الوظيفية التي تميز بها المركبات المعتدلة الأخرى كالألدهيدات والكيتونات والاسترات . يمكن تمييز الأغوال عن الاتيرات كيميائياً باستخدام معدن الصوديوم و كلوريد الأستيل .

١- التفاعل مع معدن الصوديوم :

في حين أن الأغوال تتفاعل مع معدن الصوديوم مطلقة غاز الهيدروجين فإن الاتيرات الجافة (وكذلك الألkanات والمركبات العطرية البسيطة) لا تعطي هذا التفاعل .



يؤدي وجود آثار من الماء وخاصة في الأغوال منخفضة الوزن الجزيئي إلى إعطاء تفاعل إيجابي ، لذا يجب تجفيف الأغوال أو الاتيرات قبل إجراء التفاعل وذلك برجها مع كمية مناسبة من كبريتات الكالسيوم اللامائية . ضع في أنبوب اختبار صغير وجاف ١ مل من الغول أو الاتير الجاف (تحذير : قabil للاشتعال) وأضف إليها باهتمام ملقط جاف ، شريحة رقيقة من معدن الصوديوم (تحذير : انظر الفقرة ٤-١) . سجل مشاهداتك و اكتب التفاعل الحاصل .

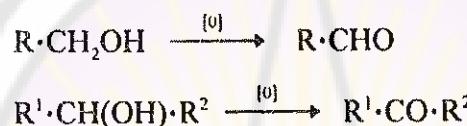
٢- اختبار كلوريد الأستيل :

تفاعل الأغوال الأولية والثانوية مع كاشف كلوريد الأستيل بعنف محرزة غاز كلوريد الهيدروجين (اكتبه التفاعل الحاصل) ، وتعطي الأغوال الثالثية هنا كلوريدات الألكيل بصورة رئيسة . أما الاتيرات فلا تتأثر بهذا الكاشف . ضع في أنبوب صغير ٥ مل من المركب الجاف و ٣ - ٤ مل من كلوريد الأستيل (تحذير : أكال) المقطر حديثاً . سجل مشاهداتك . أضف ٣ مل من الماء ثم عدل

الطبقة المائية بمسحوق بيكربونات الصوديوم . شم رائحة المنتج الخاصلة وتأكد من كونها مختلفة عن رائحة الغول الأصلي (تتمتع الاسترات منخفضة الوزن الجزيئي بصورة عامة برائحة عطرية) . اكتب تفاعل تشكيل الاستر .

• التفريق بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية :

تحتفل الأنماط الثلاثة من الأغوال عن بعضها بعضاً تجاه الأكسدة بمحلول ثائي الكرومات الحامضي الساخن ، فالأغوال الأولية والثانوية تعطي على التوالي ألدهيدات وكيتونات يمكن التعرف عليها بسرعة بتطبيق بعض الكواشف ، أما الأغوال الثالثية فلا تعطي في هذه الشروط التجريبية مركباً كربونيلاً .



- تأكد من تشكيل مركب كربونيلاً بفحص جزء من القطارة بكاشف ٤-٢-ثنائي نيترو فنيل الهيدرازين (الفقرة ٦-٣) الذي يعطي مشتقاً صلبياً ويكون الغول المجهول في هذه الحالة غولاً أولياً أو ثانياً . وللتمييز بين الحالتين الأخيرتين افحص جزءاً آخرًا من القطارة بكاشف Schiff (الفقرة ٦-٣) الذي يعطي تفاعلاً إيجابياً مع الألدهيدات . ضع في دورق مخروطي صغير ١ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير) و٥ مل محلول ثائي كرومات البوتاسيوم المائي المشبع . برد المزيج في حمام من الجليد ثم أضف إليه ٢ مل من الغول (أو محلول مائي مركز للغول) . وإذا لم يكن الغول ممزوجاً مع الكاشف ، رج مزيل التفاعل بشدة ثم مدده بنفس حجمه بالماء . قطر واجمع الميللي ليترات القليلة الأولى من القطارة المائية في أنبوب اختبار مغموس في الجليد المجروش (الألدهيدات والكيتونات مركبات طيارة مع البخار) . تأكد من تشكيل منتج كربونيلاً بفحص جزء من القطارة بكاشف ٢-٤-ثنائي نيترو فنيل الهيدرازين . حدد نوع المركب

الكربونيلي المتشكل (الدهيد أو كيتون) بتطبيق كاشف شيف على جزء آخر من القطرارة . يمكن تحديد هوية الغول المجهول بإعادة بلورة المشتق الصلب وتعيين نقطة انصهاره والرجوع إلى الأدبيات المنشورة .

• مشتقات الأغوال:

١- بارانيترو البنزووات . تتجزئ من تفاعل الأغوال مع كلوريد بارانيترو البنزوئيل :



درجات انصهار مشتقات الاتانول 57° والبروبانول 35° والبوتانول $1-36^{\circ}$.

٢- ثانوي نيترو البنزوانت $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{R}$ تعطي الأغوال مع كلوريد $3-5^{\circ}$ - ثانوي نيترو البنزوئيل $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ استرات صلبة ذات نقاط انصهار حادة تسمح بتعيين هوية الأغوال .



إن نقاط انصهار هذه المشتقات أغلبها من نقاط انصهار مشتقات بارانيترو البنزووات . مشتقات الاتانول 94° والبروبانول 75° والبوتانول $1-64^{\circ}$.

٣- أوريتان الفنيل - Phenyl Urethans- تتشكل من التفاعل مع ايزوسينات الفنيل ويطلق عليها أيضاً مركبات كاريامات الفنيل Phenyl Carbamates :



إذا لم يكن الغول المستخدم جافاً (حالة الحدود الأولى من الأغوال) فإن الماء سوف يتفاعل مع الكاشف معطياً ثانوي فنيل البولة (ن ص : 228°) . الذي يعيق فصل الأوريتان بالحالة النقاية .



يفضل تحضير كلوريد ثانوي نيترو البنزوئيل عند الحاجة لأنه يتحلله إذا حفظ لمدة طويلة . يجب أن يتم التحضير في الخزانة الساحبة للدخان لأنه ذو فعل أكال .

إن نقاط انصهار مشتقات الاتانول 52° والبروبانول 57° والبوتانول $1^{\circ} 61$.

إن إيزوسيلانات الفنيل كاشف سام يخرب الرئة عند تعرضها المستمر له (انظر مشتقات الهاليدات في الفقرة ٣-٥) .

• مشتقات الاتيرات :

تملك الاتيرات المشبعة بصورة عامة فعالية ضعيفة مما يحول دون تحضير مشتقات متبلورة مناسبة ، ومع ذلك يمكن فصصها ببعض الكواشف مثل حمض يود الماء بالحرارة والتتأكد من هوية اليوديد (بعد فصله بالتنقير مع الماء) من خلال نقطة انصهاره أو بتحضير مشتقات متبلورة (الفقرة ٣-٥) .



يمكن فصم غالبية الاتيرات العطرية من النمط المختلط $ArOR$ بحمض يود الماء وإعطاء يوديد وفنول (حالة الأنيسول مثلاً $C_6H_5OCH_3$) ، ويسمح وجود النواة العطرية فيها بتحضير بعض المشتقات المتبلورة ثنائية النيترو أو ثلاثية البروم (الفقرة ٣-٤) .

نترجمة فنو كسي البنزن (الأنيسول) - حضر مزيجاً سلفونيترياً مؤلفاً من ٤ مل من حمض الآزوت المركز و ٤ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير : راجع كيفية التحضير في الفقرة ٤-٨-١) . أضف إليه على دفعات ، ببطء ومع التحريك والتبrier في حمام من الماء والجليد ، مقدار ٥ ، ٠ غ من الأنيسول : يجب المحافظة على درجة حرارة المزيج ما دون الدرجة 25° . سخن المزيج على حمام مائي إلى الدرجة 40° وإلى اللحظة التي يعطي فيها تعدد جزء صغير من المزيج متنجماً صلباً . صب مزيج التفاعل بأكمله في الماء . اجمع الراسب الناتج من ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو الأنيسول ثم أعد بلورته من الاتانول .

٤-٤- الفنولات : Phenols

معظم الفنولات مواد صلبة متبلورة باستثناء ميتا الكريسول $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ وأورتوبروم الفنول . تملك الفنولات أحادية الوظيفة بصورة عامة روائح وصفية . ومن حيث خواصها الكيميائية فإنها لا تحرر ثانوي أوكسيد الكربون من محلول بيكربونات الصوديوم ٥٪ (قارن مع الحموض الكربوكسيلية ، الفقرة ٣-٨) ، وهناك بعض الاختبارات التي تؤكد وجود الفنولات بصورة عامة :

- محلول فوق كلور الحديد:

حل في أنبوب اختبار حوالي ٥٠ غ من المركب الفنولي في ٥ مل من الماء ، وإذا كان المركب قليل الانحلال في الماء ، حضر منه محلولاً مائياً مشبعاً ساخناً واستخدم ١ مل من الرشاحة الباردة . أضف إليها قطرة من محلول فوق كلور الحديد المعتدل وراقب اللون الناتج . أضف قطرة أخرى بعد ٢-٣ ثوان ، فإذا لاحظت لوناً مستمراً غير اللون الأصفر أو البرتقالي (عادة بنفسجي أو أزرق أو أخضر) فمن المحتمل أن يكون المركب المفحوص فنولاً أو إنولاً Enol ، وإذا لم يتلون محلول أعد الاختبار السابق باستخدام الاتانول أو المثانول مكان الماء كمذيب .

يحضر محلول فوق كلوريد الحديد المعتدل (أي الحالي من حمض كلور الماء) بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد إلى الكاشف المحضر إلى حين ظهور راسب ضئيل من هيدروكسيد الحديد . رشح ثم استخدم الرشاحة الرائقة في الاختبار السابق .

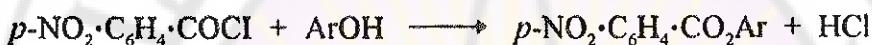
- ماء البروم:

تعطي العديد من الفنولات مع ماء البروم مركبات برومية متبلورة . حلّ أو علق ٢٥ غ من المركب في ١٠ مل من حمض كلور الماء الممدد أو الماء . أضف ماء البروم قطرة فقطرة إلى حين يصبح زوال لون ماء البروم بطيئاً . لاحظ تشكل راسب أبيض من الفنول البرومي .

• مشتقات الفنولات :

١- البنزوات - تعطى العديد من الفنولات مشتقات بنزوئيلية متبلورة عند تفاعلها مع كلوريد البنزوئيل (انظر مشتقات البنزوئيل في الفقرة ٣-٧) . نقطة انصهار الفنول ٤٢° ، وبنزوات الفنيل ٦٩° .

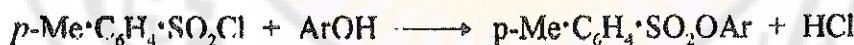
٢- بارانيترو البنزوات و ٥،٣-ثنائي نيترو البنزوات: تشكل من تفاعل الفنولات على التوالي مع كلوريد بارا نيترو البنزوئيل وكلوريد ٣،٥-ثنائي نيترو البنزوئيل ، ويفضل إجراء التفاعل بحضور البيريدين .



$$3,5\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl} + \text{ArOH} \longrightarrow 3,5\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{Ar} + \text{HCl}$$

ينصهر المشتق بارا نيترو بنزوات للفنول عند الدرجة ١٢٦° ، والمشتق ثانوي النيترو عند الدرجة ١٤٦° .

٣- باراتولوين سلفونات - يتفاعل كلوريد بارا تولوين السلفونازيل مع الفنولات بسرعة معطياً مشتقات متبلورة (نقطة انصهار باراتولوين سلفونات الفنول ٩٦°) .



٤- المشتق ثلاثي البروم - يتفاعل الفنول مع البروم (تحذير : آكال) في وسط مائي أو وسط من حمض الخل الثلجي ، مشتقاً ثلاثي البروم (تفاعل SE على النواة البنزنية) متبلوراً نقطة انصهاره ٩٥° .



٥-٣- المشتقات الهالوجينية :

١ التفاعل مع محلول مائي أو إتانولي من نترات الفضة . يمكن تحرير الهالوجين في المركب العضوي باستخدام محلول مائي من نترات الفضة إذا كان الهالوجين موجوداً بشكله المتشرد داخل محلول ، حالة المركبات الهالوجينية شديدة الفعالية مثل هاليدات الأسيل RCOX . يستخدم محلول نترات الفضة الإتانولي في تصنيف فعالية المركبات الهالوجينية المختلفة الأخرى .

أضاف إلى ٢ مل من محلول نترات الفضة الإتانولي ٪ ٠٢ قطرة أو قطرتين من المشتق المفحوص (أو ٥٠ غ) ، فإذا لم يتشكل راسب بكمية محسوبة بدرجة حرارة المخبر سخن المزيج على حمام مائي يغلي لبضع دقائق . تعطي بعض الحموض العضوية أملاكاً فضبية غير منحلة لذا ينصح بإضافة قطرة من حمض الآزوت المدعد ٪ ٥ في نهاية الاختبار وذلك لأن معظم الأملاح الفضبية للحموض العضوية مركبات منحلة في محلول حمض الآزوت المدعد (تحذير : لا يجوز استخدام حمض الآزوت المركز بأي حال من الأحوال لأن ذلك يؤدي إلى انفجار خطير) .

تناقص فعالية المركبات العضوية الهالوجينية تجاه كاشف نترات الفضة الإتانولي وفق الترتيب التالي :

آ - تتفاعل المركبات المنحلة في الماء المحتوية على الهالوجين قابل للتشرد (أو مركبات مثل هاليدات الأسيل ذات الوزن الجزيئي المنخفض التي تعطى مع الماء مركباً قابلاً للتشرد بسرعة) في الحال مع كاشف نترات الفضة حتى ولو كان مائياً .

ب - تفاعل يوديدات الألكيل وهاليدات السلفونيل والأسيل والاتيرات - ألفا الهالوجينية بسرعة .

* ستطرط في الفقرة الأولى من هذا البند إلى الحديث أيضاً عن المركبات العضوية الأخرى المحتوية على الهالوجين مثل هاليدات الأسيل والسلفونيل والاتيرات - الهالوجينية وذلك بهدف مقارنة فعاليتها تجاه الكواشف ، مع فعالية المشتقات الهالوجينية .

ج- تفاعل كلوريدات الألكيل وبروميداتها وكذلك الهايليدات العطرية المحتوية على مجموعات نيترو في أورتو وبارا بسرعة جيدة عند تسخينها مع الكاشف ، أما بدرجة حرارة المخبر فلا يكون تفاعلاً سريعاً . ويكون ترتيب فعالية هاليدات الألكيل بصورة عامة . $\text{الأولية} < \text{الثانوية} < \text{الثالثية}$ ، وقد تتفاعل بعض الهايليدات الثالثية بالبرودة .

د- لا تتفاعل الهايليدات العطرية X-AI مع الكاشف حتى بالتسخين .

٢ التفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي اغل ٥٠ مل من المركب مع ٤ مل من هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي ٥٠ مولي بحضور مكثف ارتدادي لمدة ١٥ دقيقة . تعطي معظم هاليدات الألكيل وهاليدات البنزيل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$ راسباً متبلوراً KX . مذبب ٥ مل من الماء ثم حمض بحمض الأزوت الممدد وافحص بمحلول نترات الفضة .

يحضر محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي ٥٠ مولي بإذابة ٦٠ غ من أقراص هيدروكسيد البوتاسيوم في ٥٥٠٠ مل من الإتانول في زجاجة مغلقة بسدادة فلين . وبعد ٢٤ ساعة من الراحة يفصل محلول الرائق بالإبانة ويرشح لفصل بقايا كربونات البوتاسيوم .

٣ تفاعل استبدال الهايلوجين يعتمد هذا التفاعل على أن كلور الصوديوم وبروم الصوديوم قليل الانحلال في الأسيتون :



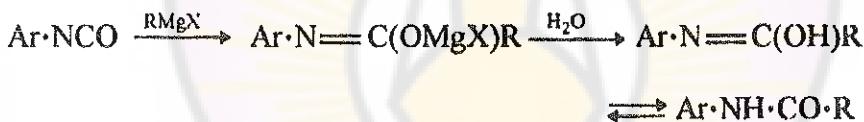
يتضمن الاختبار معاملة محلول من يوديد الصوديوم في الأسيتون النقي بالهايليد . من المحمّل أن آلية التبادل هي من النمط SN2 إذ أن ترتيب فعالية الهايليدات هو : $\text{الأولية} < \text{الثانوية} < \text{الثالثية}$ وأن المشتقات البرومية أكثر فعالية من المشتقات الكلورية .

تعطي البروميدات الأولية راسبًا من بروميد الصوديوم خلال ثلث دقائق عند الدرجة 25° ، وتعطي الكلوريدات الأولية التفاعل عند تسخينها للدرجة 50° ولمدة تصل إلى ست دقائق . يتطلب تفاعل البروميدات الثانوية والثالثية التسخين لدرجات تصل إلى 50° لمدة ست دقائق ، في حين أن الكلوريدات الثالثية لا تتفاعل في هذه الشروط المحددة .

يحضر كاشف بوديد الصوديوم في الأسيتون بإذابة ٥,٧ غ من بوديد الصوديوم في ٥٠ مل من الأسيتون النقي . يكتسب محلول عديم اللون الناتج ، اللون الأصفر تدريجيًا . يحفظ هذا محلول في زجاجة عامة ويتم التخلص منه عندما يصبح لونه بنياً محمرأً .

• مشتقات الاهاليدات الأليفاتية :

نذكر أهمها الأنيليدات Anilides التي تحضر بتحويل الهاليد إلى كاشف غرينيار ثم معالجة هذا الأخير مع الفنيل إيزوسبيتان (تحذير : كاشف سام) ثم حلمهة الناتج .



إن الفنيل إيزوسبيتان سائل عديم اللون يغلي عند الدرجة 114° ، بخاره مدمع للعينين ويتفاعل بسرعة مع الماء معطياً ثائقي فنيل البولة نقطة انصهارها 228° ، لذا يجب حماية هذا الكاشف من الرطوبة الجوية . (راجع مشتقات الأغوال في الفقرة ٣-٣) .



نقاط انصهار الأنيليدات الموافقة لكلوريد الاتيل : 104° وكلوريد البروبيل 92° وكلوريد البوتيل 123° .

• مشتقات الهايدرات العطرية :

يمكن نسخة الهايدرات العطرية وتشكيل منتجات متبلورة ، إلا أنه لا توجد طريقة عامة لإجراء هذه الترجمة . ومع ذلك يمكن تطبيق طريقة مشابهة لترجمة الآثيرات العطرية (الفقرة ٣-٣ ، الفقرة ٤-٨) وذلك بتسخين الهايد العطري مع المزيج السلفونيتري على حمام مائي ثم تنقية المنتج الصلب بإعادة بلورته من الإتانول الممدد . قد يتطلب التفاعل استخدام الأوليسوم ٢٠٪ (تحذير) محل حمض الكبريت المركز (تحذير) وذلك في حالة الهايدرات صعبة الترجمة . ينصهر بارا نيترو يود البنزن عند الدرجة ١٧٤° .

٦-٣- الألدهيدات والكيتونات : Aldehydes and Ketones

١- كاشف ٤،٥-ثنائي نيترو فنيل الهيدرازين - وهو كاشف عام للمركبات الكربونيلية ، يتمثل في إعطاء راسب متبلور من الهيدرازون الموافق . أضف قطرتين (أو ٠٥، ٠١، ٠٠ غ) من المركب المجهول إلى ٣ مل من الكاشف ثم رج المزيج . إذا لم يتشكل راسب في الحال ، دع المزيج جانبياً لمدة ٥-١٠ دقائق : يشير ظهور راسب متبلور إلى كون المركب المفحوص مركباً كربونيلياً ، ويكون قوام الراسب في بعض الأحيان زيتياً إلا أنه لا يلبث أن يتبلور بعد فترة من الزمن .

يحضر كاشف ٤،٥-ثنائي نيترو فنيل الهيدرازين بإحدى الطريقتين التاليتين :

آ- على ٢ غ من ٤،٥-ثنائي نيترو فنيل الهيدرازين في ١٠٠ مل من المثانول . أضف إليه بحذر وبيطء ٤ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير) . لاحظ ارتفاع درجة حرارة المزيج وانحلال المادة الصلبة بأكملها . رشح إذا لم يكن الانحلال تماماً .

بـ- حل ٢٥ غ من ٤٠، ٢ - ثنائي نيترو فنيل الهيدرازين في مزيج من ٤٢ مل من حمض كلور الماء المركز (تحذير) و ٥٠ مل من الماء (ملاحظة : أضف الحمض إلى الماء وليس العكس) بالتسخين على حمام مائي . مدد محلول بعد أن يبرد ، بالماء المقطر إلى ٢٥٠ مل . يستخدم هذا الكاشف في حالة الكيتونات والألدهيدات المتحللة في الماء .

إن الكاشف السابق شديد التمدد وهو مخصص لتفاعلات الكيفية إلا أنه غير ملائم لتحضير مشتقات متبلورة إلا إذا كانت الكميات صغيرة جداً .

تستخدم الكواشف التالية المذكورة في (٢) و (٣) و (٤) بصورة عامة للتferيق بين الألدهيدات والكيتونات .

٢- كاشف Schiff - تعطي الألدهيدات مع هذا الكاشف لوناً زهرياً بينما لا تؤثر الكيتونات فيه . أضف قطرتين (أو ٥٠ غ) من المركب إلى ٢ مل من كاشف Schiff . رج المزيج مع التبريد في حمام من الماء البارد . تعطي بعض الألدهيدات العطرية ، كالفالانيلين نتيجة سلبية .

يحضر الكاشف بإحدى الطريقيتين التاليتين :

آ- حل ٢٠ غ من هيدروكلوريدي باراروز الأنيلين في ٢٠ مل من محلول مائي مشبع ومحضر حديثاً من ثنائي أوكسيد الكبريت . دع المزيج جانباً لبعض ساعات حتى يصبح عديم اللون أو ذي لون أصفر باهت . مدد محلول إلى ٢٠٠ مل واحفظه في زجاجة محكمة الإغلاق ، وإذا لم تكن الزجاجة كذلك فإن الكاشف سوف يفقد ثنائي أوكسيد الكبريت تدريجياً ويستعيد لونه . يفضل حفظ محلول بعيداً عن الضوء والهواء .

بـ- أضف ٢ غ من كبريتيت الصوديوم الحامضة (ميتابي سولفيت الصوديوم) إلى محلول من ٢٠ غ من هيدروكلوريدي باراروز الأنيلين و ٢ مل من حمض كلور الماء في ٢٠٠ مل من الماء .

٣- محلول نيترات الفضة النشادية (كاشف تولين Tollen) . ترجع الألدهيدات دون الكيتونات هذا الكاشف مشكلة مرآة فضية على جدار أنبوب الاختبار . أضف ٣-٢ قطرات (أو ٥ غ) من المركب إلى ٣-٢ مل من الكاشف داخل أنبوب اختبار نظيف . إذا لم يحصل تفاعل ، سخن المزيج على حمام مائي . (تحذير : بعد الانتهاء من إجراء الاختبار تخلص من محتوى الأنبوب بصبه في البالوعة بحضور كمية وفيرة من الماء ثم أغسل أنبوب الاختبار جيداً بحمض الآزوت الممدود وذلك لتخريب فلمينات الفضة الشديدة الانفجار في حالتها الحادة).

يحضر كاشف تولن كما يلي : حل ٣ غ من نترات الفضة في ٣٠ مل من الماء (المحلول أ) و ٣ غ من هيدروكسيد الصوديوم في ٣٠ مل من الماء (المحلول ب) . عندما تحتاج إلى الكاشف امزج في أنبوب نظيف حجمين متساوين (١ مل مثلاً) من محلولين (أ) و (ب) ثم أضف إليهما محلول النشادر المدد قطرة فقطرة من انحلال أو كسيد الفضة . يجب الانتباه كثيراً عند تحضير هذا الكاشف وعند استخدامه أيضاً فيجب عدم تسخينه وعدم تحضير كميات كبيرة منه والاكتفاء بتحضير الكميات المطلوبة للاختبار (راجع الفقرة ٦-٣) .

٤- كاشف فهلنخ Fehling . ترجع الألدهيدات لوحدها كاشف فهلنخ إلى أو كسيد النحاسي ذي اللون الأحمر الأجري . أضف قطرتين (أو ٥٠ غ) من المركب إلى ٣-٢ مل من الكاشف (امزج حجمين متساوين من محلولي فهلنخ «أ» و «ب») وسخن على حمام مائي لمدة ٤-٣ دقائق . تعطى الألدهيدات الأليفانية تفاعلاً إيجابياً ، أما الألدهيدات العطرية فتفاعلاتها غير موثقة في معظم الحالات .

يحضر محلول فهلنخ «أ» بحل ٦٤ غ من بلوراتكبريتات النحاس في الماء الحاوي على بعض قطرات من حمض الكبريت المدد ثم يمدد محلول إلى ٥٠٠ مل .

يحضر محلول فهانغ «ب» بحل ٦٠ غ من هيدروكسيد الصوديوم النقي و ١٧٣ غ من ملح روشن Rochelle (طرطرات البوتاسيوم والصوديوم) في كمية ملائمة من الماء . يرشح عند الضرورة على قمع من الزجاج الناعم ثم تعدد الرشاحة وسوائل الغسيل إلى ٥٠٠ مل . احفظ محلولين بشكل منفصل في زجاجتين محكمتي الإغلاق وامزج منهما عند الحاجة حجمين متماثلين تماماً .

٥- اختبار كبريتيت الصوديوم الحامضة- تفاعل الألدهيدات والكيتونات
البسيطة مع محلول مشبع من كبريتيت الصوديوم الحامضة معطية منتجات متبلورة .



يتم بلوغ حالة التوازن (٧٠-٩٠٪ من منتج الضم مقابل استخدام كميات متكافئة من الألدهيد وثاني الكبريت) خلال ساعة من الزمن ، إلا أن استخدام كمية زائدة من ثاني الكبريت يتزاحم التوازن نحو منتج الضم بشكل تام تقريباً . يمكن استعادة المركب الكربونيلي بإضافة كمية كافية من محلول كربونات الصوديوم أو حمض كلور الماء المدد إلى محلول المائي لمنتج الضم ، ولهذا تستخدم منتجات الضم هذه في تنقية المركبات الكربونيلية وفصلها عن بقية المركبات العضوية الأخرى .

إن الكاشف هو محلول مائي مشبع من ثاني كبريتيت الصوديوم المحتوى على الإتانول ، إلا أن هذا محلول لا يحضر إلا عند الحاجة لأنه يتأكسد ويتفكك عند حفظه . وفي معظم الأحيان يتم استخدام محلول المائي المشبع لثاني الكبريت دون إضافة الإتانول .

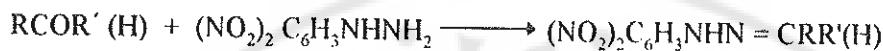
حضر ١٠ مل من محلول مائي مشبع من ثاني كبريتيت الصوديوم وأضاف إليه ٤ مل من المركب الكربونيلي ، رج المزيج بشكل جيد ولاحظ ارتفاع درجة حرارته . إنفصل الراسب المتبلور بالترشيح تحت الضغط المنخفض واغسله بقليل من الإتانول والاتير ثم اتركه يجف .

يحضر كاشف ثاني الكبريت المحتوي على الاتانول بمعاملة محلول مائي مشبع من كبريتيت الصوديوم بـ ٧٠٪ من حجمه بالاتانول . أضف إليه كمية كافية ملائمة من الماء للحصول على محلول رائق .

٦- اختبار اليودوفورم - تعطي كل من الكيتونات المتيلية CH_3COR والأسيتالدهيد تفاعلاً إيجابياً في اختبار تشكل اليودوفورم ، كما تعطي الأغوال ذات البنية CH_3CHOHR الاختبار نفسه لأنها تتأكسد في شروط الاختبار إلى كيتونات متيلية (انظر الفقرة ٤-٢-٥) . حل ١٠ غ أو ٤٥ قطرات من المركب في ٢٠ مل من الماء . إذا لم يكن المركب محلولاً في الماء أضف إليه كمية كافية من الديوكسان للحصول على محلول مجاني . أضف إلى محلول ٢٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ ثم مع الرج قطرة فقطرة من كاشف اليود وiodide-bootsium حتى الحصول لون داكن مستمر من اليود . اترك المزيج للراحة لمدة ٣-٤ دقائق . إذا لم يتشكل راسب اليورفورم CHI_3 في درجة حرارة المخبر ، سخن المزيج على حمام مائي بدرجة ٦٠° . وإذا اختفى لون اليود الباهت من محلول ، أضف قطرات أخرى من الكاشف اليوبي السابق حتى يستقر ثبات اللون الداكن بعد التسخين على حمام مائي (درجة حرارته ٦٠°) لمدة دقيقتين . أضف مع الرج بعض قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم المدد وذلك لإزالة الكمية الزائدة من اليود . مدد المزيج بحجم مماثل من الماء ثم دعه يرتاح جانباً لمدة ١٠-١٥ دقيقة . يكون التفاعل إيجابياً إذا تشكل راسب أصفر من اليودوفورم . افصل هذا الراسب بالترشيح وجففه على ورقة ترشيح وحدد نقطة انصهاره ، (١٢٠°) .
يحضر كاشف اليود وiodide-bootsium بحل ٢٠ غ من يود البوتاسيوم و ١٠ غ من اليود في ١٠٠ مل من الماء .

• مشتقات الألدهيدات والكيتونات :

تفاعل الألدهيدات والكيتونات مع كواشف عديدة منها ، ٢ ، ٤ - ثائي نيتروفنيل الهيدرازون وسمى الكريازيد والهيدروكسيل أمين معطية مشتقات متبلورة هي على التوالي ، ٤ - ثائي نيتروفنيل الهيدرازون وسمى الكريازون والأوكسيم :



١ - ٤،٢ - ثائي نيتروفنيل الهيدرازون . علق ٢٥ غ من ، ٤ ، ٢ - ثائي نيتروفنيل الهيدرازين في ٥ مل من المثانول وأضف إليه بحدار ، ٤ ، ٥ - ٠ ، ٠ مل من حمض الكبريت المركز . رشح المحلول الحار وأضف إليه محلولاً من ، ١ ، ٢ - ٠ ، ٠ غ من المركب الكربوني في أقل حجم ممكن من المثانول أو الإثير (تحذير) . إذا لم تفصل مادة صلبة خلال ١٠ دقائق ، مدد المحلول بحدار بحمض الكبريت المولي . افصل المادة الصلبة بالترشيح تحت الضغط المنخفض واغسلها بكمية قليلة من المثانول المدد . أعد بلورتها من المثانول أو الاتانول المدد أو من محل آخر ملائم . نقاط انصهار مشتقات الأسيتاالدھید ١٦٨° و البوتيراالدھید ١٢٣° و البنزاالدھید ٢٣٧° .

٢ - الأوكسيمات **Oximes** حل ١ غ من كلورهيدرات الهيدروكسيل أسين و ٢ غ من أسيتات الصوديوم المتبلورة في ١٠ - ٨ مل من الماء . أضف إلى المحلول ، ٥ غ من الألدهيد أو الكيتون ثم رج المزيج . إذا كان المزيج عكراً أضف إليه كمية قليلة من الاتانول أو الأسيتون النقي (تحذير) أو الماء حتى الحصول على محلول رائق . رج المزيج لبعض دقائق واتركه جانباً لفترة من الزمن ثم برده فإذا لم يتبلور الأوكسيم سخن على حمام مائي لمدة ١٠ دقائق ثم برد في حمام من الماء والجليد . افصل البالورات بالترشيح واغسلها بقليل من الماء البارد ثم أعد بلورتها من المثانول أو الاتانول .

ملاحظة: يمكن للألدهيدات أو الكيتونات الحاوية على مجموعتي الكيل مختلفتين ، إعطاء مصاوغات فراغية E/Z للأوكسيمات أو الهيدرازونات حيث يصعب في معظم الأحيان فصلهما عن بعضهما بعملية البلورة المتكررة ، لذا فإن للبلورات الناتجة عادة نقاط انصهار غير حادة ليست ناجمة بطبيعة الحال عن عدم تقاؤة المركب الكربوني . ومع ذلك فهناك العديد من المركبات الكربونيلية التي تعطي مصاوغاً فراغياً فريداً أو تعطي أحد المصاوغين بنسبة كبيرة . نقاط انصهار أوكسيمات الأسيتالدھید ٤٧° والبروبيونالدھید ٤٠° والأسيتون ٥٩° وحلقی الهكسانون ٩١° والأسيتوفينون ٥٩° .

٧-٣- الأمينات : Amines

الأمينات مركبات عضوية ضعيفة القلوية تتحلل في حمض كلور الماء الممدد . تتحلل الأمينات الأليفاتية الدنيا وثنائيات الأمين في الماء ولها رائحة نشادية خاصة تميزها عن الأمينات الأخرى غير المنحلة في الماء .

يمكن تمييز الأمينات الأولية والثانوية والثالثية عن بعضها ببعضًا من خلال تفاعಲها مع حمض الآزوتي HNO_2 .

١- التفاعل مع حمض الآزوتي HNO_2 - حل ٢ ، ٠ غ من المادة في ٥ مل من حمض كلور الماء ثانوي المول . برد المحلول في حمام من الجليد ثم أضف بيظء ومع التحريك ، باستخدام قطارة ٢ مل من محلول نيتريت الصوديوم المائي البارد ١٠٪ . استمر في تحريك المزيج مدة ٣-٤ دقائق ثم افحص قطرة من المزيج بورقة النشا اليوديدية (يود البوتاسيوم) . يدل تلون الورقة باللون الأزرق على وجود حمض الآزوتي في الوسط (علل التلون الخاصل؟) .

* يفضل تدبييد قطرة من المزيج بعدة قطرات من الماء في زجاجة ساعة ثم يجري الفحص بورقة النشا اليوديدية .

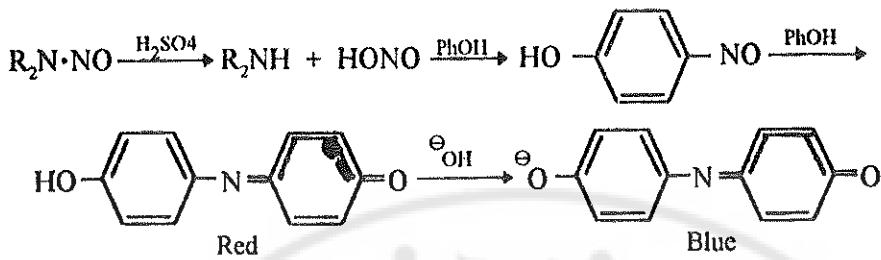
- إذا أعطى التفاعل محلولاً رائقاً مع تحرر غاز الآزوت يكون المركب أميناً أولياً مشبعاً RNH_2 أو آريل أكيل أمين أولي $\text{Ar}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$.

- إذا لم يتحرر غاز الآزوت من المحلول الرائق قد يكون الأمين في هذه الحالة أميناً عطرياً ArNH_2 وللتتأكد من ذلك قسم المحلول إلى قسمين . أضف إلى القسم الأول محلولاً بارداً من ٤ ،٠ غ من الفنتول - ٢ في ٤ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ فيتشكل في حالة الأمين العطري لون أحمر برتقالي (صباغ آزوئي) . سخن القسم الآخر من المحلول على حمام مائي فيتحرر غاز الآزوت مع انتشار رائحة فنولية إذا كان الأمين عطرياً .

- يدل عدم تشكيل صباغ آزوئي على أن الأمين ثالثي مشبع R_3N (يكون اختبار المزيج بورقة النشا اليودية إيجابياً منذ إضافة القطرات الأولى من محلول نتрит الصوديوم لأن حمض الآزوتي المتحرر لا يتفاعل مع الأمين الثالثي .

- إذا كان المركب المفحوص أميناً ثانوياً يتشكل $\text{N-Ni}\text{troszoamine}$ (تحذير)^{*} التي ينفصل عادة على شكل زيت أو مادة صلبة صفراء برترقاليّة نقطة انصهارها منخفضة . ويمكن التأكد من ذلك بإجراء تفاعل نترزة ليبرمان Liberman الذي يتضمن تسخين نيتروزو الأمين مع الفنول وحمض الكبريت المركز : يحرر حمض الكبريت المركز حمض الآزوتي من نيتروزو الأمين ، الذي يتفاعل مع الفنول مشكلاً بارا نيتروزو الفنول الذي يتحد بدوره مع جزيء آخر من الفنول ليعطي الإندوفينول Indophenol ذي اللون الأحمر . يتحول الإندوفينول الأحمر في محلول قلوي إلى شرسبة الإندوفينول الزرقاء اللون .

* مادة مسرطنة (الفقرة ٧-٦-١).



استخلص الزيت الناتج من تفاعل الأمين الثانوي مع حمض الأزوتي بحوالي ٥ مل من الاتير (تحمير) واغسل الملاصقة بالتتابع بالماء ثم بهيلروكسيد الصوديوم الممدد ثم الماء . بخر الاتير . طبق تفاعل نترزة ليبرمان على الزيت أو المادة الصلبة المتبقية : ضع في أنبوب اختبار جاف قطعة آر ١ ، ٠٢-٠٠ غ من المركب النيتروزي وأضف إليه ٠٥ غ من الفنول وسخنه لمدة ٢٠ ثانية . برد المزيج ثم أضف ١ مل من حمض الكبريت المركز (تحمير) فيتشكل لون أحضر شديد (أو أزرق أحضر) يتحول إلى أحمر باهت عند صب المزيج في ٣٠-٥٠ مل من الماء البارد . أضف كمية زائدة من محلول الصوديوم الممدد فيغدو اللون أزرق داكنًا أو أحضر .

- إذا كان المركب أميناً عطرياً ثالثياً PhR_2N فإن حمض الأزوتي المتحرر سوف يعطي محلولاً أحمر برتقالياً داكناً أو راسباً متبلوراً برتقاليّاً ناتجاً عن تشكيل هيدروكلوريد ٢-نيتروزو الأمين (تم النترزة على النواة العطرية وليس على الأزووت). تؤدي قلوبة المحلول أو الراسب البرتقالي المعزول بمحلول هيدوركسيد الصوديوم أو محلول كربونات الصوديوم إلى تحرر C-نيتروزو الأمين الأساس ذي اللون الأخضر اللامع.

سؤال : اكتب تفاعل الترزة الحالص مع الأمينات الثالثية العطرية $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}_2\text{N}$.

٤- اختبار الكربيل أهرين - وهو اختبار خاص بالأمينات الأولية . أضعف إلى أمل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي^{*} نصف المولىي مقدار ٠٥ ، ١٠ ، ٢٠ غ من

ذوب قرصاً من هيدروكسيد البوتاسيوم في امل من الاندول .

الأمين الأولي و ٣ قطرات من الكلوروفورم ثم سخن المزيج حتى الغليان . يعطي التفاعل الكربيل أمين (الايزوسينانيد) ذي الرائحة الشديدة المثيرة للغثيان (تحذير) . وهو اختبار حساس جداً إذ يمكن تحري كميات ضئيلة جداً من الأمين الأولي الذي قد يشوب الأمينات الثانوية أو الثالثية .



يمكن بعد انتهاء التفاعل ، تفكك الايزوسينانيد والتخلص من رائحته بإضافة حمض كلور الماء المركز إلى المزيج .

• مشتقات الأمينات الأولية والثانوية :

١ - **مشتقات الفورميك** - تنتج من تكاثف ، حمض الفورميك مع الأمينات الأولية والثانوية .



قطر ٥ ، غ من الأمين مع ٥ مل من حمض الفورميك ٩٠٪ (تحذير : سائل مدخن بخاره مخرش ويسبب الحروق) ثم برد المزيج في حمام من الجليد . إذا لم ينفصل مشتق الفورميك في الحال ، أشعّب المحلول بملعع كلور الصوديوم التجاري . رشح واغسل الراسب بالماء البارد ثم أعد بلورته من الماء أو الاتانول أو إيتربترول الخفيف (٦٠-٨٠°) . نقاط انصهار مشتقات الألينين : ٤٧° والأورتو تولويدين ٥٩° .

٢ - **مشتقات الأستيل** - تتأسّل الأمينات الأولية أو الثانوية ببلا ماء الأستيل بسهولة (انظر الفقرة ٤-٦-٤-٤) .



إذا أجريت الأستلة في محلول مائي نحصل على نتائج ممتازة - حل ٥ غ من الأمين في حمض كلور الماء ثنائي المول ثم أضاف إليه قليلاً من الجليد المبروش . أصف بعد ذلك محلولاً من ٥ غ من خلات الصوديوم المائية في مل ٢٥ من الماء ثم ٥ مل من بلا ماء الأستيك (تحذير) . رج المزيج وهو بارد حتى اختفاء رائحة بلا ماء الأستيك . اجمع مشتق الأستيل الصلب ثم أعد بلورته من الماء أو الإتانول الممدد . نقاط انصهار مشتق الأنيلين ١١٤° وحلقي هكسيل الأمين ١٠٤° وأورتو التولويدين ١١٢° .

٣- مشتقات البنزوئيل . تعطي الأمينات الأولية والثانوية مع كلوريد البنزوئيل في شروط تفاعل شوتن - بومان Schotten - Bauman ، مشتقات بنزوئيلية :



يتحملمه كاشف كلوريد البنزوئيل ببطء مما يسمح بإجراء التفاعل في وسط مائي ، كما يسمح استخدام هيدروكسيد الصوديوم بحلتمهة الكمية الفائضة عن التفاعل من كلوريد البنزوئيل .



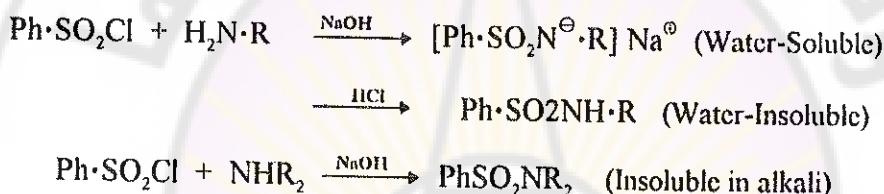
علق في دورق مخروطي صغير مغلق بإحكام بسدادة فلينية ، ١ غ (أو ١ مل) من المادة في ٢٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ وأضاف إليه على دفعات ، مع الرج والتبريد بالماء مقدار ٢ مل من كلوريد البنزوئيل^{*} . رج المزيج بعنف لمدة ١٠-٥ دقائق حتى اختفاء رائحة كلوريد البنزوئيل . افحص

* كلوريد البنزوئيل سائل مدخن بخاره ذو تأثير مخرش ويسبب حروقا ويفضل إجراء التفاعل ضمن الحزانة الساحبة للدخان .

باهاء الوسط وتأكد من أن المزيج ذو تفاعل قلوي . افصل المشتق البنزورئيلي الصلب بالترشيح واغسله بقليل من الماء البارد ثم أعد بلورته من الاتانول المطلق أو المدد . نقاط انصهار مشتقات الأنيلين 163° والأورتو تولويدين 144° ومثيل الأمين 80° وإتيل الأمين 71° .

٤- مشتقات بنزن السلفونيل وباراتولوين السلفونيل (السلفوناميدات) :

تعطي الأمينات الأولية أو الثانوية مع كلوريد بنزن السلفونيل أو كلوريد بارا تولوين السلفونيل في وسط مائي مشتقات سلفوناميدية ، أما الأمينات الثالثية فلا تعطي هذا التفاعل .



السلفوناميدات المشتقة من الأمينات الأولية حلولة بصورة عامة في محلول قلوي مدد (محلول الصود أو البوتاسيوم ٥٪) وتصبح عديمة الانحلال عند تحميض محلول ، أما السلفوناميدات المشتقة من الأمينات الثانوية فهي عديمة الانحلال (لماذا؟) .

عامل ١ غ (أو ١ مل) من الأمين باربعة مكافئات مولية من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ١٠٪ (حوالي ٢٠ مل) ثم أضف بكميات صغيرة مع المرج حوالي ٣ غ من كلوريد بنزن السلفونيل أو كلوريد بارا تولوين السلفونيل (تحذير: أكال) . رج المزيج بعنف أو سخنه باطف لإزالة الفائض من كلوريد الحمض . حمض بحمض كلور الماء المدد ثم افصل السلفوناميد بالترشيح . أعد بلورته من الاتانول أو الاتانول المدد .

إن استخدام كلوريد بارا تولويدين السلفونيل الصلب (٦٩°) بصورة عامة أفضل من استخدام كلوريد بتنز السلفونيل السائل ، كما أن البنزن سلفوناميدات المشتقة من بعض الأمينات الثانوية هي بصورة عامة زيوت أو مواد صلبة ذات نقاط انصهار منخفضة يصعب بلورتها أما باراتولويدين السلفوناميدات الموافقة فهي دوماً مواد صلبة ذات نقاط انصهار أكثر ارتفاعاً . وهكذا يمكن استناداً إلى المعطيات السابقة تبييز الأمينات الأولية والثانوية والثالثية عن بعضها بعضاً من خلال هذا التفاعل (طريقة هنزبرغ Hinsberg) .

٥- البيكرات - يتحدد حمض البيكريك مع الأمينات معطية أملاح البيكرات الصلبة التي تملك عادة نقاط انصهار مميزة .



ل معظم البيكرات التركيب مول / مول من الأمين وحمض البيكريك . إن بيكرات الأمينات وخاصة ذات القلوية الشديدة نسبياً أكثر ثباتاً من العقدات π المتشكلة من حمض البيكريك ومركبات هيدرو الكربون العطرية .

إذا كان الأمين منحلًا في الماء امزجه مع زيادة طفيفة (حوالي٪ ٢٥) من محلول حمض المر المائي المشبع (الانحلال في الماء البارد حوالي٪ ١) ، وإذا لم يكن الأمين منحلًا في الماء ، حله بإضافة حمض كلور الماء الممدد (١: ١) بمعدل ٣-٢ قطرات منه لكل ٣-٢ مل من الماء ثم أضاف إليه محلول حمض المر بزيادة طفيفة . وإذا لم يتشكل راسب بعد إضافة محلول حمض المر ، دع المزيج يرتاح لبعض الوقت ثم رجه بعنف . افضل البيكرات المترسبة بالترشيع ثم أعد بلورتها من الماء الحار أو الاتانول المطلق أو الممدد أو من أي محل مناسب آخر . نقاط انصهار بيكرات المتيل أمين ٢١٥° والإتيل أمين ١٦٥° .

• مشتقات الأمينات الثالثية :

١- **الميتيوديدات Methiodides** . يتفاعل يوديد المتيل (تحذير) مع الأمينات الثالثية مشكلاً يوديدات الأمونيوم الرباعية المتبلورة (الميتيوديدات) . بعض هذه المشتقات ماصة للرطوبة .



إن نقاط انصهار مشتقات ثلاثي متيل الأمين 230° والبيريدين 118° .

٢- **البيكرات** تعطي الأمينات الثالثية مع حمض البيكريليك التفاعل نفسه الذي تعطيه الأمينات الأولية والثانوية (راجع مشتقات الأمينات الأولية والثانوية) .

٣- **مشتقات باراتولوين سلفونات** . يتحدد باراتولوين سلفونات المتيل مع كثير من الأمينات الثالثية معطياً مشتقات متبلورة .



٤- **C-نيتروز والأمينات العطرية الثالثية** . تعطي مركبات - N ، - N-ثنائي الكيل الأنيلين بالتفاعل مع حمض الآزوتي مشتقات بارا نيتروزو صلبة خضراء اللون .

حل ١٠ غ من ثنائي متيل الأنيلين في ١٠ مل من حمض كلور الماء الممدد (١:١) . برد محلول إلى -5° ثم أضف بيطرء مع التحريك ٤ مل من محلول نيتريت الصوديوم ١٠٪ ، وبعد ٢٠ دقيقة افصل راسب الهيدروكلوريك المتبلور الأصفر بالترشيع واغسله بقليل من حمض كلور الماء الممدد . حل الراسب في أقل كمية ممكنة من الماء وأضف إليه محلول كربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم لتفكيك الهيدروكلوريك (أي حتى يصبح الوسط قلويآ) ثم استخلص الأساس الحر بالاتير (تحذير) . بخّر الاتير على المبخرة الدوارة ثم أعد بلورة بلورات بارا نيتروزو ثنائي متيل الأنيلين ذات اللون الأخضر من إتير البترول ($60-80^{\circ}$) أو من التولوين . ينصهر المركب النقي عند الدرجة 85° .

٨-٣-الحموض الكربوكسيلي : Carboxylic Acids

١ التفاعل مع محلول بيكربونات الصوديوم - يمكن تمييز الحموض الكربوكسيلي عن المركبات الأخرى ذات الصفة الحمضية الضعيفة كالفنولات والإنولات ومركبات نيترو الألكان بتفاعلها مع محلول ثاني كربونات الصوديوم وتحريرها غاز CO_2 . ضع في زجاجة ساعة امل من محلول بيكربونات الصوديوم ٥٪ وأضف إليه قطرة من الحمض الكربوكسيلي السائل أو كمية قليلة من المسحوق الصلب ولا حظ انطلاق غاز CO_2 . يجب في الحالات التي يكون فيها التفاعل بطبيأ ، التأكد من تحرر غاز ثانوي أوكسيد الكربون : حضر محلولاً مثانوليًا لكمية قليلة من الحمض الكربوكسيلي وأضفه بحذر وبيطء إلى محلول مشبع من محلول البيكربونات . لاحظ حصول فوران عنيف عند سطوح التماس .

٢. تشكل الإستر - سخن لمدة دقيقةين كمية قليلة من الحمض مع جزيئين من الإتانول المطلق (تحذير) وجزء من حمض الكبريت المركز (تحذير) . برد المزيج ثم صبه بحذر في جفنة تبخير تحتوي على محلول كربونات الصوديوم المائي . شم الرائحة المنتشرة في الحال . يعطي الحمض الكربوكسيلي إستراً برائحة جميلة (استرات الحموض ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة مركبات عديمة الرائحة في معظم الأحيان) .

• مشتقات الحموض الكربوكسيلي :

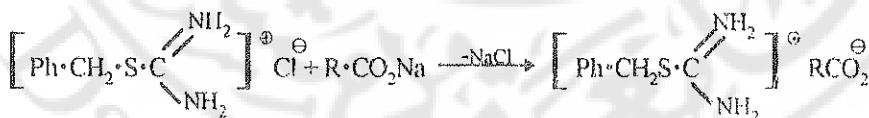
١-الأميدات والأنيلides Anilide والباراتولويدات Paratoluidides - تحضر هذه المركبات المتبلورة من تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع زيادة من كلوريد التيونيل ثم معاملة كلوريد الحمض الناتج بمحلول النشادر أو الأنيلين أو بارا التولويدين (بارا متيل الأنيلين) على التوالي :



تقطير كلوريد الحمض - ضعف ٥ ، ١-٠ غ من الحمض الكربوكسيلي الجاف (استخدم مسحوقاً ناعماً إذا كان المركب صلباً) في دورق سعته ٢٥ مل وثبت على هذا الأخير مكثفاً ارتدادياً . أضف إلى الحمض ٥-٥ مل من كلوريد التيونيل القطر حديثاً (تحذير) ثم قطر المزيج تقطيراً ارتدادياً لطيفاً لمدة ٣٠ دقيقة . يفضل ضع قطعة رخوة من قطن الصوف في الفوهة العلوية للمكثف وذلك للحيلولة دون دخول الرطوبة . أعد تركيب الجهاز بحيث يصلح لإجراء تقطير عادي . قطر كلوريد التيونيل غير المتفاعل (ن غ ٧٨°) ثم احتفظ بكلوريد الحمض الكربوكسيلي المتبقى في دورق التقطير لإجراء التعاملات اللاحقة عليه .

تقطير الأنييلات . ملء كلوريد الحمض بـ ٥ مل من الآثير أو البنزين (تحذير) وأضف إليه محلولاً من ٢ غ من الأنيلين النقي في ١٥-٢٠ مل من محل نفسه حتى اختفاء رائحة كلوريد الحمض . إن إضافة كمية زائدة من الأنيلين لا تضر بالتفاعل . استخلص المزيج بمحلول حمض كلور الماء المدد لفصل الأنيلين غير المتفاعل . اغسل الطبقة العضوية بـ ٣-٥ مل من الماء لإزالة آثار الحمض ثم بخر محلل . أعد بلورة الأنييل من الماء أو من الإنثالول المدد أو من أي محلل مناسب آخر .

٢- أملاح S-بنزيل الإيزوتيرورونيوم - يتفاعل كلوريد S-بنزيل الإيزوتيرورونيوم مع الأملاح المعدنية القلوية للحموض الكربوكسيلية معطياً منتجات متبلورة .



يجب تفادي القلونة الشديدة لمزيج التفاعل حتى لا يتفتكك الأساس الحر إلى الفنيل مثان تيول ذي الرائحة غير المقبولة .

* كلوريد التيونيل : سائل مذقن شديد التحرش ، يجب استخدامه في الحزانة الساحبة للدخان .

٩-٣- هاليدات المحموض الكربوكسيلية : Acids Halides

- ١- يمكن تحرير وجود الهالوجين بتطبيق اختبارات كشف الهالوجينات (الفقرة ٥-٢) .
- ٢- تتحلله معظم هاليدات المحموض بسرعة بالماء معطرية محلولاً حامضياً (حمض الهالوجين الماء + الحمض الكربوكسيلي) يتفاعل مع محلول بيكربونات الصوديوم محسرًا غاز CO_2 . ضع في أنبوب اختبار ٥ مل من الماء ثم أضف باحتراس بضع قطرات من كلوريد الأستيل (تحذير) . لاحظ عدم انحلال كلوريد الأستيل في الماء إلا بعد تحرير المزيج حيث يتحلله معطرًا تفاعلاً ناشراً للحرارة .
يمكن تحرير شاردة الكلور بمحلول نيترات الفضة (الفقرة ٥-٢) .



- ٣- اختبار تشكل الإستر - ضع في أنبوب جاف ١ مل من الإتانول المطلق (تحذير) وأضف إليه ببطء قطرة فقطرة (بالاستعانة بقطارة) ١ مل من كلوريد الحمض (كلوريد الأستيل) . تحرر انطلاق غاز كلور الهيدروجين أثناء عملية الإضافة . صب المزيج فوق ٢ مل من محلول ملحي مشبع ولا حظ تشكل طبقة علوية من الإستر (أسيتات الإتيل) ذي الرائحة الجذابة . أضف كمية قليلة من كربونات الصوديوم لتعديل الحمض ولا يلاحظ انتشار رائحة الإستر بوضوح أكثر .

* مشتقات هاليدات المحموض :

- ٤- الحاصمة إلى المحموض الكربوكسيلي المواتقة وتحضير مشتقاته . وهو إجراء عام يتضمن حلبة كلوريد الحمض (أو بلا ماء الحمض ، الفقرة ١٠-٣) بتسبكينه مع قلوي مدد ثم تحميض محلول الناتج بحمضي كلور الماء الماء . إذا كان الحمض الكربوكسيلي قليل الانحلال في الماء افضله بالترشيح ثم أخذ بلورته من محل مناسب ثم حضر بعض مشتقاته (الفقرة ٨-٣) .

٢- التحويل إلى أنييليدات - تحول كلوريدات الحموض مباشرة إلى الأنييليدات المواتقة بالتفاعل مع الأنيلين (الفقرة ٨-٣) .

١٠-٣- بلا ماءات الحموض Acid Anhydrides :

- تحلله بلا ماءات الحموض في أبسط حالاتها في محلول مائي وتعطي حمضًا كربوكسيلياً (بلا ماء متناظر $\text{RCO}_2\text{COR}'$) أو حمضين (بلا ماء غير متناظر $\text{RCO}_2\text{COR}'$) ويتفاعل الحمض الكربوكسيلي المتحرر في هذه الحالة مع محلول بيكربونات الصوديوم محرراً غاز CO_2 (الفقرة ٨-٣) .

- تعطي بلا ماءات الحموض بالتفاعل مع الأغوال استرات : يتفاعل بلا ماء الأستيل مع الإتانول في وسط حمضي معطياً آسيتات الإتيل ذات الرائحة الجميلة (انظر ٩-٣) .

- اختبار حمض الهيدروكساميك Hydroxamic Acid . تعطي بلا ماءات الحموض (و كذلك الاسترات وكلوريدات الحموض وبعض الأميدات الأولية الأليفاتية) اختبار حمض الهيدروكساميك : يتضمن هذا الاختبار التفاعل مع الهيدروكسيل أمين بحضور هيدروكسيد الصوديوم وتشكيل ملح صوديومي لحمض الهيدروكساميك المواافق ، ثم التحميض وإضافة محلول فوق كلور الحديد الذي يؤدي إلى تشكيل معقد لحمض الهيدروكساميك مع الحديد Fe^{+3} بلون أحمر بنفسجي .



تعطي بعض الاسترات ، بشكل رئيسي استرات حمض الكربون وحمض الكرباميك وحمض الكبريت والحموض اللاعضوية الأخرى ، في هذا الاختبار لوناً أصفر فقط . من جهة أخرى ، يفضل قبل إجراء هذا الاختبار فحص المركب مباشرة بمحبول فوق كلور الحديد :

أ- حل قطرة أو بضع بليلات صغيرة من المركب المفحوص في ١ مل من الإتانول ٩٥٪ ثم أضاف إلى المحلول ١ مل من حمض كلور الماء المولي . أضاف قطرة من فوق كلور الحديد ٥٪ ولا حظ اللون الناتج ، فإذا ظهر لون بنفسجي أو أزرق أو أحمر برتقالي لا يمكنك حينئذ تطبيق اختبار حمض الهيدروكساميك على المركب المفحوص .

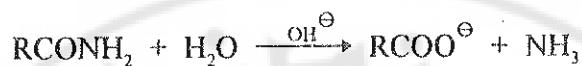
ب- امزج قطرة أو عدة بليلات (~ ٥٠ غ) من المركب مع ١ مل من محلول نصف مولي من هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين في الإتانول ٩٥٪ ، ثم أضاف ٢٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي سداسي المول . سخن المزيج حتى الغليان ثم دعه يبرد قليلاً ثم أضاف إليه ٢ مل من محلول حمض كلور الماء المولي . إذا كان محلول الناتج غير رائق أضاف إليه ٢ مل من الإتانول ٩٥٪ (تحذير) . أضاف قطرة من محلول فوق كلوريد الحديد ٥٪ ولا حظ اللون الناتج . إذا لم يستمر اللون أضاف إلى محلول قطرات جديدة من الكاشف حتى يعم اللون محلول بأكمله (تكتفي عادة قطرة من محلول فوق كلوريد الحديد) . قارن اللون المحاصل مع اللون الناتج في الاختبار (أ) . يكون التفاعل إيجابياً إذا تشكل لون أحمر بنفسجي واضح بالمقارنة مع اللون الأصفر الذي يحصل عندما يفحص بلا ماء الحمض مباشرة بمحلول فوق كلور الحديد في وسط حمضي .

• مشتقات بلا ماءات المجموع:

- ١- الخلمهة إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة (الفقرة ٣-٩) .
- ٢- التحويل إلى أنييليدات : سخن ١ غ من بلا ماء الحمض مع ١ غ من الأنيلين في حمام مائي يغلي لمدة ٥ دقائق . أضاف إلى المزيج ٥ مل من الماء ثم سخنه ومن ثم برده . بلور الأنييليد المتشكل من الماء أو الإتانول المائي .

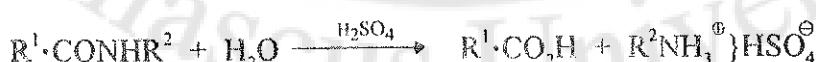
١١-٣-الأميدات :Amides

أ- حلقة الأميدات الأولية - يؤدي تسخين الأميدات البسيطة (الأولية) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد إلى تحرر النشادر بسرعة مع تشكيل ملح للحمض الكربوكسيلي .



تحصل الحلقة التامة بفعل هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ أو باستخدام محلول حمض الكبريت ١٠٪ لـ ٣-١ ساعات ، ويفضل استخدام حمض الكبريت (لأنه غير طيار) عند إجراء الحلقة في وسط حمضي وكذلك عند تحميض المحلول الناتج عن الحلقة القلوية وذلك كي يصبح بالإمكان تقطير الحموض المسؤول إذا كانت طيارة . ١ غل ٥ ، ٤ غ من الأميد مع ٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ ولاحظ تحرر غاز النشادر .

ب- حلقة الأميدات المتبادلة - إن حلقة الأميدات المتبادلة أكثر صعوبة ويتوقف اختيار الوسط القلوي أو الحمضي على انحلال المركب في الوسط وعلى تأثير الكاشف على متجهات الحلقة ، فالأميدات المتبادلة ذات الوزن الجزيئي المترافق نسبياً (مثل الأستيانيليد) تتحلله بطيئاً في محلول حمض الكبريت ١٠٪ أو في محلول الصود ١٠٪ لـ ٢-٣ ساعات أما الأميدات المتبادلة الأخرى القليلة الانحلال في الماء فلا تعطي بصورة عامة نتائج مرضية إلا في محلول من حمض الكبريت أكثر تركيزاً مثل حمض الكبريت المركز ٧٠٪ (يحضر بإضافة ٤ مل من حمض الكبريت بحدり شديد ومع التحريك والتسريع إلى ٣٠ ٣٠ مل من الماء) وهذه هي حالة البنزانيليد أو البنزو تولويديات .



حلبة الأسيتانييليد $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ بحمض الكبريت٪ ١٠:

قطر ١ غ من الأسيتانييليد تقظيرًا ارتاديًا مع ٢٠ مل من حمض الكبريت، المدد (تحذير)٪ ١٠ لمدة ٢ - ٣ ساعة . قطر مزيج التفاعل تقظيرًا اعادياً واجمع ١٠ مل من القطرة التي تحتوي على حمض الخل . برد ما بقي في الدورق ثم قلونه بمحلول هيدروكسيد الصوديوم٪ ٢٠ . برد ثم استخلاص بالاتير (تحذير) . قطر الاتير في المبخرة الدوارة ثم افحص البقايا التي تتكون من الأئلين .

حلبة البنزانييليد $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$ بحمض الكبريت٪ ٧٧:

قطر ١ غ من البنزانييليد مع ١٥ - ١٠ مل من حمض الكبريت٪ ٧٧ (تحذير) تقظيرًا ارتاديًا لمدة ٣٠ دقيقة . دع المزيج يبرد ثم اغسل المكشوف بالماء الساخن لإعادة حمض البنزوئيك المتتصعد إلى داخل الدورق . افصل الحمض بالترشيح واغسله بالماء ثم أعد بلورته من الماء الساخن أو من أي محل مناسب آخر . قلون الرشاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم٪ ٢٠ - ١٠ ثم بردها واستخلاصها بالاتير . بخر الاتير في المبخرة الدوارة فيقي في دورق التقظير مركب الأئلين .

• مشتقات الأئلينات البسيطة $(\text{Ar})\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$:

١ - الملحمة ثم التعرف على الحمض الكربوكسيلي - يمكن إجراء ذلك بغلي الأميدات مع محلول الصود٪ ١٠ ثم تحميض المحلول القلوي البارد بحمض كلور الماء المدد . إذا كان الحمض الكربوكسيلي قليل الانحلال في الماء يفصل بالترشيج . أما الحموض الكربوكسيلية المنحلة في الماء فيمكن فصلها بالاستخلاص بالاتير أو بتقطيرها من المحلول المائي الحمضي . فيما يلي كيفية حلبة البنزاميد $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ (اعمل في المفرزة الساخنة للدخان) وفصل حمض البنزوئيك .

ضع في دورق مخروطي سعة ١٠٠ مل مزود بكشاف ارتادي ، حوالسي ١ غ من البنزاميد و ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم٪ ١٠ . اغسل

المزيج بلطف لمدة ٣٠ دقيقة فيتحرر غاز النشادر بوفرة . افضل المكثف ثم استمر في غلي المزيج لمدة ٤-٣ دقائق وذلك لطرد بقية النشادر . برد محلول في حمام من الجليد ثم أضف بحذر وبكميات صغيرة حمض كلور الماء المركز (تحذير) حتى يصبح محلول شديد الحموضة ، ولاحظ انفصال حمض البنزوئيك . اترك المزيج في حمام الجليد فترة من الزمن ثم افصل حمض البنزوئيك بالترشيح تحت الضغط المنخفض . اغسله بقليل من الماء البارد ثم خلصه جيداً من الماء بتركه على المرشحة لفترة إضافية ثم أعد بلورته من الماء الحار .

٢- الكزانثيل أميدات Xanthyl Amides - يتفاعل الكزانثيدول مع الأميدات البسيطة مشكلاً الكزانثيل أميدات (أو ٩-أسيل أمينو الكزانتون) المتبلورة .



*مشتقات الأميدات المتبادلة :

تحلله أميدات الحموض الكربوكسيلية العطرية ، المبادلة من النمط أو ArCONR ، في المحلول القلوي بيضاء ، لذا يتم حلمتها عادة في وسط حمضي ويفضل في هذه الحالة حمض الكبريت ٧٠٪ (تحذير) . اتبع الإجراء المشروح في حالة البنزاينيلid (الفقرة ١١-٣ ب) .

الفصل الرابع

تحضير بعض المركبات العضوية



٤-١-الألكنات : Alkenes

يُمكن أن تتوضع الرابطة المزدوجة كربون - كربون في نهاية السلسلة : $R-CH=CH_2$ أو في مواضع أخرى منها $R^1-CH=CH-R^2$. وهناك العديد من الطرق التي تسمح بأخذ رابطة مزدوجة كربون - كربون في سلسلة كربونية مشبعة ، وتعتمد هذه الطرق على حذف ذرتين أو مجموعتين من ذرتي كربون متجاورتين مثل حذف H_2O من الأغوال RCH_2CH_2OH أو حذف HX من الهاليدات RCH_2CH_2X .

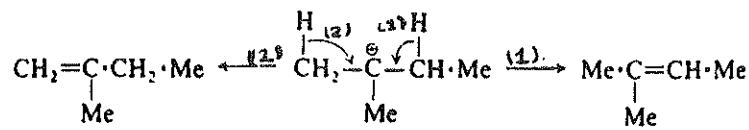
تتم بلمهة الأغوال عموماً باستخدام المحموض مثل حمض الفسفور وحمض الكبريت ، إلا أن حمض الفسفور يفضل في المخبر على حمض الكبريت لأن هذا الأخير يؤدي إلى إعطاء مراديد غير جيدة من الألكنات وذلك بسبب التفحّم الجزئي للأغوال . وهناك كواشف أخرى تستخدم لإجراء البلمية مثل كبريتات البوتاسيوم الحامضة وكبريتات النحاسي اللامائي . ويمكن من جهة أخرى بلمية الأغوال بصورة جيدة بإمرار أبخرتها على الألومين الساخن . تبلمه الأغوال الثالثية بصورة عامة بسرعة وبسهولة أكثر من الأغوال الثانوية والأولية .

٢- متيل البوتين - ٢ :

يؤدي تسخين ٢-متيل البوتانول - ٢ مع حمض الفسفور إلى تشكيل مزيج من مصاوغين (متماكبين) موضعين هما ٢-متيل البوتن - ٢ و ٢-متيل البوتن - ١ بنسبة ٤ : ١ . ويمكن تحديد المصاوغين إلى بعضهما باستخدام طرائق كروماتوجرافية مثل glc .



يحصل تفاعل الحذف عبر تشكيل كربوكاتيون ثالثية متوسطة وفق الآلية El ويتشكل وبالتالي المصاوغ الأكثر استabilitاً وهو الأكثر ثباتاً (قاعدة زايتسيف Zaitsev) .



ضع في دورق كروي سعة ١٢٥ مل مقدار ٢٥ غ (٣١ مل ، ٠٠ مول) من ٢-مثيل البوتانول -٢ و ١٠ مل من حمض أورتو الفسفور ٪ ٨٥ (تحذير) . حرك الدورق دائرياً حتى الامتزاج التام . صل الدورق بعمود تجهيزه طوله ٢٠ سم ومكثف نازل متصل بمزراب ينتهي إلى دورق استقبال مبرد من الخارج بمزيج من الماء والجليد (الشكل ١-٤) .



(الشكل ١-٤)

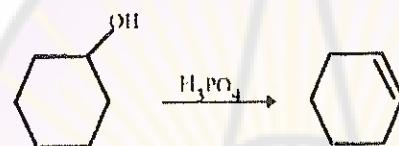
أضف بضع قطع من حجر الخفاف لتنظيم الغليان وسخن المزيج بلطف على موقد بنسين . اجمع الألken الذي يتقطر في المجال ٣٨-٣٥ ° خلال فترة ٣٠ دقيقة .

جفف القطارة بـ ٢-١ غ من كبريتات المغنيسيوم . اغسل جهاز التقطر ثم جففه لكي تستخدمه في مرحلة لاحقة . أبن القطارة المجففة إلى دورق ملائم ثم أعد التقطر من جديد . اجمع الجزء الذي يغلي عند ٣٧-٣٨° . المردود هو ٥٠٤ غ (٦٤٪) من المصاوغين ٢-مثيل البوتن -٢ و ٢-مثيل البوتن -١ بنسبة ٤:١ على التوالي . يغلي ٢-مثيل البوتانول -٢ عند الدرجة ١٠٢° .

حلقي الهكسين :

يتبلمه حلقي الهكسانول عند تسخينه مع حمض الفسفور ٨٥٪ معطياً

حلقي الهكسين :



رَكَبْ عَلَى إِحْدَى الْفَتْحَاتِ الْثَلَاثِ لِدُورَقْ سُعَةِ ١٢٥ مَل ، عَمْدَةٌ تَجْزِئَةٌ يَعْمَلُ فِي نِهَايَتِهِ الْعَلَوِيَّةِ مِيزَانْ حَرَارَة ، وَرَكَبْ عَلَى الْفَتْحَةِ الثَّانِيَّةِ قَمْعَ فَصْلٍ . أَغْلَقَ الْفَتْحَةَ الْثَالِثَةَ بِسَدَادَة . صَلَ عَمْدَةَ التَّجْزِئَةِ بِمَكْثُوفٍ فَعَالٍ ثَنَائِيِّ السُّطْحِ نَازِلٌ يَتَصَلُّ بِزَرَابٍ يَؤْدِي إِلَى دُورَقْ تَرْشِيهِ (دُورَقْ اسْتِقبَال) مِبْرَدٌ مِنَ الْخَارِجِ بِالْجَلِيدِ .

ضَعَ فِي دُورَقْ ١٢،٥ غَ مِنْ حَمْضِ أُورْتُوْ فَسْفُور٨٥٪ (تَحْذِير) وَسَخِّنْهُ فِي حَمَامِ زَيْتِيٍّ إِلَى الْدَرْجَةِ ١٦٠-١٧٠° (دَرْجَةُ حَرَارَةِ الْحَمَامِ الزَّيْتِيِّ) . نَفْطَ بُوْسَاطَةَ قَمْعِ الْفَصْلِ ٦٢،٥ غَ (٦٢٥ مَول) مِنْ حلقي الهكسانول خَلَالِ سَاعَةٍ إِلَى سَاعَةٍ وَنَصْفٍ مِنَ الزَّمْنِ . وَعَنْدِ الْإِتْهَاءِ مِنْ إِضَافَةِ حلقي الهكسانول بِأَكْمَلِهِ ارْفَعْ دَرْجَةَ حَرَارَةِ الْحَمَامِ الزَّيْتِيِّ إِلَى حَوْالَيِّ ٢٠٠° وَحَافِظْ عَلَيْهَا لِمَدَةِ ١٥-١٠ دِقِيقَةٍ . يَجِبُ أَلَا تَرْتَقِعَ دَرْجَةُ الْحَرَارَةِ فِي أَعْلَى الْعَمْدَةِ عَنِ ٩٠° . أَشْبِعْ الْقَطَارَةَ بِالْمَلْعَ

وافصل الطبة العلوية وجفتها ببكرات المفتزوم . قطر حلقي الهاكسن الخام مستخدما عمود تجزئة فعال واجمع الجزء الذي يغلي عند الدرجة ٨١-٨٣° . إن معظم ما يبقى في الدورق هو حلقي الهاكسانول . المردود من حلقي الهاكسن ٤١ غ (%) . يغلي حلقي الهاكسانول عند الدرجة ١٦١° .

سؤال : اشرح آلية تفاعل الحذف السابق .

٤-٤-١- هاليدات الألكيل : Alkyl Halides

يمكن أن يتوضع الهالوجين في هاليدات الألكيل على ذرة كربون أولي RCH_2X أو ثانوي R_2CHX أو ثالثي R_3CX . إذا ارتبط الكربون الحامل للهالوجين (الكربون) بثلاث متادلات مختلفة (هاليدات ثانوية أو ثالثية) يغدو الجزيء في هذه الحالة غير مناظر مرآتياً (يدوياً) Chiral مثل $^*\text{CHClEtMe}$ ويدعى الكربون بالكربون غير المتناظر.

تعد الأغوال بصورة عامة مركبات أولية هامة لتحضير هاليدات الألكيل .

٤-٢-١- تحضير كلوريدات الألكيل من الأغوال:

يمكن استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الأغوال الثالثية (مثل تحضير كلور ثالثي البوتيل) بسموأة وذلك بتفاعل الغول مع حمض كلور الماء المركز بدرجة الحرارة الاعتيادية (عمل ذلك مقارناً مع البوتانيول - ١). إنه تفاعل تبادل نوكليوفيلى SN1 يمر عبر كربوكاتيون متوسطة ثابتة نسبياً.



تحتاج الأغوال الثانوية ، وبصورة أكثر الأغوال الأولية ، شرطًا أقوى إذ يجب تسميمها مع حمض كلور الماء بحضور كلور الزنك اللامائي . تتفاعل الأغوال الأولية بصورة خاصة وفق الآلة SN_2 .

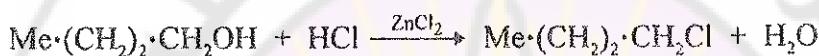
يمكن من جهة أخرى تحضير كلوريدات الألكيل من تفاعل الأغوال مع

كلور البيونيل :

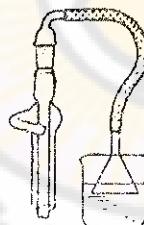


١- كلور البوتان :

يؤدي تقطير البوتانول - ١ تقطيراً ارتدادياً مع مزيج من كلور الزنك وحمض كلور الماء إلى شكل ١ - كلور البوتان :



استخدم جهازاً مؤلفاً من دورق كروي سعة ١٢٥ مل وملف ارتدادي نهاية العلوية متصلة بادة لامتصاص كلوريد الهيدروجين (الشكل ٢-٤) . تكون هذه الأخيرة من أنبوب متصل بقمع مقلوب مغمور إلى ما دون سطحه بقليل في كمية من الماء .



(الشكل ٢-٤) جهاز لامتصاص غاز كلور الهيدروجين (مضخدة)

ضع في الدورق (دورق جاف) ٣٢ غ (٢٥ ، مول) من كلور الزنك اللامائي (تحذير) و ٢٠ مل (٧٥، ٢٣ غ) من حمض كلور الماء المركز (تحذير) . أضف إلى المزيج ٢٥ غ (٥، ١٢٥ مل ، مول) من البوتانول - ١ (ن غ : ١١٨°) (تحذير) ثم قطر المزيج بلطف تقطيراً ارتدادياً لمدة ١،٥ ساعة على

شبكة معدنية أو حمام مائي . أعدد تركيب الجهاز لإجراء تقطير عادي (تقطير نازل) (الشكل ١١-٣-٢) واجمع السائل الذي يتقطر مادون ١١٥° . افصل الطبقة العلوية للقطارة وامزجها مع حجم مماثل من حمض الكبريت المركز (تجذير) وذلك لإزالة الشوائب ذات درجات الغليان المرتفعة والتي يصعب فصلها بالتنقير . انقل المزيج إلى دورق سعته ١٢٥ مل وصله بمكثف ارتديادي ثم قطره ببطء لمدة ٢٠-١٥ دقيقة (الشكل ١٠-٣-٢) . قطر المزيج بعد ذلك تقطيراً نازلاً لفصل ١ - كلور البوتان الذي يتقطر عند الدرجة ٧٦-٧٩° (الشكل ١١-٣-٢) . اغسل القطرارة على التتابع باستخدام قمع فصل بـ ٢٥ مل من الماء و ١٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ ثم ٢٥ مل من الماء . جففها بعد ذلك بكلور الكلسيوم اللامائي . قطر الرشاحة واجمع ١ - كلور البوتان عند الدرجة ٧٨-٧٥° . المردود : ٧-٨ غ (٦٥-٦٩٪) .

٤-٢-٤- تحضير بروميدات الألكيل من الأغوال:

إن البروميدات بصورة عامة أسهل تحضيراً من الكلوريدات . يمكن تحضير البروميدات الثانوية أو الثالثية بتسخين الأغوال الموافقة مع حمض بروم الماء ذي درجة الغليان الثابتة ، إلا أنه يفضل في حالة الأغوال الأولية إجراء التفاعل بحضور حمض الكبريت وذلك لتسريع التفاعل وتحسين المردود .



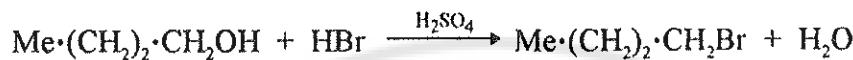
سؤال : اشرح آلية تأثير حمض الكبريت في تسريع التفاعل مع الأغوال الأولية .

تحضر البروميدات أيضاً من فعل ثلاثي بروم الفسفور على الأغوال :



١- بروم البوتان:

يحضر من تسخين البوتانول - ١ مع حمض بروم الماء وبمحض حمض الكبريت المركب .



يمكن الاستعاضة بالزيت الساقط محلولاً مائياً مركزاً من بروم الصوديوم مع كمية زائدة من حمض الكبريت .

اعمل في الخزانة الساحبة للدخان . ضع في دورق كروي سعته ١٢٥ مل مقدار ٥٠ غ من حمض بروم الماء ٤٨٪ (تحذير) . أضف إليه مع الرج وعلى دفعات ١٥ غ (٢،٢ مل) من حمض الكبريت المركب (تحذير) . قد ينطلق هنا قليل من بروميد الهيدروجين . أضف ٦،٦ غ (~ ٢٤،٠ مول ، ٢٢ مل) من الغول البوتيلى النظمي (ن غ ١١٧-١١٨°) (تحذير) ثم على دفعات مع الرج ١٢ غ (١،٥ مل) من حمض الكبريت المركب (تحذير) . أضف أخيراً بضع قطع من حجر الخفاف لتنظيم الغليان . ثبت على الدورق مكثفاً ارتدادياً وقطر المزيج بلطف على شبكة معدنية لمدة ساعة ونصف (الشكل ٢-٣) . يتشكل خلال هذه الفترة مركب بروميد البوتيل بشكل تام تقريباً على شكل طبقة تتوضع فوق الحمض . إذا لم يتم التسخين في الخزانة الساحبة للدخان يجب وصل النهاية العلوية للمكثف بمصيدة لامتصاص غاز بروميد الهيدروجين أو غاز ثاني أوكسيد الكبريت المنطلقين من التفاعل (الشكل ٤-٢) .

دع محتوى الدورق يبرد ثم قطر المزيج لمدة ٣٠ دقيقة تقديرأً عاديأً نازلاً (الشكل ٢-٣) لحين تقطير المادة الزيتية بأكملها . انقل القطارة إلى قمع فصل ثم افصل الهايليد الذي يشكل الطبقة السفلية . اغسله بالتتابع بـ ١٠ مل من

حمض كلور الماء المركز (تحذير : يجب إجراء الفسل في الخزانة الساحبة للدخان) للتخلص من الغول البوتيلي الفائض و ٢٥ مل من الماء و ٢٠ مل من محلول بيكربونات الصوديوم ٥٪ لتعديل زيادة الحمض ثم أخيراً بـ ٢٠ مل من الماء . خلص الهايليد قدر الإمكان من الماء ثم جففه بـ ٥ - ١٠ غ من كبريتات المغنيزيوم اللامائية . اترك المادة الجافة يتلامس الهايليد لمدة لا تقل عن ١٠ دقائق ثم رج المزيج من آن لآخر . رشح الهايليد الجاف على ورقة ترشيح محززة أو قطعة قطن إلى دورق تقطير جاف ثم قطر على حمام مائي أو شبكة معدنية . اجمع بروم البوتيل النظامي عند الدرجة ١٠٣ - ١٠١ ° المردود هو ٢٨ غ (٩٥٪) .

٤-٣-٢- تحضير يوديدات الألكيل من الأغوال:

البيوديدات أسهل هاليدات الألكيل تحضيراً . تحضر وفق الطريقة العامة التي تتضمن تقطير الأغوال ببطء مع حمض يود الماء ذي درجة الغليان الثابتة .



يمكن وال حالة هذه تحضير ٢- يود البروبان و ٢- يود البوتان و يوبيوديد الألكيل من الأغوال الموافقة .

٤-٤-٢- إحلال هالوجين محل آخر:

إن أبرز مثال على ذلك هو تحضير يوبيوديدات الألكيل من الكلوريدات أو البروميدات باستخدام يود الصوديوم في مذيب ملائم كالاستيون الذي ينحل فيه يود الصوديوم بشكل جيد بينما ينحل فيه كلور الصوديوم أو بروم الصوديوم بشكل رديء .



يمكن وال حالة هذه تحضير ١- يود ، ٣- مثيل البوتان من المشتق البرومي الزئفر

٤-٢-٤- تحضير اليودوفورم

تفاعل الكيتونات المثيلية RCOCH_3 مع الهيبوهاليت NaOX (مثل هيبيو كلوريت أو هيبيو بروميت الصوديوم) معطية ثلاثي هالوجين المثان CHX_3 (تفاعل الهايوفورم). يعطي مركب الأسيتون في هذه الحالة مع يود البوتاسيوم بحضور محلول هيبيو كلوريت الصوديوم مركب اليودوفورم غير المسلح.

سؤال : اكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة واشرح آلية التفاعلات (راجع في هذا الصدد الفقرتين ٤-١-٦-٣-٥-١-٦-٣-٤ وكذلك بحث المركبات الكربونيلية في المقرر النظري).

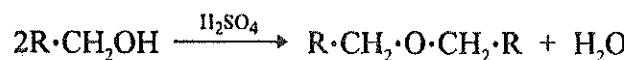
حل في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل مقدار ٣٠ غ (~٠٠٢ مول) من يود البوتاسيوم في ٥٠ مل من الماء . أضاف إلى المحلول الناتج ١ مل (~٠٠١٧ مول) من الأسيتون النقي (تحذير). أضاف ببطء مع التحريك الدائري للدورق محلول هيبيو كلوريت الصوديوم ٥٪ ففيتشكل في الحال راسب أحضر اللون من اليودوفورم . استمر في إضافة محلول هيبيو كلوريت ما دام هناك تشكيل لليودوفورم . يحتاج التفاعل عادة حوالي ٣٠ مل . دع المزيج يرتاح لمدة ١٠ دقائق ثم افصل اليودوفورم بالترشيح تحت الضغط المنخفض . اغسل اليودوفورم مرتين أو ثلاث مرات بالماء (٣-٥ مل) . أعد بلورته من المثانول (تحذير) بحضور مكثف ارتدادي . احسب المردود المئوي للتفاعل .

٤-٣- الإتيرات : Ethers

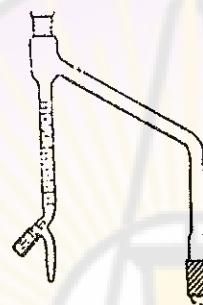
٤-١- الإتيرات المتناهية - تحضير الإتيرات المتناهية ROR من الأغوال في شروط حامضة . يمكن تحضير الإتير الثنائي الإتيل من تسخين الاتانول مع حمض

* يحدد محلول هيبيو كلوريت الصوديوم التجاري ١٠-١٤٪ بحجم مائل من الماء .

الكبريت بدرجة حرارة لا تتجاوز 14° مع إجراء فصل آني كمّي للماء المتشكل من التفاعل على شكل مزيج آزيلوروبي .



تم عملية فصل الماء أثناء إجراء التفاعل وتحديد كميته باستخدام جهاز دين وستارك Dean & Stark (الشكل ٣-٤) .



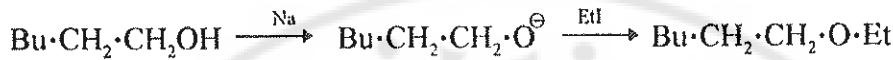
(الشكل ٣-٤) جهاز دين وستارك

يجب تحبب التسخين المفرط لمزيج التفاعل للحيلولة دون حدوث تفاعل الحذف الذي يتظاهر بشكل مركب اتيليني كما هي حالة الأغوال الثانوية وعلى الأخص الثالثية .

الأسئلة :

- ١- اشرح آلية تفاعل تشكيل الاتير الثنائي الإتيل انطلاقاً من الاتانول .
- ٢- إذا أجري تفاعل السؤال الأول بدرجة حرارة أعلى من 14° ، ما هو المركب المتشكل . اشرح آلية التفاعل .

٤-٣-٤- الآتيرات غير المتناظرة - تحضر الآتيرات غير المتناظرة 'ROR' عادة من تفاعل هاليد الألكيل مع الكوكسيد الصوديوم (اصطناع ويليامسون Williamson) وهي حالة إتير الأتيل والهكسيل (تبادل نوكليوفيلي) :

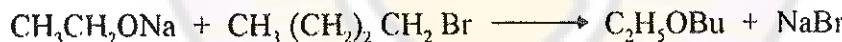


تتمتع شاردة الألكوكسيد بصفة أساسية قوية لذا يجب تجنب تفاعಲها مع الهايلدات الثانوية أو على الأخص الهايلدات الثالثية لأن تفاعل الحذف E1 المنافس سيكون في هذه الحالة هاماً ، وهكذا يحضر إتير ثالثي البوتيل والأتيل C2H5-O-t-Bu انطلاقاً من تفاعل ثالثي بوتكوكسيد الصوديوم مع بوديد الأتيل .

سؤال : اكتب تفاعل تحضير إتير ثالثي البوتيل والأتيل واشرح آليته .

الإتير البوتيلي والأتيلي :

يحضر من تفاعل إيتوكوكسيد مع بروم البوتان :



ضع ٣ غ من معدن الصوديوم * (تحذير) النظيف في دورق كروي جاف ونظيف سعة ١٥٠ مل وثبت على هذا الأخير مكثفاً ارتديادياً ثنائي السطح (الشكل ١٠-٣-٢) . أضف عبر المكثف ٦٠ مل من الغول الاتيلي المطلق (تحذير) ودع التفاعل يحصل حتى انحلال معدن الصوديوم باكمله . وإذا كان التفاعل عنيناً ،

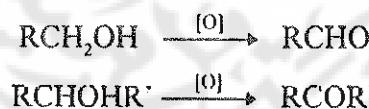
* خذ قطعة من معدن الصوديوم المحفوظ في الفتى او الكسيلين تزن حوالي ٥ غ ونشفها بورقة ترشيح . اقطع باستخدام سكين نظيفة وزن بسرعة الكمية المطلوبة منه على ورق ترشيح ثم انقلها إلى الدورق . أعد ما بقي من الصوديوم الصالح للاستخدام إلى الزجاجة الرئيسية أما الفتاتات غير القابلة للاستخدام فضعها في الزجاجة الخلاص بها Stock bottle (راجع الفقرة ٤-١) حتى يتم إتلافها فيما بعد . حذار بأي حال من الأحوال من تماش معدن الصوديوم مع الماء .

برد الدورق من الخارج بخرقة رطبة أو أغمسه من آن الآخر في وعاء من الماء البارد . أدخل عبر المكثف ٦٠ غ (٢٨ مل ، ٧٧ مل ، ٠٠ مول) من بروميد البوتيل النظامي (تحذير) ثم ضع قطعة رخوة من قطن الصوف (تفيد قطعة القطن في تحنيب دخول الرطوبة إلى داخل الجهاز ويجب أن تكون رخوة لكي لا تتحول دون خروج الهواء من الجهاز) في الفوهة العلوية للمكثف .

قطار المزيج تقطيرًا ارتداديًّا على حمام مائي كهربائي لمدة ساعة ولا يلاحظ انفصال بروميد الصوديوم خلال هذه الفترة . برد مزيج التفاعل ثم أضف إليه بحدٍّ وعلٍ دفعات ٢٥-٥٠ مل من الماء ثم انقله إلى قمع فصل . افصل طبقة الاتير العلوية (تحذير) ثم أغسلها بـ ٢٥ مل من الماء . جفف الاتير باستخدام ١-٢ غ من كلور الكلسيوم اللامائي . رشح على قطعة من القطن إلى دورق تقطير جاف ونظيف ثم قطر الاتير باستخدام وسيلة تسخين كهربائية مناسبة . اجمع نظامي بوتيل إتيل الاتير عند الدرجة ٩٠-٩٢° المردود : ٧٧ غ (٪٨٩) .

٤-٤- الألدهيدات والكيتونات : Aldehydes & Ketones

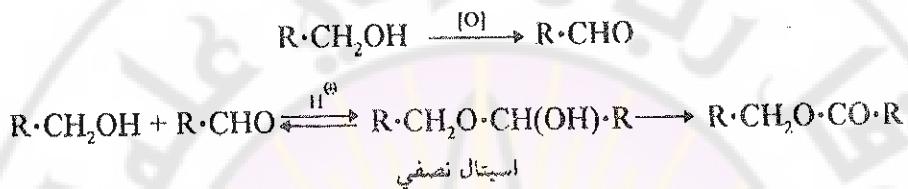
تتوسط مجموعة الكربونيل للألدهيدات في الطرف النهائي للسلسلة الكربونية RCOR . تحضر الألدهيدات والكيتونات المشبعة بطريق عديدة (راجع الجزء النظري)، أبرزها أكسدة الأغوال الأولية والثانوية .



يمكن إجراء الأكسدة والحصول على مراديد مقبولة نسبيًّا باستخدام ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط مدد من حمض الكبريت :



إن الكيتونات الناتجة من أكسدة الأغوال الثانوية مركبات ثابتة في شروط التجربة بصورة عامة ، أما الألدهيدات المحضرة من الأغوال الأولية فإنها تعاني أكسدة لاحقة إلى الحموض الكربوكسيلي الموافقة إذا لم تفصل من وسط التفاعل فور تشكلها وذلك بالتقدير عبر عمود تجزئة . إن المنتج الثاني الرئيسي في هذا التفاعل هو الاستر الناتج من أكسدة الأسيتال النصفي المتشكل من تفاعل الألدهيد مع الغول .



البوتيير الدهيد (البوقازال) :

يحضر البوتيير الدهيد من أكسدة الغول البوتيلي النظامي (ن غ : ١١٧°) بمحلوث ثائي كرومات البوتاسيوم أو الصوديوم في حمض الكبريت المددد .

سؤال : يحصل التفاعل السابق عبر تشكيل كرومات استرية حامضة متطرفة . اشرح آلية .

رَكَب على دورق ثائي الفتحة سعة ١٢٥ مل قمع تنقيط تصل فوهته السفلية إلى قعر الدورق ، وعمود تجزئة (مثل عمود همبيل المملوء بحلقات من الرخام أو الزجاج بقطر ٦ ملم) متصل بوصلة تقدير تحمل ميزان حرارة وتدوي إلى مكثف نازل . صل الفوهة السفلية للمكثف بمزراب ينتهي إلى دورق مغموس في حمام من الجليد المبروش والماء .

حل في وعاء ملائم ١٤ غ (٤٧ مل) من ثائي كرومات الصوديوم ثنائية الماء في ٧٥ مل من الماء ثم أضف إليها بحذر مع التحريك ١٠ مل من حمض الكبريت المركز (تجذير) .

ضع في الدورق ٥، ١٠ غ (حوالي ١٣ مل ، ٠١٤ ، ٠ مول) من البوتانول - ١ مع بعض قطع من منظمات الغليان ثم سخنه إلى درجة الغليان . نقط بواسطة قمع التقطير محلول ثائي الكرومات خلال مدة ١٠-١٥ دقيقة . إنه تفاعل أكسدة متبع للحرارة . من الضروري الاستمرار في تسخين الدورق حتى يغلي المزيج بشدة ويقتصر بمعدل ثابت ، ويجب ألا تتجاوز درجة الحرارة في أعلى العمود الدرجة ٨٥-٨٠° . وعند الانتهاء من إضافة العامل المؤكسد بأكمله استمر في تسخين المزيج لمدة ١٠ دقيقة وابحث القطرارة التي تم قبل بلوغ الدرجة ٩٠° . انقل القطرارة إلى قمع فصل وافصل الماء عنها ثم جففها (تزن حوالي ٧ غ) على ٢ غ من كبريتات المغنيزيوم اللامائة لمدة ١٥-٢٠ دقيقة . قطر القطرارة الجافة بيضاء في جهاز تقطير نظيف وجاف وعبر عمود تجهيزه واجمع البوتير الدهيد الذي يغلي ما دون الدرجة ٧٦° . المردود ٢٥، ٢٣ غ (٪٣٢) . يغلي البوتير الدهيد عند الدرجة ٥، ٧٤° .

٤-٥- الحمض الكربوكسيلي : Carboxylic Acids

تحضر الحموض الكربوكسيلية المشبعة RCOOH من تفاعلات عدة أهمها تفاعلات الأكسدة وحلمهة مركبات سيانيد الألكيل وتفاعل ثائي أوكسيد الكربون مع كواشف غرينيار .

٤-٥-١- طرق الأكسدة . تناكسد الأغوال الأولية بسرعة إلى الألدهيدات الموافية التي لا تثبت أن تعاني تفاعل أكسدة لاحقة إلى الحمض الكربوكسيلي .



يتم إجراء الأكسدة في كثير من الأحيان باستخدام محلول برمختات البوتاسيوم في وسط قلوي . ويمكن استخدام محلول ثائي كرومات الصوديوم في وسط من حمض الكبريت إلا أن المراديد قد تكون غير مرضية وذلك بسبب شكل كميات محسوسة من الاسترات (راجع الفقرة ٤-٤) .

يمكن أكسدة الكيتونات الميتيلا، RCOCH_3 إلى حمض كربوكسيليه بتطبيق تفاعل الهاالوفورم (انظر الفقرة ٤-٢-٥)، فعند معاملة الكيتون الميتيلى بهيبو هاليت الكلوي (هيبو كلوريت ، هيبو بروميت ...) يتشكل ثلاثي هالوجين الكيتون الذي يتحلله في الوسط الكلوى معطياً شاردة الكربوكسيلات وثلاثي هالوجين المثان (مثال : تشكل البروموفورم).

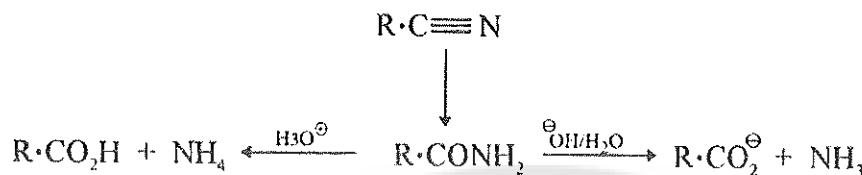


أما آلية التفاعل فهي :



٤-٣-٤- حلقة هر كبات سيانيد الألكيل - وهي طريقة جيدة لتحضير الحمض الكربوكسيليه لأن مركبات سيانيد الألكيل تحضر بسهولة من تفاعل هاليدات الألكيل مع سيانيد^{*} البوتاسيوم أو الصوديوم في محلول مائي غولي . يمكن إجراء الحلقة في شروط حامضة أو قلوية ويتم ذلك عبر تشكيل مركب متوسط هو الأميد . يمكن عند الضرورة إيقاف الحلقة عند مرحلة الأميد بانتقاء الشروط التجريبية الملائمة .

* سيانيد البوتاسيوم أو الصوديوم مادة شديدة السمية ويجب غسل اليدين بالماء مباشرة في حال تلوثهما بهذه المادة . يجب التخلص من الحاليل غير المستعملة فوراً بصيغها في المصرف الرئيس للمختبر مع إضافة كميات كبيرة من الماء ، كما يجب تحذيف إضافة الحمض إلى هذه الحاليل بأي حال من الأحوال .



حمض البنتانونيك (حمض الفاليريك) :



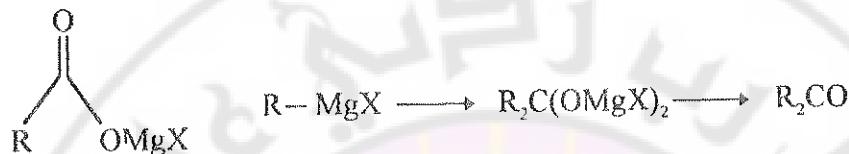
ضع في دورق كروي سعته ٢٥٠ مل ، ٢٤ غ (٢٥ مل ، ٠٠٠ مول) من الفاليرونيترييل و محلول ٤،١٨ غ من هيدروكسيد الصوديوم في ٥٢ مل من الماء . ثبت عليه مكثفاً ارتدادياً مزدوج السطح وأغل المزيج إلى أن تختفي طبقة النيترييل (عدة ساعات) . أضيف عبر المكثف ٢٠ مل من الماء ثم بسط مع تبريد الدورق من الخارج ، ٢٥ مل من محلول حمض الكبريت الممدد ٥٠٪ (حجم / حجم) . افضل الطبقة العلوية من حمض الفاليريك ورشحها على ورقة ترشيح في حال احتوايتها على بعض المواد الصلبة ثم جففها على كبريتات الكلسيوم اللامائية . قطر واجمع حمض الفاليريك عند الدرجة ١٨٣-١٨٥° (١٨٤° بشكل رئيس) . المردود ٤٦،٤ غ (٦٧٪) .

سؤال : اشرح آلية تفاعل حلمهة الفاليرونيترييل في وسط قلوي .

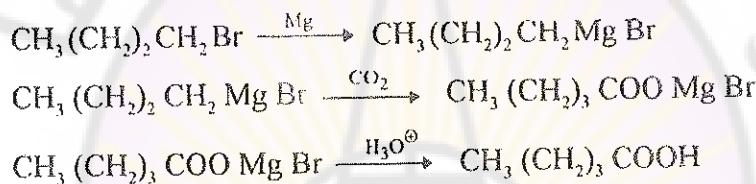
٤-٣-٣-٤- تفاعل ثانوي أو كسيد الكربون مع كاشف غرينبيار (إدخال مجموعه الكربوكسيل) - يؤدي تفاعل كاشف غرينبيار مع CO_2 إلى تشكيل ملح الحمض الكربوكسيلي المواتق الذي يعطي بالتحميس الحمض الكربوكسيلي الحر



يفضل إجراء التفاعل بحسب المحلول الاتيزي لكاشف غرينيار مباشرة على زيادة من ثانوي أوكسيد الكربون الصلب . أما إمداد غاز CO_2 في محلول كاشف غرينيار فيؤدي إلى تشكيل مركبات ثانوية كيتونية ناتجة من تفاعل ملح الكربوكسيلات مع جزء آخر من كاشف غرينيار .



حمض الفاليريك (حمض البنتانويك) :



أ- تحضير كاشف غرينيار:

يجب أن تكون الأدوات والمواد المستخدمة في هذا التفاعل جافة تماماً . هيئ جهازاً (الشكل ٢-٣-٨) مؤلفاً من دورق ثلاثي الفتحات سعته ٢٥٠ مل مع خلاط (محراك) آلي وقمع تنقيط ومكثف ارتادي ذي سطح مزدوج . ثبت على كل من المكثف والقمع أنبوب تجفيف من كلور الكلسيوم .

ضع في الدورق ٥٣٠ غ من خراطة المغنتزيوم وببلورة صغيرة من اليود (المساعدة في بدء التفاعل) و٦٠ مل من الإتير الجاف (تحذير: سريع الاشتعال) . ضع في قمع التنقيط محلولاً من ١٧ غ (١٢، ١٠، ٥ مول ، ١٣، ٥ مل) من بروم البوتيل النظامي الجاف (تحذير) في ١٥ مل من الإتير الجاف ثم أدخل إلى الدورق حوالي ٣٤ مل من محلول البروميد . إذا لم يبدأ التفاعل بعد دقائق

قليلة سخن على حمام مائي كهربائي إلى أن يتقطر الإتير تقطيراً ارتديادياً لطيفاً .
عندما يبدأ التفاعل (اختفاء لون اليود وغليان تلقائي مع ظهور فقاعات على سطح المغنزيوم وحصول أكفارار) وبعد الحمام المائي وشغّل الخلط الآلي ثم نقط من محلول البروميد ببطء وبالشكل الذي يؤدي إلى حدوث تفاعل لطيف مستمر .
إذا أصبح التفاعل عنيفاً برد الدورق من الخارج بالماء بالبارد . يكتمل تفاعل
تشكل كاشف غرينيار عندما يتفاعل المغنزيوم بأكمله (قد تبقى كمية قليلة منه) .

بـ- إدخال مجموعة الكربوكسيل على كاشف غرينيار :

زن على ورقة سميكية حوالي ٣٥ غ من ثانوي أوكسيد الكربون الصلب *
(Cardice) . لفه بقطعة قماش متينة وكسره إلى قطع صغيرة باستخدام مطرقة خشبية ثم انقله إلى بישر جاف سعة ٤٠٠ مل وصب فوقه كاشف غرينيار ببطء وبتيار ثابت ولاحظ عندئذ حصول تفاعل عنيف . حرك الكتلة جيداً ودعها ترقد حتى يتبخّر CO_2 الصلب بأكمله . أضف بعد ذلك ببطء وبحذر مزيجاً من ٧٥ غ من الجليد المgross و ٢٠ مل من حمض كلور الماء المدد ٢٠٪ (تحذير) وحرك إلى أن يتفكك المركب الجيلاتيني وتشكل طبقتان منفصلتان بوضوح . صب المزيج في قمع فصل واغسل البيشر بـ ١٠-١٢ مل من الإتير (تحذير) وانقل الغسالة الاتيرية إلى قمع الفصل . افصل الطبقة الاتيرية العلوية واستخلص الطبقة المائية مرتين بـ ١٠ مل من الإتير . برد مجموع الخلاصات الاتيرية بإضافة الجليد إليها ثم عاملها بحذر بـ ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٢٥٪ . افصل الطبقة المائية واحتفظ بها جانباً ، ثم أعد استخلاص الطور الاتيري بـ ١٢ مل أخرى من

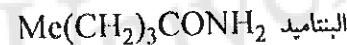
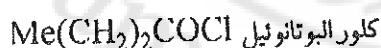
* يجب مسك ثانوي أوكسيد الكربون الصلب بقفازات أو بغرفة جافة وإذا مسك باليد مباشرة لفترة طويلة سبب قضمته صحيح . يجب استخدام CO_2 الصلب مباشرة بعد جرشه وإلا سيمتص الماء الذي سيغمر جزءاً من كاشف غرينيار .

المحلول القلوي ٢٥٪ . يتحول الحمض العضوي في هذه الحالة إلى ملح صوديومي ينتقل إلى الطبقة المائية . تأكّد من انتقال الحمض بأكمله إلى الطور المائي وذلك بفحص الخلاصات المائية بالفنول فتائين . قطر مجموعة الخلاصات المائية القلوية على المبخرة الدوارة إلى أن ينقص حجمها بحوالي ١٠٪ (يتم التخلص في هذه الحالة من الإثير ومن بعض الشوائب الطيارة الأخرى) ثم اتركها للتبريد ثم حمضها بحمض كلور الماء المدّد ٢٪ (تحذير) بحيطة وحذر ومع التحريك المستمر . افصل الطبقة العلوية للحمض الكربوكسيلي (المنتج الخام الرئيسي) . قطر الطيارة المائية في دورق تقطير إلى حين انتهاء تقطير قطرات الزيتية ثم أشبع القطارة بالملح وأفصل طبقة الحمض الكربوكسيلي العلوية ثم اجمعها مع المنتج الخام الرئيسي . جفف الحمض الكربوكسيلي بكريات الكلسيوم أو المغنزيوم ثم قطره واجمع القطارة عند الدرجة ١٨٧-١٨٥° المردود ٥٧ غ (~٪٦١) .

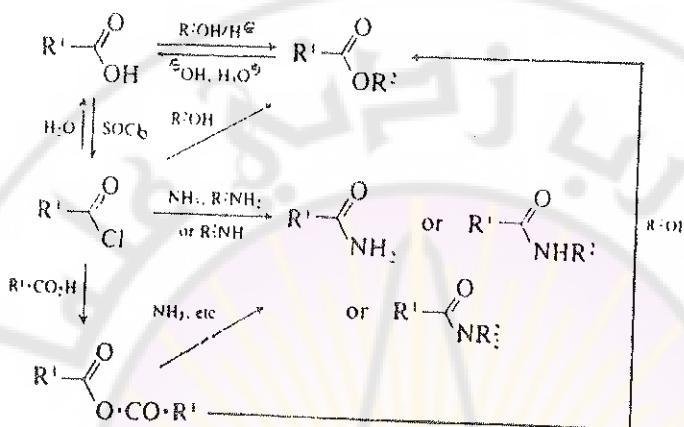
٤-٩- مشتقات الحمض الكربوكسيلية:

تضمن مشتقات الحمض الكربوكسيلية كلاً من هاليدات الألكيل وبلا ماءات الحمض والesters والأميدات .

إذا استبدلنا بالمجموعة OH في الحمض الكربوكسيلي RCOOH هالوجيناً X أو مجموعة أسيل أو كسي-RCOO أو مجموعة الكوكسي-RO- أو مجموعة أمين-NH₂- نحصل على التوالي على هاليد الأسيل (مثل كلوريد البوتانوئيل) وبلا ماء الحمض (مثل بلا ماء الأستيك) والester (مثل ٢-ميثيل بروپانوات الأثيل) والأميد (مثل البنتماميد) :



يلخص المخطط التالي مختلف التحولات الممكنة اصطلاحاً بين
مشتقات الحمض الكربوكسيلي :



٤-٦-١ هاليدات الأسيل : Acyle Halides

تحول الحمض الكربوكسيلي المشبعة بفعل كلوريد النيونيل إلى
كلوريدات الأسيل .



يتميز استخدام كافش كلوريد النيونيل بكونه يعطي متتجين ثانويين طيارين
وذلك بإمكانية فصل الكمية الزائدة منه بال萃取 المجزأ . ويمكن أيضاً تحرير الكمية
الزائدة منه بحمض الفورميك النقي في حال استحالة فصله بعملية التقاط المجزأ .



كلوريد الهكسانوئيل (كلوريد نظامي الكابرونيل):



استخدم جهازآمولاً من دورق ثانوي المفتحة سعة ١٠٠ مل ، على فتحته الجانبي قمع تنقيط ، وعلى المفتحة الأخرى مكثف ارتدادي تتصل فوهته العلوية بعصيدة لامتصاص الفاز (الشكل ٤-٢). ضع في الدورق ٢٩ غ (٣١ مل ، ٢٥ مول) من حمض الهكسانوئيل وضع في قمع التنقيط ٣٦ غ (٥ مل ، ٣ مول) من كلور التيونيل (خنزير) المعاد تقطيره . سخن الدورق على حمام مائي بلطف ثم نقط ببطء كلور التيونيل خلال فترة ٢٠ - ٣٠ دقيقة . رج الدورق من آن لآخر لتأمين مزج جيد للكافشين . وعند الانتهاء من إضافة كلور التيونيل بأكمله قطر المزيج تقطيراً ارتدادياً لمدة ٢٠ دقيقة .

٤-٦-٢- بلامعات الحمض :Acids Anhydrides

تعد بلا ماءات الحموض المتاخرة كواشف، مؤسيلة مفيدة كبدائل الطف من
هاليدات الأسييل . إن الطريقة الأفضل لتحضيرها هي تفاعل الحموض
الكريوكسيالي مع هاليد الأسييل في محاول البنزن وبحضور البييريدين . يؤدي
حضور هذا الأخير إلى التخلص من كلوريد الهيدروجين على شكل كلوريد
البييريدينيوم غير المنحل .



يؤدي عدم وجود البيوريدين إلى عدم اكمال التفاعل وبالتالي حصول توازن .



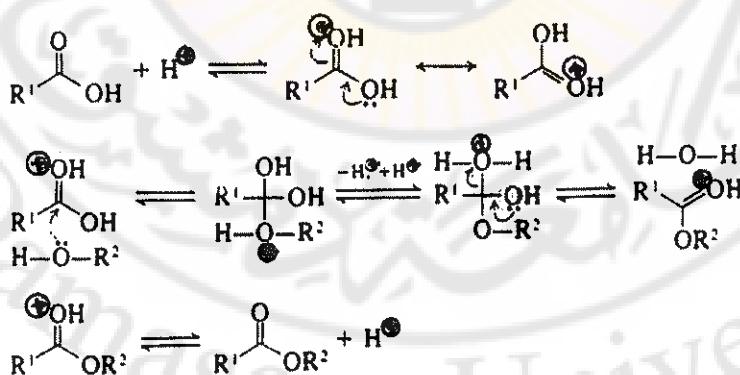
٤-٦-٣-٤- الاسترات : Esters

٤-٣-١- الأسترة المباشرة - إن تفاعل حمض كربوكسيلي مع غول هو تفاعل متوازن عكوس وبطيء :



يمكن بلوغ التوازن بعد تقطير المزيج تقريباً ارتدادياً لعدة أيام ، لكن إضافة حوالي ٣٪ (من وزن الغول) من حمض الكبريت المركز إلى التفاعل يؤدي إلى تسريعه ويمكن من بلوغ التوازن خلال ساعات قليلة . إذا استخدمنا كميات متكافئة الجزيئات من الحمض والغول نحصل على ثلثي المردود النظري من الاستر . أما إذا استخدمنا زيادة من أحد المكونين أيهما آخر خص ثمناً فإن التوازن سوف ينزعج باتجاه تشكيل الاستر . يعطي تفاعل الأسترة هذا مردودات جيدة أو نسبياً جيدة مع الأغوال الأولية والأغوال الثانوية على التوالي ، أما مع الأغوال الثالثية فإن تفاعل الحذف الحصول في الوسط الحمضي سينافس تفاعل الأسترة ويفؤد إلى تشكيل الكنات وتندو الأسترة في هذه الحالة طريقة غير ملائمة .

يمكن تمهيل آلية تفاعل الأسترة ذي الوساطة الحامضة كما يلي :



يمكن تيسير التفاعل بإجرائه بحضور البنزن أو الأفضل التولوين والخلص وبالتالي من الماء الناتج من التفاعل على شكل مزيج آزيوتروبي . ويسمح استخدام جهاز دين وستارك (راجع الشكل ٤-٣) بفصل الماء فور تشكيله مع رجوع الطور العضوي بشكل مستمر إلى دورق التفاعل .

أسيتات البوتيل:



امزج في دورق كروي سعته ١٠٠ مل ، ٢٥ غ (١١.٥ مل ، ١٢٥ مل) من البوتانول - ١ (تحذير) و ٢٠ غ (٢٠ مل ، ٢٥ مل ، ٠ مول) من حمض الخل الثلجي (تحذير) وأضف إلى المزيج بحدنر ٢٥ ، ٥-٠ ، ٥-٠ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير : استخدم اسطوانة صغيرة مدرجة أو مص تنقيط معاير) . ثبت على الدورق مكثفاً ارتدياً وقطر $^{\circ}$ المزيج لمدة ١-٥ ساعه . اترك المزيج ليبرد قليلاً في درجة الحرارة الاعتيادية ثم صبه بحدنر في قمع فصل يحتوي على ٧٠ مل من الماء . رج المزيج ثم دعه يرقد . افصل الطبقة الاسترية العلوية واغسلها على التوالي بـ ٢٥ مل من الماء ثم بـ ٧ مل من محلول مشبع بيكربونات الصوديوم ثم بـ ١٢ مل من الماء . جفف الاستر الخام بـ ١-٥ غ من كبريتات الصوديوم اللامائة . رشح على ورقة ترشيح محززة أو على قطعة قطن صغيرة ثم قطر على شبكة معدنية أو باستخدام حمام هوائي . اجمع خلات البوتيل النقية عند الدرجة ١٢٤-١٢٥ $^{\circ}$. المردود ٦٩٪ .

سؤال : اقترح طريقة أسهل لاصطناع أستات الإتيل مستخدماً مشتاً للحمض الكربوكسيلي وليس الحمض الكربوكسيلي نفسه . اشرح آلية التفاعل وقارنها مع آلية تفاعل الأسترة المباشرة .

* يمكن الحصول على مردود أفضل من الاستر بزيادة $\frac{1}{2}$ حمض الخل إلى ٣٠-٤٥ غ والنتيجة أطول تصل إلى ٨-٦ ساعات .

٤-٣-٧- استخدام كلوريدات الأسييل وبلا ماءات الحمض :

تفاعل كلوريدات الأسييل بسرعة مع الأشواك الأولية والثانوية معطية استرات بمراديد ممتازة . أما في حالة الأشواك الثالثية فيجب إجراء التفاعل بحضور أساس (مثل ثانوي متيل الأنيلين) لثبيت حمض كلور الماء الناتج والخلولة دون بذريعة الغول الثالثي أو تشكيل كلوريد الألكليل .



يمكن إجراء الأسيلة أيضاً باستخدام بلا ماءات الحمض :



٤-٦-٤- الأميدات :Amides

تشكل الأميدات من تسخين أملاح الأمونيوم للحموض الكربوكسيلية المواتقة أو من تسخين الحمض الكربوكسيلي مع البولة :



إن أفضل الطرق لتحضير الأميدات هي التي تتعلق من مشتقات الحموض الكربوكسيلية : هاليدات الأسييل والاسترات والنيريلات .

٤-٤-١- من هاليدات الأسييل : يعد تفاعل كلوريد الأسييل مع زيادة من النشار من أفضل الطرق لتحضير الأميدات غير المتبادلة :



يضاف كلوريد الأسييل (يمكن استخدام المادة الخام المحضرة باستخدام كلوريد التيوينيل الفقرة ٤-٦-١) على شكل قطرات إلى محلول مائي مرکز للنشار وذلك مع التحريك والتبريد في حمام من الجليد . تبلور عند الراحة

الأميدات المشتقة من الحموض الكربوكسيلية العليا والتي يمكن فصلها بالترشيح ثم إعادة بلورتها . أما الأميدات المنحلة في الماء فيمكن فصلها بالاستخلاص بخلات الاتيل ، وإذا استخدمنا في التفاعل السابق أمينات محل الشادر ، نحصل على الأميدات المتبدلة . وباعتبار أن الأميدات المشكّلة مشتقات متبلورة بصورة عامة فيمكن الاستفادة منها في التعرف على كلوريدات الأسيل (وبالتالي الحموض الكربوكسيلية المشتقة منها) أو الأمينات (انظر الفقرتين ٤-٧ و ٤-٨) .

* الهكساناميد (الكافروأميد النظامي) :

ضع في بישر سعة ٢٥٠ مل مقدار ٦٥ مل من الشادر المركز (كتافته ٨٨، ٩٠) . برد المحلول بوضع البישر في حمام من الجليد المجروش . أدخل إلى المحلول ببطء باستخدام قمع فصل مثبت على حامل ، مقدار ٢٨ غ من كلور الهكسانوئيل النظامي ولا حظ انفصال الأميد في الحال (الفقرة ١-٢-٦) . يجب أثناء عملية الإضافة تحريك محلول الشادر آلياً أو يدوياً بقضيب زجاجي ، كما يجب ضبط سرعة الإضافة للاستفادة من كمية الشادر بأكملها ودون تبخر جزء منها . بعد إضافة كلور الحمض بأكمله ، دع المزيج يرقد في الحمام البارد لمدة ١٥ دقيقة . رشح الأميد تحت الضغط المنخفض واستخدم جزءاً من الرشاحة في نقل بقايا الأميد العالق بالبישر إلى المرشحة . انشر الأميد على ورقة ترشيح واتركه ليجف في الهواء . المردود من الهكساناميد الخام ١٥ غ (١٣٪) . نقطة انصهاره ٩٨-٩٩° ويكون استخدامه مباشرة لتحضير النيتريل الموافق بالتفاعل مع P_2O_5 . أعد بلورة كمية قليلة منه من الماء ، جفف البليورات في الهواء . نقطة انصهار الأميد التقى ١٠٠° .

٤-٦-٤-٤- من الأسترات - تحضر الأميدات بسهولة من تفاعل أسترات الحموض الكربوكسيلية مع محلول مائي مركز من الشادر (التحلل بالشادر Ammonolysis) .



يتم هذا التفاعل عادة بشكل جيد بالبرودة وبخاصة مع الاسترات المثيلية للحموض الكربوكسيلي ذات الوزن الجزيئي المنخفض . تتبخر الأميدات قليلة الانحلال في الماء عند الراحة كما في حالة السكسياميدين $\text{H}_2\text{NCO}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$.

٤-٤-٣- من النيتريلات - يمكن إيقاف حلمهة النيتريلات عند مرحلة الأميد كما في حالة فنيل الأسيتاميد $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO NH}_2$ حيث يحل النيتريل في حمض كلور الماء المركز عند الدرجة ٤٠° ثم يصب محلول الناتج في الماء فتنفصل ببلورات فنيل الأسيتاميد .



٤-٤-٤- أستلة الأمينات العطرية :

يمكن أستلة الأمينات العطرية الأولية أو الثانية بسهولة باستخدام كلوريد الأستيل وبحضور أساس . ومع ذلك فإن الأستلة غالباً ما يتم باستخدام بلا ماء الأستيك لأنه أسهل تداول ولا يؤدي إلى تشكيل كمية مكافئة من هيدروكلوريك الأمين . يؤدي تسخين الأمينات الأولية مع بلا ماء الأستيك إلى إعطاء مشتقات أحادية الأستيل بسرعة .



وباستمرار التسخين واستعمال كمية زائدة من بلا ماء الأستيك يتشكل مشتق ثانوي الأستيل .

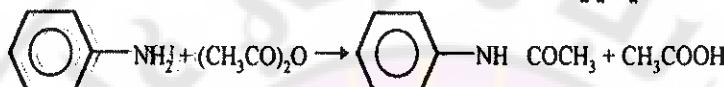


المشتقة ثانوي الأستيل غير ثابت في وسط مائي ويتحلله إلى مشتق أحادي الأستيل وكذلك عند بلوغه من الماء أو من الإتانول الممدد . يتم إجراء الأستلة عادة في محلول مائي (انظر الفقرة ٧-٣) ونذكر هنا أن تفاعل بلا ماء الأستيك مع الأمين الحر أسرع بكثير من حلمته بدرجة الحرارة الاعتيادية .

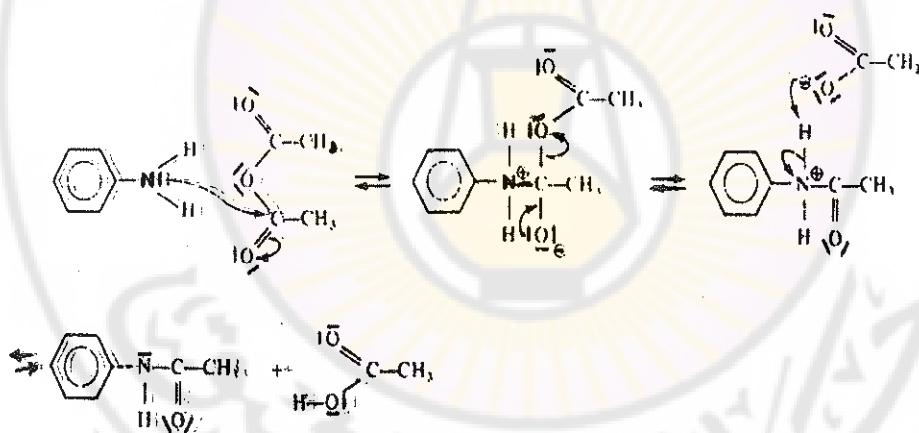
يمكن إجراء الأستلة أيضاً باستخدام حمض الأستيك الأرخص ثمناً ، إلا أن التفاعل هنا هو تفاعل متوازن وعكوس ، ولا بد في هذه الحالة من فصل الماء المتشكل أثناء التفاعل بعملية التقطر (مع قليل من حمض الخل)، وذلك لإزاحة هذا التوازن نحو تشكيل الأميد .



• الأسيتاتيليليد :



آلية التفاعل : تتضمن هجوماً نوكليوفيلياً للمزدوج الألكتروني للأزوت الأنيلين على كربون بلا ماء الأستيك ثم يليه حذف جزيء من حمض الأستيك .



طريقة العمل - حضر في بيسير أو دورق مخروطي سعته ٢٥٠ مل مخلوطاً من ٣,٨ غ من أسيتات الصوديوم المبلورة في ٢٥ مل من الماء واختفظ به جانبياً ..

ضبع في وعاء آخر سعته ٢٥٠ مل مقدار ١٢٥ مل من الماء وأضفت إليه ٦ , ٤ مل من حمض كلور الماء المركز (تحذير) و ٥ مل (١,٥٤ غ ، ٠٥٤ مول) من الأنيلين ثم حرّك المزيج حتى انحلال الأنيلين بأكمله (إذا كان محلول ملوناً ، أضفت ١,٥ غ من الفحم الحيواني أو النباتي وسخن مع التحريل للدرجة ٥٠ لمدة ٥ دقائق ثم رشح محلول الساخن بسرعة على ورقة ترشيح محززة).

أضفت إلى محلول كلورهيدرات الأنيلين ٦,٤ مل (١,٩ غ ، ٠٦٧~ ، ٠٦٧ مول) من بلا مرآء الأستيك وحرّك حتى الانحلال ثم صبّ في الحال فوق محلول المائي لاسيتات الصودي وم المحضر سابقاً . حرّك المزيج بشدة ثم برده في حمام من الجليد . رشح الأسيتانيليد تحت الضغط المنخفض ثم اغسله بـ ١٠ مل من الماء . خلصه جيداً من الماء ثم افرشه على ورقة ترشيح واتركه يجف في الهواء . المردود من الأسيتانيليد ٦,٣ غ (٦٪) وهو أسيتانيليد نقى تقريباً عديم اللون نقطة انصهار ١١٣° . أعد بلوترته من ١٢٥ مل من الماء المقللي . نقطة انصهار الأسيتانيليد النقى ١١٤° .

٤-الأمينات : Amines

تصنف الأمينات إلى أمينات أولية R_2NH وأمينات ثانوية R_2NH وأمينات ثالثية R_3N . تؤدي الكلة الأمينات الثالثية إلى تشكيل أملاح الأمونيوم الرابعية R_4NX ، وإذا ارتبط الأزوت فيها بأربع مجموعات مختلفة أصبحت مركبات غير متاظرة مرآيا (يدوية) Chiral أما الأمينات الثالثية المرتبطة بثلاث مجموعات مختلفة على ذرة الأزوت فإنها على الرغم من كونها مركبات غير متاظرة مرآيا إلا أنه لا يمكن عزل مصاوغين مرآيين لها في درجات الحرارة الاعتيادية وذلك بسبب حدوث انقلاب هرمي سريع بينهما (رسمة ذاتية Autoracemisation) .

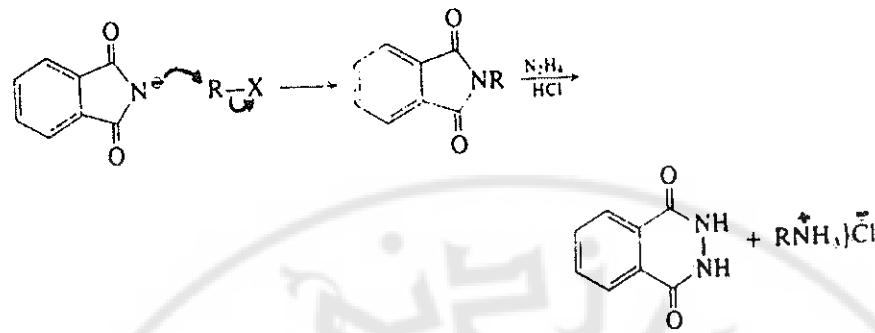
تحضر الأمينات بطرق عديدة أهمها :

٤-١-٧- ارجاع بعض المشتقات الأزوتية مثل النيتريلات RCN والأميدات RCONH_2 وأزيدات الألكيل RN_3 والأوكسيمات $\text{R}_2\text{C} = \text{NOH}$. يمكن إجراء هذا الإرجاع بصورة عامة بالهدرجة الحفازية (الوساطية) أو بالهيدريدات المعدنية مثل رباعي هيدрид الألミニوم والليتيوم أو بالصوديوم في الإتانول (راجع الجزء النظري للكيمياء العضوية) .

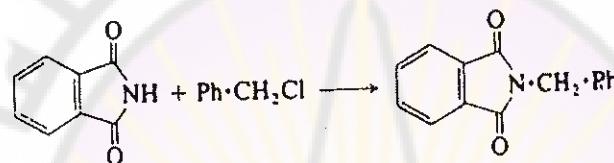
٤-٢-٧- أكلة مشتقات النشادر:

تؤدي أكلة النشادر بهاليد الألكيل إلى تشكيل مزيج من الأمينات الأولية والثانوية والثالثية بالإضافة إلى كمية قليلة من ملح الأمونيوم الرابع (راجع الجزء النظري للكيمياء العضوية) .

يمكن تحضير الأمينات الأولية بمراديد جيدة بأكلة الملح البوتاسيومي لفتاليميد ثم فصم N -ألكيل الفتاليميد وتشكيل أمين أولي (تفاعل غابرييل Gabriel) . يحضر الفتاليميد البوتاسيومي من تفاعل الفتاليميد مع هيدروكسيد البوتاسيوم في محلول إتانولي . يمكن في بعض الحالات إجراء الأكلة مباشرة على الفتاليميد وذلك بغليه مع الهاليد وبحضور كربونات البوتاسيوم اللامائة . يفضل فصم N -ألكيل الفتاليميد بالتفاعل مع هيدرات الهيدرازين (تحذير) ثم التسخين مع حمض كلور الماء ، ويتم فصل الفتاليميد هيدرازید غير المنحل بالترشيح ثم يعامل المحلول الناتج المحتوي على هيدروكلوريد الأمين بمحلول الصود لتحرير الأمين .

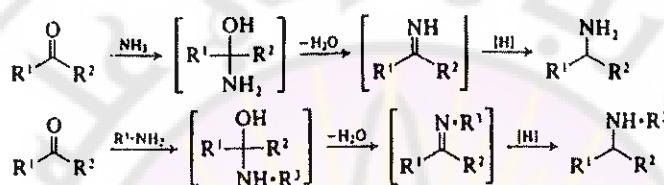


تحضير N-بنزيل الفتاليميد:

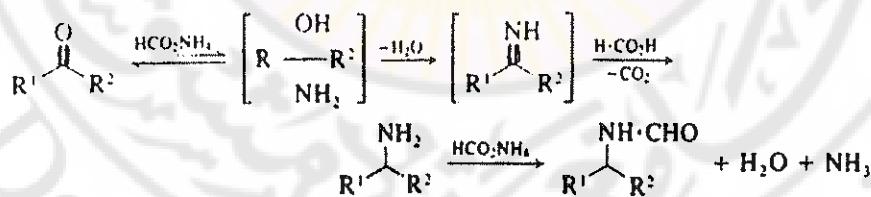


اطحن في هاون زجاجي ١٩ غ (١٣٧ مول) من مسحوق كربونات البوتاسيوم اللامائي مع ٧٥,٧٥ غ (٠,٢٥ مول) من الفتاليميد وانقل المزيج إلى دورق كروي وعامله بـ ٣٧,٧٥ غ (٣,٠ مول) من كلوريد البنزيل المعاد تقطيره . سخن على حمام زيتى للدرجة ١٩٠° بحضور مكثف ارتدادى لمدة ١ - ١,٥ ساعة . قطر المزيج وهو ساخن بالبخار للتخلص من كلوريد البنزيل الفائض . يبدأ البنزيل فتاليميد بالتببور عندما يشرف التقطير بالبخار على الانتهاء . وفي هذه المرحلة ، برد المزيج بسرعة مع تحريكه بشدة حتى الحصول على مادة صلبة مجزأة إلى دقائق ناعمة . افصل المادة الصلبة على قمع بوخر واغسلها جيداً بالماء ثم صفقها منه إلى أكبر قدر ممكن . اغسلها بعد ذلك مرة واحدة بـ ٥٠ مل من الإتانول ٦٠٪ ثم صفقها من جديد . إن المردود من المنتج الخام : ٤٥ غ (٧٦٪) ، نقطة انصهاره ١١٠-١٠٠° . أعد البلورة من حمض الخل الثنجي للحصول على N-بنزيل الفتاليميد النقي الذي ينصهر عند الدرجة ١١٦° .

٤-٧-٣- الألكلة الإرجاعية للنشادر أو الأمينات - تؤدي معاملة النشادر بكتيون (أو الألدهيد) في شروط إرجاعية (غاز الهيدروجين بوجود نيكل راني) وفي محلول إتانولي ، إلى تشكيل أمين أولي . وإذا استعرضنا بالنشادر أميناً أولياً أو ثانياً حصلنا على التوالى على أمين ثانوي أو ثالثي .

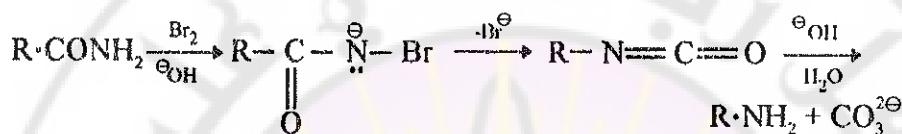


يمكن في العديد من الحالات إجراء الألكلة الإرجاعية بتسخين الكيتون أو الألدهيد مع فورمات الأبونيوم (تفاعل Leuckart) مع فصل الماء المتشكل أثناء التفاعل بالقطير المجزأ . تعطي الخلمة الحامضة للمشتقة N-فورميل المتشكل ، الأمين الأولي المواافق .



٤-٧-٤- تفاعل إعادة ترتيب هوفمان : Hofman Rearrangement

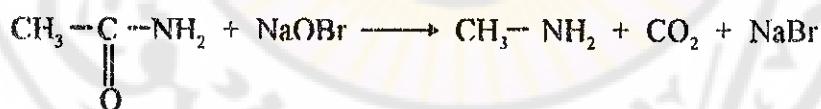
تفاعل معظم الأميدات الأليفاتية أو العطرية مع هيبو كلوريت أو هيبو بروميت الصوديوم معطية أمينات أولية ذرات كربونها أقل بذرة واحدة من الأميدات الأصلية . تتضمن آلية التفاعل هجرة مجموعة الألكيل أو الأريل إلى ذرة الأزوت في شرسنة N- بروم الأميد مع تشكيل الإيزوسينات الموقعة التي تتحلله بدورها في محلول قلوي مائي إلى أمين أولي :



إذا أجري التفاعل السابق بحضور متوكسيد الصوديوم في المثانول يتشكل $\text{N}-\text{alkyl bromide}$ الذي يمكن حلته في مرحلة لاحقة بمحول الصود المدد .



• كلورهيدات متيل الأمين :



إن البروم المستخدم في هذا التفاعل سائل خطير ذو فعل شديد آكال ويسبب حروقاً شديدة مؤلمة ، كما لا يخرقه تأثيراً مهيجاً كبيراً ويتم استخدامه - حضرأ في الخزانة الساحبة للدخان بم槛 مجهز بإجاصة مطااطية أو بوسيلة سحب خاصة وبحضور الأستاذ المشرف على الجلسة (راجع الفقرة ٥-١) .

ضع في دورق مخروطي سعة ١٠٠ مل ، ٣ غ (٥٠ مل) من الأسيتاميد النقى ثم أضف إليها ٢،٥ مل (٨ غ ، ٠٠٠ مل) من البروم (تحذير) . حرك المزيج ببطء حتى انحلل الأسيتاميد بأكمله وتشكل محلول أحمر اللون . انتبه هنا إلى عدم تلوث اليدين وتناثر أي شيء من المحلول على الجلد أو العينين . أضف إلى المحلول الناتج ببطء ، مع التحريك وتبريد السطح الخارجي للدورق بييار من الماء البارد ، مقدار ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ . يتشكل في هذه المرحلة N-بروم الأسيتاميد ذي اللون الأصفر .

ضع في دورق كروي ثالثي الفتحة سعة ١٠٠ مل ، مقدار ٤٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٢٠٪ . ثبت على الفتحة الأولى قمع تنقيط ، وعلى الفتحة الثانية وصلة تقطير رأسية تؤدي إلى مكثف نازل . ضع في قمع التنقيط المشتق البرومي المحضر سابقاً . سخن الدورق على حمام مائي للدرجة ٨٠-٩٠ (درجة الحمام المائي) ثم تقطط المشتق البرومي فقطيرة سع رج الدورق من آن الآخر . وعند الانتهاء من إضافة المشتق البرومي بأكمله ، ازع الحمام المائي . صل الكثف النازل بمزراب يقود إلى وعاء استقبال يحتوي على ٥ مل من حمض كلور الماء المدد ١٧٪ وزن / حجم . يجب أن تغمس نهاية المزراب قليلاً داخل المحلول الحمضي . سخن الدورق على شبكة معدنية حتى الغليان فيتحرر غاز متيل الأمين الذي ينجرف مع البخار ويتفاعل مع حمض كلور الماء معطياً كلور هيدرات . استمر في عملية التسخين لمدة ٥ دقائق . بعثر المحلول الحمضي على حمام مائي مباشرأ أو بعد نقله إلى جفنة بورسلان موزونة مسبقاً . وزن كلور هيدرات متيل الأمين (ن ص : ٢٢٧°) واحسب مردود التفاعل من المادة الخام .

بيكرات متيل الأمين : ضع في أنبوب اختبار حوالي ٥ غ من كلور هيدرات متيل الأمين و ٢ مل من الماء و ٥ مل من محلول مائي مشبع من حمض البيكربيك (حمض المر) . رج الأنبوب ثم انتظر قليلاً فترسب بلورات صفراء من بيكرات متيل الأمين (ن ص : ٢٠٧) .

سؤال : اكتب التفاعل الحاصل بين كلور هيدرات متيل الأمين وحمض البيكربيك .

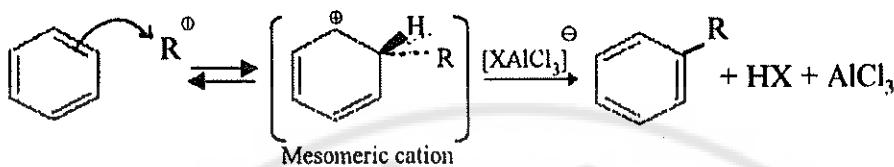
٤-٨-٤- تفاعلات التبادل الالكتروفييلي على البنزن :

يتميز البنزن الذي هو أبسط النوى العطيرية بإعطائه لتفاعلات التبادل الالكتروفييلي SE مثل تفاعلات التترجة والسلفة والألكلة والأسيلة والهليجنة ... (راجع الجزء النظري للكيمياء العضوية) . يتضمن هذا النمط من التفاعلات بصورة عامة استبدال كاشف الكتروفييلي أو أكثر ببروتون أو أكثر في نواة البنزنية .



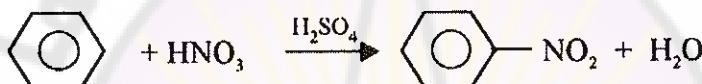
يشكل هذا الكاشف الالكتروفييلي E^+ بصورة عامة ، في وسط التفاعل انطلاقاً من الكواشف الداخلة في هذا التفاعل ، وهذه هي حالة شاردة النيتروجين NO_2^+ التي تتشكل في تفاعل التترجة انطلاقاً من المزيج السلفونيتري المضاف (الفقرة ١-٨-٤) .

وفي تفاعل الألكلة بهاليد الألكيل وبحضور حمض لويس (كلور الألنيوم ، ثلاثي فلور البور ...) ، تتشكل في وسط التفاعل الشرجبة الكربونية (كريبوكتايون Carbocation R^+) التي تهاجم نواة البنزن هجوماً الكتروفييلياً لتحقق فيما بعد استبدال الكتروفييلياً مع أحد بروتوناتها .



٤-٨-٤- نترجة البنزن - تحضير نيترو البنزن:

يمكن إدخال الجموعة NO_2 على نواة البنزن بفعل حمض الأزوت المركز وبحضور حمض الكبريت المركز :



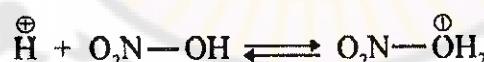
تتضمن آلية التفاعل (تبادل الكتروفيلي SE) المراحل :

١- تشكيل الكاشف الالكتروفيلي: شاردة النيترونيوم NO_2^\oplus

❖ تشرد حمض الكبريت :



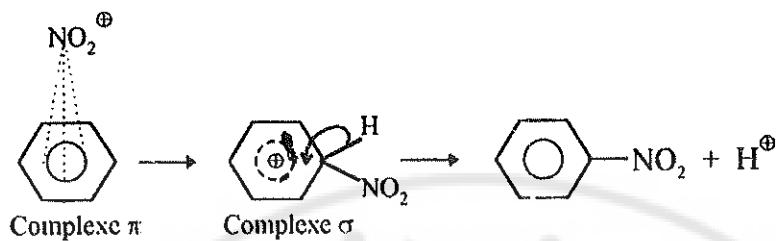
❖ برقة حمض الأزوت :



❖ تشكل NO_2^\oplus :



بـ التبادل الالكتروفيلي على البنزن: تنجذب شرجة النيترونيوم NO_2^\oplus بالكترونات النواة البنزنية معطية المعدن π الذي يتحول إلى المعقد σ المشحون بشحنة موجبة بعد ثبات الشرجة على إحدى ذرات البنزن الست :



بعد ذلك ، يفقد المعدن σ القليل الثبات (غير العطري) بروتوناً معطياً نيترو البنزن الذي يملك خواص عطرية .

ج - تتعديل البروتون المتحرر:



طريقة العمل :

١ - تحضير المزيج السلفونيتيри : ضع في دورق مخروطي جاف ونظيف سعة ١٥٠ مل ، مقدار ٢٣ مل (٢٥ ، ٠ مول) من حمض الأزوت المركز (تحذير) وأضف إليها ببطء مع تبريد الدورق من الخارج بيغار من الماء البارد ٢٥ مل (٤٥ ، ٠ مول) من حمض الكبريت المركز (تحذير) . دع المزيج جانباً حتى يبرد .

٢ التترجة: ضع في دورق جاف ذي قعر مسطح سعة ٢٥٠ مل ، مقدار ٣٠ مل (٢٦ غ) ، ٣٣ ، ٠ مول من البنزن (تحذير : قابل للاشتعال) وثبت عليه باستخدام سدادة ذات ثقبين أنبوباً زجاجياً (مكثفاً هوائياً) وقمع تنقيط . برد الدورق في حمام من الماء البارد والجليد .

نقط من خلال قمع التنقيط ، مع التحريك ، المزيج السلفونيتي리 المحضر سابقاً واضبط نزول قطرات بالشكل الذي لا ينتهي عنه احتدام التفاعل (تفاعل ناشر للحرارة) ويفضل الا ترتفع درجة حرارة المزيج المتفاعله عن ٥٠ ° وذلك للحيلولة دون حصول ترجة ثانية وتشكل ثانوي نيترو البنزن . وعند الانتهاء من

إضافة المزيل السلفونيتري بأكمله ، حرك المزيل المتفاعل وتأكد من عدم حدوث ارتفاع واضح في درجة حرارته .

ضع في الدورق عدة قطع من منظمات الغليان وقطر المزيل تقطيراً ارتدياً لطيفاً على حمام مائي يغلي لمدة ٣٠ دقيقة . اترك المزيل حتى يبرد وينفصل إلى طبقتين هما الطبقة السفلية السلفونيتورية والطبقة العلوية التي تتكون في معظمها من نيترو البنزن . انقل المزيل إلى قمع فصل وافصل الطبقة السفلية وتخلص منها برميهها داخل المفسلة تحت صبيب من الماء .

اغسل طبقة نيترو البنزن بالماء عدة مرات باستخدام ٥ مل في كل مرة وذلك للتخلص من بقايا المزيل السلفونيتري العالق بها ، وانتبه هنا إلى أن نيترو البنزن يشكل الطبقة السفلية (لأنه أثقل من الماء) . تأكد من نجاعة عملية الغسل بفحص باهاء الطور المائي بورقة عباد الشمس .

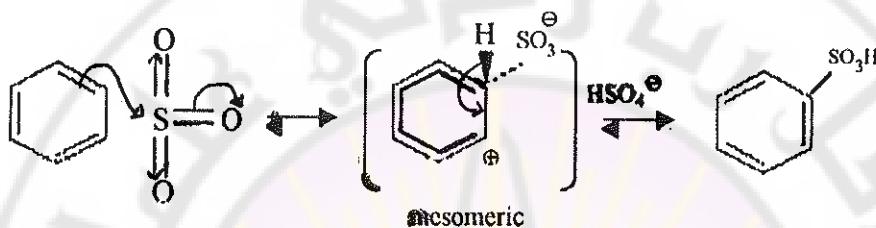
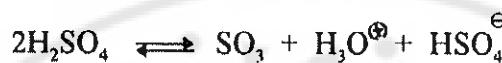
انقل نيترو البنزن إلى دورق مخروطي جاف وجففه بكبريتات الصوديوم اللامائة . رشح ثم قطر نيترو البنزن على شبكة معدنية أو الأفضل على حمام هوائي واجمع الجزء الذي يغلي عند ٢٠٦-٢١١° (تحذير : لا تقطر حتى الجفاف ولا تدع درجة الحرارة تتجاوز ٢١٤° وذلك لتفادي انفجار بقايا من ثاني نيترو البنزن . المردود ٣٢ غ (٪٧٤) وهو سائل رائق ذو لون أصفر باهت يغلي عند الدرجة ٢١١° .

٤-٨-٤- سلفنة البنزن - تحضير بنزن سلفونات الصوديوم :

يمكن سلفنة البنزن سلفنة أحادية بتسخينه مع زيادة طفيفة من حمض الكبريت المركز إلا أنه يفضل استخدام الأوليوم Oleum (حمض الكبريت المحتوي على ٧-٨٪ من SO₃) (انظر الجزء النظري للكيمياء العضوية) . يكتمل التفاعل عادة عندما ينحل البنزن بأكمله .



يمكن لجزيء ثلاثي أوكسيد الكبريت المعتمد أن يلعب دور الكاشف الإلكتروني الذي يقوم بالهجوم الإلكتروني على التواة البنزينية وفق الآلية العامة (راجع الفقرة ٤-٨-١). إن تفاعل السلفونة هذا هو بمجمله تفاعل عكوس.



يتم عادة عزل حمض بنتن السلفونيك (وحموض السلفونيك) بصورة عامة على شكل ملح صوديومي لأن الحمض بحد ذاته كثير الانحلال في الماء. يتضمن الإجراء الأبسط لذلك تمهيل مزيج التفاعلات تعديلاً جزئياً (كيلن يستخدم كربونات الصوديوم الخامضة) ثم صب الناتج في الماء مع إضافة زيادة من كلور الصوديوم للوصول إلى التوازن التالي :



يؤدي التركيز المرتفع لشاردة الصوديوم في هذه الحالة إلى تبلور الملح الصوديومي ، إلا أن تنقية هذا الملح (أو أملاح حموض السلفونيك الأخرى ذات الأوزان القريبة منه) تعطي مع ذلك مركبًا مشوباً بالملح ، ويفضل في هذه الحالة إجراء التنقية إما بالبلورة المتكررة من الاتانول أو باستخلاصه بشكل مستمر بالاتانول المطلق (باستخدام جهاز سوكسلة).

طريقة العمل: (اعمل ضمن الخزانة الساحبة للدخان)

ضع في دورق كروي واسع الفتحة ذي قعر مسطح سعته ١٠٠ مل مقدار (١٨,٨ غ (١٠ مل) من حمض الكبريت الدخاني (يحتوي على ٧,٨٪ من SO_3)

(تحذير) . أضف إليه ، بحذر مع التحريك المستمر وعلى دفعات (١ مل في كل مرة) ٣٥ غ (٦ مل ، ٠٦٨ مول) من البنزن النقي (تحذير) وذلك خلال مدة ١٥ دقيقة . تأكد من انحلال الكمية المضافة من البنزن قبل إضافة الكمية اللاحقة . حافظ على درجة حرارة المزيج المتفاعل بين ٣٠-٥٠° (استعن بميزان حرارة) وبرد الدورق عند الضرورة في حمام من الماء البارد .

عندما يتفاعل البنزن بأكمله ، برد المزيج إلى درجة حرارة المخبر . رشح إذا احتوى على مادة غير منحلة فقد يتشكل منتج ثانوي غير منحل من ثنائي فنيل السلفون SO_2 . عدل محلول الحمضى جزئياً باحتراس وعلى دفعات بإضافة ٥ غ من ثنائي كربونات الصوديوم ثم أضف إليه ١٢ غ من كلور الصوديوم وسخن المزيج حتى الحصول على محلول . رشح محلول بسرعة وهو حار على قطعة قطن صغيرة أو على قمع بوخرن دافئ (بامرار مسبق لكمية من الماء الساخن داخله) . برد الرشاحة الساخنة بسرعة ومع التحريك في حمام من الماء والخليد . افصل بنزن سلفونات الصوديوم بالترشيح تحت الضغط المنخفض . اغسل البليورات بـ ٦ مل من محلول كلور الصوديوم المشبع ثم اضغطها بسدادة زجاجية عريضة حتى تجف إلى أكبر قدر ممكن . اغسل البليورات أخيراً بكمية قليلة من الاتانول . جفف البليورات المائية في الهواء على ورقة ترشيح ثم اسحقها في هاون ثم جففها بعد ذلك عند الدرجة ١١٠-١٠٠° . المردود من بنزن سلفونات الصوديوم اللامائية هو ١٣ غ (٪٢٥) . يحتوى المنتج على آثار من كلور الصوديوم وبعض الأملاح الأخرى ويمكن تنقيتها بإعادة بلورته من الاتانول (يحتاج كل ١ غ مادة صلبة حوالي ١٨ مل من الاتanol) أو بالاستخلاص المستمر بالاتانول الغالبي في جهاز سوكسلة .

٤-٩- تحضير يوديد البنزن

انطلاقاً من الأنيلين مروراً بكلور بنزن الديازونيوم :

يمكن تحضير يوديد البنزن انطلاقاً من الأنيلين بتحويله إلى كلور بنزن الديازونيوم (تفاعل ديازاة) ثم تسخين المحلول المائي للملح الديازوئي مع يوديد البوتاسيوم .



* كلور بنزن الديازونيوم :

يؤدي فعل حمض الأزوتني (عادة حمض الأزوتني الوليد الناتج من تفاعل نيتريت الصوديوم مع محلول ممدد من حمض كلور الماء) في الأنيلين (أو الأمينات العطرية بصورة عامة) بدرجة حرارة منخفضة (٥-٠°) إلى تشكيل كلور بنزن الديازونيوم :

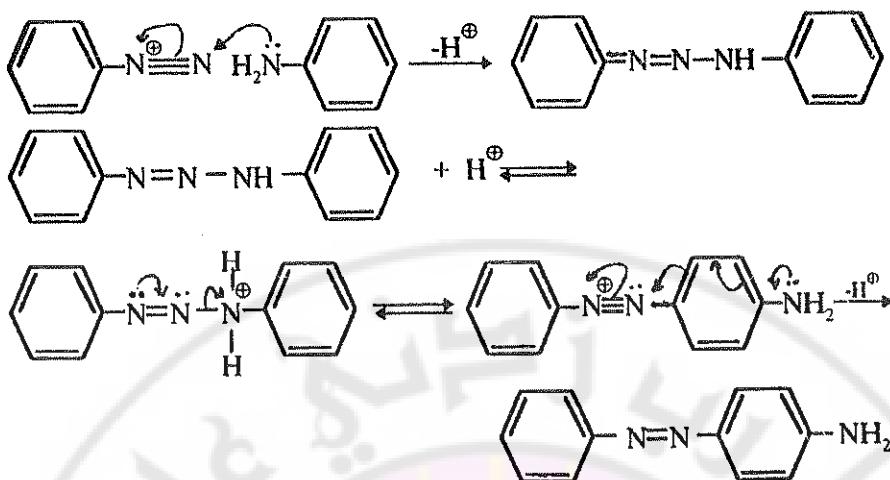


سؤال : اشرح آلية تفاعل ديازة الأنيلين بالتفصيل (راجع المقرر النظري للكيمياء العضوية) .

هناك بعض الملاحظات التي يجب أخذها بعين الاعتبار عند إجراء تفاعل الديازة .

- يتم إجراء التفاعل في درجة حرارة لا تتجاوز ٥° لأن المركب الديازوئي الناتج غير ثابت في درجات الحرارة الاعتيادية فمثلاً قد يتפרק هذا المركب جزئياً بالماء معطياً الفنول (اكتبه هذا التفاعل) .

- نستخدم في التفاعل كمية زائدة من حمض قوي (٥-٢٣ معادلات من حمض كلور الماء أو حمض الكبريت) . يسمح حضور هذا الحمض القوي بحل الأنيلين في الوسط المائي وكذلك بتحرير حمض الأزوتني من ملح نيتريت الصوديوم ، كما يجنب حدوث بعض التفاعلات الجانبية غير المرغوبة التي تؤدي إلى تشكيل مركبات ثانوية مثل الديازو أمين (ديازو أمينو البنزن) والأمينو آزوئيك (بارا أمينو آزو البنزن) .



طريقة العمل :

حضر في دورق مخروطي سعة ٥٠ مل مزيجاً من الماء و ٢٧,٥ مل من حمض كلور الماء المركز (تحذير). أضاف إليه ١٠ غ (٩,٨ مل ، ٦٢٥ ،٠ مول) من الأنيلين النقي مع التحريك وحتى الانحلال التام . برد الدورق في حمام من الجليد المجروش مع التحريك إلى أن تهبط درجة حرارة محلول إلى ما دون الدرجة ٥° (استعن بميزان حرارة) .

من جهة أخرى ، حل مقدار ٨ غ (١١٥ ،٠ مول) من نيتريت الصوديوم في ٤٠ مل من الماء داخل دورق مخروطي سعته ١٠٠ مل . برد محلول الناتج في حمام من الجليد المجروش .

أضاف محلول نيتريت الصوديوم البارد بكميات صغيرة (١-٢ مل في كل مرة) إلى محلول كلورهيدرات الأنيلين البارد مع التحريك المستمر ولا حظ ارتفاع درجة حرارة المزيج (التفاعل ناشر للحرارة) . لا تدع درجة حرارة المزيج تتجاوز ١٠°

وذلك للحيلولة دون تفكك كل من المركب الديازوئي وحمض الأزوتي بشكل ملحوظ ، وإذا دعت الحاجة أضاف بضعة غرامات من الجليد المبروش إلى المزيج التفاعل . أضاف 2 ml الأخيرة من محلول نيتريت الصوديوم ببطء أكثر وبكميات أقل (5 ml في كل مرة) وحرك المزيج بعد كل إضافة لمدة $3-4$ دقائق . افحص المزيج التفاعل بعد كل إضافة كما يلي : خذ قطرة من محلول ومددها بثلاث أو أربع قطرات من الماء ثم طبّقها على ورقة النشا المشربة بiod البوتاسيوم ، فإذا لم يظهر لون أزرق في الحال دل ذلك على نفاد حمض الأزوتي من محلول نيتريت الصوديوم وانتظر $3-4$ دقائق ثم افحص محلول من جديد بالطريقة السابقة نفسها . استمر في إضافة محلول نيتريت الصوديوم حتى يظهر فحص محلول بقاء كمية قليلة من حمض الأزوتي .

* يود البنزن :

أضاف إلى محلول كلور بنزن الديازونيوم ، ببطء ومع التحريك ، محلولاً من 18 g (10 g ، 10 ml) من يود البوتاسيوم في 20 ml من الماء ، ولاحظ تحرر غاز الأزوت . دع المزيج يرقد لمدة ساعة من الزمن . ثبت على الدورق مكتفياً هوائياً وسخن باحتراس في حمام من الماء البارد المغلق إلى أن يتهدى تحرر غاز الأزوت . اترك محلول حتى يبرد ثم تخلص من الطبقة المائية العلوية بالإبانة . قلون الطبقة العضوية السفلية ويقايا الطور المائي ، باحتراس وعلى دفعات ، بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% إلى أن أن تعطي قطرة من المزيج الحرك بشكل جيد (مأخوذة بواسطة قضيب زجاجي) لوناً أزرقاً مع ورقة عباد الشمس الحمراء .

يتحول محلول هيدروكسيد الصوديوم مركب الفنول ، الذي قد يتشكل كمتجم
ثانوي ، إلى فنووكسيد الصوديوم الذي هو بعكس الفنول غير طيار مع البخار .

انقل المزيج إلى جهاز التقطر مع بخار الماء ثم قطّر حتى نزول آخر قطرة
زيتية . ضع القُطّارة في قمع فصل وافصل منها طبقة يود البنزن السفلية بوضعها في
دورق مخروطي . يجب أن يكون لون يود البنزن الخام أصفر شاحب ، أما إذا
كان لونه قاتماً أعدده إلى قمع فصل وحركه مع كمية صغيرة من محلول ثاني
كبريتيت الصوديوم حتى حصول اللون الأصفر الشاحب ثم افصل طبقة يود
البنزن السفلية . جفف هذا الأخير بـ ٥ ،٠ غ من كلور الكلسيوم اللامائي
أو كبريتات المغنيسيوم اللامائية ورشح على ورقة ترشيح محززة داخل دورق تقطر
صغير . صل هذا الأخير بكتف هوائي قصير ثم قطّر على حمام هوائي واجمع
يود البنزن عند الدرجة ١٨٥ - ١٩٠ ° . المردود من المركب النقي هو ٦٤ غ
(٪.٧٥) : سائل عديم اللون تقريباً لكنه يكتسب عند تعرضه للضوء اللون الأصفر .



الفصل الخامس

طرق فصل المزائج إلى مكوناتها



١-٥- المقدمة:

ت تكون المزائج بصورة عامة من مركبين أو أكثر ، وقد تحتوي في معظم حالاتها على مواد غير مرغوب بها وينبغي التخلص منها . من هذه المزائج ، المزائج الطبيعية ذات المصدر الحيواني أو النباتي التي تحتوي على عدة مواد يتطلب فصلها عن بعضها إجراءات مناسبة . وهناك أيضاً المزائج الناتجة من تفاعلات الأصنطاناع العضوي التي غالباً ما تحتوي إلى جانب المنتج المطلوب كواشف كيميائية أو منتجات ثانوية أو أملاح معدنية ، ويتم عادة تطبيق الإجراء العام التالي لفصل المنتج المطلوب من المزيج المتفاعل :

صب المزيج المتفاعل في الماء ثم استخلصه عدة مرات بمذيب عضوي درجة غليانه منخفضة كالاتير مثلاً . اجمع المحاليل العضوية الناتجة ثم جففها بمادة مجففة مناسبة (الفقرة ٦-٢) . تخلص من المذيب بالتقطر العادي أو الأفضل باستخدام المبخرة الدوارة (الشكل ١-٢) . نقّ المركب العضوي تبعاً لحالته إما بالتقطر أو بالبلورة المتكررة . يتم عادة إجراء بعض التعديلات على الطريقة العامة السابقة بما يتوافق والخواص الفизيائية والكيميائية لمكون واحد أو أكثر من مكونات المزيج كالانحلال وقابلية التطاير والخواص الحمضية أو القلوية . وعلى أية حال ييدو مفيداً للطالب أن يتمرن على فصل مزائج مختلفة محددة التركيب وذلك بتطبيق إجراء الفصل المناسب (التجارب ٤-٢-٥) .

٥-٢- طرق الفصل العامة :

تقسم طرق الفصل من حيث المبدأ المعتمد إلى ثلاث مجموعات :

١-٢-٥- الفصل الذي يعتمد على اختلاف المكونات في خواصها الكيميائية :

مثال - فصل مزيج من التولوين والأنيلين : يستخلص الأنيلين (قليل الانحلال في الماء) بحمض كلور الماء الممدد فينتقل إليه على شكل ملح منحل في الماء هو كلور هيدرات الأنيلين . وبعد تعديل المحلول الحمضي بقلوي يتحرر الأنيلين من جديد .

تنضم من الأسئلة التالية نماذج أخرى من المزائج التي يعتمد في فصلها على اختلاف الخواص الكيميائية لمكوناتها .

١- كيف يمكن فصل مزيج من الفنول والتولوين باستخدام هيدروكسيد الصوديوم الممدد .

٢- كيف يمكن فصل مزيج من ثانوي بوتيل الإتير وكلور البنزن باستخدام حمض الكبريت المركز .

٣- كيف يمكن فصل مزيج من أورتو الكريزول (مركب فنولي) وحمض البنزوئيك باستخدام محلول يسكيرونات الصوديوم (انظر التجربة ٣-٤-٥ الفقرة ٤-٢-٥) .

٤- كيف يمكن فصل البنزالدهيد عن البنزن باستخدام محلول ثانوي كبريتات الصوديوم .

٥- كيف يمكن فصل مزيج من حمض البنزوئيك والأسيتаниليد علماً بأنهما مركبان صلبان قليلاً الانحلال في الماء (التجربة ١ ، الفقرة ٤-٢-٥) .

٦- كيف يمكن فصل مزيج من اليودوفورم وحمض البنزوئيك علماً بأن اليودوفورم غير منحل في الماء وأن حمض البنزوئيك قليل الانحلال (التجربة ٢ ، الفقرة ٤-٢-٥) .

٤-٢-٥- الفصل الذي يعتمد على الاختلاف في قابلية التطابير في محلول مائي:

يستعمل هذا الإجراء بصورة عامة لفصل المركبات التي تتحلل في الماء وتتقطر معه ، ويكن تطبيقه أيضاً على المزاج التي أحد مكوناتها قليل الانحلال في الماء ويتقطر أيضاً مع الماء (حالة بعض الأمينات والحموض الكربوكسيلية والألدهيدات والكيتونات ذات الأوزان الجزيئية المتوسطة . . . وغيرها) .

هناك بعض القواعد العامة التي يمكن اعتمادها لإجراء عملية الفصل :

- المركبات أحادية الوظيفة المنحللة في الماء (الحدود الدنيا للأغوال والألدهيدات والكيتونات والحموض والاسترات والأمينات والنتريلات) هي عادة مركبات طيارة مع البخار وتتقطر مع الماء .

- المركبات ثنائية أو متعددة الوظائف (المركبات الحاوية على مجموعتين أو أكثر من الهيدروكسيل أو الأمين أو الكربوكسيل) والحموض السلفونية وأملاحها كلها بصورة عامة مركبات غير طيارة مع البخار .

- الأملاح الثابتة للأسس أو الحموض العضوية الطيارة مع البخار : لا تتقطر مع الماء إلا بعد تفكيرها على التوالي بأساس أقوى (مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم) أو حمض أقوى (مثل حمض الكبريت أو حمض الفسفور) وذلك لتحرير الأساس أو الحمض العضوي من ملحه .

- تتحلله بعض الأملاح (مثل أملاح الأمونيوم للحموض الكربوكسيلية والأملاح المعدنية القلوية لبعض الفنولات المرتبطة بمجموعات تتضمن حموضتها) بالماء المغلي بشكل كافٍ يسمح بتقطير المركب الحمضي أو القلوبي مع الماء .

وهكذا وبناءً على ما سبق يمكن فصل المزاج المنحللة في الماء وفق الخطوة العامة التالية :

١- يقطر محلول المائي للمزيج . ٢- يقطر محلول الكلوي بعد إضافة هيدروكسيد الصوديوم . ٣- يقطر محلول الحمضى بعد إضافة حمض الكبريت أو حمض الفسفور . ٤- تحتوى البقية الباقية في دورق التقطر على مكونات غير طيارة مع البخار حيث يتم فصلها عن بعضها بعضاً أو عن الأملاح اللاعضوية بالطرق المناسبة .

الأمثلة:

١- يمكن فصل مزيج من ثانئي إتيل الأمين والبوتانول - ١ بإضافة كمية كافية من حمض الكبريت المدد لتعديل الأساس . يقطر محلول فيتقطر الغول مع البخار ، ويتم استرداد الأمين بإضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى البقية الباقية في دورق التقطر ثم التقطر من جديد .

٢- يتم فصل مزيج من ثانئي إتيل الكيتون وحمض الأستيك بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم المدد (لتحويل حمض الأستيك إلى أسيتات الصوديوم) ثم تقطر المزيج المائي حيث ينقطر الكيتون في هذه الحالة مع البخار وتبقى الأسيتات غير الطيارة في الدورق . يتم تحرير حمض الأستيك بالتحميض بحمض الكبريت المدد ثم يفصل بالاستخلاص أو بالتقطر مع البخار .

٣-٤-٥- الفصل الذي يعتمد على الاختلاف في الخواص الفيزيائية للمكونات:

في حالة عدم نجاعة الإجراءين السابقين (١-٢-٥ ، ٢-٢-٥) في فصل المزيج إلى مكوناته ، يتم اللجوء عادة إلى استخدام طرق فيزيائية صرفة . يمكن والحالة هذه فصل مزيج من سوائل طيارة باستخدام التقطر المجزأ (الفقرة ٢-٥-٥) ، كما يمكن فصل مزيج من مواد صلبة غير طيارة بالاعتماد على اختلاف انحلال مكوناته في محللات خاملة كيميائياً (التجربة -٤ ، الفقرة ٤-٢-٥) ، وتراقب نجاعة عملية الفصل عادة بتطبيق التقنيات الكروماتوغرافية المختلفة التي هي بحد ذاتها طرق فصل وتنقية ممتازة .

٤-٤- التجارب:

التجربة (١) : فصل مزيج من حمض البنزوئيك والأسيتаниليد :

المبدأ - يعتمد فصل حمض البنزوئيك (مركب صلب قليل الانحلال في الماء) على تحويله إلى ملح بنزوات الصوديوم المتحلل في الماء وذلك بمعاملة المزيج بمحلول من كربونات الصوديوم . وفي هذه الحالة لا يتأثر الأسيتانيليد (مركب صلب قليل الانحلال في الماء أيضاً) بمحلول الكربونات حيث يتم فصله بالترشيح . يتم استرداد حمض البنزوئيك بتحميس الرشاحة القلوية ثم الترشيح .

الأسئلة :

- ١ - اكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة من جراء طريقة الفصل السابقة .
- ٢ - ما الذي يحصل إذا استخدمنا في عملية الفصل السابقة محلول بيكربونات الصوديوم أو محلول الصود وليس كربونات الصوديوم .

طريقة العمل :

ضع في دورق مخروطي سعة ١٠٠ مل حوالي ٢٠ مل من محلول كربونات الصوديوم ١٠٪ . أضف إليه ببطء وعلى دفعات ومع التحريك المستمر (مستخدماً قضيباً زجاجياً) حوالي ٢ غ من المزيج حتى ينحل حمض البنزوئيك بأكمله ويتوقف انطلاق غاز CO_2 .

افصل الأسيتانيليد غير المتحلل بالترشيح على مرشحة ورقية . اجمع الرشاحة القلوية في وعاء آخر واحتفظ بها جانباً .

اغسل بلورات الأسيتانيليد وهي على ورقة الترشيح بالماء البارد مرتين (٥ مل في كل مرة) وذلك لتخليصها من بقايا المادة القلوية . أضف مياه الغسيل إلى الرشاحة القلوية السابقة .

-تنقية الأسيتانييليد بالبلورات المترکرة - ضع ورقة الترشیح التي تحمل بالبلورات الأسيتانييليد في بیشر نظيف ثم صب عليها أقل كمية ممكنة من الماء المغلق تكفي لإذابة المركب بأكمله . انزع ورقة الترشیح من محلول واعصرها قبل التخلص منها . سخن محلول المائي إلى درجة الغليان ثم رشّحه وهو يغلي على قطعة قطن صغيرة . برد الرشاشة ، افصل البلورات بالترشیح ، جففها ثم حدد وزنها ودرجة انصهارها .

-تحrir حمض البنزوئيك وتنقیته - حمض الرشاشة القلوية بحمض كلور الماء الممدد ١٠٪ حتى يتربّس حمض البنزوئيك بأكمله (افحص باهاء الوسط بورقة عباد الشمس) . افصله بالترشیح واغسله بالماء البارد مرتين (٥ مل في كل مرة) . أعد بلورته من الماء . جفف البلورات ثم حدد وزنها ودرجة انصهارها .

التجربة (٢): فصل مزيج من اليودوفورم وحمض البنزوئيك:

المبدأ - يعتمد فصل حمض البنزوئيك على تحويله إلى ملح بنزوات من محل في الماء وذلك باستخدام محلول الصود المائي ١٠٪ ، وفي هذه الحالة لا يتأثر اليودوفورم (مركب صلب أصفر اللون) بمحلول القلوي ولا ينحل في الماء ويمكن فصله بالترشیح . يتم تحرير حمض البنزوئيك من ملحه كما في التجربة السابقة بإضافة حمض كلور الماء الممدد .

طريقة العمل:

ضع في بیشر ٢ غ من المزيج . أضف إليه كمية كافية من محلول الصود ١٠٪ لإذابة حمض البنزوئيك بأكمله . رشّح محلول القلوي لفصل اليودوفورم . حمض الرشاشة القلوية المحتوية على بنزوات الصوديوم بمحلول حمض كلور الماء الممدد وتتابع كما هو مشروح في التجربة السابقة .

- أعد بلورة اليودوفورم من الاتانول (تحذير : قابل للاشتعال) وبحضور مكثف ارتدادي .

التجربة (٣) : فصل مزيج من مركبات غير منحلة في الماء بالاعتماد على اختلافها في الخواص الكيميائية :

مقدمة - يتكون المزيج من حمض كربوكسيلي ومركب فنولي وأمين ومركب كربونيلي (الدهيد أو كيتون) . يتم فصل هذه المركبات عن بعضها بالاستخلاص من محلولها الإتيري . يستخلص الحمض الكربوكسيلي أولًا بمحلول كربونات الصوديوم ١٠٪ ثم يفصل المركب الفنولي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ . أما الأمين فيفصل بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ . ويتبخّر محلول الإتيري المتبقّي على البخرة الدوارة ل الحصول على المركب الكربونيلي . وما يجدر ذكره هنا أنه بعد الانتهاء من استخلاص كل مكون بمحلوله الخاص يجب غسل محلول الإتيري عدة مرات بالماء المشبع بكلور الصوديوم وذلك لفصل الآثار الباقيّة فيه من حمض كلور الماء أو الصود . يري المخطط التالي خطوات عملية الفصل :

المحلول الإتيري (حمض كربوكسيلي + فنول + أمين + مركب كربونيل)



طريقة العمل:

أولاً- فصل الحمض الكربوكسيلي:

خذ ٣٠-٢٥ مل من المحلول الإتيري (تحذير : محل شديد القابلية للاشتعال) واستخلصه بـ ٢٠ مل من محلول كربونات الصوديوم المائي ١٠٪ . افصل الطور المائي السفلي ثم أعد الاستخلاص مرتين (١٠ مل في كل مرة) . اجمع الخلاصات المائية القلوية مع بعضها في دوّر ملائم . اغسل المحلول الإتيري القلوي بـ ١٠ مل من الماء وأضف ماء الغسيل إلى الخلاصات القلوية المائية . احتفظ بالمحلول الإتيري (El) جانباً لاستخلاص الفنول لاحقاً (المرحلة الثانية) . حمض الخلاصات القلوية بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ (افحص باهاء الوسط بورقة عباد الشمس) :

أ - إذا ظهر مركب صلب ، افصله بالترشيع واغسله بكمية قليلة من الماء البارد (لماذا ؟) ثم أعد بلورته من محل مناسب .

ب - في حال عدم تشكيل مادة صلبة ، استخلص المحلول المائي الحمضاني مرتين بالإتير (٢٠ مل ثم ١٠ مل) . اغسل الخلاصات الإتيرية بـ ١٠ مل من الماء المشبع بالملح (لماذا ؟) . جفف المحلول الإتيري بإضافة كبريتات الصوديوم اللامائية . رشح ثم تخلص من الإتير باستخدام المبخرة الدوارة . حدد هوية البقية الناتجة عن التبخير (الفقرة ٨-٣) .

ثانياً- فصل المركب الفنولي:

استخلص المحلول الإتيري الأصلي (El) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ ثلث مرات متالية مستخدماً على التوالي (٢٠ مل ، ١٠ مل ، ١٠ مل) . اغسل المحلول الإتيري بـ ١٠ مل من الماء وأضف ماء الغسيل إلى الخلاصات القلوية المائية . احتفظ بالمحلول الإتيري الباقي E2 للمرحلة الثالثة . حمض الخلاصة القلوية المائية بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ (افحص الباهاء بورقة عباد الشمس) ثم استمر كما هو مشروح في المراحل الأولى .

ثالثاً- فصل الأمين:

استخلصن محلول الإتيري الأصلي E2 بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ ثلاثة مرات متالية (٢٠ ، ١٠ ، ١٠ مل) واجمع الخلاصات المائية الحمضية في وعاء ملائم . انخل محلول الإتيري بـ ١٠ مل من الماء وأضف ماء الغسيل إلى الخلاصات المائية الحمضية واحتفظ بال محلول الإتيريباقي E3 للمرحلة الرابعة . قلّون الخلاصات المائية الحمضية بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ (عبدالشمس) . إذا دعت الحاجة ، أشبع الخلاصات المائية بالملح التجاري (لماذا؟) . انفصل الأمين مباشرةً (في حال انفصاله عن الطبقة المائية) أو استخلصه بالإتير ثلاثة مرات متالية مستخدماً ٢٠ ، ١٠ ، ١٠ مل ثم تابع العمل كما هو موضح في المرحلة الأولى (أولاً) .

رابعاً- فصل المركبات المعدنية:

جفف محلول الإتيري E3 بكبريتات الصوديوم اللامائية . رشح ثم يختر الإتير على المبخرة الدوارة . حدد نمط المركب الكربونيسي (الدهيد أو كيتون) في البقية الناتجة عن التبيخير (الباب الرابع ، الفقرة ٦-٣) .

الأسئلة:

- ١- اكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة في مراحل الفصل الأربعه .
- ٢- مازاً يحصل لو أجرينا الاستخلاص في المرحلة الأولى بمحلول الصود ١٠٪ ، اشرح ذلك .

التجربة (٤): فصل مزيج من اليودوفورم وحمض البنزويك:

المبدأ - يستند الفصل على اختلاف انحلال اليودوفورم وحمض البنزويك في كل من الإتانول والماء ، فالليودوفورم (بلورات صفراء) ينحل في الإتانول الساخن ولا ينحل في الماء ، وحمض البنزويك (بلورات بيضاء) ينحل في الماء

الساخن وينحل في الإتانول . وهكذا يتوجب أولاً فصل حمض البنزوئيك بإذابةه بالماء الساخن ثم يفصل اليودوفورم بالترشيح .

طريقة العمل:

ضع في بيشر سعة ١٥٠ مل مقدار ٢٤ غ من المزيج (١٤ غ يودوفورم + ١٤ غ حمض البنزوئيك) وأضف إليه ٤٥ مل من الماء . سخن المزيج على شبكة معدنية حتى الغليان ومع التحريك ثم رشّ المزيج الساخن بسرعة على ورقة محززة إلى داخل دورق مخروطي واحتفظ جانباً بورقة الترشيح الحاوية على اليودوفورم . دع الرشاشة جانباً لمدة من الزمن حتى تبرد ويبلور حمض البنزوئيك بأكمله . أعد بلوريته من الماء الساخن .

ضم ورقة الترشيح الحاوية على اليودوفورم في دورق مخروطي وأضف إليه ١٣ مل من الإتانول (تحثير) . استعن بملوّق أو قضيب زجاجي لنقل راسب اليودوفورم بأكمله إلى الإتانول ثم تخلص من ورقة الترشيح . قطر المزيج نقطيراً أو تدريجاً (بحضور مكثف مساعد) على حمام مائي كهربائي حتى انحلال الراسب بأكمله . دع محلول فترة من الزمن حتى يبرد ثم افصل البلاستورات الصفراء بالترشيح العادي أو على قمع بوشنر . أعد بلورة اليودوفورم من الإتانول .

٥-٤-٥- التقاطير المجزأ Fractional Distillation

٥-٤-١- مبدأ التقاطير المجزأ - العمدة التقطرة:

إن الضغط البخاري الكلي P لمحلول مثالي Ideal Solution مكون من سائلين (A) و(B) يساوي مجموع ضغطتي بخاريهما المجزئين (P_A, P_B) .

* التقاطط البخاري الجزئي لسائل في "زيج عند درجة حرارة معينة يساوي التقاطط البخاري للسائل النقي مضروباً بالكسر المولجي \times للسائل في المزيج (قانون راول) .

ويكون تركيب البخار في هذه الحالة متناسقاً مع كل من P_A و P_B :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{X_A^V}{X_B^V}$$

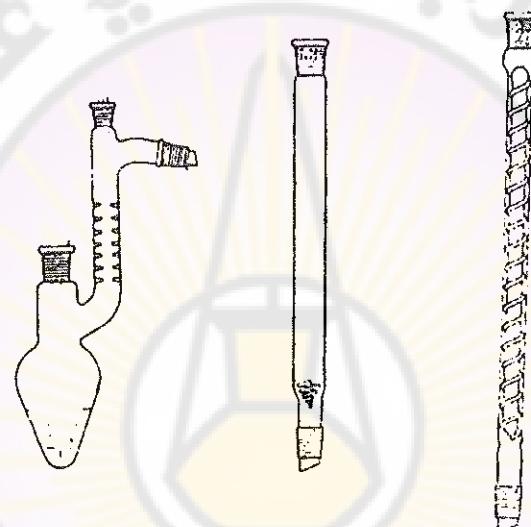
حيث X^V : الكسر المولى Mol Fraction للمكون (A أو B) في الطور الغازي . فعندما يكون P_A أكبر من P_B يكون تركيز المكون A في البخار أكبر وإذا كان P_B أكبر من P_A يكون تركيز المكون A أقل . يرى الشكل ١-٥ منحنى تغيرات درجات غليان مزيج مكون من سائلين A و B ببنية تركيبه في الطور السائل المتوازن مع الطور البخاري .



(الشكل ١-٥) منحنى تغيرات درجات غليان مزيج من سائلين A و B ببنية تركيبه في الطور السائل المتوازن مع الطور البخاري .

يتضح من المنحنى السابق أن مزائج سائلة تراكيبيها مثل L_1 ، L_2 ... تتفق دوماً مع مزائج بخارية مثل V_1 ، V_2 ... تحتوي على نسبة أكبر من المكون الأكبر

تطايرًا A ، وهذا يفسّر صعوبة فصل المكونين A و B عن بعضهما بالحالة النقية من خلال عملية تقطير بسيطة وحيدة وخاصة عندما لا يكون هناك فرق كبير بين درجتي غليان المكونين . وعلى العكس ، يمكن إنجاز عملية الفصل بسهولة ويسر إذا أجرينا عملية التقطير من خلال عمود تجزئة ملائم (عمود فيغرو مثلاً) مثبت على دورق التقطير أو باستخدام دورق مجهز بعمود تجزئة جانبي مثل دورق كلايزن المعدل (الشكل ٢-٥ والشكل ١-٤) .



(الشكل ٢-٥) : ١- عمود تجزئة دافنون . ٢- عمود تجزئة همبيل . ٣- دورق كلايزن المعدل .

يتكون عمود فيغرو Vigreux من أنبوب زجاجي يحتوي سطحه الداخلي على أسنان مجوفة من الزجاج ومنحنية نحو الأسفل وموزعة بشكل حلزوني ونهاياتها قريبة من بعضها بعضاً بحيث تعيق جزئياً صعود البخار عبر العمود وتسمح بالتالي بحدوث سلسلة من التكتيفات الجزئية للبخار الصاعد وسلسلة من التبخيرات الجزئية للسائل المتكتشف عليها وهذا يشبه بدوره عدة عمليات تقطير

بسطة مئالية . فعندما يصعد البخار داخل العمود تنخفض درجة حرارته ويتكتف بجزئياً معطياً سائلاً أكثر وفرة بالكون الأقل تطايرأ (B مثلاً) ويصبح البخار المساعد أكثر غنى بالكون الأكثر تطايرأ (A) ، وهكذا عبر سلسلة من التبخيرات والتكثفات المجزئية يتقطر السائل A ذو درجة الغليان المنخفضة ثم ياليه السائل B ذو درجة الغليان الأعلى .

أما عمودي التجزئة دافتون Hempel وهمبل Dufton فهما أشد فاعلية في عملية الفصل من عمود فيغرو . يحتوي عمود دافتون على حلزون زجاجي يلف حول أنبوب زجاجي محوري . ويكون عمود همبول من أنبوب زجاجي مملوء بقطن من الخزف أو الزجاج ذات أبعاد وأشكال مختلفة .

٢-٥-٣-٦- المراحل المتعددة في عملية التقطر المجزأ:

استخدم جهاز التقطر المجزأ المبين في (الشكل ٤-١) الذي يتكون من دورق تقطر وعمود تجزئة من نحاس فيغرو ووصلة تقطر رأسية وميزان حرارة ومكثف ومزراب .
صب المزيج المراد تجزئته داخل الدورق وأملأه حتى نصف حجمه أو ثلثه على الأقل . أضف إليه بعض قطع من حجر الخفاف لتنظيم الغليان . صل الدورق بقية قطع الجهاز . يجب أن يكون المستودع الزئبي لميزان الحرارة أدنى بقليل من مستوى الشعبة الجانبية لرأس التقطر . سخن الدورق ببطء بالطريقة التي يشير إليها الأستاذ المشرف على الجلسة (حمام هوائي ، حمام زيتى ، مانتيل . . .) . راقب عمود التجزئة أثناء عملية التسخين . عندما يبدأ المزيج السائل بالغليان ، لاحظ تكاثف الأبخرة في الجزء السفلي من العمود ومن ثم صعودها تدريجياً حتى بلوغها المستودع الزئبي لميزان الحرارة ، عندها تبدأ قطرات الأولى من المركب الأول بالتقطر عبر المكثف (اجمع القطرات في دورق الاستقبال /أ/) . اضبط شدة

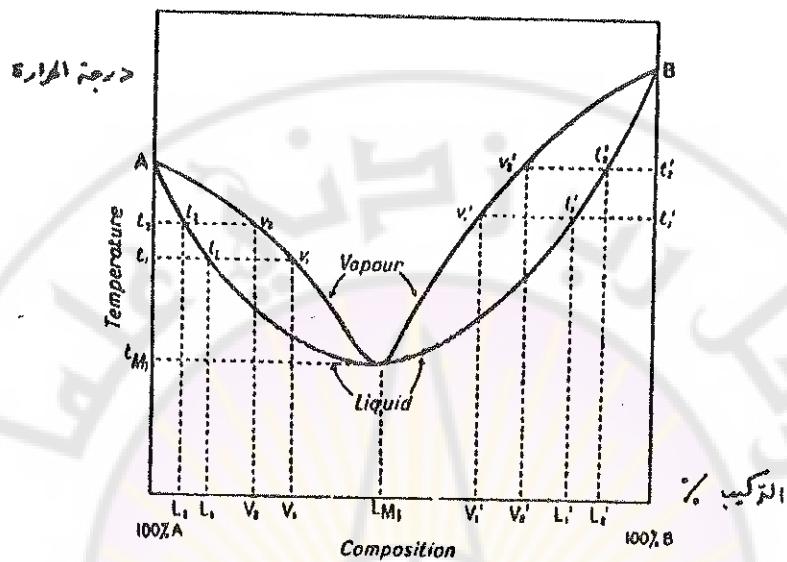
التسمخين للحصول على تقطير ثابت بتعديل قطرة كل ثانيةين أو ثلث ثوان وسبيل درجة الحرارة المستقرة أثناء التقطير وهي درجة غليان المركب الأول . وعند الانتهاء من تقطير المركب الأول ذي درجة الغليان المنخفضة ، استبدل بدورق الاستقبال /أ/ الدورق /ب/ ، واستمر بالتسخين مع رفع شدته قليلاً إذا لزم الأمر . وحالما يبدأ المركب الثاني بالتقطر ترتفع درجة الحرارة المقروءة على ميزان الحرارة بشكل حاد وتستقر مع استمرار التقطير عند درجة غليان المركب الثاني .

اجتمع من هذه القطرات الأولى الملوثة عادة بقليل من المركب الأول العالق على جدران المكثف ثم استبدل بدورق /ب/ الدورق /ج/ لجمع قطارة المركب الثاني ذي درجة الغليان الأعلى . سجل درجة الحرارة المستقرة أثناء التقطير .

ملاحظة - يجب إجراء عملية التقطير المجزأ ببطء وذلك للحصول فصل تمام للمكونين وإلا ستضطر إلى إجراء عملية تقطير مجزأ ثانية .

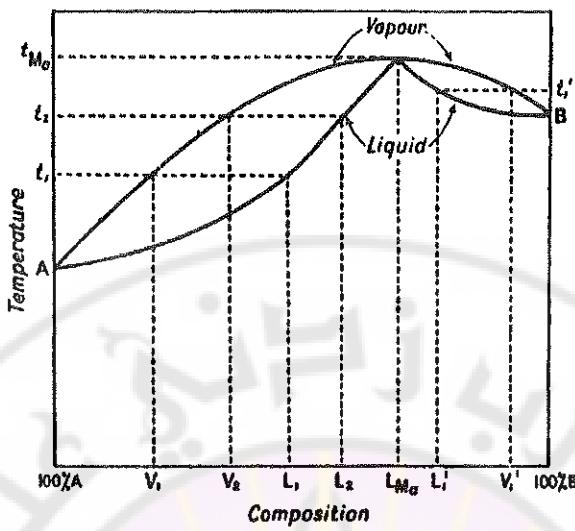
٥-٣-٥-٣- التقطير المجزأ للمحاليل غير المثلية :

يقبل المحلول المثالي عادة تطبيق قانون راؤول بشكل دقيق (الفقرة ١-٥-٢) . إن عدد الحالات التي تكون فيها المزائج خاضعة لهذا القانون في جميع تراكيزها هو محدود . ومهم ما يكن من أمر فإن الحالات تشهد في معظم حالاتها عن قانون راؤول إما سلباً أو إيجاباً ، فإذا مارس مكوناً المزج سلوكاً إيجابياً سيكون ضغطا بخاريهما أكبر من القيمة المقدرة حسب راؤول وغير منهن تغيرات درجة الغليان في هذه الحالة بقيمة M_i تتوافق المزج الآزيوتوريبي L_i Mi Azeotropic Mixture (الشكل ٤-٥) الذي يتقطر عند درجة ثابتة M_i دون تغير تركيبه (يملأ البخار والسائل التركيب نفسه) . ومن جهة أخرى فإن التقطير المجزأ لمزائج مختلفة التركيب من (A) و(B) إذا المزج الآزيوتوريبي سيعطي أولاً المزج الآزيوتوريبي



(الشكل ٤-٥) المزج الأزيوتروبي ذو درجة الغليان الدنيا

ثُم كمية من المركب (A) أو (B) الفائضة عن تركيب الأزيوتروب . أما عندما يكون الانحراف سلباً فإن منحنى تغيرات درجة الحرارة سيمر بقيمة عظمى توافق المزج الأزيوتروبي t_{Ma} (الشكل ٤-٥) . إن التقاطير المجزأة لمزاج مختلف التركيب من (A) و (B) لن يسمح بفصل كلا المكونين بالحالة النقيّة ، وإنما سيؤدي أولاً إلى فصل كمية من المركب (A) أو (B) الفائضة عن تركيب الأزيوتروب ثُم يتقطّر بعد ذلك المزج الأزيوتروبي نفسه . يبيّن الجدولان (١-٥) و (٢-٥) على التوالي بعض المزاجات الأزيوتروبية ذات درجات الغليان الدنيا أو العليا .



الشكل (٥-٥) المزيج الأزوتوري ذو درجة الغليان العليا

الجدول (٥-١) المزاج الأزوتورية ذات درجات الغليان الدنيا

Component A	Component B	B.P. Of Azeotropic Mixture	% Of A (By WT) In Mixture
Water, 100.0°	Ethyl alcohol, 78.3°	78.15°	4.4
Water, 100.0°	Isopropyl alcohol, 82.4°	80.4°	12.1
Water, 100.0°	n-Propyl alcohol, 97.2°	87.7°	28.3
Water, 100.0°	tert-Butyl alcohol, 82.6°	79.9°	11.8
Water, 100.0°	Pyridine, 115.5°	92.6°	43.0
Methyl alcohol, 64.7°	Methyl iodide, 44.5°	39.0°	7.2
Ethyl alcohol, 78.3°	Ethyl iodide, 72.3°	63.0°	13
Methyl alcohol 64.7°	Methyl acetate, 57.0°	54.0°	19
Ethyl alcohol, 78.3°	Ethyl acetate, 77.2°	71.8°	31
Water, 100.0°	Butyric acid, 163.5°	99.4°	18.4
Water, 100.0°	Propionic acid, 140.7°	100.0°	17.7
Benzene, 80.2°	Cyclohexane, 80.8°	77.5°	55
Ethyl alcohol, 78.3°	Benzene, 80.2°	68.2°	32.4
Ethyl alcohol, 78.3°	Toluene, 110.6°	76.7°	68
Methyl alcohol, 64.7°	Chloroform, 61.2°	53.5°	12.5
Ethyl alcohol, 78.3°	Chloroform, 61.2°	59.4°	7.0
Ethyl alcohol, 78.3°	Ethyl methyl ketone, 79.6°	74.8°	40
Methyl alcohol, 64.7°	Methanol, 42.2°	41.8°	18.2
Acetic acid, 118.5°	Toluene, 110.6°	105.4°	28

الجدول (٢-٥) المزاج الآزبوروية ذات درجات الغليان العليا

Component A	Component B	B.P. Of Azeotropic Mixture	% Of A (By WT.) In Mixture
Water, 100.0°	Formic acid, 100.8°	107.1°	77.5
Water, 100.0°	Hydrofluoric acid, 19.4°	120.0°	37
Water, 100.0°	Hydrochloric acid, -84.0°	108.6°	20.22
Water, 100.0°	Hydrobromic acid, -73°	126°	47.6
Water, 100.0°	Iodric acid, -35°	127°	57.0
Water, 100.0°	Nitric acid, 86.0°	120.5°	68
Water, 100.0°	Sulphuric acid, m.p. 10.5°	338°	98.3
Water, 100.0°	Ptichloric acid, 110.0°	203°	71.6
Acetone, 56.4°	Chloroform, 61.2°	64.7°	80
Acetic acid, 118.5°	Pyridine, 115.5°	139.7°	65
Chloroform, 61.2°	Methyl acetate, 57.0°	64.8°	23
Phenol, 181.5°	Aniline, 184.4°	186.2°	58

٤-٥-٣- التجارب:

- قطر المزيج المطلوب تقطيرًا مجزأً ببطء وفق التعليمات الواردة في الفقرة ٥
- ٤-٥-٢ وذلك باستخدام الجهاز المبين في الشكل (٤-١) أو باستخدام دورق كلايزن المعدل (الشكل ٣-٤-٥) وحدار من استخدام موقد الملهب عند تقطير المركبات القابلة للاشتعال أو سريعة الاشتغال كالبنزين والتولوين ويفضل في هذه الحالة استخدام أجهزة التسخين ذات البطانة (المانتيلات) (راجع الفقرة ٨-٢).

(الفصل السادس)
دراسة البنية الفراغية
للجزيئات العضوية
باستخدام النماذج الجزيئية
(الكيمياء الفراغية)



٦- المقدمة:

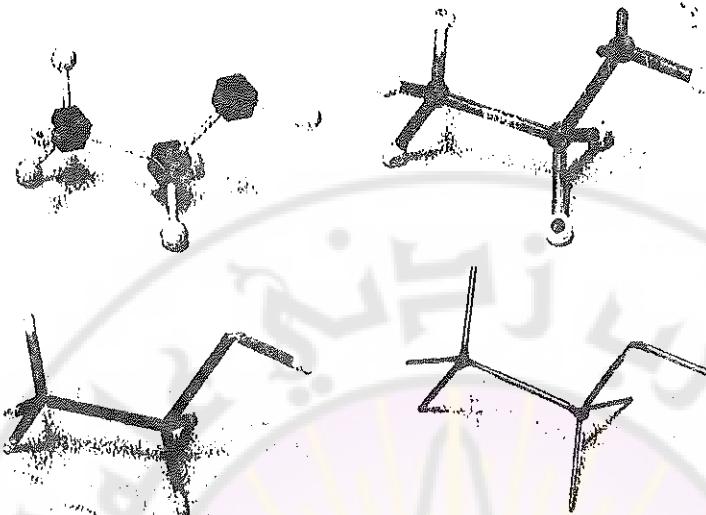
النماذج الجزيئية Molecular Models وسائل تمكن من مشاهدة الجزيئات العضوية في الفراغ وكيفية توضع الذرات والمجموعات الوظيفية والروابط وعلاقتها مع بعضها بعضاً . وتعود فكرة استخدام هذه النماذج إلى أن الروابط في الكيماء العضوية تتشكل بصورة عامة من مدارات هجينة SP و SP^2 و SP^3 وأن أبعاد هذه الروابط وزواياها التكافؤية ثابتة نسبياً . لذا يمكن استخدام أجسام بسيطة ملائمة لدنة أو معدنية على شكل نوى وأنباب لبناء هذه الجزيئات ، كما يمكن اعتماد الألوان في تمييز العناصر عن بعضها بعضاً كأن يعطي اللون الأسود للكربون ، واللون الأبيض للهيدروجين ، واللون الأحمر للأوكسجين ، واللون الأزرق للنيتروجين ...

٦- أنماط النماذج الجزيئية:

هناك أنماط مختلفة من النماذج الجزيئية بعضها باهظ الثمن وينحصر استخدامها في الأبحاث والبعض الآخر أقل ثمناً ويستخدم في أغراض التدريس . إن أبسط مجموعات هذه النماذج وأقلها تكلفة تكون عادة من أنابيب وكرات لدنة وتستخدم في الشروحات التوضيحية للمبتدئين في دراسة علم الكيمياء العضوية .

يمكن بصورة عامة تمييز نمطين رئисين من هذه النماذج وهي النماذج الهيكيلية والنماذج المكتنزة .

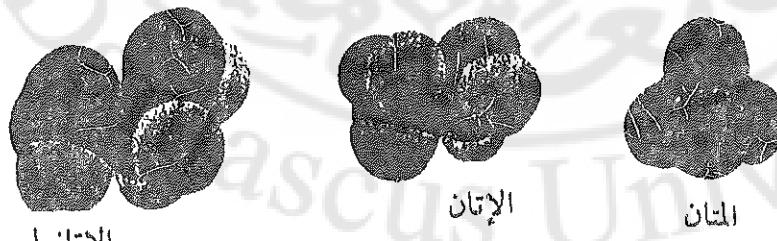
١- النماذج الهيكيلية: وهي الأكثر استخداماً في التدريس وللاستعمال من قبل الطلاب وهي تعطي بصورة عامة فكرة عن بنية الجزيء وتكون من نوى (لدنة أو معدنية) وأنابيب لدنة (الشكل ٦-١) . وقد تتضمن هذه النماذج كرات لدنة تمثل العناصر . من هذه النماذج ما هو مخصص لأغراض البحث وهو مصنوع كاملاً من الفولاذ غير الصدرو وهو على درجة عالية من الدقة لأن أطوال الروابط وقيم الزوايا فيه تتناسب بدقة مع الأبعاد الوسطية للجزيء .



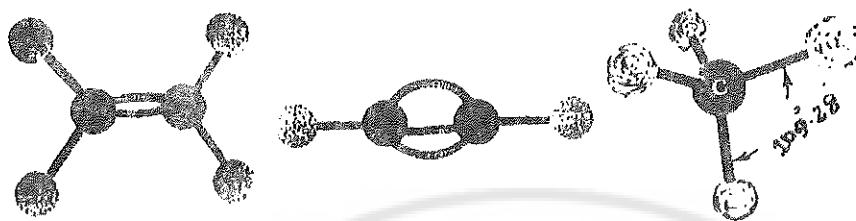
الشكل (١-٦) : بعض النماذج الجزيئية الهيكلية لجزيء الإتانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

تستخدم هذه النماذج كثيراً في دراسة العديد من المفاهيم الفراغية للجزئيات المخصوصية كالتحليل الامثل (دراسة الامثلات أو الهيئات Conformation)، ودراسة التشكيل (التهائيات E/Z Configuration) للمصاوغات الفراغية والتشاكيل المطلقة R/S للمصاوغات الفعالة ضوئياً وغيرها .

٢- النماذج المكتنزة: تعطي هذه النماذج فكرة عن حجم الجزيئات (الشكل ٦-٢)، وتستخدم للحصول على معلومات حول الشكل الجزيئي والتداخلات داخل الجزيء . من هذه النماذج ما هو مصنوع بدقة وباحتظ الثمن نسبياً وهو مخصص للباحثين والاختصاصيين .



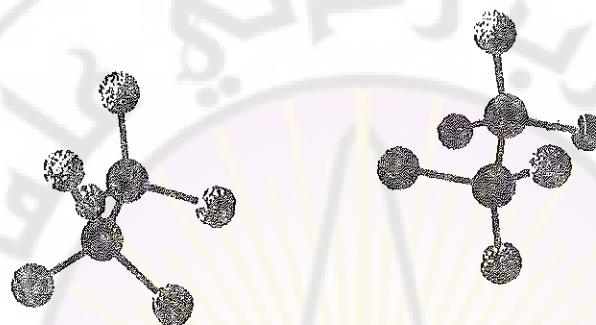
الشكل (٢-٦) النماذج المكتنزة لبعض الجزيئات المخصوصة



الإتيلين

الأستيلين

المتان



الإثان (المهيئة المائلة)

الإثان (المهيئة المكسوفة)

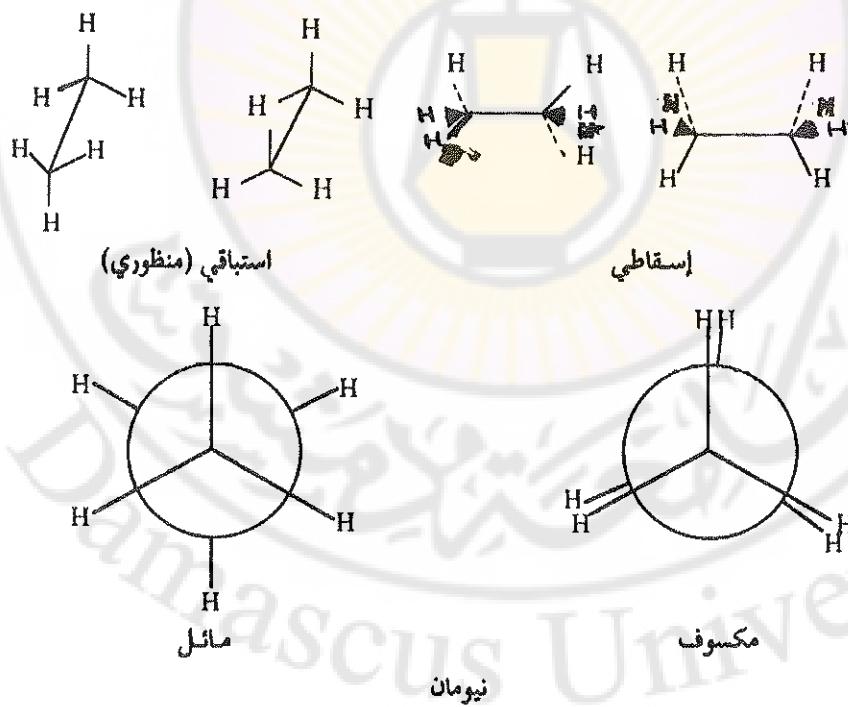
الشكل (٣-٦) النماذج الجزيئية لبعض الجزيئات المعرفية

٣-٦- التطبيقات العملية:

استخدم مجموعة النماذج الجزيئية التي بين يديك في بناء كل من الجزيئات التالية :

- ١ - جزيء المتان (نهجين ذرة الكربون SP^3). ارسم هذا الجزيء .
- ٢ - جزيء الإتيلين (نهجين ذرة الكربون SP^2). ارسم هذا الجزيء موضحاً الرابطة π .
- ٣ - جزيء الأستيلين (نهجين ذرة الكربون SP) ارسم هذا الجزيء .
- ٤ - البوتن - ٢ (Z) والبوتن - ٢ (E). لاحظ عدم وجود إمكانية للدوران متبادلٍ كل من ذرتَي الكربون حول الرابطة المزدوجة في درجة الحرارة الاعتيادية .
- ٥ - البوتان .

- لاحظ إمكانية دوران متبادلات ذرات الكربون حول الروابط البسيطة سيفما .
- ثبت ذرة الكربون رقم ٢ وحاول تدوير الكربون رقم ٣ فتحصل في الفراغ على عدد لا متناه من الامثلات أو الهيئات الفراغية .
- شكل الهيئات الخديمة المائلة (المضادة واليسارية) والمكسوفة (ذات الكسوف التام واليسارية) .
- ارسم هذه الهيئات وفق إسقاطات نيومان (انظر الشكل ٦-٤) بالنظر من الجهة المقابلة لمحور الرابطة C_3-C_2 ثم رتبها وفق درجة ثباتها .
- ارسم جزيء البوتان باستخدام التمثيل الثلاثي الآباء أد (خط ثخين للرابطة المتجمدة نحو الأمام ، وخط متقطع للرابطة المتوجهة نحو الخلف وخط عادي مستمر للرابطة الموجودة في مستوى الورقة) مستخدماً الهيئة الأكثر ثباتاً (انظر الشكل ٦-٤) .



الشكل (٦-٤) أنماط تمثيل الامثلات (أو الهيئات) جزء الإتان

٦- حلقي الهكسان (سيكلو الهكسان) :

- ادرس هيئتي (امتالي) الكرسي والقارب واستنتاج أيهما أكثر ثباتاً ولماذا .

- ارسم هيئتي الكرسي والقارب وفق إسقاطات نيومان .

٧- البوتانول - ٢ :

- افحص التشكيل المطلق (R أو S) الذي قمت ببنائه بالنظر إليه من الجهة المعاكسة لاتجاه الرابطة C — H .

- ارسم الجزيء باستخدام التمثيل ثلاثي الأبعاد (باستخدام الخطوط الشخينة والمتقطعة والمستمرة) .

- شكل المتصاوغ الآخر غير المتناظر مرآتياً (المتحايل الآخر) ثم ارسمه .
حدد الطريقة التي اتبعتها للانتقال من متحايل لآخر ، استعن بالرسم .



جامعة دمشق
Damascus University

المجلد الأول الملحق

جدول التراكيز التجارية الشائعة لبعض الحموض والأسس

Product	% By weight	Density D_{20}° D_{4}°	Concen- tration (mol/l*)
Acetic acid (glacial)	96	1.06	17
Acetic acid (glacial) 99-100%	99-100	1.06	18
Acetic acid dilute	30	1.04	5
Formic acid	98-100	1.22	26
Hydrobromic acid	40	1.38	7
Hydrochloric acid	25	1.12	8
Hydrochloric acid conc. (1.16)	32	1.16	10
Hydrochloric acid conc. (1.18)	36	1.18	12
Hydrochloric acid fuming	37	1.19	12.5
Hydrofluoric acid	48	1.16	28
Hydrofluoric acid	40	1.13	23
Hydroiodic acid	57	1.7	7.5
Nitric acid	25	1.15	5
Nitric acid conc.	65	1.40	14
Nitric acid fuming	100	1.52	21
Perchloric acid	70	1.67	12
Perchloric acid	60	1.53	9
Petrophic acid	- 25	1.15	3
Phosphoric acid conc. (1.71)	85	1.71	15
Phosphoric acid conc. (1.75)	89	1.75	16
Sulfuric acid conc.	95-97	1.84	18
Sulfuric acid dilute	25	1.18	3
Ammonium hydroxide solution	35	0.88	18
Ammonium hydroxide solution	30	0.88	15.5
Ammonium hydroxide solution	25	0.91	13.5
Potassium hydroxide solution	47	1.5	12.5
Potassium hydroxide solution	30	1.3	7
Sodium hydroxide solution	33	1.36	11

* Approximate Figure



Periodic Table of the Elements

ζ	κ	τ	8	9	10
			$^1_{\text{H}}$ 1.008	$^2_{\text{He}}$ 4.003	

^3Li	^4Be
6.93	9.01
^{11}Na	^{12}Mg
22.99	24.31

¹⁹ K 39/10	²⁰ Ca 44.96	²¹ Sc 47.90	²² Ti 50.94	²³ V 52.00	²⁴ Cr 54.94	²⁵ Mn 55.85	²⁶ Fe 58.93	²⁷ Co
³⁷ Rb 88.47	³⁸ Sr 87.62	³⁹ Y 88.91	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.91	⁴² Mo 55.94	⁴³ Tc 98.91	⁴⁴ Ru 101.07	⁴⁵ Rh 102.91
⁵⁵ Cs 132.91	⁵⁶ Ba 137.34	⁵⁷ La 138.91	⁷² Hf 178.49	⁷³ Ta 180.95	⁷⁴ W 183.85	⁷⁵ Re 186.2	⁷⁶ Os 190.2	⁷⁷ Ir 192.2
⁸⁷ Fr (223)	⁸⁸ Ra (227)	⁸⁹ Ac (261)	¹⁰⁴ Unq* (261)	¹⁰⁵ Unp* (262)	¹¹⁶ Unh* (263)	¹⁰⁷ Ums* (262)	¹⁰⁸ Uno* (265)	¹⁰⁹ Una* (266)

⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
140.12	146.91	144.24	(145)	150.35	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr
122.04	(231)	218.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(249)	(249)	(254)	(257)	(258)	(259)	(260)

*Symbol (and name) provisional

الجبل ول الدورى للمناصر

Numbers in parentheses: available radioactive isotope of longest half-life.



جدول المصطلحات العلمية

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
Absolute	Absolu	مطلق
Absorption	Absorption	امتصاص
Acetylation	Acetylation	أستلة
Acid	Acide	حمض
Action	Influence	فعل
Addition	Addition	اضافة (ضم)
Adsorption	Adsorption	امتزاز
Adverse	Défavorable	ضائير
Agent	Agent	عامل
Agitation	Agitation	رج (نفس)
Alkaline	Alcalin	قلوي
Alkane	Alcane	الكان
Alkene	Alcène	اللكن
Alkylation	Alkylation	الكلة
Alkyne	Alcyne	الكين
Analysis	Analyse	تحليل
Anhydride	Anhydride	بلاماء
Anhydrous	Anhydre	لامائي
Arenes	Arènes	أريئات
Aromatic	Aromatique	عطري
Aryl	Aryle	أريل
Aspiration	Aspiration	شفط
Azeotropic	Azéotropique	أزيوتروبي

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
	B	
Base	Base	أساس
Bisulphite	Bisulfite	ثاني كبريتيت ، بيسulfيت
Boiling	Ébullition	غليان
Bond	Liaison	(رابطة) رابط
	C	
Carbanion	Carbanion	كريانيون (شرسية كربونية)
Carbocation	Carbocation	كريوكاتيون (شرجبة كربونية)
Carcinogenic	Carcinogène	مسرطن
Characterization	Caracterisation	تمييز
Charcoal	Charbon	فحم
Chiral	Chiral	عديم التناظر المرآتي (يدوي)
Class	Classe	صنف
Clip	Pince	مشبك (ملقط)
Column	Colonne	عصور
Compact	Compact	مكتنز
Composition	Composition	تركيب
Component	Constituant	مكون
Condensation	Condensation	نكالف
Configuration	Configuration	تهائيّ (تشكيل فراغي)
Conformation	Conformation	هيّة (امثال ، متصاوغ دوراني)

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
Cork	Liège	فلين
Corrosive	Corrosif	أكال
Crude	Produit brut	الخام
Crystal	Cristal	بللوره
Crystalline	Crystallin	متبلور
Crystallize	Cristalliser	يتبلور
Curve	Courbe	منحنى

D

Decantation	Décantation	إبادة
Decomposition	Décomposition	تفكك
Dehydration	Déshydratation	بلمرة ، حذف الماء
Derivative	Derivé	مشتق
Desiccator	Dessiccateur	مجففة (مجفف)
Diazotisation	Diazotation	ديازرة
Diluted	Diluée	مُ�دّد
Dissolve	Dissoudre	يذوب (يحل)
Distillate	Distillat	قطارة
Distillation	Distillation	تقطير
Drainage	Essorage (à la trompe)	نزح
Dropping funnel	Ampoule à brome	فم تنقيط
Drop	Goutte	قطرة
Dry	Sec	جاف
Drying	Dessiccation	تحفيف
Dye	Colorant	صبغ (ملون)

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
E		
Eclipsed	Eclipsée	مكسوف
Effect	Influence	أثر
Element	Élément	عنصر
Esterification	Estérification	أسترة
Enantiomer	Énantiomorphe	صصاوخ مرآتي (متخايل)
Equilibrium	Équilibrc	توازن
Ethylenic	Éthylenique	إثيليني
Evaporation	Évaporation	تبخير
Experiment	Expérience, essai	تجربة
Experimental	Expérimental	تجريبي
Explosion	Explosion	انفجار
Extract	Extrait	خلاصة
Extraction	Extraction	استخلاص
Electrophilic	Eléctrophile	أليف الاكترونات (الكتروفيلي)
F		
Filtrate	Filtrat	رشاحة
Filtration	Filtration	ترشيح
Fire	Feu	حريق
Flammable	Inflammable	قابل للاشتعال
Flash point	Point d'éclair	نقطة الوميض
Flask	Ballon , Fiole	حوصلة (دورة)
Fraction	Fraction	جزء (قطعة)
Fractional	Fractionnée	جزأ

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
Fume cupboard	Hotte	خزانة ساحبة للدخان (داخون)
Fume hood	Hotte	خزانة ساحبة للدخان داخون
Fuming Function	Fumant Fonction	مدخن (دخاني) وظيفة
Funnel	Entonnoir	قمع

G

Glassware	Verrerie	زجاجيات
Gloves	Gants	قفازات
Goggles	Lunettes (protéctrices)	نظارات واقية
Ground glass	Verre rodee	زجاج مصifer
Group	Groupement	مجموعة
Guard tube	Tube de protection	أنبوب حماة (أنبوب حماية)

H

Halide	Halogénure	هاليد
Halogenation	Halogénéation	هالجنة
Hazard	Danger	خطر
Heating mantle	Calotte	(ماتيل) سخن ذو بطانة
Homogeneous	Homogène	متباين
Hydrate	Hydrate	هيدرات
Hydration	Hydratation	(إمالة) غيمه
Hydrocarbon	Hydrocarbure	هيدروكربون

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
Hydrous	Hydraté	مائي
Hygroscopic	Hygroscopique	مسترطب (ماص للرطوبة)
I		
Ignition	Ignition	احتلال
Impure	Impur	مشوب (غير نقي)
Inert	Inérte	خامل
Inorganic	Inorganique	لا عضوي
Irritation	Irritation	تهيج ، تهيج
Isolation	Isolement	عزل
Isomer	Isomère	مصادوغ ، مصادوغ (عاكب ، متماكتب)
L		
Laboratory	Laboratoire	مخبر
Literature	Littérature	أدب
Litmus	Tournesol	عياد الشمس
M		
Magnetic	Magnétique	مغناطيسي
Mechanical	Mécanique	ميكانيكي
Miscible	Miscible	مزوج (قابل للمزج)

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
Mixture Molecular model	Mélange Modèle moléculaire	مزيج غودج جزيئي
	N	
Neucleophilic Neutral Ncutralization	Nucléophile Neutre Neutralisation	أليف النواة (نوكليلوفيلي) متحايد (متعادل) تحييد (تعديل)
	O	
Optical Oxidation Oxidizing	Optique Oxydation Oxydant	بصري (ضوئي) أكسدة مؤكسد
	P	
Periodical Perspective Phase Plate Point Poisonous Polar Powder Precautions Preparation Primary Procedure	Periodique Perspective Phase Plaque Pointe Toxique Polaire Poudre Précautions Préparation Primaire Procédure , technique	دوري استباقي (منظوري) طور صفحة نقطة (درجة) سام ، سمي قطبي مسحوق احتياطات تحضير أولي إجراءات

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
Projection	Projection	اسقاط
Product	Produit	منتج
Pump	Trompe, pompe	مضخة
Pure	Pur	نقى
Q		
Qualitative	Qualitatif	كيفي
Quantitative	Quantitatif	كمي
Quaternary	Quatéranaire	رابعى
R		
React	Reagir	يتفاعل
Reaction	Réaction	تفاعل
Reagent	Réactif	كافشيف (متفاعل)
Rearrangement	Transposition	مراتبة (إعادة ترتيب)
Reduction	Réduction	اختزال (إرجاع)
Reflux	Reflux	جريان رجوعي (تضليل ارتدادي)
Representation	Représentation	تمثيل
Residue	Résidu	نملة (بقية)
Rotary evaporator	Rotavapeur	مبخرة دوارة
Rupture	Rupture	فصل
S		
Safety	Sécurité	سلامة ، مأمونية
Secondary	Secondaire	ثانوي

الإنكليزية	الفرنسية	العربية
Shake	Agiter	يرج (يُنْهَض)
Skeleton	Squelette	هيكل
Skew	Gauche	يساري
Solution	Solution	محلول
Staggered	Décalée	مائل
Stereochemistry	Stereochimie	كيمياء فراغية
Stereomer	Stéréoisomere	مصاوغ أو متماكب فراغي
Still head	Colonne à distiller	وصلة تقطير رأسية ، عمود تقطير
Stirrer	Agitateur	خلاط (محراك)
Suction	Aspiration	مص ، شفط
Sulfonation	Sulfonation	سلفنة
Suspend	Suspendre	يعلق
T		
Tap	Robinet	حنفية
Temperature	Température	درجة الحرارة
Test – tube	Tube à essai	أنبوب اختبار
Toxic	Toxique	سام ، سمي
Turning	Tournure	خراطة
V		
Vacuum	Vide	خلاء
Vapour	Vapeur	بخار
Vigreux	Vigreux	فيغرو
Volatile	Volatil	طيّار
Volatility	Volatilité	قابلية التطابير ، تطايرية

Water - bath	Bain - marie
Water - pump	Trompe a eau

حمام مائي	مضخة مائية
-----------	------------



المراجع

- 1- L. Harwood, C. Moody, Experimental Organic Chemistry, Blackwell Science (UK) 1998.
- 2- N.K Vishnoi, Advanced Practical Organic Chemistry, VIKAS publishing house (INDIA), 1996.
- 3- S.G Luxon, Hazards in the Chemical Laboratory, Royal society of Chemistry (UK) 1992.
- 4- A. Streitwieser, Introduction to Organic Chemistry, Max Well Mac. Millan 1992.
- 5- Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry ELBS (UK) 1991.
- 6- A.I. Vogel, Elementary Practical Organic Chemistry part 1, CBS (INDIA) 1987.
- 7- A.I. Vogel, Elementary Practical Organic Chemistry, part 2, CBS (INDIA) 1987.
- 8- J. Robert, M.C Caserio, Chimie Organique Moderne, Inter Edition (FRANCE) 1977.
- 9- L. Legendrc, Travaux Pratiques de Chimie Organique, CDU et CEDES (FRANCE) 1976.
- 10- R. Cornubert, Dictionnaire Chimique (Ang. Fr) DUNOD (FRANCE) 1967.

المراجع العربية

المعجم الطبي الموحد

المدقق اللغوي: د. مظہر مکیہ

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات