



الكيمياء العضوية - ٢

الجزء العملي





منشورات جامعة دمشق
كلية الصيدلة

الكيمياء العضوية - ٢

الجزء العملي

الدكتور محمد عمار الخياط

وقفاً زيباً وطنياً فلما
جامعة دمشق
Damascus University

١٤٢٢ - ٣

٢٠٠٢ - ٢٠٠٣

منشورات جامعة دمشق



المفرد

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

٦٩	هاليدات الحموض	٩-٣
٧٠	بلا ماءات الحموض	١٠-٣
٧٢	الأميدات	١١-٣
٧٥	تحضير بعض المركبات العضوية	الفصل الرابع:
٧٧	الألكينات	١-٤
٨٠	هاليدات الألكيل	٢-٤
٨٥	الإثيرات الأوكسيدية	٣-٤
٨٨	الألدهيدات والكتونات	٤-٤
٩٠	الحموض الكربوكسيلية	٥-٤
٩٥	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	٦-٤
١٠٤	الأمينات	٧-٤
١١٠	تفاعلات التبادل الالكتروفي على البنزن	٨-٤
١١٦	تحضير يوديد البنزن من تفكك أملاح الديازونيوم	٩-٤
١٢١	طرق فصل المراتج إلى مكوناتها	الفصل الخامس:
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 التطاير	٢-٢-٥
١٢٦	الفصل الذي يعتمد على الاختلاف في الخواص الفيزيائية للمكونات	٣-٢-٥
١٢٧	التجارب	٤-٢-٥
١٣٣	التقطير الجزأ	٥-٢-٥
	دراسة البنى الفراغية للجزيئات العضوية باستخدام النماذج	الفصل السادس:
١٤١	الجزيئية (الكيمياء الفراغية)	
١٤٣	المقدمة	١-٦
١٤٣	أنماط النماذج الجزيئية	٢-٦
١٤٥	التطبيقات العملية	٣-٦
	الجدول الملحقة:	
١٤٩	- جدول التراكيز التجارية الشائعة للحموض والأسس	
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 الموضوعات المتنوعة لهذا الكتاب مرحلة تطبيقية متقدمة وتتطلب أن يكون الطالب قد اكتسب بعض المراتب والخبرة في إجراء بعض التجارب والعمليات المخبرية الأساسية التي تضمنها المنهاج العملي للكيمياء العضوية - ١ .

يتضمن هذا الكتاب ستة فصول رئيسة . ففي الفصل الأول حديث 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 وآمناً .

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 . ويتطرق الفصل الرابع إلى اصطناع عدد من المركبات العضوية التي تنتمي إلى مجموعات وظيفية مختلفة كالألكينات والألدهيدات 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 (الامتثالات) أو التهاياؤات (التشكيلات) الفراغية والتصاوغ الضوئي ... وغيرها .

ولا بد من القول أخيراً إنّ عدد التجارب والتطبيقات العملية الواردة في هذا الكتاب يفوق عدد الجلسات العملية المقررة الأمر الذي يؤمّن للطلاب مزيداً من المعلومات العملية من جهة ، ويعطي من جهة أخرى فرصة أكبر للأستاذ المشرف لاختيار التجربة العملية التي تتوفر 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 الكتاب الفائدة العلمية المرجوة وأن يكون لهم عوناً في فهم الكيمياء العضوية .

والله ولي التوفيق

المؤلف



الفصل الأول
أخطار العمل المخبري



١-١- المقدمة:

لا بد لكل مؤلف تطبيقي في الكيمياء العضوية أن يتحدث، عن الأخطار المحتملة التي قد تواجه الطالب أو الباحث عند إجرائه للتطبيقات العملية والتجارب المنصوص عليها في ذلك 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 الخطر في المخبر بصورة عامة من مصادر عديدة أهمها الكواشف الكيميائية والأدوات الزجاجية والغاز (موقد بنسن Bunsen مثلاً) والكهرباء ويتمثل هذا الخطر في إصابات مختلفة كالجروح والحروق والتسممات وحدوث الحريق . يتوجب على الطالب في جميع الأحوال التقيد بالقواعد والتوجيهات الخاصة بالعمل المخبري بصورة عامة (راجع الجزء العملي للكيمياء العضوية -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 تجنب هذه الأخطار بالإضافة إلى بعض التوجيهات الضرورية .

١-٢- الكواشف اللاعضوية الفعالة:

تستخدم في مخابري الكيمياء العضوية بصورة عامة كواشف لا عضوية كثيرة نذكر منها الحموض القوية المركزة مثل حمض الكبريت وحمض الأزوت وحمض كلور الماء وحمض كلور السلفونيك (كلور هيدرين السلفوريك) ، والأسس القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ومطوّل الأمونيا المركز والبروم ومعدن الصوديوم وكلور الألمنيوم اللامائي والكرومات وثنائية الكرومات والمزيج

المحلول المنظف المستخدم لتنظيف الأدوات الزجاجية) . . . وغيرها . يمكن لهذه الكواشف أن تلحق الضرر والأذى بالأنسجة الحية وذلك بدرجات متفاوتة سواء كان ذلك من خلال تآثرها على الجلد أو اندلاقها عليه أو استنشاق أبخرتها أو أغبرتها أو ضبابها . تملك بعض هذه الكواشف ، كالبروم والحموض القوية المركزة ، فعلاً أكالاً ومخرباً للخلايا الحية (الفقرة ١-٦) ، 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 للتناثر 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 القفازات الواقية لحماية اليدين أو وضع النظارات أو الأفعنة لحماية العينين أو تنفيذ العمل في الخزانة الساحبة للدخان Fume Cupboard لتجنب استنشاق الأبخرة أو الأغبرة ذات الفعل الأكال أو المهيج أو السام (الفقرة ١-٦) .

٣ ١ الكواشف القابلة للاشتعال:

- تشمل الكواشف القابلة للاشتعال بصورة عامة :
- المذيبات الشائعة الاستخدام في المخبر وخاصة الطيارة منها مثل المتانول والأتانول والبنزن والأتير الأتيلي وإترات البترول . .
 - المواد الكيميائية التي يمكن أن تعطي مع الماء أو الهواء الرطب غازات قابلة للاشتعال مثل غاز الهيدروجين وهي حالة الهيدريدات المعدنية للصوديوم أو البوتاسيوم أو الليثيوم والتي قد تؤدي إلى حدوث انفجار أيضاً .
 - المركبات التي تشتعل بشكل تلقائي في الهواء مثل الفوسفور ومركبات أكلييل الألمنيوم .

تعتبر المذيبات الطيارة القابلة للاشتعال مسؤولة في معظم الأحيان عن حدوث الحرائق في مخابر الكيمياء العضوية ، فبخار مذيب طيار كالاتير الايتيلي مثلاً يمكن أن ينساق من الوعاء الأصلي ، بفعل تيار مناسب من الهواء ، إلى مصدر اشتعال بعيد عنه (موقد بنسن مثلاً) ملتقطاً بذلك اللهب ومؤدياً بالتالي إلى اشتعال السائل في الوعاء الأصلي . وكقاعدة عامة يجب ألا ندع أبخرة المذيبات الطيارة القابلة للاشتعال تنفث إلى جو المخبر وذلك تجنباً لحدوث الحرائق من جهة ، وتقديراً للتأثيرات السمية التي تتصف 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 عندها السائل بخاراً يمكنه الاشتعال بلهب 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°) والمتانول (10°) والتولوين ($4, 4^{\circ}$) والهتسان (4°) وخلات الإثيل ($4, 4^{\circ}$) والبنزن (11°) والأسيتون (18°) والهكسان وإيتر البترول ذي نقطة الغليان من 60° - 80° (23°) وثنائي كبريت الكربون (30°) والاتير الايتيلي (45°) . يجب أن نذكر هنا إلى أن المذيب يغدو أشد خطورة إذا كانت درجة اشتعاله الذاتي Autoignition Temperature منخفضة أيضاً وهي الدرجة التي يشتعل عندها بخار المذيب في الهواء تلقائياً ، وهذه هي حالة ثنائي 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 تماسه مع حمام مائي يغلي .

$^{\circ}$ يتم ذكر درجات الحرارة في هذا الكتاب وفق درجات سنزيوس Celsius .

١-٤- 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 النفثا (Naphtha) (إيتر البترول ذي نقطة الغليان من ١٥٢°-٢٠٤°) أو الكسيلين Xylene ويجب ألا يمسه باليد بشكل مباشر ، وإنما بملقط جاف ونظيف . يجب عدم رمي الأجزاء الصغيرة منه (المكشوفة أو غير القابلة للاستخدام) في المغسلة أو البالوعة أو سلة المهملات ، وإنما يجب حفظها في زجاجة نظيفة وجافة معدة لهذا الغرض وتحتوي النفثا أو الكسيلين . ولتخريب الفتات من معدن الصوديوم أو الأجزاء الصغيرة منه ، تضاف بكميات صغيرة إلى كمية كبيرة من الإيتانول المطلق ضمن زجاجة جافة وتترك جانباً لفترة من الزمن مع التحريك من آن لآخر حتى يتخرب المعدن بأكمله أي حتى زوال أي أثر له داخل الإيتانول . يصب المحلول بعد ذلك تدريجياً وبكميات صغيرة إلى كمية وفيرة من الماء ، ولا يجوز هنا إجراء العكس أي صب الماء فوق المحلول .

١-٥- البروم:

البروم سائل شديد الخطورة ذو فعل أكال Corrosive شديد لذا يجب الحذر منه واتخاذ الاحتياطات المناسبة عند استخدامه . يفضل وضع القفازات الواقية على اليدين عند استخدامه ، ويجب استخدام المص المزود بإجاصة مطاطية عند أخذ كميات منه وأن يتم ذلك حصراً داخل الخزانة الساحبة للدخان Fume Cupboard . يسبب السائل حروقاً مؤلمة ويحدث بخاره تهيجاً Irritation شديداً في الأغشية المخاطية والجلد . يجب معاملة الحروق الناتجة عنه بسرعة بكمية وافرة من الغليسول كما يفضل تقريب منديل مبلل بالإيتانول من أنف المصاب ، في حال استنشاق الأبخرة ، لأن ذلك يوئد لديه شعوراً بالراحة .

٦-١- أصناف المواد الخطرة:

تقسم المواد الكيميائية من حيث نمط خطورتها إلى عدة أصناف : المواد السامة Toxic أو شديدة السمية والمواد الأكلية Corrosive والمتفجرة Explosive والمؤكسدة Oxidising والقابلة للاشتعال أو شديدة القابلية للاشتعال Highly Flammable والمهيجة Irritant والمؤذية (الضارة) Harmful . ويعبر عن هذه الأخطار برموز محددة ورسوم توضيحية متعارف عليها توضع على عبوات هذه المواد (الشكل ١-١) . راجع الفقرة ١-٣ بخصوص المواد القابلة للاشتعال .



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

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

قد تسبب هذه المواد في بعض الحالات الموت أو تحدث أمراضاً خطيرة عند دخولها إلى الجسم عن طريق جهاز الهضم أو عند استنشاق أبخرتها أو أغبرتها 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 التالسيوم ومركبات ألكيل الزئبق والسيانيدات اللاعضوية (سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم) وحمض الحماض (حمض الأوكساليك) وأملاحه . ومنها ما هو سائل كالبنزين والبروم والأنيلين أو غاز مثل الكلور والأوزون والفوسجين وثنائي أكسيد الآزوت (الأبخرة النتريّة) . يجب تجنب إمساك هذه المواد أو ملامستها للجلد ، كما يجب تجنب استنشاقها واستشارة الطبيب عند الشعور بعدم الارتياح .

١-٦-٢- المواد الأكلية Corrosive:

تخرّب هذه المواد الخلايا الحية وتتأثر العينان بها بشكل خاص كما تتأثر بها الأجهزة المخبرية بالتماس المباشر معها أو مع أبخرتها . يجب توفر 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 وكلور البنزويل وبلا ماء حمض الأستيك وهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ومحلول النشادر المركز وكلور الألمنيوم اللامائي وثنائي كرومات البوتاسيوم والكرومات وثلاثي أكسيد الكروم . . .

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

١-٦-٢- المواد المتفجرة Explosive:

تنفجر هذه المواد عموماً بفعل الحرارة أو الصدمة أو الحك أو بحضور مصدر للاشتعال . تبعاً لهذه المواد غالباً بالحالة الرطبة وذلك للإقلال من احتمال انفجارها وتكون خطورتها أشد ما يمكن عندما تكون بالحالة الجافة .

من هذه المواد حمض البيكريك وبيكرات المعادن الثقيلة وثلاثي نيترو التولوين TNT وثنائي كرومات الأمونيوم وأملاح الديازونيوم والبيروكسيدات (كالثاني تشكل من الأكسدة التلقائية للايتر الايتيلي النقي بالأوكسجين الجوي) وأزيد الفضة (الذي يتشكل في كاشف نترات الفضة النشادرية المحفوظ لفترة من الزمن) وحمض فوق الكلور وفوق الكلورات والكلورات والبرمنغنات وبيروكسيد الهيدروجين المركز .

يجب عدم تعريض مثل هذه المواد إلى ما يؤهبها للانفجار كالحرق أو الصدمات أو الحك أو مصادر الاشتعال المختلفة .

١-٦-٤- المواد المؤكسدة Oxidising:

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

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

وكتيبه عام يحذّر وضع هذه المواد في تماس مع المواد القابلة للاشتعال .

١-٦-٥- المواد المهيجة Irritant:

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

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

١-٦-٦- المواد المؤذية Harmful:

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

١-٦-٧- 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 تمثل بصورة عامة التراكيز القصوى من هذه المواد (يتم قياسها بأجهزة خاصة) والتي

يسمح بالتعرض إليها بشكل متكرر في المخبر أو المصنع ، ويجب عدم تجاوزها بل والأفضل خفضها ما أمكن تجنباً لآثارها الضائرة Adverse Effects .

١-٦-٨- المواد المسرطنة Corcinogenic:

هناك الكثير من المركبات العضوية التي تسبب أوراماً 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 : المسرطنات البشرية Human C وهي التي يمنع اصطناعها واستخدامها ، والمسرطنات المشتبه بها Suspected C وهي التي وضعت لها قيم حدية ضابطة (راجع الفقرة السابقة) ، والمسرطنات التجريبية Expecimental C التي يتخذ حيالها عادة احتياطات أقل صرامة .

تعتبر المواد العضوية التالية من أكثر المواد خطورة على المخبري ، وهي تؤهب على تشكل الأورام ولو كانت بكميات قليلة : الهيدرازين ومثيل الهيدرازين و١- نفتيل الأمين و٢- نفتيل الأمين والبنزيدين (٤ ، ٤ ثنائي أمينو ثنائي الفينيل) وأصفر الزبدة Butter Yellow (ثنائي ميتل أمينو آزو البنزن) . يجب ألا تستخدم هذه المواد في مخابر الطلاب بتاتاً .

ومن المواد التي ثبت تأثيرها المسرطن على حيوانات **المخبرية** مركبات N- نيتروزو الأمينات أو الأميدات وعدد من العوامل المؤلكلة **Alkylating Agents** مثل ديازو المتان ويوديد الميتل وكذلك بعض المذيبات **سامة** الاستخدام في المخبر كالبنزن والكلوروفورم ورباعي كلور الكربون .


١-٧- بعض القواعد العامة الناظمة للعمل المخبري:

إن التعليمات والقواعد التي تنظم العمل **المخبري** بصورة عامة وتكفل إنجازه بشكل سليم وآمن ، كثيرة ولا يمكن حصرها **جميعها** في نقاط محددة . لذا يتوجب على الطالب مراعاة جميع التعليمات **الخاصة بكل** تجربة عملية والتقييد بجميع الملاحظات والتوجيهات المشار إليها ، **ومع ذلك يمكننا** تلخيص بعض هذه القواعد في النقاط التالية :

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

- ٨- عند أخذ الكواشف السائلة استخدم ممصاتها الخاصة بها وإلا سيؤدي ذلك إلى إتلاف الكواشف أو احتمال حدوث بعض التفاعلات الشديدة المؤذية .
- ٩- تجنب استخدام فمك عند أخذ الكاشف السائل بالمص ، استعن بوسيلة سحب ملائمة كالإجاصة المطاطية . . . وغيرها .
- ١٠- أعد إغلاق الزجاج بعد أخذ الكاشف منها ، بسدادتها الخاصة وليس بسدادة زجاجة كاشف آخر حرصاً على عدم تلوث الكواشف وفسادها .
- ١١- تجنب تسخين المحلات سريعة الاشتعال، (الأتير الايتيلي ، الاتانول ، الأستيون ، إترات 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 ترم الأوراق أو السدادات أو الأشياء الصلبة الأخرى في حوض الغسيل واحرص باستمرار على عدم انسداد البالوعة .
- ١٦- لا تنردد في وضع نظارات واقية على العينين عندما يشار إلى ذلك .
- ١٧- لا تنظر من الأعلى إلى داخل الأنبوب أو الدورق الزجاجي المحتوي على المزيج المتفاعل وذلك خوفاً من تناثر بعض القطيرات على الوجه أو العينين .
- ١٨- اقتصد في استخدام الغاز والماء والكهرباء والكواشف الكيميائية .
- ١٩- تأكد قبل مغادرتك المخبر من إغلاق صناديق 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 دفترأ ملاءماً يدوّن 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 المرود وحساب المرود المئوي للتفاعل .

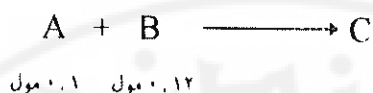
٢-٢- حساب المرود المئوي للتفاعل:

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

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

لذا تعمدنا 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 المرود النظري للتفاعل بسرعة وذلك

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



١, ٠ × الوزن الجزيئي للمنتج C

٢-٣- تبخير المذيبات - المبخرة الدوّارة 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 الايتيلي والبنزن والإتانول ، أو ذات تأثيرات سمية كالبنزن والكلوروفورم ورباعي كلور الكربون . وإن أفضل وسيلة لتبخير مثل هذه المذيبات هي استخدام المبخرة الدوّارة (الشكل ٢-١) ، وهي تتضمن وسيلة تسخين كهربائية (حمام مائي كهربائي) وتتيح تطبيق ضغوط منخفضة (مثل ٣٠ ملم زئبقي) مما يسمح بتقطيرها بدرجات حرارة أقل بكثير من درجات غليانها تحت الضغط الجوي العادي (لا تتجاوز ٣٠°) .

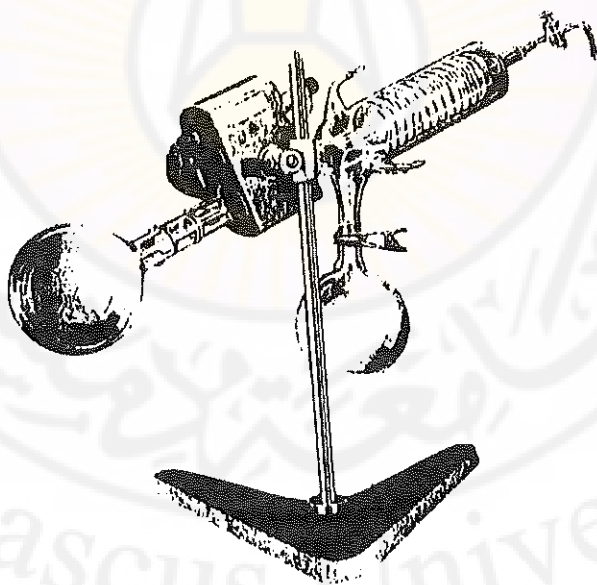
٢-٤- تحضير المحاليل الممددة لحمض أو قلوي :

يتطلب تحضير محلول ممدد من حمض أو قلوي بتركيز محدد وزن/وزن أو وزن/حجم انطلاقاً من محلول، مركز ، معرفة تركيز المحلول، المركز وكثافته . فلتحضير محلول مائي من حمض كلور الماء ١٠٪ وزن/حجم أو وزن/وزن من حمض كلور الماء المركز ٣٦٪ وزن/وزن ذي الكثافة ١,١٨ ، نحتاج إلى حوالي ٢٧,٨ غ أو ٢٣,٥ مل من الحمض ٣٦٪ :

$$\text{أي } 27,8 = \frac{1000}{36} \text{ غ} \quad \text{أو} \quad 23,5 = \frac{1000}{36 \times 1,18} \text{ مل}$$

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 لمحاليل بعض الحموض والأسس في ملحق الكتاب).

يجب الانتباه هنا إلى أن تمديد الحمض المركز ولا سيما حمض الكبريت والأوليوم Oleum وحمض الأزوت يجب أن يتم باحتراس شديد وبإضافة الحمض إلى الماء وليس العكس. ويجب صب الماء بكميات صغيرة في الماء البارد مع التحريك (عملية ناشرة للحرارة) وذلك لتجنب تآثر شيء منه إلى خارج الوعاء.



(الشكل ٢-١) المبخرة الدوارة

٢-٥- غسل الطور العضوي بالماء :

كثيراً ما نحتاج في بعض مراحل فصل المنتج العضوي من وسط التفاعل إلى غسل الطور العضوي الذي يحتوي المنتج 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 ، بالتخلص من الشوائب المنحلة في الماء التي تعيق عمليات التنقية اللاحقة للمنتج العضوي بالبلورة المتكررة أو التقطير 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 الاثير الايتيلي مثلاً) أو يشكل الطبقة العلوية إذا كان المذيب العضوي أثقل منه (مثل ثنائي كلور المتان والكلوروفوروم) .

٢-٦- تجفيف الطور العضوي :

تجفف عادة السوائل العضوية أو محاليل أو محاليل المركبات العضوية في المذيبات العضوية قبل تقطيرها وذلك بمعاملتها بعامل مجفف Drying Agent صلب (الجدول ٢-١) . يجب أن يتمتع هذا العامل المجفف بمواصفات عدة أهمها هو عدم تفاعله مع المركب العضوي وعدم تحفيزه على إعطاء تفاعلات البلمرة (أو التماثر) Polymerisation أو الأكسدة الذاتية Auto Oxidation أو غيرها .
تتميز 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 والعتري الأثيرات	Anhydrous calcium chloride; anhydrous calcium sulphate; phosphoric oxide.
Aldhydes 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 ٢-١) العوامل المجففة الشائعة المستخدمة في تجفيف المركبات العضوية

بعملية 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 الالامائية عامل مجفف معتدل غير باهظ الثمن وله قدرة كبيرة على امتصاص الماء ويشكل مركباً عشاري الهيدرات $10 H_2O$ ، Na_2SO_4 عند الدرجة ما دون ٤ ، ٣٢° (أي يبدأ بفقدان الماء فوق هذه الدرجة) ويمكن استخدامه مع معظم المركبات إلا أن فعله بطيء وغير تام . أما كبريتات المغنيزيوم أحادية الهيدرات $MgSO_4, H_2O$ فهي عامل مجفف معتدل ممتاز شكله

المائي سباعي الهيدرات وهو ذو فعل سريع نسبياً ويمكن استخدامه مع معظم المركبات . يستخدم كلور الكالسيوم اللامائي بكثرة لأنه رخيص الثمن وذو قدرة تجفيفه كبيرة ويشكل مركباً سداسي الهيدرات $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ فيما دون الدرجة 30° . إلا أن فعله غير سريع ويحتوي على كمية من هيدروكسيد الكالسيوم مما يحول دون استخدامه في تجفيف الحموض ، أضف إلى ذلك أنه يرتبط مع كثير من المركبات كالفنولات والأمينات والأغوال والكيونات والألدهيدات والاسترات . . .) .

يوضع الطور العضوي عادة في دورق مخروطي جاف ويضاف إليه مع الرج كميات صغيرة من عامل مجفف مناسب (مثل كبريتات الصوديوم اللامائية) حتى اكتمال عملية التجفيف أي حتى يتحرك جزء من مسحوق العامل المجفف بشكل حر عند رج المزيج . يجب تفادي إضافة كمية كبيرة من المجفف وذلك للإقلال ما أمكن من كمية المركب العضوي المفقود بعملية الامتزاز . يتم فصل العامل المجفف عادة بالترشيح على ورقة ترشيح محززة أو على قطعة قطن صغيرة .

٢-٧- استخدام الأدوات المصنفة

: Interchangeable Ground Glass Joints

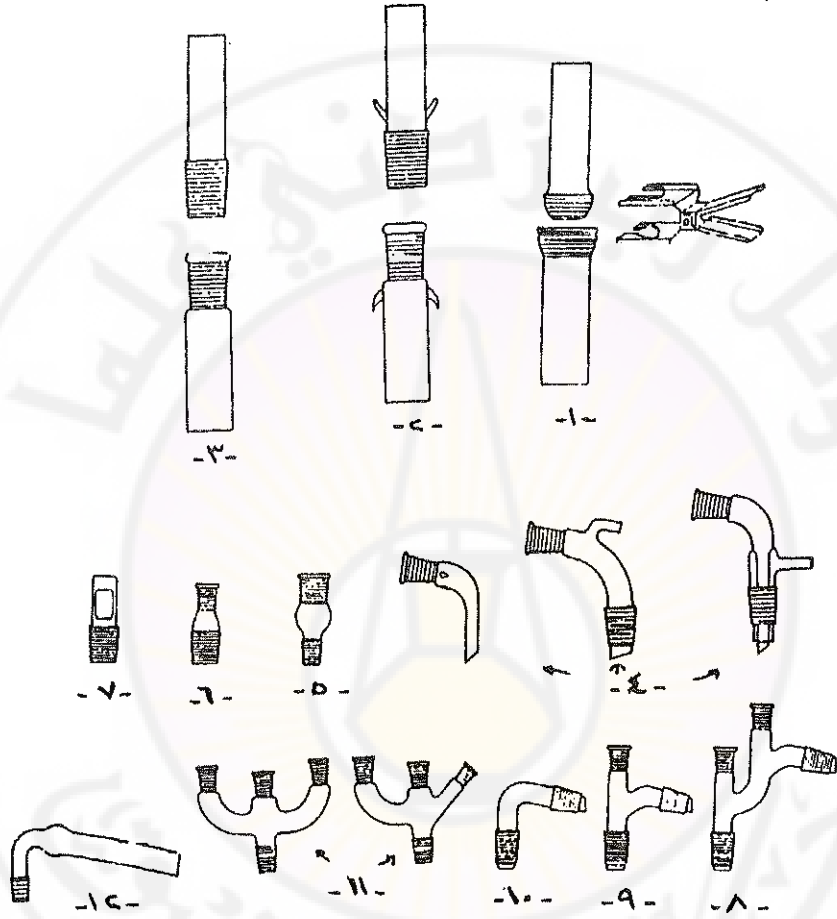
تم صناعة الأدوات الزجاجية المصنفة المخروطية أو الكروية (راجع الجزء العملي للكيمياء العضوية - ١) وفق معايير تحددها الجهة المصنعة كالمعايير الأمريكية \$ أو البريطانية . ويشار إلى الصنفرات المذكورة Cone أو المؤنثة Socket برواميز رقمية تحدد أبعادها ، فالصنفرة 29/32 (الجدول ٢-٢) المصنعة وفق المعايير البريطانية تشير إلى صنفرة مخروطية قطرها العريض ٢٩,٢ ملم وقطرها الضيق ٢٦ ملم ، أما الصنفرة 29/42 المصنعة وفق المعايير الأمريكية فتشير إلى صنفرة قطرها الكبير ٢٩,٢ ملم وقطرها الصغير ٢٥ ملم وطولها ٤٢ ملم . يطلق على الأدوات المصنفة في بريطانيا بالزجاجيات سريعة التطابق أو التلاؤم Quickfit .

دلالة القياس	القطر الاسمي للهيئة العربية (مم)	القطر الاسمي للهيئة الضيقة (مم)	طول الصنفرة (مم)
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

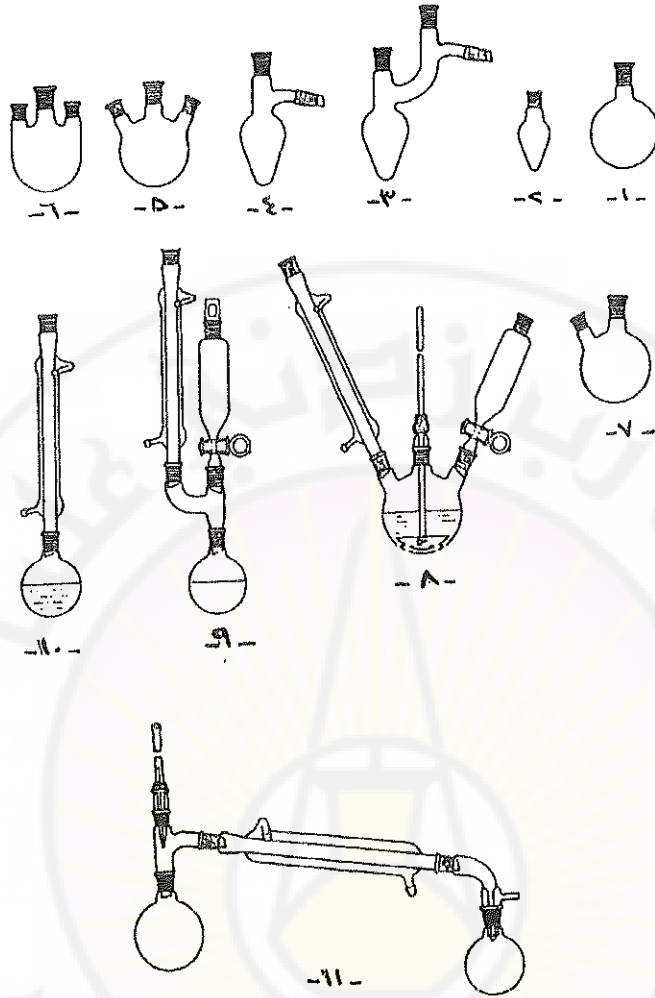
يجب التذكير هنا ، بأمر ضروري وهو تشحيم الصنفرة قبل استخدامها بكمية قليلة من مادة مزلفة كالفازلين أو الغليسرين أو السيليقون وذلك لتجنب تصدع أو تآكل الصنفرة وتيسير وتسهيل تركيب وفك الأجهزة المؤلفة من عدة قطع زجاجية .

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



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

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



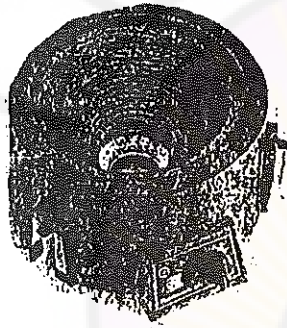
(الشكل ٢-٣) بعض الأدوات والأجهزة المصنفة

- ١- دورق كروي . ٢- دورق إحصاي . ٣- دورق إحصاي من نمط كلايزن . ٤- دورق إحصاي مزود برأس تقطير (دورق تقطير إحصاي) . ٥- ٦- دورق كروي بثلاث فتحات . ٧- دورق كروي بفتحتين . ٨- دورق كروي بثلاث فتحات مثبت عليه قمع تنقيط ومكثف ارتدادي وخالط آلي . ٩- دورق كروي مع مكثف ارتدادي و قمع تنقيط . ١٠- دورق كروي ومكثف ارتدادي . ١١- جهاز تقطير عادي مؤلف من دورق كروي ورأس تقطير وميزان حرارة ومكثف ومزrab ودورق لاستقبال القطارة .

٢-٨- استخدام المسخنات ذوات البطانة (المانتيلات)

:Heating Mantles

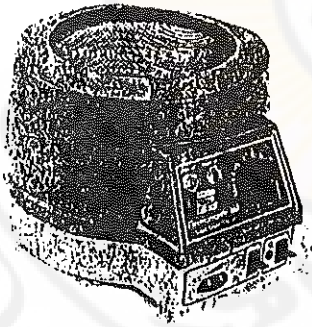
تعد المانتيلات من أفضل وسائل التسخين التي تؤمن تسخيناً مضبوطاً ، وهي تتألف من عامل تسخين تطوقه بطانة من ليف الزجاج المحبوك . وتوجد وحدة التسخين داخل علبه أو صندوق قاس مصنوع من البروبيلين أو الألمنيوم ومعزول بشكل ملائم مما يسمح بمسكه من الخارج أثناء عملية التسخين دونما إزعاج . يتم ضبط درجة حرارة المانتيل بمنظم طاقة Energy Regulator خارجي أو ضمني (الشكل ٤-٢) . هناك عدة أحجام للمانتيلات تلائم دوارق كروية



-٢-



-١-



-٣-

الشكل ٤-٢ المسخنات ذوات البطانة (المانتيلات)

- ١- مانتيل مسيح بمنظم طاقة خارجي . ٢- مانتيل لأغراض متعددة مزود بمنظم ضمني
- ٣- مانتيل مزود بخلاط ومنظم طاقة ضمني .


بأبعاد مختلفة (الشكل ٢-٤-١) وتوجد الآن مانتيلات 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 المحلول الساخن في عملية البلورة المتكررة) (الشكل ٢-٤-٢). تتضمن أنواع أخرى من المانتيلات خلاطاً (محركاً) مغناطيسياً Magnetic Stirrer (الشكل ٢-٤-٣).

٢-٩- استخدام صفائح التسخين الكهربائية

:Electric Hot Plates

تستخدم صفائح التسخين الكهربائية المزودة بمنظمات طاقة ملائمة في تسخين السوائل الموضوعه في أوعية مسطحة القعر . يتكون سطح الصفيحة في معظم الأحيان من سبيكة من الحديد والألمنيوم ، ويفضل غالباً وضع شريحة من ورق الخزف Paper Ceramic بين السطح المعدني والوعاء المراد تسخينه وذلك للحيلولة دون اندفاع Bumping السوائل خارج الأوعية الموضوعه فيها . يجب تجنب استخدام هذه الصفائح في تسخين السوائل ذات درجات الغليان المنخفضة والقابلة للاشتعال (كالاتير الايتيلي وايتير البترول الخفيف . . .) في أوعية مفتوحة (بيشر مثلاً) لأن ذلك قد يؤدي في معظم الأحيان إلى اشتعال السائل بسبب اندلاقه على السطح الساخن (راجع الفقرة ١-٣) . 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



٣-١- المقدمة:

تملك المركبات الوظيفية بصورة عامة كالألكينات والأغوال والكيونات والحموض الكربوكسيلية وغيرها ، خواص كيميائية مميزة تسمح بالتفاعل مع بعض الكواشف النوعية وإعطاء نتائج تشخيصية سريعة لهذه الوظائف ، كما تسمح بتحضير بعض المشتقات المتبلورة التي تساهم في تحديد هوية المركبات المدروسة ، المنشورة مسبقاً في الأدب Literature وذلك من خلال معرفة نقاط انصهارها .

وعلى الرغم من أن توفر التقنيات الطيفية (مثل مطيافية ما تحت الحمراء IR والرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ ومطيافية الكتلة SM) في مخابر الأبحاث بصورة خاصة يسمح بشكل سريع بتحديد الوظائف الكيميائية التي يحويها المركب العضوي وتحديد بنيته المفصلة فإن ذلك يجب ألا يحول دون تدريب الطلاب على إجراء بعض تفاعلات الكشف الوظيفي وتحضير بعض المشتقات المتبلورة الأمر الذي يمكن هؤلاء الطلاب على التعرف بشكل حسي وملمس على الخواص الكيميائية الرئيسية للوظائف الكيميائية بالإضافة إلى اكتساب الخبرة العملية في إجراء التجارب على كميات صغيرة من المركبات وكيفية مراقبة النتائج بدقة وتسجيلها .

٣-٢- مركبات هيدرو الكربون Hydrocarbons:

يمكن باستخدام حمض الكبريت تمييز مركبات هيدرو الكربون عن بعضها بعضاً ، فالمركبات غير المشبعة كالألكينات مثلاً تنحل في الحمض المركز ، وتعطي الأرنات Arenes كالبنزن تفاعل سلفنة بسرعة أما الألكانات فلا تتفاعل مع هذا الكاشف ولا تنحل فيه .

هناك اختباران يستخدمان في كشف عدم الإشباع وهما قدرة المركب غير المشبع على إزالة لون محلول البروم الممدد في ثنائي كلور الميثان وإزالة لون محلول فوق منغنات البوتاسيوم الممدد ، ويفضل تطبيق كلا الاختبارين في هذا الكشف . تنضم فوق المنغنات بسرعة إلى الرابطة المزدوجة بألية الضم المقرون الحلقية مؤدية في النهاية إلى تشكل منتج ديول - ١ ، ٢ (اشرح ذلك) .

١- اختبار البروم - حل في أنبوب اختبار ٢ ، ٠ غ أو ٢ ، ٠ مل من المركب في ٢ مل من ثنائي كلور الميثان ثم أضف إليه قطرة من محلول البروم في ثنائي كلور الميثان ٢٪ إلى حين يستمر لون محلول البروم لمدة دقيقة . راقب المزيج بدقة أثناء الإضافة وقرب من فوهة الأنبوب ورقة عباد الشمس الزرقاء لتحري انطلاق غاز HBr من التفاعل . يدل تشكل HBr على أن المركب المفحوص هو ألكان ، ويدل زوال لون محلول البروم على أنه غير مشبع . اكتب التفاعلات الحاصلة .

٢- اختبار فوق منغنات البوتاسيوم - حل ٢ ، ٠ غ أو ٢ ، ٠ مل من المادة في ٢ مل من الماء أو في ٢ مل من الأستون (الذي يعطي تفاعلاً سلبياً مع كاشف فوق المنغنات) . أضف قطرة فقطرة من محلول فوق منغنات البوتاسيوم ٢٪ وراقب لون المحلول . يكون الاختبار إيجابياً إذا كان المحلول المفحوص قادراً على إزالة لون أكثر من ثلاث 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٪^٥ وأضف إليه ٥ ، ٠ مل من

^٥ حمض الكبريت الدخاني أو الأوليوم Oleum هو حمض الكبريت المركز المحتوي على غاز SO_3 بنسب محددة وهو سائل ذو فعل أكال شديد ، كما أن لأبخرته فعلاً مخرباً شديداً . يجب التعامل مع هذا الحمض في الخزنة الساحبة للدخان .

هيدرو الكربون ثم خض المزيج جيداً . إن هيدرو الكربون العطري هو وحده الذي ينحل بشكل تام مع نشر حرارة . سخن المحلول بلطف ثم برده وصبه بحذر فوق الجليد المجروش . يعطي المركب العطري المسلفن المتشكل في هذه الحالة محلولاً مائياً متجانساً . أما الألكان فلا يتسلفن في هذه الحالة ولا يعطي محلولاً مائياً متجانساً .

• مشتقات الألكانات :

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



يضم هذا الكاشف ضمأ فراغياً مفروقاً Trans مما يسمح بتمييز التماكبات (المصاوغات) الاتيلينية E/Z عن بعضها بعضاً . فالبوتن -Z والبوتن -E يعطيان على التوالي منتجاً درجتاً انصهارهما ١٢٩° ، ٧٧° .

سخن محلولاً من ٢ ، ٥ غ من الكاشف و ٢ ، ٣-٥ غ من الألكن في حمض الخل الثلجي (تحذير) على حمام من البخار لمدة ١٥ دقيقة أو إلى اللحظة التي يشير فيها اختبار يود البوتاسيوم* إلى اكتمال التفاعل . برّد المزيج في حمام من الجليد المجروش ثم رشح المادة الصلبة المنفصلة . وإذا لم تظهر مادة صلبة ، صب مزيج التفاعل فوق ٥-١٠ غ من الجليد المجروش . أعد بلورة المادة الصلبة أو الزيتية من الاتانول .

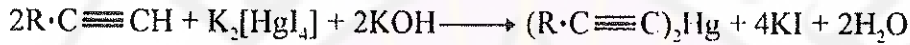
* أضف على صفيحة قطرة من محلول التفاعل إلى قطرة من محلول يود البوتاسيوم . يدل تحمر اليود على وجود الكاشف غير التفاعل .

• مشتقات الألكينات :

١- تعطي الألكينات المتناظرة مع كاشف كلوريد ٢، ٤- ثنائي نيترو بنزن السلفنيل منتجات ضم متبلورة :



٢- تتفاعل الألكينات أحادية التبادل مع كاشف يود الزئبق القلوي معطية مركوريدات Mercurides متبلورة .

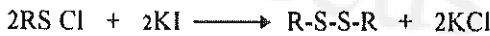
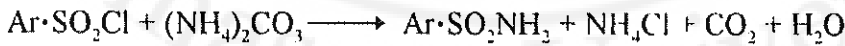


يتضمن هذا الإجراء إضافة محلول ممدد من الألكين في الإتانول إلى كمية زائدة من الكاشف الزئبقي فيتشكل في الحال راسب أبيض أو أبيض رمادي . يرشح ثم يغسل بالإتانول الممدد وتعاد بلورته . المرودود ٨٥-٩٥٪ . درجات انصهار مشتقات البنتين ١- (١١٨°) والهكسين ١- (٩٩°) والهبتين ١- (٦١°) .

يحضر كاشف يوديد الزئبق بحل ٦, 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٪ .

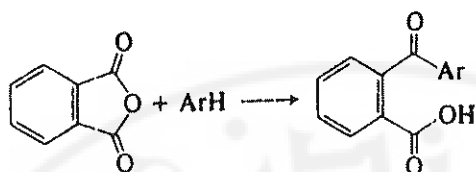
• مشتقات هيدرو الكربون العطرية :

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

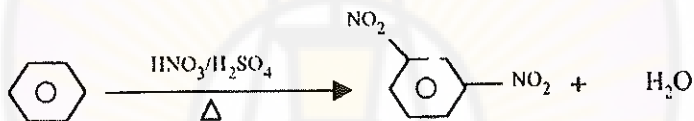


• حمض ذو فعل أكال شديد ، و أبخرته مخرشة . يجب استعماله ضمن الحزانة الساجبة للدخان .

٢ حموض أورثو أرونييل البنزونييك . تتشكل من التفاعل مع بلا ماء الفتاليك وبحضور كلور الألمنيوم اللامائي (تحذير : مسحوق أبخرته آكالة ومخرشة) .



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



(راجع فقرة تحضير نيترو البنزن ٤-٨-١)

ضع في دورق مخروطي صغير جاف سعة ٥٠ مل ، ٤ مل من حمض الأزوت 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 الخفان لتنظيم الغليان . ثبت على الدورق مكثفاً هوائياً ثم سخن على حمام مائي كهربائي إلى اللحظة التي يشرع فيها المزيج بالغليان ، عندها برد المزيج ثم صبّه في الماء البارد والجليد . افصل الراسب بالترشيح ثم اغسله بالماء لتخليصه من آثار الحمض . أعد بلورته من الإيتانول الممدد (تحذير : قابل للاشتعال) ، نقطة انصهار ثنائي نيترو البنزن ٩٠ ° .

٣-٢- الأغوال والاتيرات Alcohols & Ethers:

تعتبر الأغوال ROH والاتيرات ROR (Ar) مركبات معتدلة إلا أنها لا تعطي التفاعلات الوظيفية التي تتميز بها المركبات المعتدلة الأخرى كالألدهيدات والكتونات والاسترات . يمكن تمييز الأغوال عن الإتيرات كيميائياً باستخدام معدن الصوديوم وكلوريد الأستيل .

١- التفاعل مع معدن الصوديوم:

في حين أن الأغوال تتفاعل مع معدن الصوديوم مطلقة غاز الهيدروجين فإن الإتيرات الجافة (وكذلك الألكانات 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 الإتيرات قبل إجراء التفاعل وذلك برجها مع كمية مناسبة من كبريتات الكالسيوم اللامائية . ضغ في أنبوب اختبار صغير وجاف ١ مل من الغول أو الإتير الجاف (تحذير : قسابل للاشتعال) وأضف إليها باستخدام ملقط جاف ، شريحة رقيقة من معدن الصوديوم (تحذير : انظر الفقرة ١-٤) . سجل مشاهداتك واكتب التفاعل الحاصل .

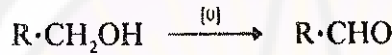
٢- اختبار كلوريد الأستيل:

تفاعل الأغوال الأولية والثانوية مع كاشف كلوريد الأستيل بعنف محسرة غاز كلوريد الهيدروجين (اكتب التفاعل الحاصل) ، وتعطي الأغوال الثالثية هنا كلوريدات الألكيل بصورة رئيسة . أما الإتيرات فلا تتأثر بهذا الكاشف . ضغ في أنبوب صغير ٥ ، ٠ مل من المركب الجاف و ٣ ، ٠ ، ٤ ، ٠ مل من كلوريد الأستيل (تحذير : آكال) المقطر حديثاً . سجل مشاهداتك . أضف ٣ مل من الماء ثم عدل

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

• التفريق بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية:

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



تأكد من تشكل مركب كربونيلي بفحص جزء من القطارة بكاشف ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينيل الهيدرازين (الفقرة ٣-٦) الذي يعطي مشتقاً صلباً ويكون الغول المجهول في هذه الحالة غولاً أولياً أو ثانوياً . وللتمييز بين الحالتين الأخيرتين افحص جزءاً آخراً من القطارة بكاشف شيفف Schiff (الفقرة ٣-٦) الذي يعطي تفاعلاً إيجابياً مع الألدهيدات . ضع في دورق مخروطي صنفير ١ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير) و ٥ مل محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم المائي المشبع . برّد 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 مزيج التفاعل بشدة ثم مدده بنفس حجمه بالماء . قطّر واجمع المليلي لترات القليلة الأولى من القطارة المائية في أنبوب اختبار مغموس في الجليد المجروش (الألدهيدات والكيتونات مركبات طيارة مع البخار) . تأكد من تشكل منتج كربونيلي بفحص جزء من القطارة بكاشف ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينيل الهيدرازين . حدد نوع المركب

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

• مشتقات الأغوال:

١- بارانيترو البنزوات - تنتج من تفاعل الأغوال مع كلوريد بارانيترو البنزويل :



درجات انصهار مشتقات الاتانول ٥٧° والبروبانول ٣٥° والبوتانول -١ ٣٦° .

٢- ٥،٣ ثنائي نيترو البنزوات تعطي الأغوال مع كلوريد ٣،٥- ثنائي

نيترو البنزويل* استرات صلبة ذات نقاط انصهار حادة تسمح بتعيين هوية الأغوال .



إن نقاط انصهار هذه المشتقات أعلى من نقاط انصهار مشتقات بارانيترو

البنزوات . مشتقات الاتانول ٩٤° والبروبانول ٧٥° والبوتانول -١ ٦٤° .

٣- أوريتان الفينيل Phenyl - Urethans - تتشكل من التفاعل مع ايزوسيانات

الفينيل ويطلق عليها أيضاً مركبات كاربامات الفينيل Phenyl - Carbamates :



إذا لم يكن الغول المستخدم جافاً (حالة الحدود الأولى من الأغوال) فإن

الماء سوف يتفاعل مع الكاشف معطياً ثنائي فينيل البولة (ن ص : ٢٣٨°) . الذي

يعيق فصل الأوريتان بالحالة النقية .



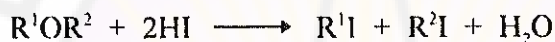
* يفضل تحضير كلوريد ثنائي نيترو البنزويل عند الحاجة لأنه يتحلل إذا حفظ لمدة طويلة . يجب

أن يتم التحضير في الخزانة الساحبة للدخان لأنه ذو فعل أكال .

إن نقاط انصهار مشتقات الاتانول ٥٢° والبروبانول ٥٧° والبوتانول -١ : ٦١° .
 إن ايزوسيانات الفينيل كاشف سام يخرب الرئة عند تعرضها المستمر له (انظر
 مشتقات الهاليدات في الفقرة ٣-٥) .

• مشتقات الإثيرات :

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



يمكن فصل غالبية الإثيرات العطرية من النمط المختلط AtOR 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) .

نتيجة فنوكسي البنزن (الأنيسول) - حضر مزيجاً سلفونيترياً مؤلفاً من ٤ مل
 من حمض الأزوت المركز و ٤ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير : راجع كيفية
 التحضير في الفقرة ٤-٨-١) . أضيف إليه على دفعات ، ببطء ومع التحريك
 والتبريد في حمام من الماء والجليد ، مقدار ٥ , ٥ غ من الأنيسول : يجب المحافظة
 على درجة حرارة المزيج ما دون الدرجة ٢٥° . سخن المزيج على حمام مائي إلى
 الدرجة ٤٠° وإلى اللحظة التي يعطي فيها تمديد جزء صغير من المزيج منتجاً
 صلباً . صب مزيج التفاعل بأكمله في الماء . اجمع الراسب الناتج من ٢ ، ٤ -
 ثنائي نيترو الأنيسول ثم أعد بلورته من الاتانول .

٣-٤- الفينولات Phenols:

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

- محلول فوق كلور الحديد:

حل في أنبوب اختبار حوالي ٠,٥ غ من المركب الفينولي في ٥ مل من الماء ، وإذا كان المركب قليل الانحلال في الماء ، حضّر 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 المحلول أعد الاختبار السابق باستخدام الاتانول أو المتانول مكان الماء كمذيب . يحضر محلول فوق كلوريد الحديد المعتدل (أي الخالي من حمض كلور الماء) بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد إلى الكاشف المحضّر إلى حين ظهور راسب ضئيل من هيدروكسيد الحديد . رشّح ثم استخدم الرشاحة الراقنة في الاختبار السابق .

- ماء البروم:

تعطي العديد من الفينولات مع ماء البروم مركبات برومية متبلورة . حلّ أو علق ٢٥,٠ 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 الفينول البرومي .

• مشتقات الفينولات :

١- البنزوات - تعطي العديد من الفينولات مشتقات بنزوييلية متبلورة عند تفاعلها مع كلوريد البنزوييل (انظر مشتقات البنزوييل في الفقرة ٣-٧) . نقطة انصهار الفينول ٤٢° ، وبنزوات الفينيل ٦٩° .

٢- بارانيترو البنزوات و٥،٣-ثنائي نيترو البنزوات: تتشكل من تفاعل الفينولات على التوالي مع كلوريد بارانيترو البنزوييل وكلوريد ٥،٣-ثنائي نيترو البنزوييل ، ويفضل إجراء التفاعل بحضور البيريدين .

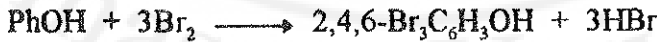


ينصهر المشتق بارانيترو بنزوات للفينول عند الدرجة ١٢٦° ، والمشتق ثنائي النيترو عند الدرجة ١٤٦° .

٣- باراتولوين سلفونات - يتفاعل كلوريد باراتولوين السفلونيل مع الفينولات بسرعة معطياً مشتقات متبلورة (نقطة انصهار باراتولوين سلفونات الفينول ٩٦°) .



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



٣-٥- المشتقات الهالوجينية :

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

أضف إلى ٢مل من محلول نترات الفضة الإتانولي ٢٪ قطرة أو قطرتين من المشتق المفحوص (أو ٠,٠٥ غ) ، فإذا لم يتشكل راسب بكمية محسوسة بدرجة حرارة المخبر سخن المزيج على حمام مائي يغلي لبضع دقائق . تعطي بعض الحسوس العضوية أملاحاً فضية غير منحلة لذا ينصح بإضافة قطرة من حمض الآزوت الممدد ٥٪ في نهاية الاختبار وذلك لأن معظم الأملاح الفضية للحموس العضوية مركبات منحلة في محلول حمض الآزوت الممدد (تحذير : لا يجوز استخدام حمض الآزوت المركز بأي حال من الأحوال لأن ذلك يؤدي إلى انفجار خطير) .

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

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

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

* ستطرق 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- تتفاعل كلوريدات الألكيل وبروميدياتها وكذلك الهاليدات العطرية المحتوية على مجموعات نيترو في أورتو وبارا بسرعة جيدة عند تسخينها مع الكاشف ، أما بدرجة حرارة المخبر فلا يكون تفاعلها سريعاً . ويكون ترتيب فعالية هاليدات الألكيل بصورة عامة . الثالثة < الثانوية < الأولية ، وقد تتفاعل بعض الهاليدات الثالثة بالبرودة .

د- لا تتفاعل الهاليدات العطرية $Ar-X$ مع الكاشف حتى بالتسخين .

٢ التفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي اغل ٥ , ٥ مل من المركب مع ٤ مل من هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي ٥ , ٥ مولي بحضور مكثف ارتدادي لمدة ١٥ دقيقة . تعطي معظم هاليدات الألكيل وهاليدات البنزيل $C_6H_5CH_2X$ راسباً متبلوراً KX . مدد ب ٥ مل من الماء ثم حمض بحمض الأزوت الممدد وافحص بمحلول نترات الفضة .

يحضر محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي ٥ , ٥ مولي بإذابة ١٦ غ من أقراص هيدروكسيد البوتاسيوم في ٥٠٠ مل من الإتانول في زجاجة مغلقة بسدادة فلين . وبعد ٢٤ ساعة من الراحة يفصل المحلول الرائق بالإبانة ويرشح لفصل بقايا كربونات البوتاسيوم .

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



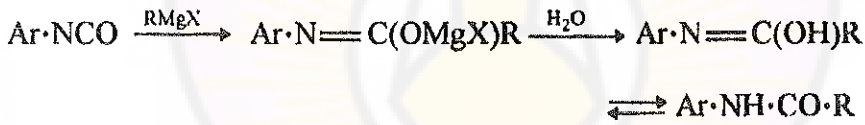
يتضمن الاختبار معاملة محلول من يوديد الصوديوم في الأسيتون النقي بالهاليد . من المحتمل أن آلية التبادل هي من النمط SN_2 إذ أن ترتيب فعالية الهاليدات هو : الأولية < الثانوية < الثالثة وأن المشتقات البرومية أكثر فعالية من المشتقات الكلورية .

تعطي البروميدات الأولية راسباً من بروميد الصوديوم خلال ثلاث دقائق عند الدرجة ٢٥° ، وتعطي الكلوريدات الأولية التفاعل عند تسخينها للدرجة ٥٠° ولمدة تصل إلى ست دقائق . يتطلب تفاعل البروميدات الثانوية والثالثية التسخين لدرجات تصل إلى ٥٠° لمدة ست دقائق ، في حين أن الكلوريدات الثالثية لا تتفاعل في هذه الشروط المحددة .

يحضر كاشف يوديد الصوديوم في الأسيتون بإذابة ٥, ٧ غ من يوديد الصوديوم في ٥٠ مل من الأسيتون النقي . يكتسب المحلول عديم اللون الناتج ، اللون الأصفر تدريجياً . يحفظ هذا المحلول في زجاجة عاتمة ويتم التخلص منه عندما يصبح لونه بنياً محمراً .

• مشتقات الهاليدات الأليفاتية :

نذكر أهمها الأنيليدات Anilides التي تحضّر بتحويل الهاليد إلى كاشف غرينبارثم مفاعلة هذا الأخير مع الفينيل ايزوسيانات (تخدير : كاشف سام) ثم حلمهة الناتج .



إن الفينيل إيزوسيانات سائل عديم اللون يغلي عند الدرجة ١٦٤° ، بخاره مدمع للعينين ويتفاعل بسرعة مع الماء معطياً ثنائي فنيل البولة نقطة انصهارها ٢٣٨° ، لذا يجب حماية هذا الكاشف من الرطوبة الجوية . (راجع مشتقات الأغوال في الفقرة ٣-٣) .



نقاط انصهار الأنيليدات الموافقة لكلوريد الاتيل : ١٠٤° وكلوريد البروبيل ٩٢° وكلوريد البوتيل ٦٣° .

• مشتقات الهاليدات العطرية:

يمكن نترجة الهاليدات العطرية وتشكيل منتجات متبلورة ، إلا أنه لا توجد طريقة عامة لإجراء هذه النترجة . ومع ذلك يمكن تطبيق طريقة مشابهة لنترجة الاثيرات العطرية (الفقرة ٣-٣ ، الفقرة ٤-٨-١) وذلك بتسخين الهاليد العطري مع المزيج السلفونيتري على حمام مائي ثم تنقية المنتج الصلب بإعادة بلورته من الإيثانول الممدد . قد يتطلب التفاعل استخدام الأليوم ٢٠٪ (تحذير) محل حمض الكبريت المركز (تحذير) وذلك في حالة الهاليدات صعبة النترجة . ينصهر بارانيترو بود البنزن عند الدرجة ١٧٤ ° .

٢-٦- الألهيديات والكيثونات Aldehydes and Kelones:

١- كاشف ٤،٢- ثنائي نيترو فنييل الهيدرازين- وهو كاشف عام للمركبات الكربونيلية ، يتمثل في إعطاء راسب متبلور من الهيدرازون الموافق . أضف قطرتين (أو ٠،٠٥ ، ٠،١ ، ٠،١ غ) من المركب المجهول إلى ٣ مل من الكاشف ثم رج المزيج . إذا لم يتشكل راسب في الحال ، دع المزيج جانباً 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،٢- ثنائي نيترو فنييل الهيدرازين بإحدى الطريقتين التاليتين :

آ- علق ٢ غ من ٤،٢- ثنائي نيترو فنييل الهيدرازين في ١٠٠ مل من المتانول . أضف إليه بحذر وبطء ٤ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير) . لاحظ ارتفاع درجة حرارة المزيج وانحلال المادة الصلبة بأكملها . رشح إذا لم يكن الانحلال تاماً .

ب- حل ٢٥ , ٠ غ من ٤, ٢- ثنائي نيترو فنيال 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 المحلول بعد أن يبرد ، بالماء المقطر إلى ٢٥٠ مل . يستخدم هذا الكاشف في حالة الكيتونات والألدهيدات المنحلة في الماء .

إن الكاشف السابق شديد التمديد وهو مخصص للتفاعلات 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 للتفريق بين الألدهيدات والكيتونات .

٢- كاشف شيف Schiff- تعطي الألدهيدات مع هذا الكاشف لوناً زهرياً بينما لا تؤثر الكيتونات فيه . أضف قطرتين (أو ٠, ٠٥ غ) من المركب إلى ٢ مل من كاشف شيف . رج المزيج مع التبريد في حمام من الماء البارد . تعطي بعض الألدهيدات العطرية ، كالفانيلين نتيجة سلبية .

يحضر الكاشف بإحدى الطريقتين التاليتين :

آ- حل ٢ , ٠ غ من هيدروكلوريد بارا روز الأنيلين في ٢٠ مل من محلول مائي مشبع ومحضر حديثاً من ثنائي أوكسيد الكبريت . دع المزيج جانباً لبضع ساعات حتى يصبح عديم اللون أو ذي لون أصفر باهت . مدد المحلول 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 المحلول بعيداً عن الضوء والهواء .

ب- أضف ٢ غ من كبريتيت الصوديوم الحامضة (ميتابي سولفيت الصوديوم) إلى محلول من ٢ , ٠ غ من هيدروكلوريد بارا روز الأنيلين و ٢ مل من حمض كلور الماء في ٢٠٠ مل من الماء .

٣- محلول نيترات الفضة النشارية (كاشف تولين Tollen) . ترجع

الألدهيدات دون الكيتونات هذا الكاشف مشكلة مرآة فضية على جدار أنبوب الاختبار . أضف ٢-٣ قطرات (أو ٥ , ٠ غ) من المركب إلى ٢-٣ 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 اغسل أنبوب الاختبار جيداً بحمض الأزوت الممدد . وذلك لتخريب فلمينات الفضة الشديدة الانفجار في حالتها الجافة) .

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 متساويين (١ مل مثلاً) من المحلولين (أ) و(ب) ثم أضف إليهما محلول النشار الممدد قطرة فقطرة من انحلال أو أكسيد 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 ١-٦-٣) .

٤- كاشف فهلنغ Fehling . ترجع الألدهيدات لوحدها كاشف فهلنغ إلى

أو أكسيد النحاسي ذي اللون الأحمر الآجري . أضف قطرتين (أو ٥ , ٠ غ) من المركب إلى ٢-٣ مل من الكاشف (امزج حجمين متساويين من محلولي فهلنغ «أ» و«ب») وسخن على حمام مائي لمدة ٣-٤ دقائق . تعطي الألدهيدات الأليفاتية تفاعلاً إيجابياً ، أما الألدهيدات العطرية فتفاعلاتها غير موثوقة في معظم الحالات .

يحضر محلول فهلنغ «أ» بحل ٦٤ , ٣٤ غ من بلورات كبريتات النحاس في الماء الحاوي على بضع قطرات من حمض الكبريت الممدد ثم يمدد المحلول إلى ٥٠٠ مل .

يحضر محلول فهلنغ «ب» بحل ٦٠ غ من هيدروكسيد الصوديوم النقي و١٧٣ غ من ملح روشل Rochelle (طرطرات البوتاسيوم والصوديوم) في كمية ملائمة من الماء . يرشح عند الضرورة على قمع من الزجاج الناعم ثم تمدد الرشاحة وسوائل الغسيل إلى ٥٠٠ مل . احفظ المحلولين بشكل منفصل في زجاجتين محكمتي الإغلاق وامزج منهما عند الحاجة حجمين متماثلين تماماً .

٥- اختبار كبريتيت الصوديوم الحامضة - تتفاعل الألدهيدات والكيونات 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 الكبريتيت) خلال ساعة من الزمن ، إلا أن استخدام كمية زائدة من ثاني الكبريتيت ينزاح التوازن نحو منتج الضم بشكل تام تقريباً . يمكن استعادة المركب الكربونيلي بإضافة كمية كافية من محلول كربونات الصوديوم أو حمض كلور الماء الممدد إلى المحلول 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 المحتوي على الإتانول ، إلا أن هذا المحلول لا يحضر إلا عند الحاجة لأنه يتأكسد ويتفكك عند حفظه . وفي معظم الأحيان يتم استخدام المحلول المائي المشبع لثاني الكبريتيت دون إضافة الإتانول .

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

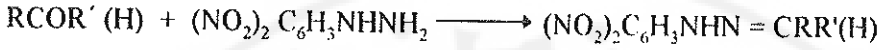
يحضر كاشف ثاني الكبريتيت المحتوي على الاتانول بمعاملة محلول مائي مشبع من كبريتيت الصوديوم بـ ٧٠٪ من حجمه بالإتانول . أضف إليه كمية كافية ملائمة من الماء للحصول على محلول رائق .

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 ١ ، ١ غ أو ٤-٥ قطرات من المركب في ٢ مل من الماء . إذا لم يكن المركب محلولاً في الماء أضف إليه كمية كافية من الديوكسان للحصول على محلول مجانس . أضف إلى المحلول ٢ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ ثم مع الرج قطرة قطرة من كاشف اليود ويوديد البوتاسيوم حتى حصول 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 المحلول ، أضف قطرات أخرى من الكاشف اليودي السابق حتى يستقر ثبات اللون الداكن بعد التسخين على حمام مائي (درجة حرارته ٦٠°) لمدة دقيقتين . أضف مع الرج بضع قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد 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 ويوديد البوتاسيوم بحل ٢٠ غ من يود البوتاسيوم و ١٠ غ من اليود في ١٠٠ مل من الماء .

• مشتقات الألدهيدات والكيثونات :

تتفاعل الألدهيدات والكيثونات مع كواشف عديدة منها ٢، ٤ - ثنائي نيترو فيل الهيدرازون وسمي الكربازيد والهيدروكسيل أمين معطية مشتقات متبلورة هي على التوالي ٢، ٤ - ثنائي نيترو فيل الهيدرازون وسمي الكربازون والأوكسيم :



١ - ٤، ٢ - ثنائي نيترو فيل الهيدرازون - علق ٠، ٢٥ غ من ٢، ٤ - ثنائي نيترو فيل الهيدرازون في ٥ مل من المتانول وأضف إليه بحذر ٠، ٤ - ٠، ٥ مل من حمض الكبريت المركز . رشح المحلول الحار وأضف إليه محلولاً من ٠، ١ - ٠، ٢ غ من المركب الكربونيلي في أقل حجم ممكن من المتانول أو الإثير (تحذير) . إذا لم تنفصل مادة صلبة خلال ١٠ دقائق ، مدد المحلول بحذر بحمض الكبريت المولي . افصل المادة الصلبة بالترشيح تحت الضغط المنخفض واغسلها بكمية قليلة من المتانول الممدد . أعد بلورتها من الاتانول أو الاتانول الممدد أو من محل آخر ملائم . نقاط انصهار مشتقات الأستالدهيد ١٦٨° والبوتيرالدهيد ١٢٣° والبنزالدهيد ٢٣٧° .

٢ - الأوكسيمات Oximes حل ١ غ من كلور هيدرات الهيدروكسيل أمين و ٢ غ من أسيتات الصوديوم المتبلورة في ٨ - ١٠ مل من الماء . أضف إلى المحلول ٠، ٥ غ من الألدهد أو الكيتون ثم رج المزيج . إذا كان المزيج عكراً أضف إليه كمية قليلة من الاتانول أو الأستون النقي (تحذير) أو الماء حتى الحصول على محلول رائق . رج المزيج لبضع دقائق واتركه جانباً لفترة من الزمن ثم برده فإذا لم يتبلور الأوكسيم سخن على حمام مائي لمدة ١٠ دقائق ثم برّد في حمام من الماء والجليد . افصل البلورات بالترشيح واغسلها بقليل من الماء البارد ثم أعد بلورتها من الاتانول أو الاتانول .

ملاحظة: يمكن للألدهيدات أو الكيتونات الحاوية على مجموعتي ألكيل 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 نقاوة المركب الكربونيلي . ومع ذلك فهناك العديد من المركبات الكربونيلية التي تعطي مصاوغاً فراغياً فريداً أو تعطي أحد المصاوغين بنسبة كبيرة . نقاط انصهار أوكسيمات الأستالدهيد ٤٧° والبروبيونالدهيد ٤٠° والأستون ٥٩° وحلقي الهكسانون ٩١° والأستوفينون ٥٩° .

٣-٧- الأيمينات Amines :

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

يمكن تمييز الأمينات الأولية والثانوية والثالثية عن بعضها بعضاً من خلال تفاعلها 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 ثنائي المول . برّد المحلول في حمام من الجليد ثم أضف ببطء 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 نشا اليودية (يود البوتاسيوم) . يدل تلون الورقة باللون الأزرق على وجود حمض الآزوتي في الوسط (علّل التلون الحاصل؟) .

❖ يفضل تمديد قطرة من المزيج بعدة قطرات من الماء في زجاجة ساعة ثم يجري الفحص بورقة النشا اليودية .

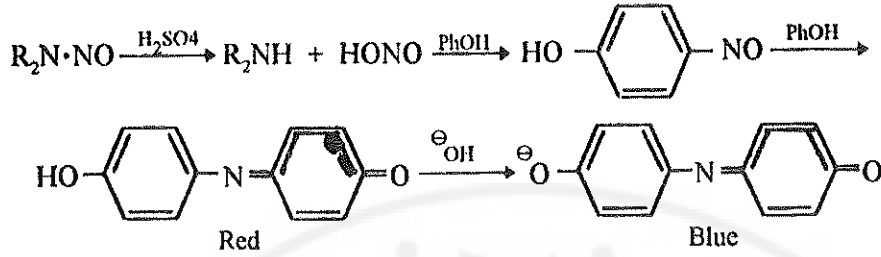
- إذا أعطى التفاعل محلولاً رائقاً مع تحرر غاز الآزوت يكون المركب أميناً أولياً مشبعاً RNH₂ أو أربيل الكيل أمين أولي Ar(CH₂)_nNH₂ .

- إذا لم يتحرر غاز الآزوت من المحلول الرائق قد يكون الأمين في هذه الحالة أميناً عطرياً ArNH₂ وللتأكد من ذلك قسّم المحلول إلى قسمين . أضف إلى القسم الأول محلولاً بارداً من ٤ ، ٥ غ من النفثول -٢ في ٤ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ فيتشكل في حالة الأمين العطري لون أحمر برتقالي (صبغ آزوئي) . سخن القسم الآخر من المحلول على حمام مائي فيتحرر غاز الآزوت مع انتشار رائحة فنولية إذا كان الأمين عطرياً .

- يدل عدم تشكل صبغ آزوئي على أن الأمين أمين ثالثي مشبع R₃N (يكون اختبار المزيج بورقة النشا اليودية إيجابياً منذ إضافة القطرات الأولى من محلول نترت الصوديوم لأن حمض الآزوتي المتحرر لا يتفاعل مع الأمين الثالثي .

- إذا كان المركب المفحوص أميناً ثانوياً يتشكل N- نيتروزو الأمين N-nitrosoamine (تحذير) * التي ينفصل عادة على شكل زيت أو مادة صلبة صفراء برتقالية نقطة انصهارها منخفضة . ويمكن التأكد من ذلك بإجراء تفاعل نترزة لبيرمان 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 باراً 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 ١-٦-٧) .



استخلص الزيت الناتج من تفاعل الأمين الثانوي مع حمض الأزوتي بحوالي 5 مل من الاثير (تحذير) واغسل الخلاصة بالتتابع بالماء ثم بهيدروكسيد الصوديوم الممدد ثم الماء . بخر الاثير . طبّق تفاعل نترزة ليرمان على الزيت أو المادة الصلبة المتبقية : ضع في أنبوب اختبار جاف قطرة أو 0.01 - 0.02 غ من المركب النيتروزي وأضف إليه 0.05 غ من الفنول وسخّنه لمدة 20 ثانية . برّد المزيج ثم أضف 1 مل من حمض الكبريت المركز (تحذير) فيتشكّل لون أخضر شديد (أو أزرق مخضر) يتحول إلى أحمر باهت عند صب المزيج في 30-50 مل من الماء البارد . أضف كمية زائدة من محلول الصود الممدد فيغدو اللون أزرق داكناً أو أخضر .

- إذا كان المركب أميناً عطرياً ثالثياً PhR_2N فإن حمض الأزوتي المتحرر سوف يعطي محلولاً أحمر برتقالياً داكناً أو راسباً متبلوراً برتقالياً ناتجاً عن تشكّل هيدروكلوريد 2- نيتروزو الأمين (تتم النترزة على النواة العطرية وليست على الأزوت) . تؤدي قلونة المحلول أو الراسب البرتقالي المعزول بمحلول هيدروكسيد الصوديوم أو محلول كربونات الصوديوم إلى تحرر C- نيتروزو الأمين الأساس ذي اللون الأخضر اللامع .

سؤال : اكتب تفاعل النترزة الحاصل مع الأمينات الثالثية العطرية $C_6H_5R_2N$.

٢- اختبار الكربيل أمين- وهو اختبار خاص بالأمينات الأولية . أضف إلى 1 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الإتانولي* نصف المولي مقدار 0.05 ، 0.1 ، 1 غ من

* ذوب قرصاً من هيدروكسيد البوتاسيوم في 1 مل من الإتانول .

الأمين الأولي و ٣ قطرات من الكلوروفورم ثم سخن المزيج حتى الغليان . يعطي التفاعل الكربيل أمين (الايزوسيانيد) 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 ، تفكيك الايزوسيانيد والتخلص من رائحته بإضافة حمض كلور الماء المركز إلى المزيج .

• مشتقات الأمينات الأولية والثانوية :

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



قطر ٥ , ٥ غ من الأمين مع ٥ مل من حمض الفورميك ٩٠٪ (تحذير : سائل مدخن بخاره مخرش ويسبب الحروق) ثم برّد المزيج في حمام من الجليد . إذا لم ينفصل مشتق الفورميل في الحال ، أشبع المحلول بملح كلور الصوديوم التجاري . رشح واغسل الراسب بالماء البارد ثم أعد بلورته من الماء أو الاتانول أو إيتربترول الخفيف (٦٠-٨٠°) . نقاط انصهار مشتقي الأنيلين : ٤٧° والأورتوتولويدين ٥٩° .

٢- مشتقات الأستيل - تتأصل 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, ٥ غ من الأمين في حمض كلور الماء ثنائي المول ثم أضف إليه قليلاً من الجليد المجروش . أصف بعد ذلك محلولاً من ٥ غ من خلات الصوديوم المائية في ٢٥ مل 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° و حلقي هكسيل الأمين ١٠٤° وأورتو التولويدين ١١٢° .

٣- مشتقات البنزونييل . تعطي الأمينات الأولية والثانوية مع كلوريد البنزونييل

في شروط تفاعل شوتن - بومان Schotten - Bauman ، مشتقات بنزونييلية :



يتحلله كاشف كلوريد البنزونييل ببطء مما يسمح بإجراء التفاعل في وسط مائي ، كما يسمح استخدام هيدروكسيد الصوديوم بحلمهة الكمية الفائضة عن التفاعل من كلوريد البنزونييل .

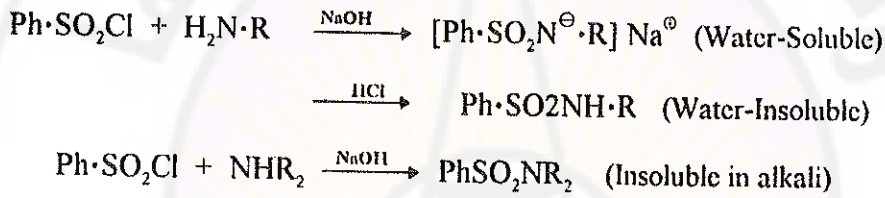


علق في دورق مخروطي صغير مغلق بإحكام بسدادة فليينية ، ١ غ (أو ١ مل) من المادة في ٢٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ وأضف إليه على دفعات ، مع الرج والتبريد بالماء مقدار ٢ مل من كلوريد البنزونييل* . رج المزيج بعنف لمدة ٥-١٠ دقائق حتى اختفاء رائحة كلوريد البنزونييل . افحص

* كلوريد البنزونييل سائل مدخن بخاره ذو تأثير مخرش ويسبب حرقاً ويفضل إجراء التفاعل ضمن الخزانة الساحبة للدخان .

باهاء الوسط وتأكد من أن المزيج ذو تفاعل قلوي . افصل المشتق البنزويثيلي الصلب بالترشيح واغسله بقليل من الماء البارد ثم أعد بلورته من الاتانول المطلق أو الممدد . نقاط انصهار مشتقات الأنيلين ١٦٣° والأورتوتولويدين ١٤٤° ومتيل الأمين ٨٠° وإثيل الأمين ٧١° .

٤ - مشتقات بنزن السلفونيل وبارا تولوين 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 ممدد (محلول الصود أو البوتاس ٥٪) وتصبح عديمة الانحلال عند تحميض المحلول ، أما السلفوناميدات المشتقة من الأمينات الثانوية فهي عديمة الانحلال (لماذا؟) .

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

إن استخدام كلوريد بارا تولويدين السلفونيل الصلب (٦٩°) بصورة عامة أفضل من استخدام كلوريد بنزن 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 بارا تولويدين السلفوناميدات الموافقة فهي دوماً مواد صلبة ذات نقاط انصهار أكثر ارتفاعاً . وهكذا يمكن استناداً إلى المعطيات السابقة تمييز الأمينات الأولية والثانوية والثالثية عن بعضها بعضاً من خلال هذا التفاعل (طريقة هنزبرغ Hinsberg) .

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



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

إذا كان الأمين منحللاً في الماء امزجه مع زيادة طفيفة (حوالي ٢٥٪) من محلول حمض المر المائي المشبع (الانحلال في الماء البارد حوالي ١٪) ، وإذا لم يكن الأمين منحللاً في الماء ، حله بإضافة حمض كلور الماء الممدد (١ : ١) بمعدل ٢-٣ قطرات منه لكل ٢-٣ مل من الماء ثم أضف إليه محلول حمض المر بزيادة طفيفة . وإذا لم يتشكل راسب بعد إضافة محلول حمض المر ، دع المزيج يرتاح لبعض الوقت ثم رجّه بعنف . افصل البيكرات المترسبة بالترشيح 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- الميثيوديدات **Methiodides** . يتفاعل يوديد المثيل (تحذير) مع الأمينات الثالثية مشكلاً يوديدات الأمونيوم الرابعة المتبلورة (الميثيوديدات) . بعض هذه المشتقات ماصة للرطوبة .



إن نقاط انصهار مشتقات ثلاثي متيل الأمين °٢٣٠ والبيريدين °١١٨ .

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

٣- مشتقات باراتولوين سلفونات . يتحد باراتولوين سلفونات المثيل مع كثير من الأمينات الثالثية معطياً مشتقات متبلورة .



٤- C-نيتروزو الأمينات العطرية الثالثية . تعطي مركبات N- ، N-ثنائي

الكيل الأنيلين بالتفاعل مع حمض الآزوتي مشتقات بارانيتروزو صلبة خضراء اللون .

حل ١ غ من ثنائي متيل الأنيلين في ١٠ مل من حمض كلور الماء الممدد (١ : ١) . برّد المحلول إلى ٠-٥° ثم أضف ببطء مع التحريك ٤ مل من محلول نيتريت الصوديوم ١٠٪ ، وبعد ٢٠ دقيقة افصل راسب الهيدروكلوريد المتبلور الأصفر بالترشيح واغسله بقليل من حمض كلور الماء الممدد . حل الراسب في أقل كمية ممكنة من الماء وأضف إليه محلول كربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم لتفكيك الهيدروكلوريد (أي حتى يصبح الوسط قلوياً) ثم استخلص الأساس الحر بالاتير (تحذير) . بخر الاتير على المبخرة الدوّارة ثم أعد بلورة بللورات بارانيتروزو ثنائي متيل الأنيلين ذات اللون الأخضر من إتير البترول (٦٠-٨٠°) أو من التولوين . ينصهر المركب النقي عند الدرجة ٨٥° .

٣-٨- الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acids :

١ التفاعل مع محلول بيكربونات الصوديوم - يمكن تمييز الحموض الكربوكسيلية 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 ١مل من محلول بيكربونات الصوديوم ٥% وأضف إليه قطرة من الحمض الكربوكسيلي السائل أو كمية قليلة من المسحوق الصلب ولاحظ انطلاق غاز CO_2 . يجب في الحالات التي يكون فيها التفاعل بطيئاً ، التأكد من تحرر غاز ثاني أكسيد الكربون : حضّر محلولاً متانولياً لكمية قليلة من الحمض الكربوكسيلي وأضفه بحذر وببطء إلى محلول مشبع من محلول البيكربونات . لاحظ حصول فوران عنيف عند سطوح التماس .

٢. تشكل الإستر - سخن لمدة دقيقتين كمية قليلة من الحمض مع جزيئين من الإتانول المطلق (تحذير) وجزء من حمض الكبريت المركز (تحذير) . برد المزيج ثم صبّه 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 الكربوكسيلية :

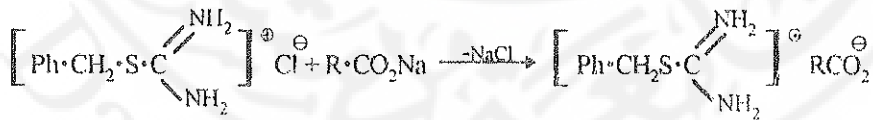
١- الأميدات والأنيليدات Anilide والباراتولويدات Paratoluidides - تحضّر هذه المركبات المتبلورة من تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع زيادة من كلوريد التيونيل ثم معاملة كلوريد الحمض الناتج بمحلول النشادر أو الأنيلين أو بارا التولويدين (بارا متيل الأنيلين) على التوالي :



تخليص كلوريد الحمض - ضع ٥, ٥-١ غ من الحمض الكربوكسيل الجاف
 (استخدم مسحوقاً ناعماً إذا كان المركب صلباً) في دورق سعته ٢٥ مل وثبت على
 هذا الأخير مكثفاً ارتدادياً . أضف إلى الحمض ٥, ٥-٢ مل من كلوريد التيونيل
 المقطر حديثاً (تحذير) ثم قطر المزيج تقطيراً ارتدادياً لطيفاً لمدة ٣٠ دقيقة . يفضل
 وضع 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
 الكربوكسيل المتبقي في دورق التقطير لإجراء التفاعلات اللاحقة عليه .

تخليص الأنيليدات - مدد كلوريد الحمض ب ٥ مل من الاثير أو البنزن
 (تحذير) وأضف إليه محلولاً من ٢ غ من الأنيلين النقي في ١٥-٢٠ مل من المحل
 نفسه حتى اختفاء رائحة كلوريد الحمض . إن إضافة كمية زائدة من الأنيلين
 لا تضر بالتفاعل . استخلص المزيج بمحلول حمض كلور الماء الممدد لفصل
 الأنيلين غير المتفاعل . اغسل الطبقة العضوية ب ٣-٥ مل من الماء لإزالة آثار
 الحمض ثم بختر المحل . أعد بأسورة الأنيليد من الماء أو من الإيثانول الممدد
 أو من أي محل مناسب آخر .

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



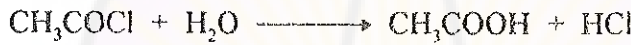
يجب تفادي القلونة الشديدة لمزيج التفاعل حتى لا يتفكك الأساس الحر
 إلى الفينيل ميثان تيول ذي الرائحة غير المقبولة .

* كلوريد التيونيل : سائل مدخن شديد التخرش ، يجب استخدامه في الحزانة الساحبة للدخان .

٩-٣- هاليدات الحموض الكربوكسيلية Acids Halides:

١- يمكن تحري وجود الهالوجين بتطبيق اختبارات كشف الهالوجينات (الفقرة ٣-٥) .

٢- تتحلله معظم هاليدات الحموض بسرعة بالماء معطية محلولاً حامضياً (حمض هالوجين الماء + الحمض الكربوكسيلي) يتفاعل مع محلول بيكربونات الصوديوم محرراً غاز CO_2 . ضع في أنبوب اختبار ٥ مل من الماء ثم أضف باحتراس بضع قطرات من كلوريد الأسثيل (تحذير) . لاحظ عدم انحلال كلوريد الأسثيل في الماء إلا بعد تحريك المزيج حيث يتحلله معطياً تفاعلاً ناشراً للحرارة . يمكن تحري شاردة الكلور بمحلول نترات الفضة (الفقرة ٣-٥) .



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

• مشتقات هاليدات الحموض :

١- الحلمهة إلى الحموض الكربوكسيلية المواتقة وتضير مشتقات لها - وهو إجراء عام يتضمن حلمهة كلوريد الحمض (أو بلا ماء الحمض ، الفقرة ٣-١٥) بتسخينه مع قلوي ممدد ثم تجميع المحلول الناتج بحمض كلور الماء الممدد . إذا كان الحمض الكربوكسيلي قليل الانحلال في الماء افصله بالترشيح ثم أعد بلورته من محل مناسب ثم حضر بعض مشتقاته (الفقرة ٣-٨) .

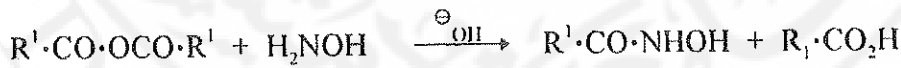
٢- التحويل إلى أنيليدات - تحول كلوريدات الحموض مباشرة إلى الأنيليدات الموافقة بالتفاعل مع الأنيلين (الفقرة ٣-٨) .

٣-١٠- بلاماءات الحموض Acid Anhydrides :

- تتحلله بلاماءات الحموض في أبسط حالاتها في محلول مائي وتعطي حمضاً كربوكسيمياً (بلاماء متناظر RCO_2COR) أو حمضين (بلاماء غير متناظر RCO_2COR') ويتفاعل الحمض الكربوكسيلي المتحرر في هذه الحالة مع محلول بيكربونات الصوديوم محرراً غاز CO_2 (الفقرة ٣-٨) .

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

- اختبار حمض الهيدروكساميك Hydroxamic Acid . تعطي بلاماءات الحموض (وكذلك 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 الموافق ، ثم التحميص وإضافة محلول فوق كلور الحديد الذي يؤدي إلى تشكل 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 بمحلول فوق كلور الحديد :

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

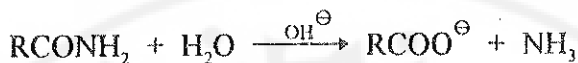
ب- امزج قطرة أو عدة بللورات (~ ٥٥ , ٥٠ غ) من المركب مع ١ مل من محلول نصف مولي من هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين في الإتانول ٩٥٪ ، ثم أضف ٢ , ٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي سداسي المول . سخن المزيج حتى الغليان ثم دعه يبرد قليلاً ثم أضف إليه ٢ مل من محلول حمض كلور الماء المولي . إذا كان المحلول الناتج غير رائق أضف إليه ٢ مل من الإتانول ٩٥٪ (تحذير) . أضف قطرة من محلول فوق كلوريد الحديد ٥٪ ولاحظ اللون الناتج . إذا لم يستمر اللون أضف إلى المحلول قطرات جديدة من الكاشف حتى يعم اللون المحلول بأكمله (تكفي عادة قطرة من محلول فوق كلوريد الحديد) . قارن اللون الحاصل 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 بلاماءات الحموض :

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

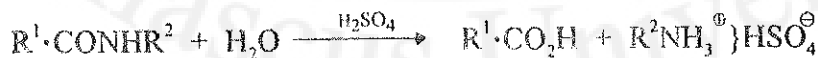
٣-١١- الأميدات Amides:

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



تحصل الحلمهة التامة بفعل هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ أو باستخدام محلول حمض الكبريت ١٠٪ ولمدة ١-٣ ساعات ، ويفضل استخدام حمض الكبريت (لأنه غير طيار) عند إجراء الحلمهة في وسط حمضي وكذلك عند تميؤ المحلول الناتج عن الحلمهة القلوية وذلك كي يصبح بالإمكان تقطير الحموض العضوية إذا كانت طيارة . ١ غل ٠,٥ غ من الأميد مع ٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ ولاحظ تحرر غاز النشادر .

ب- حلمهة الأميدات المتبادلة - إن حلمهة الأميدات المتبادلة أكثر صعوبة ويتوقف اختيار الوسط القلوي أو الحمضي على انحلال المركب في الوسط وعلى تأثير الكاشف على منتجات الحلمهة ، فالأميدات المتبادلة ذات الوزن الجزيئي المنخفض نسبياً (مثل الأسيتانيليد) تتحلل بغليها إما في محلول حمض الكبريت ١٠٪ أو في محلول الصود ١٠٪ لمدة ٢-٣ ساعات أما الأميدات المتبادلة الأخرى الثقيلة الانحلال في الماء فلا تعطي بصورة عامة نتائج مرضية إلا في محلول من حمض الكبريت أكثر تركيزاً مثل حمض الكبريت المركز ٧٠٪ (يحضر بإضافة ٤٠ مل من حمض الكبريت بحذر شديد ومع التحريك والتبريد إلى ٣٠ مل من الماء) وهذه هي حالة البنزانييليد أو البنزوتولويدات .



• حمضه الأستاتيليد $C_6H_5NHCOCH_3$ بحمض الكبريت ١٠٪:

قطر ١٠ غ من الأستاتيليد تقطيراً ارتدادياً مع ٢٠ مل من حمض الكبريت الممدد (تحذير) ١٠٪ لمدة ١-٢ ساعة . قطر مزيج التفاعل تقطيراً عادياً واجمع ١٠ مل من القطارة التي تحتوي على حمض الخلل . برّد ما بقي في الدورق ثم قلّونه بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ٢٠٪ . برّد ثم استخلص بالاتير (تحذير) . قطر الأتير في المبخر الدوّارة ثم افحص البقاية التي تتكون من الأنيلين .

• حمضه البنزانييليد $C_6H_5CONHC_6H_5$ بحمض الكبريت ٧٠٪:

قطر ١٠ غ من البنزانييليد مع ١٠-١٥ مل من حمض الكبريت ٧٠٪ (تحذير) تقطيراً ارتدادياً لمدة ٣٠ دقيقة . دع المزيج يبرد ثم اغسل المكثف بالماء الساخن لإعادة حمض البنزويك المتصعد إلى داخل الدورق . افصل الحمض بالترشيح واغسله بالماء ثم أعد بلورته من الماء الساخن أو من أي محل مناسب آخر . قلّون الرشاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠-٢٠٪ ثم برّدّها واستخلصها بالاتير . بخر الأتير في المبخر الدوّارة فيبقى في دورق التقطير مركب الأنيلين .

• مشتقات الأميدات البسيطة $(Ar)R-CO-NH_2$:

١- الحلمهة ثم التعرف على الحمض الكربوكسيلي - يمكن إجراء ذلك بغلي الأميدات مع محلول الصود ١٠٪ ثم تميض المحلول القلوي البارد بحمض كلور الماء الممدد . إذا كان الحمض الكربوكسيلي قليل الانحلال في الماء يفصل بالترشيح . أما الحموض الكربوكسيلية المنحلة في الماء فيمكن فصلها بالاستخلاص بالاتير أو بتقطيرها من المحلول المائي الحمضي . فيما يلي كيفية حلمهة البنزاميد $C_6H_5CONH_2$ (اعمل في الخزانة الساحبة للدخان) وفصل حمض البنزويك .

ضع في دورق مخروطي سعة ١٠٠ مل مزود بمكثف ارتدادي ، حوالي ٥ ، ١ غ من البنزاميد و ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ . اغسل


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

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



• مشتقات الأميدات المتبادلة :

تتحلّمه أميدات الحموض الكربوكسيلية العطرية ، المتبادلة من النمط $ArCONR_2$ أو $ArCONHR$ ، في المحلول القلوي ببطء ، لذا يتم حلّمهتها عادة في وسط حمضي ويفضل في هذه الحالة حمض الكبريت ٧٠٪ (تحذير) . اتبع الإجراء المشروح في حالة البنزانيليد (الفقرة ٣-١١ ب) .



الفصل الرابع
تحضير بعض المركبات العضوية



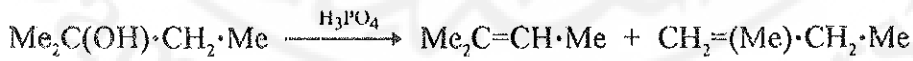
٤-١- الألكينات Alkenes:

؛ كمن 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 بإدخال 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 .

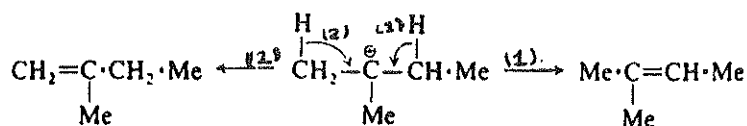
تتم بلمهة الأغوال عموماً باستخدام الحموض مثل حمض الفسفور
 وحمض الكبريت ، إلا أن حمض الفسفور يفضل في المخبر على حمض الكبريت
 لأن هذا الأخير يؤدي إلى إعطاء مراديد غير جيدة من الألكينات وذلك بسبب
 التفحم الجزئي للأغوال . وهناك كواشف أخرى تستخدم لإجراء البلمهة مثل
 كبريتات البوتاسيوم الحامضة وكبريتات النحاسي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

٢- ميثيل البوتين - ٢ :

يؤدي تسخين ٢- ميثيل البوتانول - ٢ مع حمض الفسفور إلى تشكل مزيج
 من مصاوغين (متماكين) موضعين هما ٢- ميثيل البوتين - ٢ و ٢- ميثيل البوتين - ١
 بنسبة ٤ : ١ . ويمكن تحديد المصاوغين إلى بعضهما باستخدام طرائق
 كروماتوغرافية مثل glc .



يحصل تفاعل الحذف عبر تشكل كربوكاتيون ثلثية متوسطة وفق الآلية E1
 ويتشكل بالتالي المصاوغ الأكثر استبدالاً وهو الأكثر ثباتاً (قاعدة زايترسف Zaitsev) .



ضع في دورق كروي سعة ١٢٥ مل مقدار ٢٥ غ (٣١ مل ، ٢٨ ، ٠ مول) من ٢-مethyl البوتانول -٢ و ١٠ مل من حمض أورتو الفسفور ٨٥٪ (تحذير) . حرك الدورق دائرياً حتى الامتزاج التام . صل الدورق بعمود تجزئة طوله ٢٠ سم ومكثف نازل متصل بمزrab ينتهي إلى دورق استقبال مبرد من الخارج بمزيج من الماء والجليد (الشكل ٤-١) .



(الشكل ٤-١)

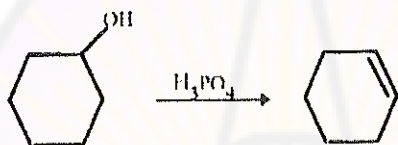
أضف بضع قطع من حجر الخفاف لتنظيم الغليان وسخن المزيج بلطف على موقد بنسن . اجمع الألكن الذي يتقطر في المجال ٣٥-٣٨ ° خلال فترة ٣٠ دقيقة .

جفف القطارة بـ ١-٢ غ من كبريتات المغنيزيوم . اغسل جهاز التقطير ثم جففه لكي تستخدمه في مرحلة لاحقة . أبن القطارة المجففة إلى دورق ملائم ثم أعد التقطير من جديد . اجمع الجزء الذي يغلي عند ٣٧-٣٨ ° . المرود هو ١٢,٥ غ (٦٤٪) من المصاوغين ٢- مثل البوتن -٢ و ٢- مثل البوتن -١ بنسبة ٤ : ١ على التوالي . يغلي ٢- مثل البوتانول -٢ عند الدرجة ١٠٢ ° .

حلقي الهكسين:

يتلمه حلقي الهكسانول عند تسخينه مع حمض الفسفور ٨٥٪ معطياً

حلقي الهكسن :



ركّب على إحدى الفتحات الثلاث لدورق سعة ١٢٥ مل ، عمود تجزئة يحمل في نهايته العلوية ميزان حرارة ، وركّب على الفتحة الثانية قمع فصل . أغلق الفتحة الثالثة بسدادة . صل عمود التجزئة بمكثف فعال ثنائي السطح نازل يتصل بمزrab يؤدي إلى دورق ترشيح (دورق استقبال) مبرّد من الخارج بالجليد .

ضع في الدورق ١٢,٥ غ من حمض أورتو الفسفور ٨٥٪ (تحذير) وسخّنه في حمام زيتي إلى الدرجة ١٦٠-١٧٠ ° (درجة حرارة الحمام الزيتي) . نقط بوساطة قمع الفصل ٦٢,٥ غ (٦٢٥,٠ مول) من حلقي الهكسانول خلال ساعة إلى ساعة ونصف من الزمن . وعند الانتهاء من إضافة حلقي الهكسانول بأكمله ارفع درجة حرارة الحمام الزيتي إلى حوالي ٢٠٠ ° وحافظ عليها لمدة ١٠-١٥ دقيقة . يجب ألا ترتفع درجة الحرارة في أعلى العمود عن ٩٠ ° . أشبع القطارة بالملح

وافصل الطبقة العلوية وجففها بكميترات المغزيوم . قطر حلقي الهكسن الخام مستخدماً عمود تجزئة فعال واجمع الجزء الذي يغلي عند الدرجة ٨١-٨٣ ° . إن معظم ما بقي في الدورق هو حلقي الهكسانول . المرود من حلقي الهكسن ٤١ غ (٨٠٪) . يغلي حلقي الهكسانول عند الدرجة ١٦١ ° .

سؤال : اشرح آلية تفاعل الحذف السابق .

٤-٢-١- 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 متبادلات مختلفة (هاليدات ثانوية أو ثالثية) يغدو أجزئي في هذه الحالة غير متناظر مرآتياً (يدوياً) Chiral مثل $Me Et^*CHCl$ 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 ثنائي البوتيل) بسهولة وذلك بتفاعل الغول مع حمض كلور الماء المركز بدرجة الحرارة الاعتيادية (علل ذلك مقارنة مع البوتانول-١) . إنه تفاعل تبادل نوكليو فيلي $SN1$ يمر عبر كربوكاتيون متوسطة ثابتة نسبياً .



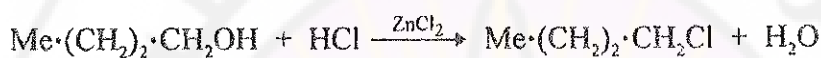
تحتاج الأغوال الثانوية ، وبصورة أكثر الأغوال الأولية ، شروطاً أقسى إذ يجب تسخينها مع حمض كلور الماء بحضور كلور الزنك اللامائي . تتفاعل الأغوال الأولية بصورة خاصة وفق الآلية $SN2$.

يمكن من جهة أخرى تحضير كلوريدات الألكيل من تفاعل الأغوال مع كلور التيونيل :

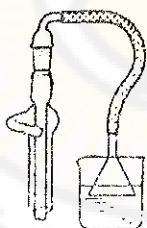


١- كلور البوتان :

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



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



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

ضع في الدورق (دورق جاف) ٣٢ غ (٢٥ ، ٠ مول) من كلور الزنك اللامائي (تحذير) و ٢٠ مل (٢٣ ، ٧٥ غ) من حمض كلور الماء المركز (تحذير) . أضف إلى المزيج ٩ ، ٢٥ غ (١١ ، ٥ مل ، ١٢٥ ، ٠ مول) من البوتانول -١ (ن غ : ١١٨°) (تحذير) ثم قطر المزيج بلطف تقطيراً ارتدادياً لمدة ١-١,٥ ساعة على

شبكة معدنية أو حمام مائي . أعد تركيب الجهاز لإجراء تقطير عادي (تقطير نازل) (الشكل ٢-٣-١١) واجمع السائل الذي يتقطر ما دون ١١٥° . افصل الطبقة العلوية للقطارة وامزجها مع حجم مماثل من حمض الكبريت المركز (تخدير) وذلك لإزالة الشوائب ذات درجات الغليان المرتفعة والتي يصعب فصلها بالتقطير . انقل المزيج إلى دورق سعته ١٢٥ مل وصله بمكثف ارتدادى ثم قطره بلطف لمدة ١٥-٢٠ دقيقة (الشكل ٢-٣-١٠) . قطر المزيج بعد ذلك تقطيراً نازلاً لفصل ١- كلور البوتان الذي يتقطر عند الدرجة ٧٦-٧٩° (الشكل ٢-٣-١١) . اغسل القطارة على التتابع باستخدام قمع فصل بـ ٢٥ مل من الماء و١٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٥٪ ثم ٢٥ مل من الماء . جففها بعد ذلك بكلور الكالسيوم اللامائي . قطر الرشاحة واجمع ١- كلور البوتان عند الدرجة ٧٥-٧٨° . المرود : ٧-٨ غ (٦٥-٦٩٪) .

٤-٢-٢- 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 المرود .



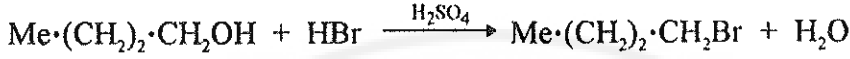
سؤال : اشرح آلية تأثير حمض الكبريت في تسريع التفاعل مع الأغوال الأولية .

تحضر البروميدات أيضاً من فعل ثلاثي بروم الفسفور على الأغوال :



١- بروم البوتان:

يحضر من تسخين البوتانول -١ مع حمض بروم الماء وبحضور حمض الكبريت المركز .



يمكن الاستعاضة بالمزيج السابق 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 وعلسى دفعات ١٥ غ (٢ ، ٨ مل) من حمض الكبريت المركز (تحذير) . قد ينطلق هنا قليل من بروميد الهيدروجين . أضف ٦ ، ١٧ غ (~ ٠ ، ٢٤ مول ، ٢٢ مل) من الغول البوتيلي النظامي (ن غ ١١٧-١١٨°) (تحذير) ثم على دفعات مع الرج ١٢ غ (٥ ، ٦ مل) من حمض الكبريت المركز (تحذير) . أضف أخيراً بضع قطع من حجر الخفان لتنظيم الغليان . ثبت على الدورق مكثفاً ارتدادياً وقطر المزيج بلطف على شبكة معدنية لمدة ساعة ونصف (الشكل ٢-٣-١٠) . 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 ثنائي أكسيد الكبريت المنطلقين من التفاعل (الشكل ٤-٢) .

دع محتوى الدورق يبرد ثم قطر المزيج لمدة ٣٠ دقيقة تقطيراً عادياً نازلاً (الشكل ٢-٣-١١) لحين تقطر المادة الزيتية بأكملها . انقل القطارة إلى قمع فصل ثم افصل الهاليد الذي يشكل الطبقة السفلية . اغسله بالتتابع ب ١٠ مل من

حمض كلور الماء المركز (تحذير : يجب إجراء الغسل 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 ب ٢٠ مل من الماء . خلص الهاليد قدر الإمكان من الماء ثم جفّفه ب ٥ ، ١٠ غ من كبريتات المغنيزيوم اللامائية . اترك المادة المجففة بتماس الهاليد لمدة لا تقل عن ١٠ دقائق ثم رج المزيج من أن لآخر . رشح الهاليد 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 ١٠١-١٠٣° المردود هو ٢٨ غ (٩٥٪) .

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

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



يمكن والحالة هذه تحضير ٢- يود البروبان و ٢- يود البوتان ويوديد الأليل من الأغوال الموافقة .

٤-٢-٤- إحلال هالوجين محل آخر:

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



يمكن والحالة هذه تحضير ١- يود ، ٣- مثل البوتان من المشتق البرومي الرقيق

٤-٢-٥- تحضير اليودوفورم

تتفاعل الكيتونات المتيلية RCOCH_3 مع الهيوهاليت NaOX (مثل هيبو كلوريت أو هيبو بروميت الصوديوم) معطية ثلاثي هالوجين المتان CHX_3 (تفاعل الهالوفورم). يعطي مركب الأستون في هذه الحالة مع يود البوتاسيوم بحضور محلول هيبو كلوريت الصوديوم مركب اليودوفورم غير المنحل .

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

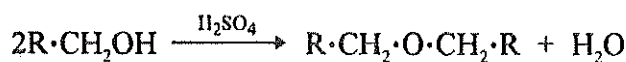
حل في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل مقدار ٣ غ (~ ٠,٠٢ مول) من يود البوتاسيوم في ٥٠ مل من الماء . أضف إلى المحلول الناتج ١ مل (~ ٠,٠١٧ مول) من الأستون النقي (تحذير) . أضف ببطء مع التحريك الدائري للدورق محلول هيبو كلوريت الصوديوم ٥% فيتشكل في الحال راسب أصفر اللون من اليودوفورم . استمر في إضافة محلول الهيبو كلوريت ما دام هناك تشكل 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 المتانول (تحذير) بحضور مكثف ارتدادي . احسب المردود المثوي للتفاعل .

٤-٣- الإثيرات Ethers:

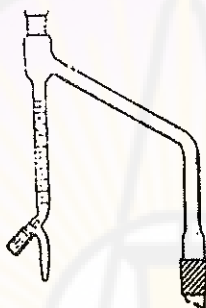
٤-٣-١- الإثيرات المتناظرة- تحضير الإثيرات المتناظرة ROR من الأغوال في شروط حامضة . يمكن تحضير الإثير ثنائي الإثيل من تسخين الاتانول مع حمض

^٥ بمقدار محلول هيبوكلوريت الصوديوم التجاري ١٠-١٤% بكمية مائل من الماء .

الكبريت بدرجة حرارة لا تتجاوز ١٤٠° مع إجراء فصل أني كمي للماء المتشكل من التفاعل على شكل مزيج آزوتروبي .



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



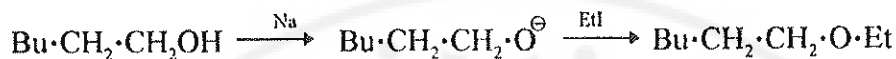
(الشكل ٣-٤) جهاز دين وستارك

يجب تجنب التسخين المفرط لمزيج التفاعل للحيلولة دون حدوث تفاعل الحذف الذي يتظاهر بتشكيل مركب اتيليني كما هي حالة الأغوال الثانوية وعلى الأخص الثالثة .

الأسئلة:

- ١- اشرح آلية تفاعل تشكل الاثير ثنائي الإثيل انطلاقاً من الاتانول .
- ٢- إذا أجري تفاعل السؤال الأول بدرجة حرارة أعلى من ١٤٠° ، ما هو المركب المتشكل . اشرح آلية التفاعل .

٤-٣-٢- الاتيرات غير المتناظرة- تحضر الاتيرات غير المتناظرة 'ROR عادة من تفاعل هاليد الألكيل مع الكوكسيد الصوديوم (اصطناع ويليامسون Williamson) وهي حالة إثير الاتيل والهكسيل (تبادل نوكليو فيلي) :

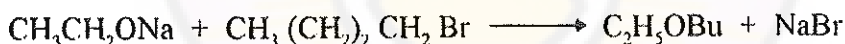


تمتع شاردة الألكوكسيد بصفة أساسية قوية لذا يجب تجنب تفاعلها مع الهاليدات الثانوية أو على الأخص الهاليدات الثالثية لأن تفاعل الحذف EI المنافس سيكون في هذه الحالة هاماً ، وهكذا يحضر إثير ثالثي البوتيل والاتيل $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-t-Bu}$ انطلاقاً من تفاعل ثالثي بوتوكسيد الصوديوم مع يوديد الاتيل .

سؤال : اكتب تفاعل تحضير إثير ثالثي البوتيل والاتيل و اشرح آليته .

الاتير البوتيلي والاتيبي :

يحضر من تفاعل ايتوكسيد مع بروم البوتان :



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

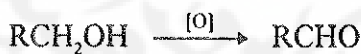
* خذ قطعة من معدن الصوديوم المحفوظ في النفط أو الكسيلين تزن حوالي ٥ غ ونشفها بورقة ترشيح . اقطع باستخدام سكين نظيفة وزن بسرعة الكمية المطلوبة منه على ورقة ترشيح ثم انقلها إلى الدورق . أعد ما بقي من الصوديوم الصالح للاستخدام إلى الزجاجاة الرئيسية أما الفتات غير القابلة للاستخدام فضعها في الزجاجاة الخاصة بها Stock bottle (راجع الفقرة ١-٤) حتى يتم إتلافها فيما بعد . حذار باي حال من الأحوال من تماس معدن الصوديوم مع الماء .

برّد الدورق من الخارج بخزقة رطبة أو اغمسه من أن لآخر في وعاء من الماء البارد . أدخل عبر المكثف ٦, ١٠ غ (٢, ٨ مل ، ٠,٧٧ مول) من بروميد البوتيل النظامي (تحذير) ثم ضع قطعة رخوة من قطن الصوف (تفيد قطعة القطن في تجنب دخول الرطوبة إلى داخل الجهاز ويجب أن تكون رخوة لكي لا تحول دون خروج الهواء من الجهاز) في الفوهة العلوية للمكثف .

قطر المزيج تقطيراً ارتدادياً على حمام مائي كهربائي لمدة ساعة ولاحظ انفصال بروميد الصوديوم خلال هذه الفترة . برّد مزيج التفاعل ثم أضف إليه بحذر وعلى دفعات ٢٥-٥٠ مل من الماء ثم انقله إلى قمع فصل . افصل طبقة الاثير العلوية (تحذير) ثم اغسلها بـ ٢٥ مل من الماء . جفف الاثير باستخدام ١-٢ غ من كلور الكلسيوم اللامائي . رشح على قطعة من القطن إلى دورق تقطير جفاف ونظيف ثم قطر الاثير باستخدام وسيلة تسخين كهربائية مناسبة . اجمع نظامي بوتيل إثيل الاثير عند الدرجة ٩٠-٩٢° المرودود : ٧ (٨٩٪) .

٤-٤- الألدهيدات والكيثونات Aldehydes & Ketones :

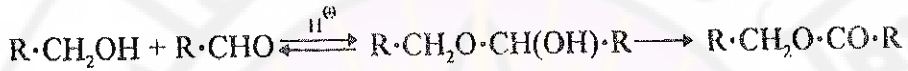
تتوضع مجموعة الكربونيل للألدهيدات في الطرف النهائي للسلسلة الكربونية RCOR . تحضر الألدهيدات والكيثونات المشبعة بطرق عديدة (راجع الجزء النظري) أبرزها أكسدة الأغوال الأولية والثانوية .



يمكن إجراء الأكسدة والحصول على مراديد مقبولة نسبياً باستخدام ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط ممدد 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 الكربوكسيلية الموافقة إذا لم تفصل من وسط التفاعل فور تشكيلها وذلك بالتقطير عبر عمود تجزئة . إن المنتج الثانوي الرئيس في هذا التفاعل هو الاستر الناتج من أكسدة الأستال النصفية المتشكل من تفاعل الألدهيد مع الغول .



استال نصفية

البوتير الدهيد (البوتانال) :

يحضر البوتير الدهيد من أكسدة الغول البوتيلي النظامي (ن غ : ١١٧°) بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم أو الصوديوم في حمض الكبريت الممدد .

سؤال : يحصل التفاعل السابق عبر تشكل كرومات استرية حامضة متوسطة . اشرح آليته .

ركب على دورق ثنائي الفتحة سعة ١٢٥ مل قمع تنقيط متصل فوهته السفلية إلى قعر الدورق ، وعمود تجزئة (مثل عمود همبل المملوء بحلقات من الرخام أو الزجاج بقطر ٦ ملم) متصل بوصلة تقطير تحمل ميزان حرارة وتؤدي إلى مكثف نازل . صل الفوهة السفلى للمكثف بمزراب ينتهي إلى دورق مغموس في حمام من الجليد الجروش والماء .

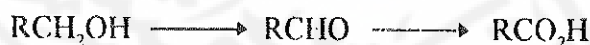
حل في وعاء ملائم ١٤ غ (٠,٠٤٧ مول) من ثنائي كرومات الصوديوم ثنائية الماء في ٧٥ مل من الماء ثم أضف إليها بحذر مع التحريك ١٠ مل من حمض الكبريت المركز (تخدير) .

ضع في الدورق ٥, ١٠ غ (حوالي ١٣ مل ، ٠, ١٤ مول) من البوتانول -١ مع بضع قطع من منظّات الغليان ثم سخنه إلى درجة الغليان . نقطّ بواسطة قمع التنقيط محلول ثنائي الكرومات خلال مدة ١٠-١٥ دقيقة . إنه تفاعل أكسدة منتج للحرارة . من الضروري الاستمرار في تسخين الدورق حتى يغلي المزيج بشدة ويتقطر بمعدل ثابت ، ويجب ألا تتجاوز درجة الحرارة في أعلى العمود الدرجة ٨٠-٨٥ ° . وعند الانتهاء من إضافة العامل المؤكسد بأكمله استمر في تسخين المزيج لمدة ١٠ ١٥ دقيقة واجمع القطارة التي تمر قبل بلوغ الدرجة ٩٠ ° . انقل القطارة إلى قمع فصل وافصل الماء عنها ثم جففها (ترن حوالي ٧ غ) على ٢ غ من كبريتات المغنزيوم اللامائية لمدة ١٥-٢٠ دقيقة . قطر القطارة الجافة ببطء في جهاز تقطير نظيف وجاف وعبر عمود تجزئة واجمع البوتير ألدهيد الذي يغلي ما دون الدرجة ٧٦ ° . المرودود ٢٥ , ٣ غ (٣٢٪) . يغلي البوتير ألدهيد عند الدرجة ٧٤ , ٥ ° .

٤-٥-٥- الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acids:

تحتضر الحموض الكربوكسيلية المشبعة RCOOH من تفاعلات عدة أهمها تفاعلات الأكسدة وحلدهة مركبات سيانيد الألكيل وتفاعل ثنائي أوكسيد الكربون مع كواشف غرينيار .

٤-٥-١- طرق الأكسدة- تتأكسد الأغوال الأولية بسرعة إلى الألدهيدات الموافقة التي لا تلبث أن تعاني تفاعل أكسدة لاحقة إلى الحموض الكربوكسيلية .

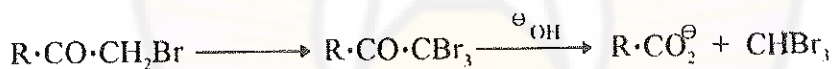
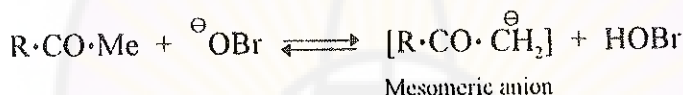


يتم إجراء الأكسدة في كثير من الأحيان باستخدام محلول برمنغنات البوتاسيوم في وسط قلوي . ويمكن استخدام محلول ثنائي كرومات الصوديوم في وسط من حمض الكبريت إلا أن المراديد قد تكون غير مرضية وذلك بسبب تشكل كميات محسوسة من الاسترات (راجع الفقرة ٤-٤) .

يمكن أكسدة الكيتونات الميثيلية RCOCH_3 إلى حموض كربوكسيلية بنظيق تفاعل الهالوفورم (انظر الفقرة ٤-٢-٥) ، فعند معاملة الكيتون الميثيلي بهيروهاليت القلوي (هيو كلوريت ، هيو بروميت . .) يتشكل ثلاثي هالوجين الكيتون الذي يتحلّمه في الوسط القلوي معطياً شاردة الكربوكسيلات وثلاثي هالوجين المتان (مثال : تشكل البروموفورم) .

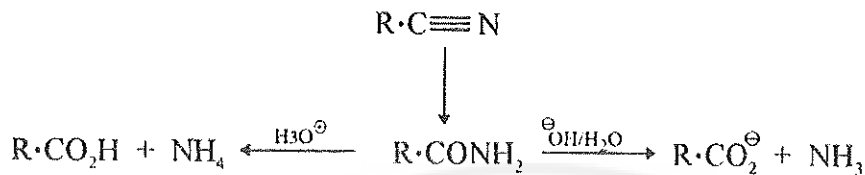


أما آلية التفاعل فهي :



٤-٢-٥- حلّمهة مركبات سيانيد الألكيل - وهي طريقة جيدة لتحضير الحموض الكربوكسيلية لأن مركبات سيانيد الألكيل تحضّر بسهولة من تفاعل هاليدات الألكيل مع سيانيد* البوتاسيوم أو الصوديوم في محلول مائي غولي . يمكن إجراء الحلّمهة في شروط حامضة أو قلوية ويتم ذلك عبر تشكل مركب متوسط هو الأמיד . يمكن عند الضرورة إيقاف الحلّمهة عند مرحلة الأמיד بانتقاء الشروط التجريبية الملائمة .

* سيانيد البوتاسيوم أو الصوديوم مادة شديدة السمية ويجب غسل اليدين بالماء مباشرة في حال تلوّثهما بهذه المادة . يجب التخلص من المحاليل غير المستعملة فوراً بصبيها في المصرف الرئيس للمخبر مع إضافة كميات كبيرة من الماء ، كما يجب تجنب إضافة الحموض إلى هذه المحاليل بأي حال من الأحوال .



حمض البنتانونيك (حمض الفاليريك):



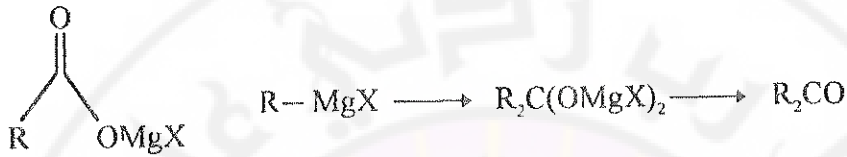
ضع في دورق كروي سعته ٢٥٠ مل ، ٢٠ غ (٢٥ مل ، ٢٤ ، ٠ مول) من الفاليريونيتريل ومحلول ٤ ، ١٨ غ من هيدروكسيد الصوديوم في ٥٢ مل من الماء . ثبت عليه مكثفاً ارتدادياً مزدوج السطح واغل المزيج إلى أن تختفي طبقة النيتريل (عدة ساعات) . أضف عبر المكثف ٢٠ مل من الماء ثم ببطء مع تبريد الدورق من الخارج ، ٢٥ مل من محلول حمض الكبريت الممدد ٥٠٪ (حجم/حجم) . افصل الطبقة العلوية من حمض الفاليريك ورشحها على ورقة ترشيح في حال احتوائها على بعض المواد الصلبة ثم جففها على كبريتات الكالسيوم اللامائية . قطر واجمع حمض الفاليريك عند الدرجة ١٨٣-١٨٥° (بشكل رئيس) . المرذود ٤ ، ١٦ غ (٦٧٪) .

سؤال : اشرح آلية تفاعل حلمهة الفاليريونيتريل في وسط قلوي .

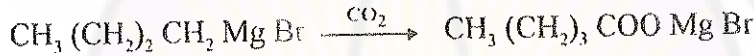
٤-٥-٣- تفاعل ثنائي أو أكسيد الكربون مع كاشف غرينيار (إدخال مجموعة الكربوكسيل) - يؤدي تفاعل كاشف غرينيار مع CO_2 إلى تشكل ملح الحمض الكربوكسيلي الموافق الذي يعطي بالتحميض الحمض الكربوكسيلي الحر



يفضل إجراء التفاعل بصب المحلول الاثيري لكاشف غرينيار مباشرة على زيادة من ثنائي أكسيد الكربون الصلب . أما إمرار غاز CO₂ في محلول كاشف غرينيار فيؤدي إلى تشكل مركبات ثانوية كيتونية ناتجة من تفاعل ملح الكربوكسيلات مع جزيء آخر من كاشف غرينيار .



حمض الفاليريك (حمض البنثانويك) :



أ- تحضير كاشف غرينيار:

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

ضع في الدورق ٥, ٣٠ غ من خراطة المغنيزيوم وبللورة صغيرة من اليود (للمساعدة في بدء التفاعل) و ٦٠ مل من الإثير الجاف (تحذير : سريع الاشتعال) . ضع في قمع التنقيط محلولاً من ١٧ غ (١٢, ٠ مول ، ١٣, ٥ مل) من بروم البوتيل النظامي الجاف (تحذير) في ١٥ مل من الإثير الجاف تم أدخل إلى الدورق حوالي ٣-٤ مل من محلول البروميد . إذا لم يبدأ التفاعل بعد دقائق

قليلة سخن على حمام مائي كهربائي إلى أن يتقطر الإثير تقطيراً ارتدادياً لطيفاً .
عندما يبدأ التفاعل (اختفاء لون اليود وغلجان تلقائي مع ظهور فقاعات على سطح
المغنزيوم وحصول اكفهارار) أبعء الحمام المائي وشغل الخلاط الآلي ثم نقط من
محلول البروميد ببطء وبالشكل الذي يؤدي إلى حدوث تفاعل لطيف مستمر .
إذا أصبح التفاعل عنيفاً برّد الدورق من الخارج بالماء البارد . يكتمل تفاعل
تشكل كاشف غرينيار عندما يتفاعل المغنزيوم بأكملاه (قد تبقى كمية قليلة منه) .

ب - إءخال مجموعة الكربوكسيل على كاشف غرينيار :

زن على ورقة سميكة حوالي ٣٥غ من ثنائي أوكسيد الكربون الصلب*
(Cardice) . لقه بقطعة قماش متينة وكسره إلى قطع صغيرة باستخدام مطرقة
خشبية ثم انقله إلى بيشر جاف سعة ٤٠٠ مل وصب فوقه كاشف غرينيار ببطء
وبتيار ثابت ولاحظ عندئذ حصول تفاعل عنيف . حرّك الكتلة جيداً ودعها ترقد
حتى يتبخر CO₂ الصلب بأكملاه . أضف بعد ذلك ببطء وبحذر مزيجاً من ٧٥غ
من الجليء الجروش و ٢٠ مل من حمض كلور الماء الممدد ٢٠٪ (تحذير) وحرّك إلى
أن يتفكك المركب الجيلاتيني وتشكل طبقتان منفصلتان بوضوح . صب المزيج في
قمع فصل واغسل البيشر ب ١٠-١٢ مل من الإثير (تحذير) وانقل الغسالة الاثيرية
إلى قمع الفصل . إفصل الطبقة الاثيرية العلوية واستخلص الطبقة المائية مرتين
ب ١٠ مل من الإثير . برّد مجموع الخلاصات الاثيرية بإضافة الجليء إليها ثم
عاملها بحذر ب ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٢٥٪ . افصل الطبقة
المائية واحتفظ بها جانباً ، ثم أعد استخلاص الطور الإثيري ب ١٢ مل أخرى من

* يجب مسك ثنائي أوكسيد الكربون الصلب بقفازات أو بخرقة جافة وإذا مسك باليد مباشرة لفترة طويلة
سبب قضمة صقيع . يجب استخدام CO₂ الصلب مباشرة بعد جرشه وإلا سيمتص الماء الذي سيخرّب
جزءاً من كاشف غرينيار .

المحلول القلوي ٢٥٪ . يتحول الحمض العضوي في هذه الحالة إلى ملح صوديومي ينتقل إلى الطبقة المائية . تأكد من انتقال الحمض بأكمله إلى الطور المائي وذلك بفحص الخلاصات المائية بالفنول فتالين . 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 لتبرد ثم حمضها بحمض كلور الماء الممدد ٢٠٪ (تحذير) بحيطه وحذر ومع التحريك المستمر . افصل الطبقة العلوية للحمض الكربوكسيل (المنتج الخام الرئيسي) . قطر الطبقة المائية في دورق تقطير إلى حين انتهاء تقطر القطرات الزيتية ثم أشبع القطارة بالملح وافصل طبقة الحمض الكربوكسيل العلوية ثم اجمعها مع المنتج الخام الرئيسي . جفف الحمض الكربوكسيل بكبريتات الكالسيوم أو المغنيزيوم ثم قطره واجمع القطارة عند الدرجة ١٨٥-١٨٧° المرودود ٧,٥ غ (~٦١٪) .

٤-٦- مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تتضمن مشتقات الحمض الكربوكسيلية كلاً من هاليدات الألكيل وبلا مائات الحموض والاسترات والأميدات .

إذا استبدلنا بالمجموعة OH في الحمض الكربوكسيل RCOOH هالوجيناً X أو مجموعة أسيل أو كسي -RCOO أو مجموعة ألكوكسي -RO أو مجموعة أمين -NH₂ نحصل على التوالي على هاليد الأسيل (مثل كلوريد البوتانوئيل) وبلا ماء الحمض (مثل بلا ماء الأستيك) والاستر (مثل ٢- ميثيل بروبانوات الاثيل) والأميد (مثل البنتاناميد) :

كلور البوتانوئيل $Me(CH_2)_2COCl$

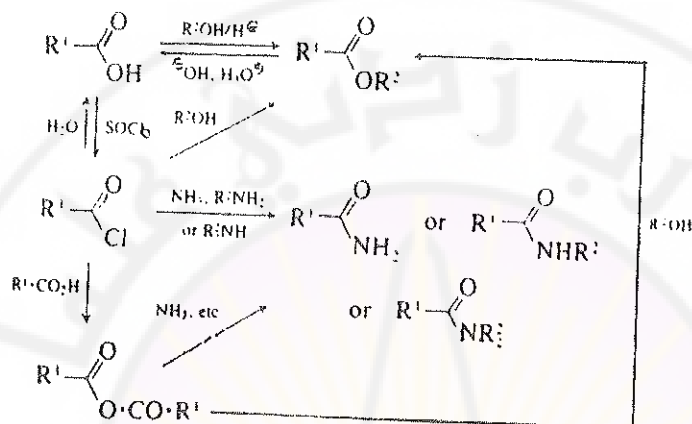
بلا ماء الأستيك $MeCOO COMe$

٢- ميثيل بروبانوات الاثيل $Me_2CHCOOEt$

البنتاميد $Me(CH_2)_3CONH_2$

يلخص المخطط التالي مختلف التحولات المفيدة الممكنة اصطناعياً بين

مشتقات الحموض الكربوكسيلية :



٤-٦-١ هاليدات الأسيل Acyle Halides :

تحول الحموض الكربوكسيلية المشبعة بفعل كلوريد الثيونيل إلى

كلوريدات الأسيل .



يتماز استخدام كاشف كلوريد الثيونيل بكونه يعطي منتجين ثانويين طيارين

وكذلك بإمكانية فصل الكمية الزائدة منه بالتقطير الجزأ . ويمكن أيضاً تخريب الكمية

الزائدة منه بحمض الفورميك النقي في حال استحالة فصله بعملية التقطير الجزأ .



كلوريد الهكسانويل (كلوريد نظامي الكابرونيل) :

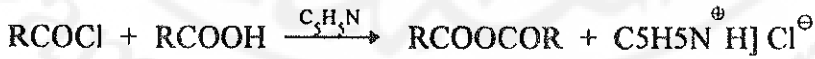


استخدم جهازاً مؤلفاً من دورق ثنائي الفتحة سعة ١٠٠ مل ، على فتحته الجانبية قمع تنقيط ، وعلى الفتحة الأخرى مكثف ارتدادي تتصل فوهته العلوية بمصيدة لامتصاص الغاز (الشكل ٤-٢) . ضع في الدورق ٢٩ غ (٣١ مل ، ٢٥ ، ٠ مول) من حمض الهكسانويل وضع في قمع التنقيط ٣٦ غ (٥ ، ٢١ مل ، ٣ ، ٠ مول) من كلور التيونيل (تحذير) 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 للكاشفين . وعند الانتهاء من إضافة كلور التيونيل بأكمله قطر المزيج تقطيراً ارتدادياً لمدة ٢٠ دقيقة .

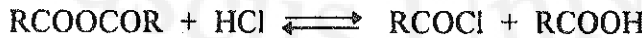
أعد تركيب الجهاز بما يتلاءم والتقطير العادي (النازل) . قطر أولاً الفئاض من كلور التيونيل (ن غ ٧٧) ثم كلور الهكسانويل الذي يتقطر عند الدرجة ١٥٠-١٥٥ . المرودود هو ٢٨ غ (٨٣٪) . إن كلور التيونيل سائل أكال ذو أبخرة مخرشة ويجب استخدامه ضمن الخزانة الساحبة للدخان .

٤-٦-٢- بلاماءات الحموض Acids Anhydrides :

تعد بلاماءات الحموض المتناظرة كواشف مؤسيلة مفيدة كبدائل ألطف من هاليدات الأسيل . إن الطريقة الأفضل لتحضيرها هي تفاعل الحمض الكربوكسياتي مع هاليد الأسيل في محلول البنزن وبحضور البيريدين . يؤدي حضور هذا الأخير إلى التخلص من كلوريد الهيدروجين على شكل كلوريد البيريدينوم غير المتحلل .



يؤدي عدم وجود البيريدين إلى عدم اكتمال التفاعل وبالتالي حصول توازن .



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

أسيئات البوتيل :



امزج في دورق كروي سعته ١٠٠ مل ، ٩,٢٥ غ (٥,١١ مل ، ١٢٥,٠ مول) من البوتانول -١ (تحذير) و ٢٠ غ (٢٠ مل ، ٢٥,٠ مول) من حمض الخل الثلجي (تحذير) وأضف إلى المزيج بحدز ٢٥,٠-٥,٠ مل من حمض الكبريت المركز (تحذير) : استخدم اسطوانة صغيرة مدرجة أو ممص تنقيط معيار) . ثبت على الدورق مكثفاً ارتدادياً وقطر* المزيج لمدة ١,٥-٢ ساعة . اترك المزيج ليبرد قليلاً في درجة الحرارة الاعتيادية ثم صبه بحدز 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 ١-٥,١ غ من كبريتات الصوديوم اللامائية . 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 ° . المرودود ١٠ غ (٦٩٪) .

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

* يمكن الحصول على مردود أفضل من الأستر بزيادة كمية حمض الخل إلى ٢٥-٣٠ غ والنتيجة أطول تصل إلى ٦-٨ ساعات .

٤-٦-٢- استخدام كلوريدات الأسيل وبلا ماعات الحموض :

تتفاعل كلوريدات الأسيل بسرعة مع الأغوال الأولية والثانوية معطية استرات بمراديد ممتازة . أما في حالة الأغوال الثالثية فيجب إجراء التفاعل بحضور أساس (مثل ثنائي متيل الأنيلين) لتثبيت حمض كلور الماء الناتج والحيلولة دون بامهة الغول الثالثي أو تشكل كلوريد الألكيل .

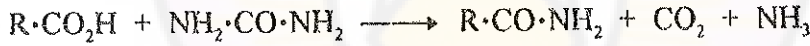


يمكن إجراء الأسيلة أيضاً باستخدام بلا ماعات الحموض :



٤-٦-٦- الأميدات Amides :

تتشكل الأميدات من تسخين أملاح الأمونيوم للحموض الكربوكسيلية الموافقة أو من تسخين الحمض الكربوكسيلي مع البولة :



إن أفضل الطرق لتحضير الأميدات هي التي تنطلق من مشتقات الحموض الكربوكسيلية : هاليدات الأسيل والاسترات والنيتريلات .

٤-٦-٤-١- من هاليدات الأسيل: يعد تفاعل كلوريد الأسيل مع زيادة من

النشادر من أفضل الطرق لتحضير الأميدات غير المتبادلة :



بضاف كلوريد الأسيل (يمكن استخدام المادة الخام المحضرة باستخدام كلوريد التيونيل الفقرة ٤-٦-١) على شكل قطرات إلى محلول مائي مركز للنشادر وذلك مع التحريك والتبريد في حمام من الجليد . تتبلور 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 محلل النشادر ، نحصل على الأميدات المتبادلة . وباعتبار أن الأميدات المتشكلة 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 (الكابر وأميد النظامي) :

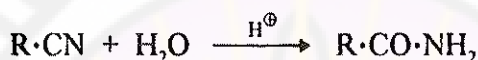
ضع في بيشر سعته ٢٥٠ مل مقدار ٦٥ مل من النشادر المركز (كثافته ٨٨ ، ٠) . برّد المحلول بوضع البيشر في حمام من الجليد المجروش . أدخل إلى المحلول ببطء باستخدام قمع فصل مثبت على حامل ، مقدار ٢٨ غ من كلور الهكسانوئيل النظامي ولاحظ انفصال الأميد في الحال (الفقرة ٢-٦-١) . يجب أثناء عملية الإضافة تحريك محلول النشادر آلياً أو يدوياً بقضيب زجاجي ، كما يجب ضبط سرعة الإضافة للاستفادة من كمية النشادر بأكملها ودون تبخر جزء منها . بعد إضافة كلور الحمض بأكمله ، دع المزيج يبرد في الحمام البادر لمدة ١٥ دقيقة . رشح الأميد تحت الضغط المنخفض واستخدم جزءاً من الرشاحة في نقل بقايا الأميد العالق بالبيشر إلى المرشحة . انشر الأميد على ورقة ترشيح واتركه ليحفظ في الهواء . المرود من الهكساناميد الخام ١٥ غ (٦٣٪) . نقطة انصهاره ٩٨-٩٩° ويمكن استخدامه مباشرة لتحضير النيتريل الموافق بالتفاعل مع P_2O_5 . أعد بلورة كمية قليلة منه من الماء ، جفف البلورات في الهواء . نقطة انصهار الأميد النقي ١٠٠° .

٤-٦-٤-٢- من الاسترات - تحضر الأميدات بسهولة من تفاعل أسترات الحموض الكربوكسيلية مع محلول مائي مركز من النشادر (التحلل بالنشادر Ammonolysis) .



يتم هذا التفاعل عادة بشكل جيد بالبرودة وبخاصة مع الاسترات المتيلية
للمحموض الكربوكسيلية ذات الوزن الجزيئي المنخفض . تتبلور الأميدات قليلة
الانحلال في الماء عند الراحة كما في حالة السكسيناميد $\text{H}_2\text{NCO}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$.

٤-٦-٤-٣- من النيتريلات- يمكن إيقاف حلمهة النيتريلات عند مرحلة
الأميد كما في حالة فنيل الأسيتاميد $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}\text{NH}_2$ حيث يحل النيتريل في
حمض كلور الماء المركز عند الدرجة 40° ثم يصب المحلول الناتج في الماء فتفصل
بللورات فنيل الأسيتاميد .



٤ ٦ ٤-٤- أسئلة الأمينات العطرية :

يمكن أسئلة الأمينات العطرية الأولية أو الثانوية بسهولة باستخدام كلوريد
الأسثيل وبحضور أساس . ومع ذلك فإن الأسئلة غالباً ما تتم باستخدام بلا ماء
الأستيك لأنه أسهل تداولاً ولا يؤدي إلى تشكل كمية مكافئة من هيدروكلوريد الأمين .
يؤدي تسخين الأمينات الأولية مع بلا ماء الأستيك إلى إعطاء مشتقات
أحادية الأسثيل بسرعة .



وباستمرار التسخين واستعمال كمية زائدة من بلا ماء الأستيك يتشكل
مشتق ثنائي الأسثيل .

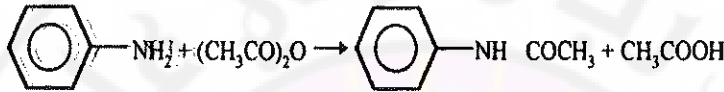


المشتق ثنائي الأسثيل غير ثابت في وسط مائي ويتحلل إلى مشتق أحادي
الأسثيل وكذلك عند بلورته من الماء أو من الإيثانول الممدد . يتم إجراء الأسئلة
عادة في محلول مائي (انظر الفقرة ٣-٧) ونذكر هنا أن تفاعل بلا ماء الأستيك مع
الأمين الحر أسرع بكثير من حلمهته بدرجة الحرارة الاعتيادية .

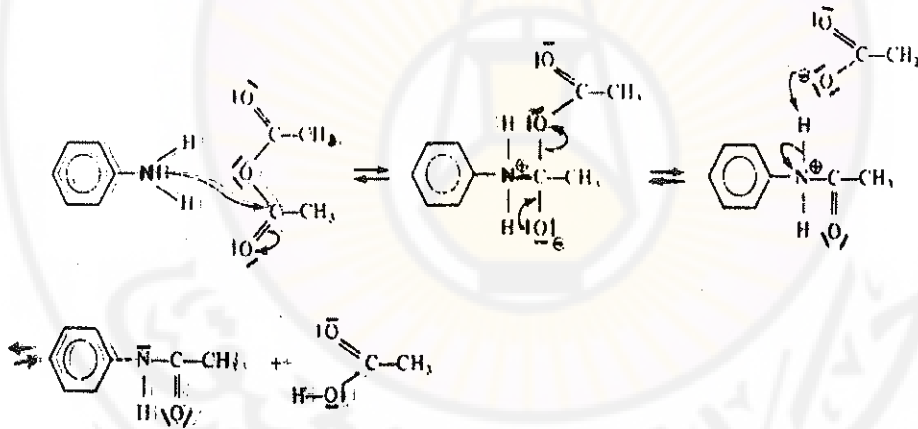
يمكن إجراء الأستلة أيضاً باستخدام حمض الأستيك الأرخص ثمناً ، إلا أن التفاعل هنا هو تفاعل متوازن وعكوس ، ولا بد في هذه الحالة من فصل الماء المتشكل أثناء التفاعل بعملية التقطير (مع قليل من حمض الخلي) وذلك لإزاحة هذا التوازن نحو تشكل الأמיד .



• الأستيتانيليد :



آلية التفاعل : تتضمن هجوماً نوكليو فيلياً للمزدوج الألكتروني الأزوت الأيلين على كربون بلا ماء الأستيك ثم يليه حذف جزئي من حمض الأستيك .



طريقة العمل - حضر في بيشر أو دورق مخروطي سعته ٢٥٠ مل محلولاً من ٨,٣ غ من أسيتات الصوديوم المبلورة في ٢٥ مل من الماء واخففه به جانباً ..

ضع في وعاء آخر سعته ٢٥٠ مل مقدار ١٢٥ مل من الماء وأضف إليه ٦, ٤ مل من حمض كلور الماء المركز (تخدير) و ٥ مل (١, ٥ غ ، ٠, ٠٥٤ مول) من الأنيلين ثم حرك المزيج حتى انحلال الأنيلين بأكمله (إذا كان المحلول ملوناً ، أضف ١-٥, ١ غ من الفحم الحيواني أو النباتي وسخن مع التحريك للدرجة ٥٠° لمدة ٥ دقائق ثم رشح المحلول الساخن بسرعة على ورقة ترشيح محززة) .

أضف إلى محلول كلور هيدرات الأنيلين ٦, ٤ مل (٩, ٦ غ ، ~٠, ٠٦٧ مول) من بلا ماء الأستيك وحرك حتى الانحلال ثم صبّه في الحمال فوق المحلول المائي لأستيات الصوديوم والمخضّر سابقاً . حرك المزيج بشدة ثم برّده في حمام من الجليد . رشح الأستيانيليد تحت الضغط المنخفض ثم اغسله بـ ١٠ مل من الماء . خلّصه جيداً من الماء ثم افرشه على ورقة ترشيح واتركه يجف في الهواء . المررد من الأستيانيليد ٦, ٥ غ (٦, ٧٥٪) وهو أستيانيليد نقى تقريباً عديم اللون نقطة انصهاره ١١٣° . أعد بلورته من ١٢٥ مل من الماء المقلي . نقطة انصهار الأستيانيليد النقي ١١٤° .

٤-٧- الأمينات Amines :

تصنف الأمينات إلى أمينات أولية RNH_2 وأمينات ثانوية R_2NH وأمينات ثالثة R_3N . تؤدي الكثرة الأمينات الثالثة إلى تشكل أملاح الأمونيوم الرباعي R_4NX ، وإذا ارتبط الأزوت فيها بأربع مجموعات مختلفة أصبحت مركبات غير متناظرة مرآتياً (يدوية) Chiral أما الأمينات الثالثة المرتبطة بثلاث مجموعات مختلفة على ذرة الأزوت فإنها على الرغم من كونها مركبات غير متناظرة مرآتياً إلا أنه لا يمكن عزل مصاوغين مرآتين لها في درجات الحرارة الاعتيادية وذلك بسبب حدوث انقلاب هرمي سريع بينهما (رسمزة ذاتية Autoracemisation) .

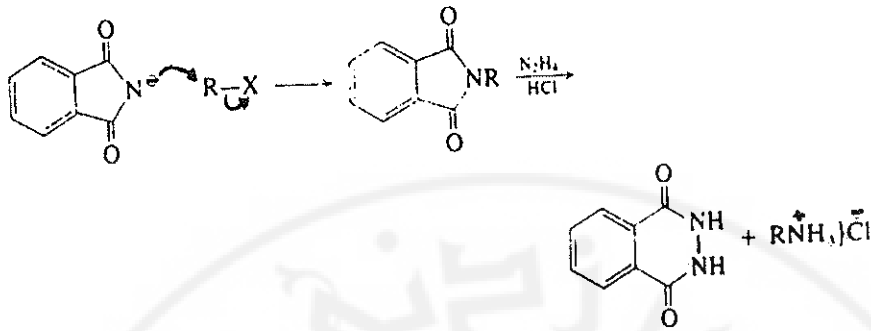
تحضر الأمينات بطرق عديدة أهمها :

٤-٧-١- إرجاع بعض المشتقات الأزوتية مثل النيتريلات RCN والأميدات RCONH₂ وأزيدات الألكيل RN₃ والأوكسيما R₂C = NOH . يمكن إجراء هذا الإرجاع بصورة عامة بالهدرجة الحفازية (الوساطية) أو بالهيدريدات المعدنية مثل رباعي هيدريد الألمنيوم والليتيوم أو بالصوديوم في الإتانول (راجع الجزء النظري للكيمياء العضوية) .

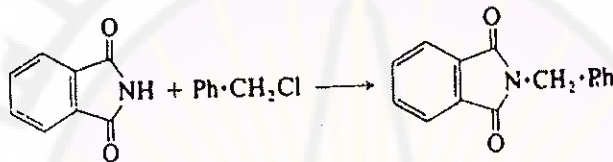
٤-٧-٢- الكلة مشتقات النشادر:

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

يمكن تحضير الأمينات الأولية بمرايد جيداً بالكلة الملح البوتاسيومى للفتاليميد ثم فصم N- ألكيل الفتاليميد وتشكيل أمين أولي (تفاعل غابرييل Gabriel) . يحضر الفتاليميد البوتاسيومى من تفاعل الفتاليميد مع هيدروكسيد البوتاسيوم في محلول إتانولي . يمكن في بعض الحالات إجراء الألكلة مباشرة على الفتاليميد وذلك بغليه مع الهاليد وبحضور كربونات البوتاسيوم اللامائية . يفضل فصم N- ألكيل الفتاليميد بالتفاعل مع هيدرات الهيدرازين (تحذير) ثم التسخين مع حمض كلور الماء ، ويتم فصل الفتاليل هيدرازيد غير المنحل بالترشيح ثم يعامل المحلول الناتج المحتوي على هيدروكلوريد الأمين بمحلول الصود لتحرير الأمين .



تحضير N-بنزيل الفثاليميد:



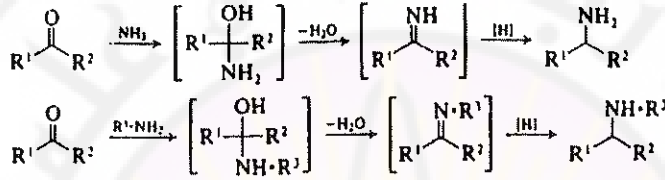
اطحن في هاون زجاجي ١٩ غ (١٣٧ ، ٠ مول) من مسحوق كربونات البوتاسيوم اللامائي مع ٣٦,٧٥ غ (٢٥ ، ٠ مول) من الفثاليميد وانقل المزيج إلى دورق كروي وعامله بـ ٣٧,٧٥ غ (٣ ، ٠ مول) من كلوريد البنزيل المعاد تقطيره . سخن على حمام زيتي للدرجة ١٩٠° بحضور مكثف ارتدادادي لمدة ١-١,٥ ساعة . قطر المزيج وهو ساخن بالبخار للتخلص من كلوريد البنزيل الفائض . يبدأ البنزيل فثاليميد بالتبلور عندما يشرف التقطير بالبخار على الانتهاء . وفي هذه المرحلة ، برّد المزيج بسرعة مع تحريكه بشدة حتى الحصول على مادة صلبة مجزأة إلى دقائق ناعمة . افصل المادة الصلبة على قمع بوخز واغسلها جيداً بالماء ثم صفّها منه إلى أكبر قدر ممكن . اغسلها بعد ذلك مرة واحدة بـ ٥٠ مل من الإتانول ٦٠٪ ثم صفّها من جديد . إن المرودود من المنتج الخام : ٤٥ غ (٧٦٪) ، نقطة انصهاره ١٠٠-١١٠° . أعد البلورة من حمض الخل الثلجي للحصول على N-بنزيل الفثاليميد النقي الذي ينصهر عند الدرجة ١١٦° .

٤-٧-٣- الألكلة الإرجاعية للنشادر أو الأمينات - تؤدي معاملة النشادر بكيون

(أو ألدهيد) في شروط إرجاعية (غاز الهيدروجين بوجود نيكل راني) وفي محلول

إتانولي ، إلى تشكل أمين أولي . وإذا استعضنا بالنشادر أميناً أولياً أو ثانوياً

حصلنا على التوالي على أمين ثانوي أو ثالثي .

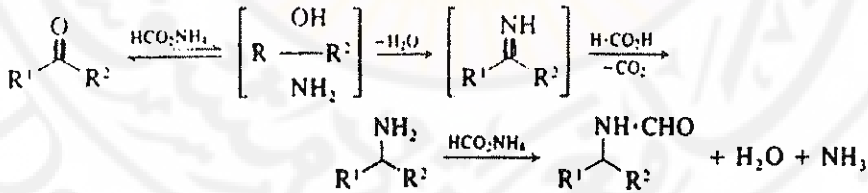


يمكن في العديد من الحالات إجراء الألكلة الإرجاعية بتسخين الكيتون

أو الألدهيد مع فورمات الأونيوم (تفاعل Leuckart) مع فصل الماء المتشكل

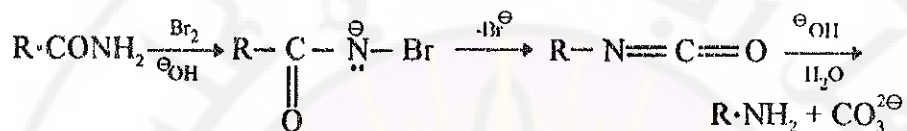
أثناء التفاعل بالتقطير الجزأ . تعطي الحلمة الحامضة للمشتق N- فورميل المتشكل ،

الأمين الأولي الموافق .



٤-٧-٤- تفاعل إعادة ترتيب هو فمان Hofman Rearrangement :

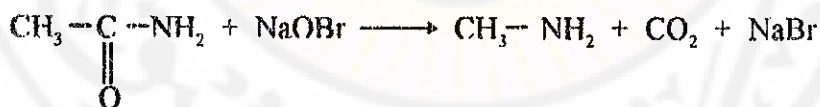
تتفاعل معظم الأميدات الأليفاتية أو العطرية مع هيبو كلوريت أو هيبو بروميت الصوديوم معطية أمينات أولية ذرات كربونها أقل بذرة واحدة من الأميدات الأصلية . تتضمن آلية التفاعل هجرة مجموعة الألكيل أو الأريل إلى ذرة الآزوت في شرسبة N- بروم الأميد مع تشكل الإيزوسيانات الموافقة التي تتحلل بدورها في محلول قلوي مائي إلى أمين أولي :



إذا أجري التفاعل السابق بحضور متوكسيد الصوديوم في المتانول يتشكل N- ألكيل الأوريتان الذي يمكن حللمته في مرحلة لاحقة بمحلول الصود الممدد .



• كلور هيدرات متيل الأمين :



إن البروم المستخدم في هذا التفاعل سائل خطير ذو فعل شديد آكالي ويسبب حروقاً شديدة مؤلمة ، كما لأبخرته تأثيراً مهيجاً كبيراً ويتم استخدامه حصراً في الخزانة الساحبة للدخان بممص مجهز بإجاصة مطاطية أو بوسيلة سحب خاصة وبحضور الأستاذ المشرف على الجلسة (راجع الفقرة ١-٥) .

ضع في دورق مخروطي سعة ١٠٠ مل ، ٣ غ (٠,٠٥ مول) من الأستياميد النقي ثم أضف إليها ٢,٥ مل (٨ غ ، ٠,٠٥ مول) من البروم (تحذير) . حرك المزيج بلطف حتى انحلال الأستياميد 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 بتيار من الماء البارد ، مقدار ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ . يتشكل في هذه المرحلة N- بروم الأستياميد ذي اللون الأصفر .

ضع في دورق كروي ثنائي 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 المحضّر سابقاً . سخّن الدورق على حمام مائي للدرجة ٨٠-٩٠° (درجة الحمام المائي) ثم نَقِّط المشتق البرومي قطرة فقطرة سع رج الدورق من آن لآخر . وعند الانتهاء من إضافة المشتق البرومي بأكمله ، انزع الحمام المائي . صل الكف النازل بمزrab يقود إلى وعاء استقبال يحتوي على ٥ مل من حمض كلور الماء الممدد ١٧٪ وزن/حجم . يجب أن تنغمس نهاية المزrab قليلاً داخل المحلول الحمضي . سخّن الدورق على شبكة معدنية حتى الغليان فيتحرر غاز متيل الأمين الذي ينجرّف مع البخار ويتفاعل مع حمض كلور الماء معطياً كلور هيدرات . استمر في عملية التسخين لمدة ٥ دقائق . بخّر المحلول الحمضي على حمام مائي مباشرة أو بعد نقله إلى جفنة بورسلان موزونة مسبقاً . زن كلور هيدرات متيل الأمين (ن ص : ٢٢٧°) واحسب مردود التفاعل من المادة الخام .

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

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

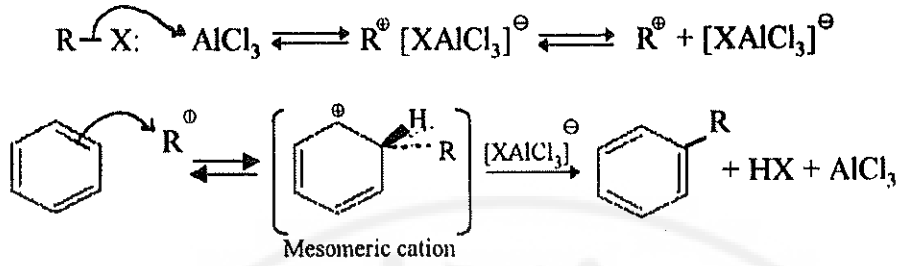
٤-٨- تفاعلات التبادل الالكتروفيلى على البنزن :

يتميز البنزن الذي هو أبسط النوى العطرية بإعطائه لتفاعلات التبادل الألكتروفيلى SE مثل تفاعلات الترتجة والسلة: والألكلة والأسيلة والهلجنة . . . (راجع الجزء النظري للكيمياء العضوية) . يتضمن هذا النمط من التفاعلات بصورة عامة استبدال كاشف الكتروليفيلى أو أكثر بروتون أو أكثر في النواة البنزنية .



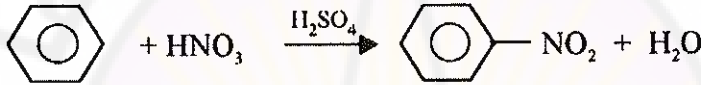
يتشكل هذا الكاشف الألكتروفيلى E^{\oplus} بصورة عامة ، في وسط التفاعل انطلاقاً من الكواشف الداخلة في هذا التفاعل ، وهذه هي حالة شاردة النيترونيوم NO_2^{\oplus} التي تتشكل في تفاعل الترتجة انطلاقاً من المزيج السلفونيتري المضاف (الفقرة ٤-٨-١) .

وفي تفاعل الألكلة بهاليد الألكيل وبحضور حمض لويس (كلور الألمنيوم ، ثلاثي فلور البور . .) ، تتشكل في وسط التفاعل الشرجبة الكربونية (كربوكاتيون Carbocation) R^{\oplus} التي تهاجم نواة البنزن هجوماً الكتروليفيلاً لتحقق فيما بعد استبدالاً الكتروليفيلاً مع أحد بروتوناتها .



٤-٨-١- نترجة البنزن - تحضير نيترو البنزن :

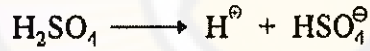
يمكن إدخال المجموعة NO_2 على نواة البنزن بفعل حمض الآزوت المركز وبحضور حمض الكبريت المركز :



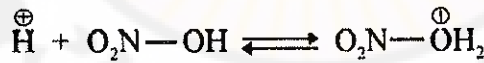
تتضمن آلية التفاعل (تبادل الكتروليفي SE) المراحل :

١- تشكل الكاشف الالكتروليفي : شاردة النيترو نيوم NO_2^{\oplus}

❖ تشرّد حمض الكبريت :



❖ برتنة حمض الآزوت :



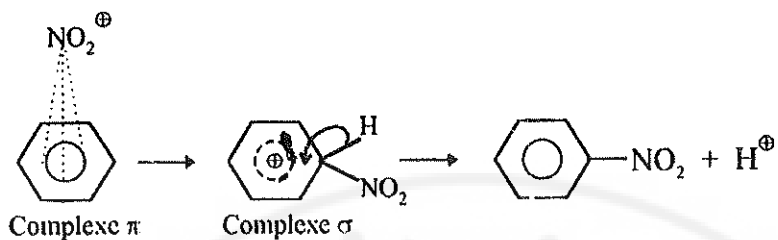
❖ تشكل NO_2^{\oplus} :



ب- التبادل الالكتروليفي على البنزن : تنجذب شرجة النيترو نيوم

بالكترولونات النواة البنزنية معطية المعقد π الذي يتحول إلى المعقد σ

المشحون بشحنة موجبة بعد تثبت الشرجة على إحدى ذرات البنزن الست :



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

ج- تعديل البروتون المتحرر:



طريقة العمل:

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

٢ النترجة: 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 . برّد الدورق في حمام من الماء البارد والجليد .

نقط من خلال قمع التنقيط ، مع التحريك ، المزيج السلفونيتري المحضّر سابقاً واضبط نزول القطرات بالشكل الذي لا يتسبب عنه احتدام التفاعل (تفاعل ناشر للحرارة) ويفضّل ألا ترتفع درجة حرارة المزيج المتفاعل عن ٥٠° وذلك للحيلولة دون حصول نترجة ثنائية وتشكل ثنائي نيترو البنزن . وعند الانتهاء من

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

ضع في الدورق عدة قطع من منظمات الغليان وقطر المزيج تقطيراً ارتدادياً لطيفاً على حمام مائي يغلي لمدة ٣٠ دقيقة . اترك المزيج حتى يبرد وينفصل إلى طبقتين هما الطبقة السفلية السلفونيترية والطبقة العلوية التي تتكون في معظمها من نيترو البنزن . انقل المزيج إلى قمع فصل وافصل الطبقة السفلية وتخلص منها برميها داخل المغسلة تحت صيب من الماء .

اغسل طبقة نيترو البنزن بالماء عدة مرات باستخدام ٥ مل في كل مرة وذلك للتخلص من بقايا المزيج 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 .

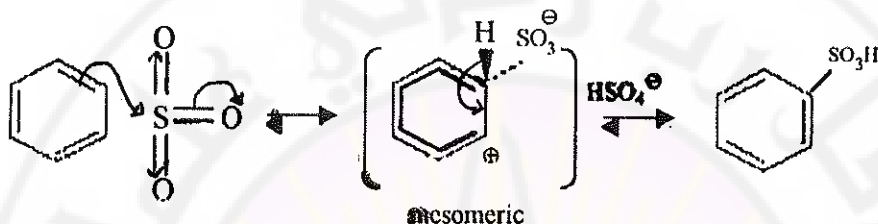
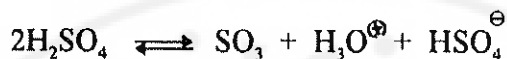
انقل نيترو البنزن إلى دورق مخروطي جاف وجفنه بكبريتات الصوديوم اللامائية . رشح ثم قطر نيترو البنزن على شبكة معدنية أو الأفضل على حمام هوائي واجمع الجزء الذي يغلي عند ٢٠٦-٢١١° (تحذير : لا تقطر حتى الجفاف ولا تدع درجة الحرارة تتجاوز ٢١٤° وذلك لتفادي انفجار بقايا من ثنائي نيترو البنزن . المرود ٣٢غ (٧٤٪)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

٤-٨-٢- 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 SO_3) (انظر الجزء النظري للكيمياء العضوية) . يكتمل التفاعل عادة عندما ينحل البنزن بأكمله .



يمكن لجزيء ثلاثي أكسيد الكبريت المعتدل أن يلعب دور الكاشف
الالكتروفيلي الذي يقوم بالهجوم الالكتروفيلي على النواة البنزنية وفق الآلية
العامه (راجع الفقرة ٤-٨-١) . إن تفاعل السلفنة هذا هو بمجمله تفاعل عكوس .



يتم عادة عزل حمض بيزن السلفونيك (وحموض السلفونيك بصورة
عامه) على شكل ملح صوديومي لأن الحمض بحد ذاته كثير الانحلال في الماء .
يتضمن الإجراء الأبسط لذلك تعديل مزيج التفاعلات تعديلاً جزئياً (كيان
يستخدم كربونات الصوديوم الحامضة) 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 مركباً مشوباً بالملح ، ويفضل في هذه الحالة
إجراء التنقية إما بالبلورة المتكررة من الاتانول أو باستخلاصه بشكل مستمر
بالاتانول المطلق (باستخدام جهاز سوكله) .

طريقة العمل: (اعمل ضمن الخزانة الساحبة للدخان)

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

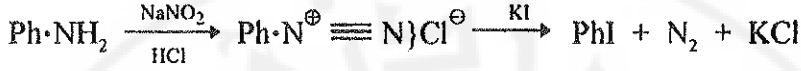
(تحذير) . أضيف إليه ، بحذر مع التحريك المستمر وعلى دفعات (١ مل في كل مرة) ٣, ٥ غ (٦ مل ، ٠, ٠٦٨ مول) من البنزن النقي (تحذير) وذلك خلال مدة ١٥ دقيقة . تأكد من انحلال الكمية المضافة من البنزن قبل إضافة الكمية اللاحقة . حافظ على درجة حرارة المزيج المتفاعل بين ٣٠-٥٠° (استعن بميزان حرارة) وبرّد الدورق عند الضرورة في حمام من الماء البارد .

عندما يتفاعل البنزن بأكمله ، برّد المزيج إلى درجة حرارة المخبر . رشّح إذا احتوى على مادة غير منحلّة فقد يتشكل منتج ثانوي غير منحل من ثنائي فينيل السلفون SO_2 . عدّل المحلول الحمضي جزئياً باحتراس وعلى دفعات بإضافة ٥ غ من ثنائي كربونات الصوديوم ثم أضيف إليه ١٢ غ من كلور الصوديوم وسخّن المزيج حتى الحصول على محلول . رشّح المحلول بسرعة وهو حار على قطعة قطن صغيرة أو على قمع بوختر دافئ (بإمرار مسبق لكمية من الماء الساخن داخله) . برّد الرشاحة الساخنة بسرعة ومع التحريك في حمام من الماء والحليد . افصل بنزن سلفونات الصوديوم بالترشيح تحت الضغط المنخفض . اغسل البللورات بـ ٦ مل من محلول كلور الصوديوم المشبع ثم اضغطها بسدادة زجاجية عريضة حتى تجف إلى أكبر قدر ممكن . اغسل البللورات أخيراً بكمية قليلة من الاتانول . جفف البللورات المائية في الهواء على ورقة ترشيح ثم اسحقها في هاون ثم جففها بعد ذلك عند الدرجة ١٠٠-١١٠° . المرذود من بنزن سلفونات الصوديوم اللامائية هو ١, ٣ غ (٢٥٪) . يحتوي المنتج على آثار من كلور الصوديوم وبعض الأملاح الأخرى ويمكن تنقيته بإعادة بلورته من الاتانول (يحتاج كل ١ غ مادة صلبة حوالي ١٨ مل من الاتانول) أو بالاستخلاص المستمر بالاتانول الغالي في جهاز سوكلية .

٤-٩- تحضير يوديد البنزن

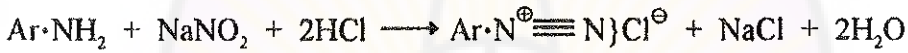
انطلاقاً من الأنيلين مروراً بكلور بنزن الديازونيوم :

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



• كلور بنزن الديازونيوم :

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

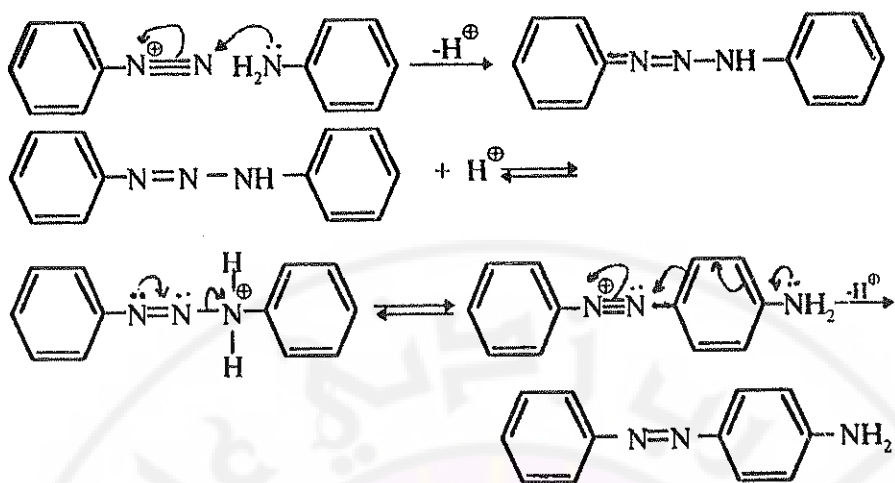


سؤال : اشرح آلية تفاعل ديازة الأنيلين بالتفصيل (راجع المقرر النظري للكيمياء العضوية) .

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

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

- نستخدم في التفاعل كمية زائدة من حمض قوي (٥ , ٢-٣ معادلات من حمض كلور الماء أو حمض الكبريت) . يسمح حضور هذا الحمض القوي بحل الأنيلين في الوسط المائي وكذلك بتحرير حمض الآزوتي من ملح نيتريت الصوديوم ، كما يجنب حدوث بعض التفاعلات الجانبية غير المرغوبة التي تؤدي إلى تشكل مركبات ثانوية مثل الديازو أمين (ديازو أمينو البنزن) والأمينو آزوثيك (بارا أمينو آزو البنزن) .



طريقة العمل :

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

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

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

وذلك للحيلولة دون تفكك كل من المركب الديازوثي وحمض الآزوتي بشكل ملحوظ ، وإذا دعت الحاجة أضف بضعة غرامات من الجليد المجروش إلى المزيج المتفاعل . أضف الـ ٣ مل الأخيرة من محلول نيتريت الصوديوم ببطء أكثر وبكميات أقل (٥ , ١٠ مل في كل مرة) وحرك المزيج بعد كل إضافة لمدة ٣-٤ دقائق . افحص المزيج المتفاعل بعد كل إضافة كما يلي : خذ قطرة من المحلول ومددها بثلاث أو أربع قطرات من الماء ثم طبّقها على ورقة النشا المشربة بيود البوتاسيوم ، فإذا لم يظهر لون أزرق في الحال دلّ ذلك على نفاذ حمض الآزوتي من المحلول . عند ذلك استمر في إجراء تفاعل الديازة بإضافة كمية أخرى من محلول نيتريت الصوديوم وانتظر ٣-٤ دقائق ثم افحص المحلول من جديد بالطريقة السابقة نفسها . استمر في إضافة محلول نيتريت الصوديوم حتى يظهر فحص المحلول بقاء كمية قليلة من حمض الآزوتي .

• يود البنزن :

أضف إلى محلول كلور بنزن الديازونيوم ، ببطء ومع التحريك ، محلولاً من ١٨ غ (١٠٨ , ٠ مول) من يود البوتاسيوم في ٢٠ مل من الماء ، ولاحظ تحرر غاز الآزوت . دع المزيج يرقد لمدة ساعة من الزمن . ثبت على الدورق مكثفاً هوائياً وسخّن باحتراس في حمام من الماء البارد المغلي إلى أن ينتهي تحرر غاز الآزوت . اترك المحلول حتى يبرد ثم تخلّص من الطبقة المائية العلوية بالإبانة . قلون الطبقة العضوية السفلية وبقايا الطور المائي ، باحتراس وعلى دفعات ، بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ إلى أن أن تعطي قطرة من المزيج المحرك بشكل جيد (مأخوذة بواسطة قضيب زجاجي) لوناً أزرقاً مع ورقة عباد الشمس الحمراء .

يحوّل محلول هيدروكسيد الصوديوم مركب الفنول ، الذي قد يتشكل كمنتج ثانوي ، إلى فنوكسيد الصوديوم الذي هو بعكس الفنول غير طيار مع البخار .

انقل المزيج إلى جهاز التقطير مع بخار الماء ثم قطّر حتى نزول آخر قطرة زيتية . ضع القُطارة 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 قائماً أعدّه 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, ٥ غ من كلور الكلسيوم اللامائي أو كبرينات المغنيزيوم اللامائية ورشح على ورقة ترشيح محززة داخل دورق تقطير صغير . صل هذا الأخير بمكثف هوائي قصير ثم قطّر على حمام هوائي واجمع يود البنزن عند الدرجة ١٨٥-١٩٠ ° . المرذود من المركب النقي هو ١٦ غ (٧٥٪) : سائل عديم اللون تقريباً لكنه يكتسب عند تعرضه للضوء اللون الأصفر .



The logo of Damascus University is a large, faint watermark in the background. It features a central emblem of a lamp with a flame, surrounded by a circular border containing the university's name in Arabic and English. The Arabic text at the top reads 'وقاراً زكياً وطنياً علماً' and at the bottom 'جامعة دمشق'. The English text 'Damascus University' is written in a curved path around the bottom of the emblem.

الفصل الخامس
طرق فصل المزايج إلى مكوناتها



٥-١- المقدمة:

تتكون 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 الاصطناع 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 ٢-٦) . تخلص من المذيب بالتقطير العادي أو الأفضل باستخدام المبخرة الدوّارة (الشكل ٢-١) . نقّ المركب العضوي تبعاً لحالته إما بالتقطير أو بالبلورة المتكررة . يتم عادة إجراء بعض التعديلات على الطريقة العامة السابقة بما يتوافق والخواص الفيزيائية والكيميائية لمكون واحد أو أكثر من مكونات المزيج كالانحلال وقابلية التطاير والخواص الحمضية أو القلوية . وعلى أية حال يبدو مفيداً للطالب أن يتمرن على فصل مزائج مختلفة محددة التركيب وذلك بتطبيق إجراء الفصل المناسبة (التجارب ٥-٢-٤) .

٥-٢- طرق الفصل العامة:

تقسم طرق الفصل من حيث المبدأ المعتمد إلى ثلاث مجموعات :

٥-٢-١- 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 منححل في الماء هو كلور هيدرات الأنيلين . وبعد تعديل المحلول الحمضي بقلوي يتحرر الأنيلين من جديد .

تتضمن الأسئلة التالية نماذج أخرى من المزايج التي يعتمد في فصلها على اختلاف الخواص الكيميائية لمكوناتها .

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

٢- كيف يمكن فصل مزيج من ثنائي بوتيل الإثير وكلور البنزن باستخدام حمض الكبريت المركز .

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

٤- كيف يمكن فصل البنزالدهيد عن البنزن باستخدام محلول ثاني كبريتيت الصوديوم .

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

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

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

يستعمل هذا الإجراء بصورة عامة لفصل المركبات التي تنحل في الماء وتقطر معه ، ويمكن تطبيقه أيضاً على المزائج التي أحد مكوناتها قليل الانحلال في الماء ويتقطر أيضاً مع الماء (حالة بعض الأمينات والحموض الكربوكسيلية والألدهيدات والكي-tonات ذات الأوزان الجزيئية المتوسطة . . . وغيرها) .

هناك بعض القواعد العامة التي يمكن اعتمادها لإجراء عملية الفصل :

- المركبات أحادية الوظيفة المنحلة في الماء (الحدود الدنيا للأغوال والألدهيدات والكي-tonات والحموض والاسترات والأمينات والنيتريلات) هي عادة مركبات طيارة مع البخار وتقطر 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 تفكيكها على التوالي بأساس أقوى (مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم) أو حمض أقوى (مثل حمض الكبريت أو حمض الفسفور) وذلك لتحرير الأسس أو الحمض العضوي من ملحه .

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

وهكذا وبناءً على ما سبق يمكن فصل المزائج المنحلة في الماء وفق الخطة العامة التالية :

- ١- يقطر المحلول المائي للمزيج . ٢- يقطر محلوله القلوي بعد إضافة هيدروكسيد الصوديوم . ٣- يقطر محلول الحمضي بعد إضافة حمض الكبريت أو حمض الفسفور . ٤- تحتوي البقية الباقية في دورق التقطير على مكونات غير طيارة مع البخار حيث يتم فصلها عن بعضها بعضاً أو عن الأملاح اللاعضوية بالطرق المناسبة .

الأمثلة:

١- يمكن فصل مزيج من ثنائي إيثيل الأمين والبولتانول -١ بإضافة كمية كافية من حمض الكبريت الممدد لتعديل الأساس . يقطر المحلول فيتقطر الغول مع البخار ، ويتم استرداد الأمين بإضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى البقية الباقية في دورق التقطير ثم التقطير من جديد .

٢- يتم فصل مزيج من ثنائي إيثيل الكيتون وحمض الأستيك بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد (لتحويل حمض الأستيك إلى أسيتات الصوديوم) ثم تقطير المزيج المائي حيث يتقطر الكيتون في هذه الحالة مع البخار وتبقى الأسيتات غير الطيارة في الدورق . يتم تحرير حمض الأستيك بالتحميض بحمض الكبريت الممدد ثم يفصل بالاستخلاص أو بالتقطير مع البخار .

٥-٢-٣- الفصل الذي يعتمد على الاختلاف في الخواص الفيزيائية للمكونات:

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

التجربة (١): فصل مزيج من حمض النيزوثيك والأسيتانيليد:

المبدأ - يعتمد فصل حمض البنزوثيك (مركب صلب قليل الانحلال في الماء) على تحويله إلى ملح بنزوات الصوديوم المنحل 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 البنزوثيك بتحميض 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 البنزوثيك بأكمله ويتوقف انطلاق غاز CO_2 .

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

اغسل بللورات 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 الأسيتانيليد بالبلورة المتكررة - ضع ورقة الترشيح التي تحمل البلورات الأسيتانيليد في بيشر نظيف ثم صب عليها أقل كمية ممكنة من الماء المغلي تكفي لإذابة المركب بأكمله . انزع ورقة الترشيح من المحلول واعصرها قبل التخلص منها . سخن المحلول المائي إلى درجة الغليان ثم رشحه وهو يغلي على قطعة قطن صغيرة . برّد الرشاحة ، افصل البلورات بالترشيح ، جففها ثم حدّد وزنها ودرجة انصهارها .

- تحرير حمض البنزويك وتنقيته - حمّض الرشاحة القلوية بحمض كلور الماء الممدد ١٠٪ حتى يترسب حمض البنزويك بأكمله (افحص باهاء الوسط بورقة عباد الشمس) . افصله بالترشيح واغسله بالماء البارد مرتين (٥ مل في كل مرة) . أعد بلورته من الماء . جفف البلورات ثم حدّد وزنها ودرجة انصهارها .

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

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

طريقة العمل:

ضع في بيشر ٢ غ من المزيج . أضف إليه كمية كافية من محلول الصود ١٠٪ لإذابة حمض البنزويك بأكمله . رشّح المحلول القلوي لفصل اليودوفورم . حمّض الرشاحة القلوية المحتوية على بنزوات الصوديوم بمحلول حمض كلور الماء الممدد وتابع كما هو مشروح في التجربة السابقة .

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

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

مقدمة - يتكون المزيج من حمض كربوكسيلي ومركب فنولي وأمين ومركب كربونيلي (ألدهيد أو كيتون) . يتم فصل هذه المركبات عن بعضها بالاستخلاص من محلولها الاثيري . يستخلص الحمض الكربوكسيلي أولاً بمحلول كربونات الصوديوم ١٠٪ ثم يفصل المركب الفنولي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ . أما الأمين فيفصل بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ . وبتبخير المحلول الاثيري المتبقي على المبخرة الدوّارة نحصل على المركب الكربونيلي . ومما يجدر ذكره هنا أنه بعد الانتهاء من استخلاص كل مكون بمحلوله الخاص يجب غسل المحلول الاثيري عدة مرات بالماء المشبع بكلور الصوديوم وذلك لفصل الآثار الباقية فيه من حمض كلور الماء أو الصود . يري المخطط التالي خطوات عملية الفصل :

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

استخلص بمحلول Na_2CO_3 أو NaHCO_3



طريقة العمل:

أولاً- فصل الحمض الكربوكسيل:

خذ ٢٥-٣٠ مل من المحلول الإثيري (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 دورق ملائم . اغسل المحلول الإثيري القلوي بـ ١٠ مل من الماء وأضف ماء الفسيل إلى الخلاصات القلوية المائية .
احتفظ بالمحلول الإثيري (EI) جانبا لاستخلاص الفئول لاحقاً (المرحلة الثانية) .
حمض الخلاصات القلوية بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ (افحص باهء الوسط بورقة عباد الشمس) :

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

ب - في حال عدم تشكل مادة صلبة ، استخلص المحلول المائي الحمضي مرتين بالإثير (٢٠ مل ثم ١٠ مل) . اغسل الخلاصات الاثيرية بـ ١٠ مل من الماء المشبع بالملح (لماذا ؟) . جفف المحلول الإثيري بإضافة كبريتات الصوديوم اللامائية . رشح ثم تخلص من الاثير باستخدام المبخرة الدوّارة . حدّد هوية البقية الناتجة عن التبخير (الفقرة ٣-٨) .

ثانياً- فصل المركب الفئولي:

استخلص المحلول الإثيري الأصلي (EI) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ ثلاث مرات متتالية مستخدماً على التوالي (٢٠ مل ، ١٠ مل ، ١٠ مل) . اغسل المحلول الإثيري بـ ١٠ مل من الماء وأضف ماء الفسيل إلى الخلاصات القلوية المائية . احتفظ بالمحلول الإثيري الباقي E2 للمرحلة الثالثة . حمض الخلاصة القلوية المائية بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ (افحص الباهء بورقة عباد الشمس) ثم استمر كما هو مشروح في المرحلة الأولى .

ثالثاً - فصل الأمين:

استخلص المحلول الإثيري الأصلي E2 بمحلول حمض كلور الماء ١٠٪ ثلاث مرات متتالية (٢٠ ، ١٠ ، ١٠ مل) واجمع الخلاصات المائية الحمضية في وعاء ملائم . اغسل المحلول الإثيري بـ ١٠ مل من الماء وأضف ماء الغسيل إلى الخلاصات المائية الحمضية واحتفظ بالمحلول الإثيري الباقي E3 للمرحلة الرابعة . قَلِّبِ الخلاصات المائية الحمضية بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠٪ (عباد الشمس) . إذا دعت الحاجة ، أشبع الخلاصات المائية بالملح التجاري (لماذا ؟) . افصل الأمين مباشرة (في حال انفصاله عن الطبقة المائية) أو استخلصه بالاتير ثلاث مرات متتالية مستخدماً ٢٠ ، ١٠ ، ١٠ مل ثم تابع العمل كما هو مشروح في المرحلة الأولى (أولاً) .

رابعاً - فصل المركبات المعتدلة:

جفف المحلول الإثيري E3 بكبريتات الصوديوم اللامائية . رشح ثم بخّر الإثير على المبخر الدوارة . حدّد نمط المركب الكربونيلسي (ألدهيد أو كيتون) في البقية الناتجة عن التبخير (الباب الرابع ، الفقرة ٣-٦) .

الأسئلة:

- ١- اكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة في مراحل الفصل الأربعة .
- ٢- ماذا 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 الإثانول والماء ، فالإودوفورم (بللورات صفراء) ينحل في الإثانول الساخن ولا ينحل في الماء ، وحمض البنزويك (بللورات بيضاء) ينحل في الماء

الساخن وينحل في الإتانول . وهكذا يتوجب أولاً فصل حمض البنزويك بإذابته بالماء الساخن ثم يفصل اليودوفورم بالترشيح .

طريقة العمل:

ضع في بيشر سعته ١٥٠ مل مقدار ٢ غ من المزيج (١ غ يودوفورم + ١ غ حمض البنزويك) وأضف إليه ٤٥ مل من الماء . سخن المزيج على شبكة معدنية حتى الغليان ومع التحريك ثم رشح المزيج الساخن بسرعة على ورقة محززة إلى داخل دورق مخروطي واحتفظ جانباً بورقة الترشيح الحاوية على اليودوفورم . دع الرشاحة جانباً لمدة من الزمن حتى تبرد ويتبلور حمض البنزويك بأكمله . أعد بلورته من الماء الساخن .

ضع ورقة الترشيح الحاوية على اليودوفورم في دورق مخروطي وأضف إليه ١٣ مل من الإتانول (تخدير) . استعن بملق أو قضيب زجاجي لنقل راسب اليودوفورم بأكمله إلى الإتانول ثم تخلص من ورقة الترشيح . قطر المزيج تقطيراً ارتدادياً (بحضور مكثف مساعد) على حمام مائي كهربائي حتى انحلال الراسب بأكمله . دع المحلول فترة من الزمن حتى يبرد ثم افصل البلورات الصفراء بالترشيح العادي أو على قمع بوختر . أعد بلورة اليودوفورم من الإتانول .

٥-٢-٥- التقطير المجرأ Fractional Distillation:

٥-٢-٥-١- مبدأ التقطير المجرأ - أعمدة التجزئة:

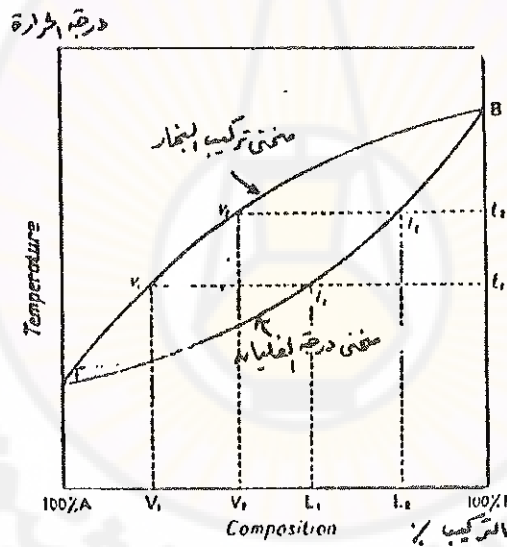
إن الضغط البخاري الكلي P لمحلول مثالي Ideal Solution مكون من سائلين (A) و (B) يساوي مجموع ضغطي بخاريهما الجزئيين $(P_B, P_A)^*$.

* الضغط البخاري الجزئي لسائل في مزيج عند درجة حرارة معينة يساوي الضغط البخاري لسائل النقي مضروباً بالكسر المولي % للسائل في المزيج (قانون راؤول) .

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

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

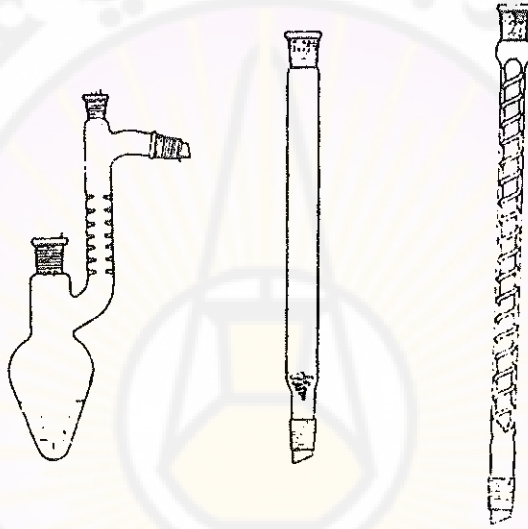
حيث X^V : الكسر المولي Mol Fraction للمكون (A أو B) في الطور الغازي . فعندما يكون P_A أكبر من P_B يكون تركيز المكون A في البخار أكبر وإذا كان P_B أكبر من P_A يكون تركيز المكون A أقل . يري الشكل ١-٥ منحنى تغيرات درجات غليان مزيج مكون من سائلين A و B بتبعية تركيبه في الطور السائل المتوازن مع الطور البخاري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



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

يتضح من المنحنى السابق أن مزائج سائلة تراكيبتها مثل L_1 ، L_2 . . . تتفوق دوماً مع مزائج بخارية مثل V_1 ، V_2 . . . تحتوي على نسبة أكبر من المكون الأكثر

تطهيراً A ، وهذا يفسّر صعوبة فصل الكونين A و B عن بعضهما بالحالة الثقية من خلال عملية تقطير بسيطة وحيدة وخاصة عندما لا يكون هناك فرق كبير بين درجتي غليان الكونين . 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 ٥-٢ والشكل ٤-١) .



(الشكل ٥-٢) : ١- عمود تجزئة دافنون . ٢- عمود تجزئة همبل . 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 التكثيفات الجزئية للبخار الصاعد وسلسلة من التبخيرات الجزئية للسائل المتكثف عليها وهذا يشبه بدوره عدة عمليات تقطير

بسيطة متتالية . فعندما يصعد البخار داخل العمود تنخفض درجة حرارته ويتكثف جزئياً معطياً سائلاً أكثر وفرة بالمكون الأقل تطايراً (B مثلاً) ويصبح البخار المساعد أكثر غنى بالمكون الأكثر تطايراً (A) ، وهكذا عبر سلسلة من التبخيرات والتكثيفات الجزئية يتقطر السائل A ذو درجة الغليان المنخفضة ثم يليه السائل B ذو درجة الغليان الأعلى .

أما عمودي التجزئة دافنون Duffon وهمبل Hempel فهما أشد فاعلية في عملية الفصل من عمود فيغرو . يحتوي عمود دافنون على حلزون زجاجي يلتف حول أنبوب زجاجي محوري . ويتكون عمود همبل من أنبوب زجاجي مملوء بقطع من الخزف أو الزجاج وذات أبعاد وأشكال مختلفة .

٢-٥-٢-٥- المراحل المتبعة في عملية التقطير المعزج:

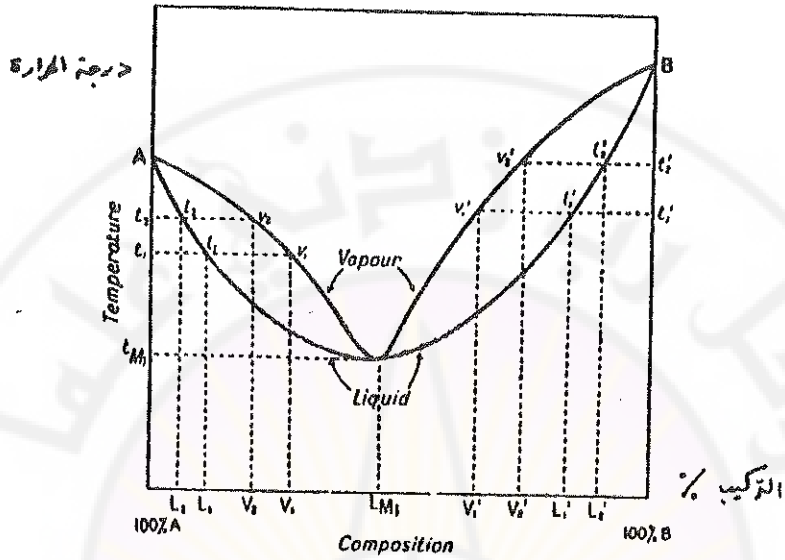
استخدم جهاز التقطير المعزج المبين في (الشكل ٤-١) الذي يتكون من دورق تقطير وعمود تجزئة من غط فيغرو ووصلة تقطير رأسية وميزان حرارة ومكثف ومزrab . صب المزيج المراد تجزئته داخل الدورق واملاه حتى نصف حجمه أو ثلثه على الأقل . أضف إليه بضع قطع من حجر الحفان لتنظيم الغليان . صل الدورق ببقية قطع الجهاز . يجب أن يكون المستودع الزئبقي لميزان الحرارة أدنى بقليل من مستوى الشعبة الجانبية لرأس التقطير . سخّن الدورق ببطء بالطريقة التي يشير إليها الأستاذ المشرف على الجلسة (حمام هوائي ، حمام زيتي ، 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 الزئبقي لميزان الحرارة ، عندها تبدأ القطرات الأولى من المركب الأول بالتقطر عبر المكثف (اجمع القطارة في دورق الاستقبال / /) . اضبط شدة

التسخين للحصول على تقطير ثابت بمعدل قطرة كل ثانيتين أو ثلاث ثوانٍ وسجل 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 المقسومة على ميزان الحرارة بشكل حاد وتستقر مع استمرار التقطير عند درجة غليان المركب الثاني . اجمع من هذه القطارة التقطرات الأولى الملوثة عادة بقليل من المركب الأول العالق على جدران المكثف ثم استبدل بالدورق / ب/ الدورق / ج/ لجمع قطارة المركب الثاني ذي درجة الغليان الأعلى . سجل درجة الحرارة المستقرة أثناء التقطير .

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

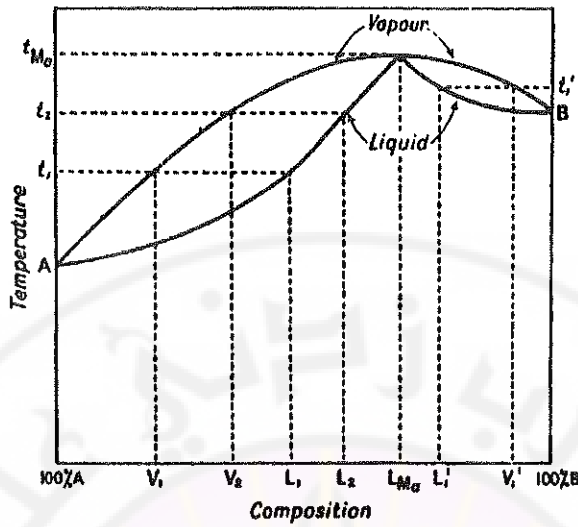
٥-٥-٤- التقطير الجزأ للمحاليل غير المثالية:

يتمثل المحلول المثالي عادة تطبيق قانون راؤول بشكل دقيق (الفقرة ٥-٢-٥-١) . إن عدد الحالات التي تكون فيها المزائج خاضعة لهذا القانون في جميع تراكيزها هو عدد محدود . ومهما يكن من أمر فإن المحاليل تشد في معظم حالاتها عن قانون راؤول إما سلباً أو إيجاباً ، فإذا مارس مكوّنات المزيج سلوكاً إيجابياً سيكون ضغطها بخاريهما أكبر من القيمة المقدرة حسب راؤول ويمر منحني تغيرات درجة الغليان في هذه الحالة بقيمة دنيا t_{Mi} توافق المزيج الأزيوتروبي L_{Mi} Azeotropic Mixture (الشكل ٥-٤) الذي يتقطر عند درجة ثابتة t_{Mi} دون تغير تركيبه (يملك البخار والسائل التركيب نفسه) . ومن جهة أخرى فإن التقطير الجزأ لمزائج مختلفة التركيب من (A) و(B) عند المزيج الأزيوتروبي سيعطي أولاً المزيج الأزيوتروبي



(الشكل ٤-٥) المزيج الأزوتروبي ذو درجة الغليان الدنيا

L Mi ثم كمية من المركب (A) أو (B) الفائضة عن تركيب الأزوتروب . أما عندما يكون الانحراف سلباً فإن منحنى تغيرات درجة الحرارة سيمر بقيمة عظمى توافق المزيج الأزوتروبي (الشكل ٥-٥) . إن التقطير المجزأ لمزائج مختلفة التركيب من (A) و (B) لن يسمح بفصل كلا المكونين بالحالة النقية ، وإنما سيؤدي أولاً إلى فصل كمية من المركب (A) أو (B) الفائضة عن تركيب الأزوتروب ثم يتقطر بعد ذلك المزيج الأزوتروبي نفسه . يبين الجدولان (١-٥) و (٢-٥) على التوالي بعض المزائج الأزوتروبية ذات درجات الغليان الدنيا أو العليا .



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

الجدول (٥-١) المراتج الأيزوتروبية 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°	l.ethyl methyl ketone, 79.6°	74.8°	40
Methyl alcohol, 64.7°	Methylal, 42.2°	41.8°	18.2
Acetic acid, 118.5°	Toluene, 110.6°	105.4°	28

الجدول (٢-٥) المزائج الأزيوتروبية 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°	Iodine, -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°	Perchloric 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

٥-٢-٤-٥ التجارب:

قطر المزيج المطلوب تقطيراً محزاً ببطء وفق التعليمات الواردة في الفقرة ٥-٢-٥ وذلك باستخدام الجهاز المبين في الشكل (٤-١) أو باستخدام دورق كلايزن المعدل (الشكل ٥-٢-٣) وحذار من استخدام مواقد اللهب عند تقطير المركبات القابلة للاشتعال أو سريعة الاشتعال كالبنزين والتولوين . . . ويفضل في هذه الحالة استخدام أجهزة التسخين ذوات البطانة (المانتيلا) (راجع الفقرة ٢-٨).

(الفصل السادس)

دراسة البنى الفراغية

للجزيئات العضوية

باستخدام النماذج الجزيئية

(الكيمياء الفراغية)



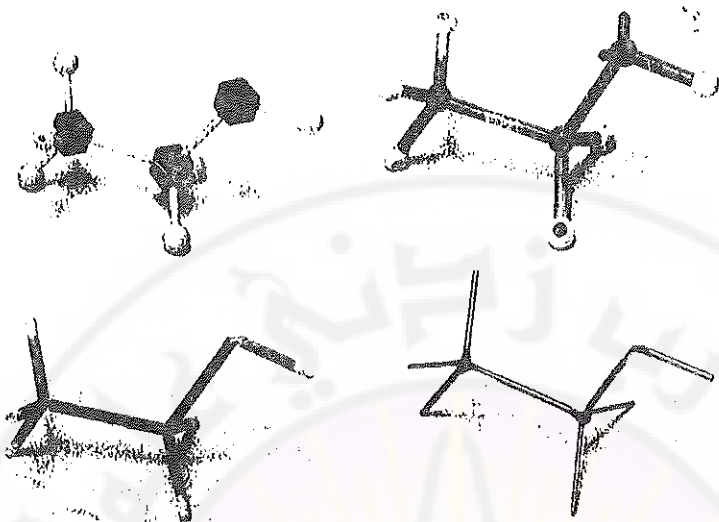
٦-١-١ المقدمة:

النماذج الجزيئية Molecular Models وسائل تمكن من مشاهدة الجزيئات العضوية في الفراغ وكيفية توزيع الذرات والمجموعات الوظيفية والروابط وعلاقتها مع بعضها بعضاً . وتعود فكرة استخدام هذه النماذج إلى أن الروابط في الكيمياء 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 وأنايب لبناء هذه الجزيئات ، كما يمكن اعتماد الألوان في تمييز العناصر عن بعضها بعضاً كأن يعطى اللون الأسود للكربون ، واللون الأبيض للهيدروجين ، واللون الأحمر للأوكسجين ، واللون الأزرق للنيتروجين . . .

٦-٢- 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 تتكون عادة من أنايب وكرات لدنة وتستخدم في الشروحات التوضيحية للمبتدئين في دراسة علم الكيمياء العضوية . يمكن بصورة عامة تمييز نمطين رئيسيين من هذه النماذج وهي النماذج الهيكلية والنماذج المكتنزة .

١- النماذج الهيكلية: وهي الأكثر استخداماً في التدريس وللاستعمال من قبل الطلاب وهي تعطي بصورة عامة فكرة عن بنية الجزيء وتتكون من نوى (لدنة أو معدنية) وأنايب 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 الصدوء وهو على درجة عالية من الدقة لأن أطوال الروابط وقيم الزوايا فيه تتناسب بدقة مع الأبعاد الوسطية للجزيء .



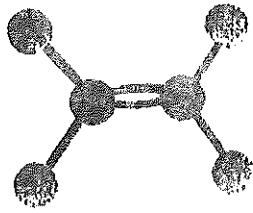
الشكل (٦-١) : بعض النماذج الجزيئية الهيكلية لجزيء الإيثانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

تستخدم هذه النماذج كثيراً في دراسة العديد من المفاهيم الفراغية للجزيئات العضوية كالتحليل الامتثالي (دراسة الامتثالات أو الهياثات Conformation) ، ودراسة التشاكيل (التهايوات Configuration) E/Z 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 وباهظ الثمن نسبياً وهو مخصص للباحثين والاختصاصيين .



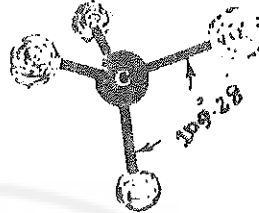
الشكل (٦-٢) النماذج المكتنزة لبعض الجزيئات العضوية



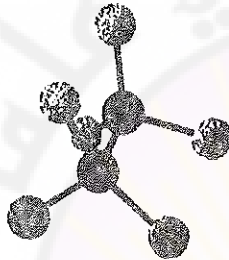
الإثيلين



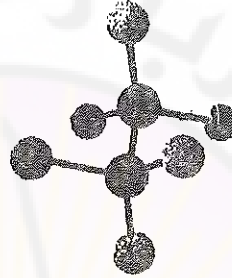
الأسيتلين



المتان



الإتان (الهيئة المكسوفة)



الإتان (الهيئة المائلة)

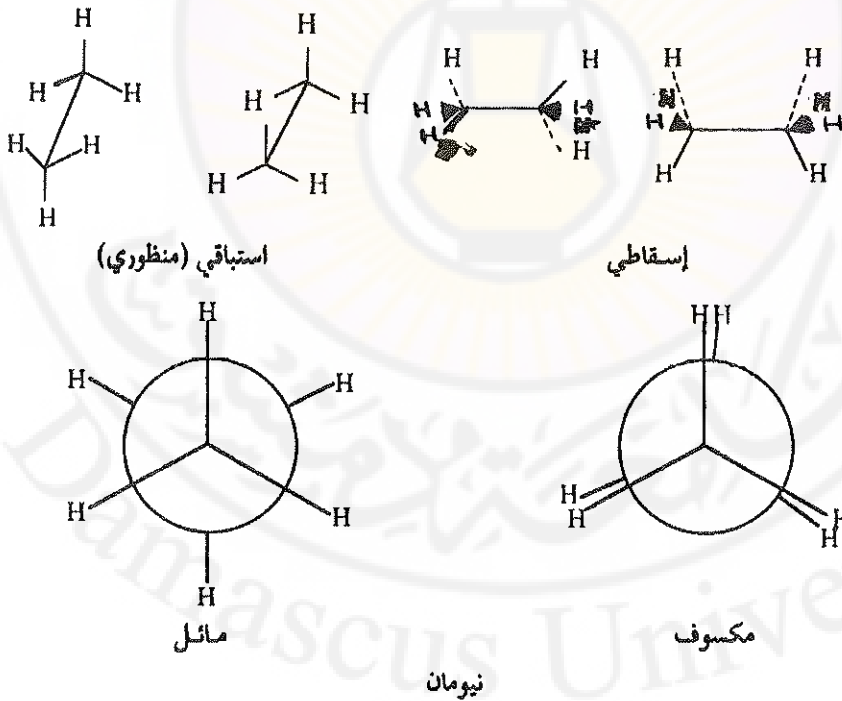
الشكل (٦-٣) النماذج الجزيئية لبعض الجزيئات العضوية

٦-٣- التطبيقات العملية:

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

- ١- جزيء المتان (تهجين ذرة الكربون SP^3) . ارسم هذا الجزيء .
- ٢- جزيء الاثيلين (تهجين ذرة الكربون SP^2) . ارسم هذا الجزيء
موضحاً الرابطة π .
- ٣- جزيء الأسيتلين (تهجين ذرة الكربون SP) ارسم هذا الجزيء .
- ٤- البوتن -٢ (Z) والبوتن -٢ (E) . لاحظ عدم وجود إمكانية لدوران
متبادلي كل من ذرتي الكربون حول الرابطة المزدوجة في درجة الحرارة الاعتيادية .
- ٥- البوتان .

- لاحظ إمكانية دوران متبادلات ذرات الكربون حول الروابط البسيطة سيغما .
- ثبت ذرة الكربون رقم ٢ وحاول تدوير الكربون رقم ٣ فتحصل في الفراغ على عدد لا متناه من الامثالات أو الهيئات الفراغية .
- شكل الهيئات الحدية 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 الأبهر اذ (خط ثخين للرابطة المتجهة نحو الأمام ، وخط متقطع للرابطة المتوجهة نحو الخلف وخط عادي مستمر للرابطة الموجودة في مستوى الورقة) مستخدماً الهيئة الأكثر ثباتاً (انظر الشكل ٦-٤) .



٦- حلقي الهكسان (سيكلو الهكسان) :

- ادرس هيئتي (امتثالي) الكرسي والقارب واستنتج 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 الثخينة والمقطعة والمستمرة) .
- شكّل المتصاوغ الآخر غير المتناظر مرآتياً (المتخايل الآخر) ثم ارسمه .
- حدّد الطريقة التي اتبعتها للانتقال من متخايل لآخر ، استعن بالرسم .



الجدول الملحقة

جدول التراكيز التجارية الشائعة لبعض الحموض والأسس

Product	% By wight	Density 20° D ₄	Concentration (mol/l ^a)
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
Perphoric 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

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹H 1.008 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²He 4.003 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³Li 6.94 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴Be 9.01 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹¹Na 22.99 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹²Mg 24.31 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁹K 39.10 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁰Ca 40.08 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁷Rb 85.47 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁸Sr 87.62 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁵Cs 132.91 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁶Ba 137.34 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁷Fr 226.03 (223) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁸Ra 226.03 (227) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁸Ce 140.12 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁹Pr 140.91 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁰Th 232.04 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹¹Pa 231.04 (231) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶⁰Nd 144.24 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶¹Pm 144.91 (145) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹²U 238.03 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹³Np 237.04 (237) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶²Sm 150.35 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶³Eu 151.96 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁴Pu 244.06 (244) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁵Am 243.06 (243) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶⁴Gd 157.25 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶⁵Tb 158.93 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁶Cm 247.07 (247) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁷Bk 247.07 (249) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶⁶Dy 162.50 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶⁷Ho 164.93 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁸Cf 285.10 (285) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁹Es 287.10 (287) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶⁸Er 167.26 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁶⁹Tm 168.93 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁰⁰Fm 253.10 (257) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁰¹Md 258.10 (258) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁰Yb 173.04 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷¹Lu 174.97 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁰²No 289.10 (289) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁰³Lr 260.10 (260) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²¹Sc 44.96 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²²Ti 47.88 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁹Y 88.91 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁰Zr 91.22 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷³La 138.91 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁴Ce 140.12 (140) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁹Ac 227.03 (227) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁹⁰Th 232.04 (232) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²³V 50.94 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁴Cr 52.00 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴¹Nb 92.91 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴²Mo 95.94 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁵Re 186.2 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁶Os 190.2 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁵Mn 54.94 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁶Fe 55.85 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴³Tc 98.91 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁴Ru 101.07 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁷Ir 192.22 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁸Pt 195.08 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁷Co 58.93 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁸Ni 58.71 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁵Rh 102.91 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁶Pd 106.42 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁹Au 196.97 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁰Hg 200.59 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ²⁹Cu 63.55 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁰Zn 65.37 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁷Ag 107.87 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁸Cd 112.41 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁷⁹Au 196.97 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁰Hg 200.59 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³¹Ga 69.72 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³²Ge 72.64 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁹In 114.82 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁰Sn 118.71 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸¹Tl 204.38 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸²Pb 207.19 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³³As 74.92 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁴Se 78.96 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵¹Sb 121.75 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵²Te 127.60 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸³Bi 208.98 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁴Po 209 (209) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁵Br 79.90 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁶Kr 83.80 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵³I 126.90 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁴Xe 131.30 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁵At 210 (210) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁶Rn 222 (222) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹³Al 26.98 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁴Si 28.09 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³¹Ga 69.72 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³²Ge 72.64 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁴⁹In 114.82 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁰Sn 118.71 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸¹Tl 204.38 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸²Pb 207.19 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁵P 30.97 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁶S 32.06 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³³As 74.92 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁴Se 78.96 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵¹Sb 121.75 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵²Te 127.60 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸³Bi 208.98 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁴Po 209 (209) </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁷Cl 35.45 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ¹⁸Ar 39.95 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁵Br 79.90 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ³⁶Kr 83.80 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵³I 126.90 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁵⁴Xe 131.30 </div> </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁵At 210 (210) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> ⁸⁶Rn 222 (222) </div> </div>																	

*Symbol (and name) provisional

جدول الادي للمعاصر

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



جدول المصطلحات العلمية

الانكليزية	الفرنسية	العربية
A		
Absolute	Absolu	مطلق
Absorption	Absorption	امتصاص
Acetylation	Acetylation	أسطة
Acid	Acide	حمض
Action	Influence	فعل
Addition	Addition	إضافة (ضم)
Adsorption	Adsorption	امتزاز
Adverse	Défavorable	ضائر
Agent	Agent	عامل
Agitation	Agitation	رج (متمض)
Alkaline	Alcalin	قلوي
Alkane	Alcane	ألكان
Alkene	Alcène	ألكن
Alkylation	Alkylation	ألكلة
Alkyne	Alcyne	ألكين
Analysis	Analyse	تحليل
Anhydride	Anhydride	بلا ماء
Anhydrous	Anhydre	لامائي
Arenes	Arènes	أرينات
Aromatic	Aromatique	عطري
Aryl	Aryle	أريل
Aspiration	Aspiration	شفط
Azeotropic	Azéotropique	أزوتروبي

الانكليزية	الفرنسية	العربية
B		
Base	Base	أساس
Bisulphite	Bisulfite	ثاني كبريتيت ، بيسلفيت
Boiling	Ébullition	غليان
Bond	Liaison	(رابطة) رابط
C		
Carbanion	Carbanion	كربانيون (شرجبة كربونية)
Carbocation	Carbocation	كربو كاتيون (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	عمود
Compact	Compact	مكتنز
Composition	Composition	تركيب
Component	Constituant	مكون
Condensation	Condensation	تكاثف
Configuration	Configuration	تهيؤ (تشكيل فراغي)
Conformation	Conformation	هيئة (امثال ، متصاوغ دوراني)

الانكليزية	الفرنسية	العربية
Cork	Liège	فلين
Corrosive	Corrosif	أكّال
Crude	Produit brut	خام
Crystal	Cristal	بللورة
Crystalline	Crystallin	متبلور
Crystallize	Cristalliser	يتبلور
Curve	Courbe	منحنى
D		
Decantation	Décantation	إبانة
Decomposition	Décomposition	تفكك
Dehydration	Déshydratation	بلمهة ، حذف الماء
Derivative	Derivé	مشتق
Desiccator	Dessiccateur	مجففة (مجفف)
Diazotisation	Diazotation	ديازة
Diluted	Diluée	ممدد
Dissolve	Dissoudre	يذوب (يحل)
Distillate	Distillat	قطارة
Distillation	Distillation	تقطير
Drainage	Essorage (à la trompe)	نرح
Dropping funnel	Ampoule à brome	قمع تنقيط
Drop	Goutte	قطرة
Dry	Sec	جاف
Drying	Dessiccation	تجفيف
Dye	Colorant	صبغ (ملون)

الانكليزية	الفرنسية	العربية
E		
Eclipsed	Eclipsée	مكسوف
Effect	Influence	أثر
Element	Élément	عنصر
Esterification	Estérificaion	أسترة
Enantiomer	Énantiomorphe	مصاوغ مرآتي (متخايل)
Equilibrium	Équilibre	توازن
Ethylenic	Éthylenique	إثيليني
Evaporation	Évaporation	تبخير
Experiment	Expérience, essai	تجربة
Experimental	Expérimental	تجريبي
Explosion	Explosion	انفجار
Extract	Extrait	خلاصة
Extraction	Extraction	استخلاص
Electrophilic	Électrophile	أليف الالكترونات (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	حوجلة (دورق)
Fraction	Fraction	جزء (قطفة)
Fractional	Fractionnée	مجزأ

الانكليزية	الفرنسية	العربية
Fume cupboard	Hotte	خزانة ساحبة للدخان (داخون)
Fume hood	Hotte	(خزانة ساحبة للدخان) داخون
Fuming	Fumant	مدخن (دخاني)
Function	Fonction	وظيفة
Funnel	Entonnoir	قمع
G		
Glassware	Verrerie	زجاجيات
Gloves	Gants	قفازات
Goggles	Lunettes (protéctrices)	نظارات واقية
Ground glass	Verre rodee	زجاج مصنفر
Group	Groupement	مجموعة
Guard tube	Tube de protection	أنبوب حماء (أنبوب حماية)
H		
Halide	Halogénure	هاليد
Halogenation	Halogénéation	هالجنة
Hazard	Danger	خطر
Heating mantle	Calotte	(مانتيل) مسخن ذو بطانة
Homogeneous	Homogène	متجانس
Hydrate	Hydrate	هيدرات
Hydration	Hydratation	(إمالة) تميته
Hydrocarbon	Hydrocarbure	هيدروكربون

الانكليزية	الفرنسية	العربية
Hydrous Hygroscopic	Hydraté Hygroscopique	مائي مسترطب (ماص للرطوبة)
I		
Ignition Impure Inert Inorganic Irritation Isolation Isomer	Ignition Impur Inèrte Inorganique Irritation Isolement Isomère	اشتعال مشوب (غير نقى) خامل لا عضوي تهيج ، تهيج عزل مصاوغ ، متصاوغ (مماكب ، متماكب)
L		
Laboratory Literature Litmus	Laboratoire Littérature Tournesol	مختبر أدب عباد الشمس
M		
Magnetic Mechanical Miscible	Magnétique Mécanique Miscible	مغناطيسي ميكانيكي مزوج (قابل للمزج)

الانكليزية	الفرنسية	العربية
Mixture Molecular model	Mélange Modèle moléculaire	مزيج نموذج جزيئي
N		
Neucleophilic Neutral Neutralization	Nucléophile Neutre Neutralisation	أليف النواة (نوكليو فيلي) 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 إجراء

الانكليزية	الفرنسية	العربية
Projection Product Pump Pure	Projection Produit Trompe, pompe Pur	اسقاط منتج ، نتائج مضخة نقي
Q		
Qualitative Quantitative Quaternary	Qualitatif Quantitatif Quatérnaire	كفي كمي رابعي
R		
React Reaction Reagent Rearrangement Reduction Reflux Representation Residue Rotary evaporator Rupture	Reagir Réaction Réactif Transposition Réduction Reflux Représentation Résidu Rotavapeur Rupture	يتفاعل تفاعل كاشف (متفاعل) مراتبية (إعادة ترتيب) اختزال (ارجاع) جريان رجوعي (تقطير ارتدادي) تمثيل نمالة (بقية) مبخرة دوارة فصم
S		
Safety Secondary	Sécurité Secondaire	سلامة ، مأمونية ثانوي


الانكليزية	الفرنسية	العربية
Shake	Agiter	يرج (يخض)
Skeleton	Squelette	هيكل
Skew	Gauche	يساري
Solution	Solution	محلول
Staggered	Décalée	مائل
Stereochemistry	Stereochimie	كيمياء فراغية
Stereomer	Stéréoisomere	مضاوغ أو متمكب فراغي
Still head	Colonne á distiller	وصلة تقطير رأسية ، عمود تقطير
Stirrer	Agitateur	مخلّط (محرك)
Suction	Aspiration	مص ، شفط
Sulfonation	Sulfonation	سلفنة
Suspend	Suspendre	يعلق

T

Tap	Robinet	حنفية
Temperature	Température	درجة الحرارة
Test - tube	Tube á essai	أنبوب اختبار
Toxic	Toxique	سام ، سمي
Turning	Tournure	خراطة

V

Vacuum	Vide	خلاء
Vapour	Vapeur	بخار
Vigreux	Vigreux	فيغرو
Volatile	Volatil	طيار
Volatility	Volatilité	قابلية التطاير ، تطايرية

		
Water - bath Water - pump	Bain - maie 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. Legendre, 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. مظهر مكية

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات

جامعة دمشق
Damascus University