



جامعة البصرة  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء

# الكيمياء العضوية العملية

HUSSA-ALSLAME

STUDENT AT THE COLLEGE OF SCIENCES  
CHEMISTRY DEPARTMENT

طالب: في كلية العلوم قسم الكيمياء

حسام السلمي

تأليف

السيد

الدكتورة

محمد أحمد عبد

حنان عبد الجليل راضي

مدرس

أستاذ مساعد



## بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

### المقدمة

يسرنا أن نقدم هذا الكتاب لطلبتنا الأعزاء راجين الاستفادة منه، حيث إن هذا الكتاب يعنى بتجارب الكيمياء العضوية لجميع مراحل قسم الكيمياء، والذي دفعنا لتأليف مثل هذا الكتاب هي المشاكل التي عانى منها الطلاب والمشرفون على المختبرات من قلة توفر الكتب وخاصة العملية منها، لذلك تم جمع هذه التجارب وعرضها بصورة تفصيلية وسلسة.

تم تقسيم هذا الكتاب إلى ثلاثة أجزاء، الجزء الأول يعنى بالتقنيات المخبرية الأساسية والتي يجب على كل طالب أن يعرفها والتي تشمل الثوابت الفيزيائية وتنقية وفصل المركبات العضوية الصلبة والسائلة، وقد عززت هذه التجارب بالرسوم والإشكال التوضيحية وبصورة مفصلة مع الإبقاء على التناشيرات على الرسوم باللغة الانكليزية لكي يتعلم الطالب الأسماء العلمية لهذه الأجهزة والأدوات ودعمت هذه التجارب بأسئلة لتشجيع الطالب على البحث والدراسة، أما الجزء الثاني فيهتم بتحضير المركبات العضوية وقد اختيرت التجارب البسيطة والشاملة نوعا ما والغير مطولة ودعمت هذه التجارب بالمعادلات والميكانيكيات المقترحة لتكوين النواتج إضافة إلى الأسئلة العلمية. أما الجزء الثالث فيركز على تشخيص المركبات العضوية بالطرق العملية حتى يتوصل الطالب إلى تركيب المركب النهائي وشمل هذا الجزء كل تقنيات التحليل والتشخيص مدعومة بالمعادلات المفصلة، كذلك شمل هذا الجزء التشخيص بمطيافية الأشعة تحت الحمراء.

وأخيرا إذ نقدم هذا الجهد المتواضع إلى إخواننا التدريسيين وأعزائنا الطلبة نأمل إن يرفدونا بملاحظاتهم وآرائهم القيمة ونقدم البناء مستمدين منهم العون ومن خبرتهم وتجاربهم ما يساعدنا في تطوير هذا الكتاب وتقديمه بشكل أفضل..... والله الموفق.

المحتويات  
Contents

الجزء الأول / التقنيات المختبرية	
الموضوع	الصفحة
الثوابت الفيزيائية	1
درجة الانصهار	1
درجة الغليان	5
معامل الانكسار	9
الفعالية الضوئية	12
الكثافة	17
الوزن الجزيئي	19
تنقية المركبات العضوية الصلبة	20
إعادة البلورة	20
التسامي	26
تنقية المركبات العضوية السائلة	31
التقطير البسيط	31
التقطير التجزيئي	35
التقطير تحت الضغط المخلخل	37
التقطير البخاري	38
عزل الليمونين من قشور البرتقال	40
الاستخلاص	41
استخلاص المحاليل	41
استخلاص المواد الصلبة	48



عزل الكافئين من الشاي	50
عزل الباييرين من القفل الاسود	53
الكروماتوغرافيا	55
كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	56
كروماتوغرافيا العمود	64
كروماتوغرافيا الورق	69
<b>الجزء الثاني / تحضير المركبات العموية</b>	
<b>الموضوع</b>	<b>الصفحة</b>
حساب النسبة المئوية لنتاج تفاعل ما	72
تحضير البنزاناالايد (تفاعل شوتن-يومن)	74
تحضير البنزمايد	76
تحضير الاسيتانالايد (استلة الانيلين)	78
تحضير بارا-برومواسيتانالايد	79
تحضير بارا-بروموانيلين	81
نترة الهيدروكاربونات الاروماتية	82
تحضير بارا-نيترواسيتانالايد	83
تحضير بارا-نايتروانيلين	84
سلفنة الهيدروكاربونات الاروماتية	85
سلفنة النفثالين (تحضير بيتا نفتالين سلفونات الصوديوم)	86
سلفنة التلوين (تحضير بارا-تلوين حامض السلفونيك)	88
تحضير الاسترات	88
تحضير بنزوات الاثيل (استرة حامض البنزويك)	89
تحضير الاسبرين (استيل حامض الساليسليك)	92
تحضير ثنائي خلات الهيدروكوبونون	93
تحضير حامض البنزويك (التحلل المائي لبنزوات الاثيل)	94



96	اكسدة الهيدروكاربونات الاروماتية
96	تحضير حامض البنزويك من التلويين
97	تحضير بارا-نيترو حامض البنزويك من بارا-نيترو تلويين
98	تحضير بارا-بنزوكوينون
98	تحضير الانثراكوينون (اكسدة الانثراسين)
99	تفاعلات الاختزال
99	تحضير الانيلين (اختزال النيتروبنزين)
100	تحضير فينيل هيدروكسيل امين
101	تحضير بارا امينوفينول
102	تحضير اثيل بنزين (اختزال كليمينسن للاستيوفينون)
103	تحضير اثيل بنزين (اختزال وولف كشر للاستيوفينون)
104	تحضير وتفاعلات مركبات الديازونيوم
106	تحضير الفينول من الانيلين
107	ازدواج الداى ازو
108	تفاعلات ديلز-در
108	تفاعلات ديلز-در للبنزوكوينون
109	تحضير 1,4-داى هيدروكسي تربتايسين
112	تفاعلات ازدواج الفينولات
115	التفاعلات التنافسية
121	تكوين التراس (تحويل حامض المالك الى حامض الفيوماريك)
123	تكاثف كايزن (تكاثف الاستر)
125	تحضير اثيل اسيتو اسيتات
126	تفاعل هوفمان
127	تحضير الفثاليميد



129	تحضير حامض الاثرانيليك
130	تحضير البنزوين البنزل، حامض البنزليك
135	تكاثف الادلون (تكاثف الاسيتون والبنز الديهايد)
<b>الجزء الثالث / تحضير المركبات العضوية</b>	
	<b>الموضوع</b>
139	التحليل النوعي للعناصر (الصهر مع الصوديوم)
140	الكشف عن النتروجين والكبريت
141	الكشف عن الهالوجينات
145	ذائبية المركبات العضوية
146	المركبات الذائبة في كل من الماء والايثر
146	المركبات الذائبة في الماء و الغير الذائبة في الايثر
147	المركبات الذائبة في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف
148	المركبات الذائبة في محلول بيكاربونات الصوديوم المخفف
149	المركبات الذائبة في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف
149	المركبات الذائبة في حامض الكبريتيك المركز
154	كشوفات المجاميع الفعالة
154	الكشف عن الكحولات - الاصرة المزدوجة
156	الكشف عن الحوامض الكاربوكسيلية
156	الكشف عن الالتهيايد والكتون
157	الكشف عن الامينات
160	الكشف عن الاميدات- الفينولات
161	الكشف عن الاسترات - مركبات النترو
162	الكشف عن الايثرات
163	تحضير بعض الكواشف
165	تحضير المشتقات (مشتق الحامض الكاربوكسيلي- مشتق الاستر)



162	تحضير مشتق الامايد- مشتق الفينول
167	تحضير مشتق الهيدروكربون الاروماتي- الكحول
168	تحضير مشتق الامين
169	كتابة التقرير
172	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
175	قيم ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية
181	تحضير محاليل الحواض

1- لا تتناول أو تشرب أثناء التجربة أبداً.

2- أثناء استخدام المواد الكيميائية لا تشمل قم لتسبب إصابات أبداً.

3- لا تضع المحاليل مباشرة من قنينة الكاشف بل من إناء آخر.

4- لا تخرج أبداً من المختبر إلى القاعة.

5- اخرج قنينة الكاشف في إنائها بعد استخدامها ولا تلمس أو تلمسها.

6- قبل استخدام قنينة الكاشف التي لا تملكها اطلب من أستاذك أو من يملكها.

7- لا تضع يديك أو ملابسك أو حذاءك في المحاليل.

8- لا تضع الأوعية الزجاجية والمعدنية الكيميائية أبداً في المحاليل.

9- لا تشمل المحاليل المزج المحاليل والمواد الأخرى.

10- بعد إرجاع القنينة يجب أن يغسل عن قنينة من الماء وعن الأخرى.

11- لا تضع المواد القابلة للاشتعال قرب القنينة.

12- اطلب من أستاذك قبل استخدام أي مادة كيميائية في المحاليل.

13- يجب التخلص من المواد الكيميائية السامة والأوراق والرقائق المكسورة في سلة المهملات.

14- بعد الانتهاء من التجربة يجب غسل يديك وغسل ملابسك جيداً وتكلم في المحاليل التي استخدمتها وارجعها في إنائها المناسب.



## إرشادات السلامة العامة في المختبر

### توجيهات وإرشادات السلامة العامة في المختبر

يجب على كل طالب قراءة الارشادات التالية عند العمل في المختبرات لضمان السلامة ذلك وللآخرين:

1. يجب لبس الصدرية والنظارات الواقية والقفازات.
2. يمنع التدخين او الاكل او الشرب داخل المختبر.
3. لا يجوز تحت أي ظروف اجراء التجارب بدون اشراف.
4. قبل استعمال الادوات الزجاجية تأكد من نظافتها لكي تحصل على نتائج جيدة.
5. تأكد من اسم المادة الكيميائية التي ترغب في استخدامها وذلك بقراءة اسمها اكثر من مرة.
6. لا تتذوق او تستنشق المادة الكيميائية ابداً.
7. اثناء استخدام الماصة، لا تستعمل الفم لسحب السائل ابداً.
8. لا تسحب المحاليل مباشرة من قنينة الكاشف، بل من البيكر.
9. لا ترجع الزائد من الكاشف الى القنينة.
10. ارجع قناني الكواشف الى امكانها بعد استعماله ولا تنسى ان تغلقها.
11. لا تبدل سدادات قناني الكواشف لكي لا تلوث المواد والمحاليل الموجودة فيها.
12. لا تلمس بيديك أي مادة صلبة او سائلة.
13. لا تمسح الادوات الزجاجية والمواد الكيميائية بتيابك.
14. لا تستعمل المحرار لمزج المحاليل والمواد الاخرى.
15. ابعد الوعاء الذي تسخن فيه السائل عن نفسك وعن الاخرين.
16. لا تضع المواد القابلة للاشتعال قرب اللهب.
17. اترك صندور الماء مفتوحاً قبل وبعد سكب المحاليل في الحوض.
18. يجب التخلص من المواد الكيميائية الصلبة والاوراق والزجاج المكسور في سلة المهملات.
19. بعد الانتهاء من التجربة يجب على الطالب ان يرتب وينظف مكانه جيداً ويفصل الزجاجيات التي استعملها ويرجعها الى مكانها المخصص.





Erlenmeyer flask  
(Conical flask)



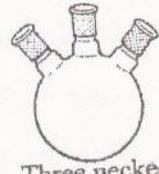
Beaker



Funnel



Round bottom  
flask



Three necked  
round flask



Buchner funnel



Firsch funnel



Filter flask  
(for vacuum filtration)



Dropper



Watch glass



Cylinder



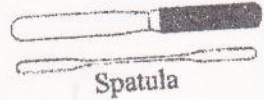
Washing bottle



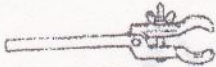
Distillation  
adapter



Vacuum distillation  
adapter



Spatula



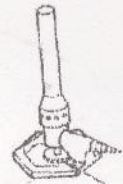
Clamp



Clamp fastener



Wire gauze



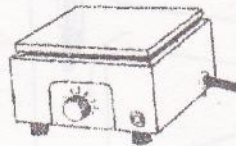
Bunsen burner



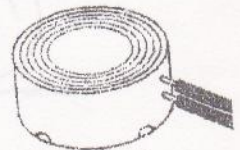
Condenser



Separatory funnel



Hot plate



Water bath



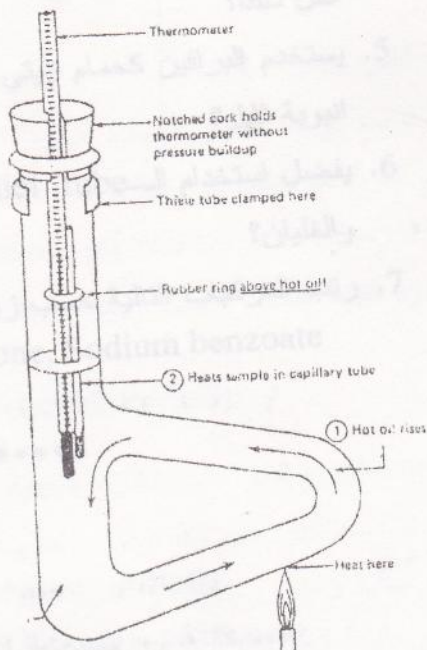
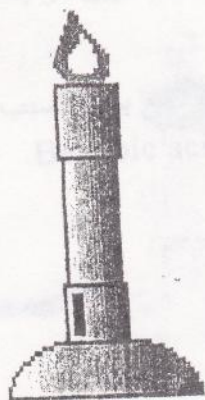
Heating mantle



# الجزء الأول

## التقنيات المختبرية

### Laboratory techniques





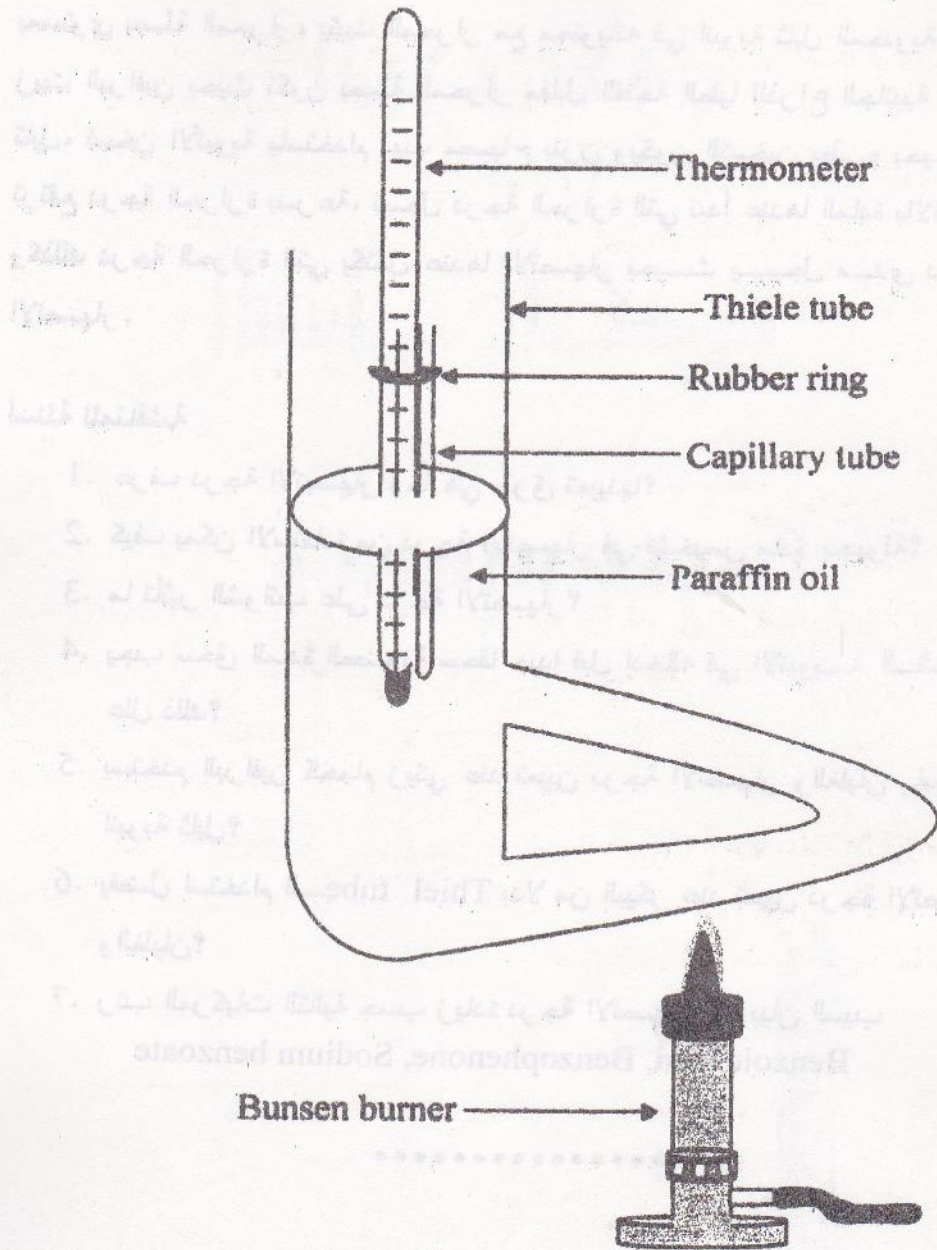
بمستوى بصلة المحرار، يثبت المحرار مع محتوياته في انبوبة ثايل المحتوية على زيت البرافين بحيث تكون بصلة المحرار مقابل الفتحة العليا للذراع الجانبية لانبوبة ثايل، تسخن الأنبوبة باستخدام لهب مصباح بنزن ويكون التسخين بطيء بحيث لا ترتفع درجة الحرارة بسرعة، تسجل درجة الحرارة التي تبدأ عندها المادة بالانصهار وكذلك درجة الحرارة التي يكتمل عندها الانصهار بحيث يسجل مدى درجة الانصهار.

### أسئلة للمناقشة

1. عرف درجة الانصهار وما هي طرق تعيينها؟
2. كيف يمكن الاستفادة من درجة الانصهار في تشخيص مادة مجهولة؟
3. ما تأثير الشوائب على درجة الانصهار؟
4. يجب سحق المادة العضوية سحقاً جيداً قبل إدخاله في الأنبوبة الشعرية، علل ذلك؟
5. يستخدم البرافين كحمام زيتي عند تعيين درجة الانصهار والغليان باستخدام انبوبة ثايل؟
6. يفضل استخدام Thiel tube بدلاً من البيكر عند تعيين درجة الانصهار والغليان؟
7. رتب المركبات التالية حسب زيادة درجة الانصهار مع بيان السبب  
Benzoic acid, Benzophenone, Sodium benzoate

\*\*\*\*\*





درجة الغليان Boiling point  
شكل (٦): جهاز ثابت لقياس درجة الانصهار



تعرف درجة الغليان على انها الدرجة الحرارية التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي.

وتعرف على انها الدرجة الحرارية التي يتم بها التغاب على القوى التي تربط بين الجزيئات وبالتالي تصبح كل جزيئة مفصولة عن الجزيئات الاخرى.

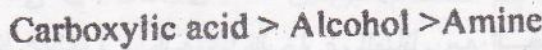
### العوامل المؤثرة على درجة الغليان

#### 1- الوزن الجزيئي

تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي للسلاسل المستقيمة اذ ان زيادة الوزن الجزيئي يؤدي الى زيادة القوى التي تربط بين الجزيئات وبالتالي تحتاج الى طاقة اعلى للتغلب على هذه القوى وفصل الجزيئات بعضها عن البعض الاخر فلذلك تكون درجات غليانها عالية. التفرع يعمل على تقليل درجة الغليان للمركبات التي لهل نفس الوزن الجزيئي ونفس القوى الجزيئية التي تربط جزيئاتها.

#### 2- القوى بين الجزيئات

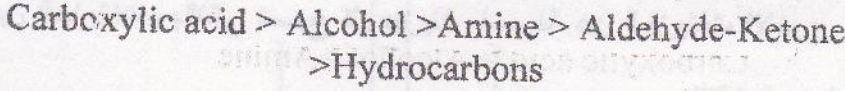
تزداد درجة الغليان بزيادة القوى الثانوية التي تربط بين الجزيئات فالمركبات التي تكون جزيئاتها مرتبطة بواسطة الاصرة الهيدروجينية تكون درجات غليانها اعلى من المركبات الاخرى. فمثلا يكون تسلسل المركبات التالية المحتوية على الاصرة الهيدروجينية حسب تسلسل زيادة درجة الغليان:



حيث تكون الحوامض الكربوكسيلية اعلى درجة غليان من الكحولات والامينات حيث ان الحوامض تكون اصرتين هيدروجينيتين بينما في الكحولات والامينات اصرة هيدروجينية واحدة وتكون في الكحولات اقوى منها في الامينات وذلك بسبب الكهروسالبية العالية للاوكسجين مقارنة بالنتروجين.



بينما المركبات التي تكون جزيئاتها مرتبطة بالاصرة المستقطبة تكون أقل من مركبات التآصر الهيدروجيني ولذلك يكون تسلسل زيادة درجة الغليان للمجاميع المختلفة والمتقاربة في الوزن الجزيئي



### 3- الشوائب

تعمل الشوائب على زيادة درجة الغليان بعكس تأثيرها على درجة الانصهار.

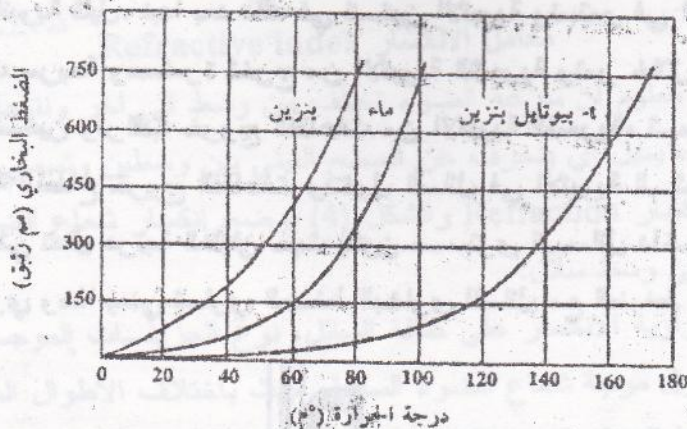
### 4- الضغط

تزداد درجة الغليان كلما ازداد الضغط وتقل كلما قل الضغط، ويستفاد من هذه الظاهرة في تقطير السوائل التي لا يمكن تقطيرها عند الضغط الجوي الاعتيادي فمثلا بعض السوائل تتفكك عندما تقطربها عند درجات غليانها او تتأكسد ففي هذه الحالة تقطر عند ضغط اقل من الضغط الجوي الاعتيادي.

### علاقة الضغط البخاري للسائل بدرجة الغليان

يعرف الضغط البخاري للسائل على انه قابلية الجزيئات على الافلات من سطح السائل وهو يعتمد على درجة الحرارة حيث يزداد الضغط البخاري للسائل بزيادة درجة الحرارة الى ان يصل الى الضغط الجوي عندها تكون درجة الحرارة هي درجة الغليان حيث يتساوى الضغط البخاري للسائل مع الضغط الجوي ويحدث الغليان. المركبات التي لها ضغط بخاري عالي تكون درجات غليانها واطئة مثل الايثرات والشكل (2) يوضح علاقة الضغط البخاري للسائل مع درجة الحرارة.





شكل (2): العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة

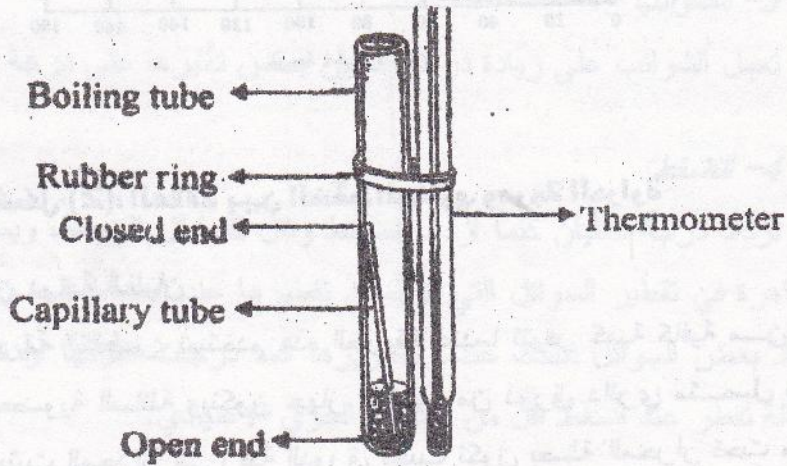
### طرق تعيين درجة الغليان

1- طريقة التقطير: تستخدم هذه الطريقة عندما تتوفر كمية كافية من المادة العضوية السائلة ويتكون جهاز التقطير من دورق دائري متصل بمكثف ويثبت المحرار الى رقبة الدورق بحيث تكون بصلة المحرار تحت مستوى البصلة الجانبية لدورق التقطير. وسنأتي على تفصيل هذه الطريقة في موضوع التقطير البسيط.

### 2- طريقة سيولوبوف *Siwoloboffs method*

في هذه الطريقة يتم استخدام أنبوتين مسدودتين من طرف واحد الأولى انبوية شعيرية اعتيادية كالتى تستخدم لتعيين درجة الانصهار والثانية انبوية عريضة قطرها 5mm وطولها 10-12cm. توضع بضع قطرات من السائل المراد قياس درجة غليانه في الأنبوية العريضة وتدخل الأنبوية الشعيرية في السائل بحيث تكون النهاية المسدودة للأنبوية الشعيرية للأعلى وتربط الانبوية العريضة الى المحرار باستخدام الحلقة المطاطية كما في الشكل (3) ، يغمر المحرار مع ملحقاته في البرافين

الموجود في انبوبة ثايل. نبدأ بعد ذلك في تسخين الانبوبة ونستمر في التسخين لحين ظهور فقاعات سريعة ومستمرة تخرج من الانبوبة الشعرية وتمر خلال السائل، عند ذلك نوقف التسخين ونراقب خروج الفقاعات من الانبوبة الشعرية، تسجل درجة الحرارة لحظة انقطاع خروج الفقاعات ودخول السائل في الانبوبة الشعرية وهذه الدرجة هي التي تمثل درجة الغليان حيث يكون مستوى السائل داخل وخارج الانبوبة متساوي وهذا يعني تساوي الضغط البخاري للسائل مع الضغط الجوي.



شكل (3): جهاز تعيين درجة الغليان

اسئلة للمناقشة

- 1- عرف درجة الغليان وما هي طرق تعيينها؟
- 2- ما هو تأثير كل من الضغط والوزن الجزيئي على درجة الغليان؟
- 3- ما هي علاقة الضغط البخاري للسائل بدرجة الغليان، ارسم مخطط الضغط البخاري؟
- 4- رتب المركبات التالية حسب زيادة درجة الغليان مع بيان السبب؟
- 5- اذا كانت درجة غليان ثنائي ايثيل ايثر  $34^{\circ}\text{C}$  ودرجة غليان الماء  $100^{\circ}\text{C}$  فايهما له ضغط بخاري اعلى ولماذا؟
- 6- ارسم جهاز تعيين درجة الغليان بطريق سيولوبوف مؤشرا على الاجزاء؟



## معامل الانكسار Refractive index

كما هو معلوم ان سرعة الضوء تختلف من وسط الى اخر ونتيجة لذلك فان شعاع الضوء يميل اي ينحرف عن السطح البيني بين وسطين وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة الانكسار Refraction والشكل (4) يوضح انكسار شعاع الضوء عندما يمر من الهواء الى وسط سائل.

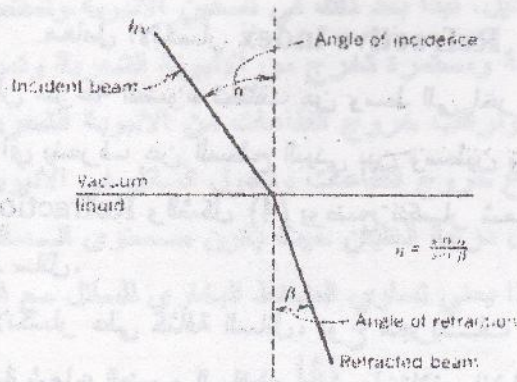
تتوقف زاوية الانكسار على كثافة السائل، نوع الجزيئات الموجودة، درجة الحرارة وطول موجة شعاع الضوء الساقط، حيث باختلاف الاطوال الموجية فان الضوء ينكسر الى كميات مختلفة لهذا السبب فان ضوء الشمس ممكن ان ينشطر الى اطياف مرئية (القوس قزح) بواسطة قطرات الماء، اذا عند استخدام معامل الانكسار كثابت فيزيائي فيجب ان نستخدم طول موجي واحد عادة يكون من نوع Sodium D line عند 589.3nm.

اذا ما استخدمنا الهواء كوسط قياسي وسجلنا زوايا الانكسار عند درجة حرارة واحدة وباستخدام شعاع ضوء ذو طول موجي ثابت، فان زوايا الانكسار تكون صفات مميزة لتلك الاوساط وبالتالي يمكن استخدامها لغرض التشخيص، والتعرف على المركبات السائلة، فمثلا نموذج من البنزين حصلنا عليه من التقطير التجزيئي لمزيج من السوائل اظهر معامل انكسار قيمته  $n_D^{20} 1.4990$  بدلا من معامل الانكسار المسجل في المصادر وهو  $n_D^{20} 1.5011$  وهي قيمة مقاربة للدرجة المسجلة والتي تعطي مقياس لنقاوة المادة.

يعرف معامل الانكسار على انه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ او الهواء الى سرعته في المادة ويعطى بالمعادلة التالية:

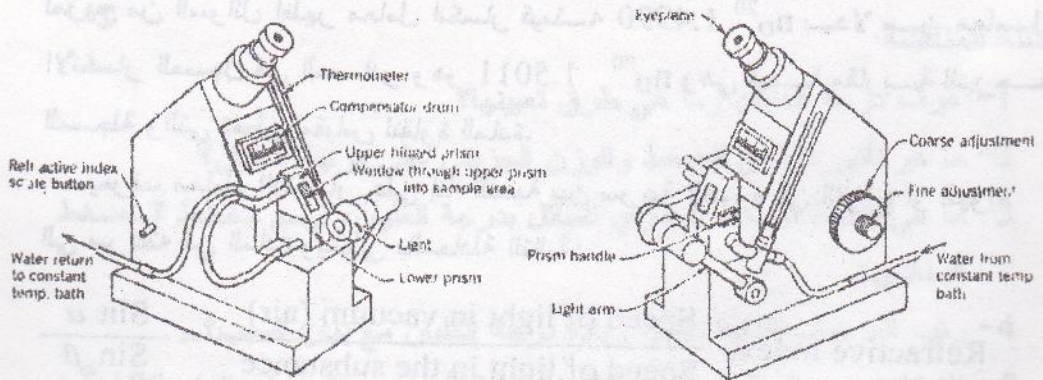
$$\text{Refractive index, } n = \frac{\text{Speed of light in vacuum (air)}}{\text{Speed of light in the substance}} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

حيث ان  $\sin \alpha$  تمثل جيب الزاوية  $\alpha$  وهي زاوية السقوط لشعاع الضوء بالنسبة للعمود على السطح البيني، اما  $\sin \beta$  فتمثل زاوية الانكسار التي يصنعها شعاع الضوء مع هذا العمود كما في الشكل (4).



شكل (4): الانكسار ومعامل

لقياس معامل الانكسار يستخدم جهاز خاص يسمى Refractometer ومن أكثر هذه الأنواع من الأجهزة هو جهاز أبي Abbe refractometer (الشكل 5) وهذا الجهاز مصمم لكي يسمح بمرور شعاع احادي اللون المقابل للشعاع D في الطيف الخطي للصدويوم الذي له الطول الموجي 589.3nm عند درجة حرارة ثابتة. يجب مراعاة ان معامل الانكسار يتأثر بالشوائب وبالتالي فإنه يستخدم للتعرف على نقاوة المادة وكذلك تشخيصها.



شكل (5): جهاز أبي لقياس معامل



تصحيح معامل الانكسار عند درجات الحرارة المختلفة

تتغير قيمة معامل الانكسار لسائل عضوي مع تغير درجة الحرارة فكلما زادت درجة الحرارة قلت قيمة معامل الانكسار، ولقد أوضحت الدراسات أن قيمة معامل الانكسار تقل بحوالي 0.00045 وحدة عندما ترتفع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة. ولإيضاح كيفية تصحيح معامل الانكسار عند درجة حرارة معينة إلى درجة أقل أو درجة أعلى منها نطبق العلاقة التالية:

$$n_{corrected} = n_{observed} + 0.00045 \times (t - 20.0)$$

فمثلاً إذا كان معامل الانكسار  $n_D^{18}$  لسائل ما هي 1.437 فإن قيمته عند  $20^\circ \text{C}$  تكون كالآتي

$$n_{corrected} = 1.437 + 0.00045 \times (18 - 20.0)$$

$$= 1.4361$$

أما إذا كانت قيمة معامل الانكسار  $n_D^{23}$  لسائل ما هي 1.5066 فإن قيمته عند  $20^\circ \text{C}$  تكون كالآتي

$$n_{corrected} = 1.5066 + 0.00045 \times (23 - 20.0)$$

$$= 1.5080$$

قياس معامل الانكسار لسائل

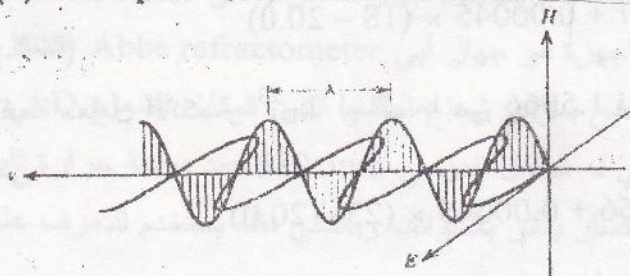
استخدم الجهاز المتوفر في المختبر لقياس معامل الانكسار للسائل المجهول عند درجة حرارة المختبر ثم قم بتصحيح قيمة معامل الانكسار عند  $20^\circ \text{C}$  واستنتج طبيعة المركب المجهول من خلال جداول معامل الانكسار للسوائل والجدول (1) يبين قيم معامل الانكسار لبعض السوائل

Compound	$n_D^{20}$	Compound	$n_D^{20}$
Heptane	1.3876	1-Pentanol	1.4099
Cyclopentane	1.4449	Furan	1.4216
Octane	1.3974	Anisol	1.5221
p-Xylene	1.4958	Benzonitrile	1.5289
Indene	1.5764	Nitromethane	1.3817
Chlorobenzene	1.5241	Nitrobenzene	1.5562
Ethanol	1.3610	Ethyl benzoate	1.5057



## الفعالية الضوئية Optical activity

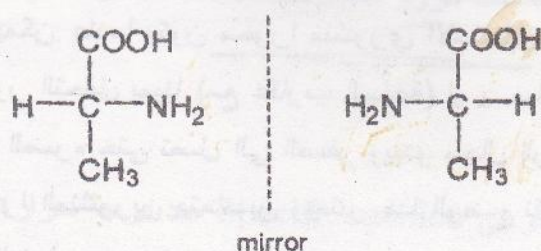
يقصد بالفعالية الضوئية قدرة بعض المركبات على تدوير اتجاه شعاع الضوء المستقطب، يعرف الضوء على أنه شعاع كهرومغناطيسي يتألف من مجال كهربائي ومجال مغناطيسي متذبذبين ويكونان متعامدين واحدا فوق الآخر وفي اتجاه شعاع الضوء المنتشر، ويتكون الضوء الاعتيادي من اشعاعات عديدة ذات توجيه عشوائي من المتجهات الكهربائية. أما الضوء المستقطب Polarized light فهو الضوء الذي تتذبذب موجاته في مستوى واحد أي تكون لكافة الأشعة مجالات كهربائية متراصة ومتوازية والمجالات المغناطيسية متعامدة عليها كما في الشكل (6).



شكل (6): الموجات الكهرومغناطيسية

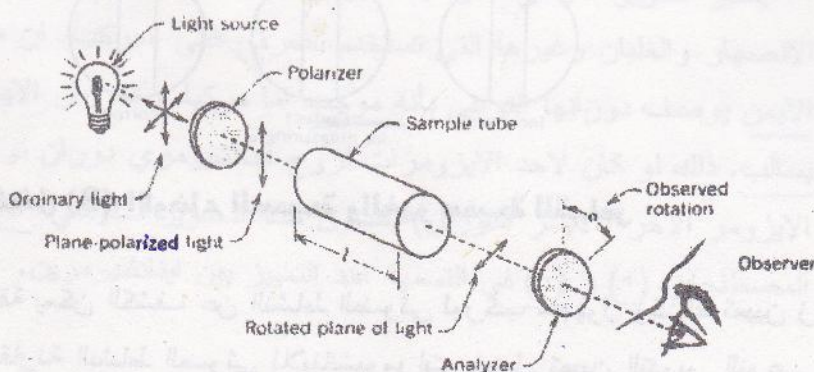
ان المركبات النشطة ضوئيا تتميز بعدم وجود احد عناصر التماثل (مستوى او محور او نقطة) فيه بمعنى ان المركب النشط ضوئيا يكون مركب غير متماثل من الناحية التركيبية وتسمى هذه المركبات بالمركبات الكيرالية، وبفحص المركبات الكيرالية المختلفة وجد ان كلا منها يتميز بوجود ذرة كاربون (واحدة على الاقل) مشبعة ومرتبطة بأربعة ذرات او مجاميع مختلفة تعرف بذرة الكاربون الكيرالية كما في جزيئة الانين ، حيث ان ذرة الكاربون الفا في جزيئة الانين هي ذرة كيرالية لانها متصلة بأربع مجاميع مختلفة ولهذا التركيب ايزومرين غير متطابقين تسمى اينانشيومرات enantiomers





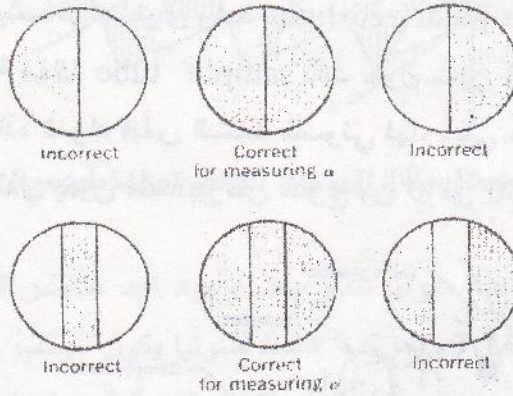
### قياس النشاط الضوئي للأمينات ثنائية

لتعيين زاوية التدوير لشعاع الضوء المستقطب لمركب فعال ضوئياً يستخدم جهاز يسمى المقطاب Polarimeter (الشكل 7)، ويتكون هذا الجهاز من مصدر للضوء عادة يكون مصباح صوديوم ليعطي ضوءاً أحادي اللون Monochromatic light ذو طول موجي واحد (589.5nm) ويأتي مصدر الضوء منشور زجاجي يسمى منشور الاستقطاب Polarizer وعند مرور الضوء خلال هذا المنشور تخرج منه الموجات وهي تتذبذب في مستوى واحد plane polarized light. وإمام هذا المنشور أنبوبة زجاجية شفافة sample tube ذات طول معين (10 سم أو 20 سم) يوضع فيها محلول المادة المراد قياس النشاط الضوئي لها، ويأتي هذه الأنبوبة منشور التحليل Analyzer والذي يكون مثبتاً بقرص مدرج من 0 إلى 180° م .



شكل (7): جهاز المقطاب Polarimeter

في بداية تشغيل الجهاز والأنبوبة فارغة تكون شدة الضوء الخارج من منشور التحليل أكبر ما يمكن عندما يكون محورا منشوري الاستقطاب والتحليل متوازيين . وعند تدوير منشور التحليل يمينا (مع عقارب الساعة) او يسارا (عكس عقارب الساعة) تقل شدة الضوء حتى تصل الى الصفر ويبدو مجال الرؤية معتما تماما عندما يكون محورا المنشورين متعامدين ويعتبر هذا الوضع نقطة الصفر . ثم يوضع محلول المركب النشط ضوئيا في انبوبة البولاريميتز ، عندئذ ينحرف شعاع الضوء المستقطب يمينا او يسارا بزواوية معينة وبالتالي يسمح منشور التحليل بمرور قدره منه ويبدو مجال الرؤية مضيئا بعض الشيء، عندئذ يدار منشور التحليل يمينا او يسارا بزواوية معينة حتى يصبح مجال الرؤية معتما مرة اخرى وتعتبر زاوية الدوران هذه مساوية لزاوية تدوير شعاع الضوء المستقطب للمركب تحت الدراسة ويرمز لها بالرمز  $\alpha$  والشكل (8) يوضح الحالات الصحيحة للقياس بجهاز المقطاب والحالات غير الصحيحة.



شكل (8): الأوضاع الصحيحة والغير صحيحة للقياس

وبهذه الطريقة يمكن الكشف عن النشاط الضوئي لمركب مجهول وكذلك تعيين زاوية التدوير. ولمقارنة النشاط الضوئي للأينانشيومرات يفضل تعيين التدوير النوعي لكل منها و يعرف التدوير النوعي ( $\alpha$ ) لمادة ما بأنه الزاوية (بالدرجات) التي يدور بها



مستوى الاستقطاب عند مرور الضوء المستقطب خلال محلول تركيزه 1 غم/مىل وطوله 10 سم.

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{lc}$$

$[\alpha]_D$  = التدوير النوعي Specific rotation عند درجة حرارة معينة وطول موجي ثابت للضوء

$\alpha$  = التدوير المشاهد Observed rotation

$l$  = طول خلية النموذج (بالديسمتر)

$c$  = تركيز المحلول غم/مىل

وتجدر الاشارة هنا الى ان زاوية التدوير لمركب ما تعتمد قيمتها على بعض

العوامل يجب ان تراعى عند تعيينها وهذه العوامل هي:

1. طبيعة الاينانشيومر
2. طول انبوبة البولاريميتر
3. درجة الحرارة التي يتم عندها القياس
4. الطول الموجي لشعاع الضوء المستقطب
5. المذيب

يعتبر التدوير النوعي للمركب الكيرالي من الثوابت الفيزيائية مثل درجة الانصهار والغليان وغيرها التي تستخدم للتعرف على المركب. ان مركبات الدوران الايمن يوصف دورانها النوعي بأنه موجب اما مركبات الدوران الايسر فيوصف بسالب. ذلك لو كان لاحد الايزومرات لزوج اينانشيومري دوران نوعي  $+150^\circ$  فإن الايزومر الاخر (الايسر الدوران) يكون له تدوير نوعي  $-150^\circ$ . وتستخدم المصطلحات (+) و (-) في التسمية عند التمييز بين اينانشيومرين.

$$\frac{0.5}{10\text{ml}} \quad \frac{0.1}{10\text{ml}} \quad \frac{0.3}{10\text{ml}}$$

طريقة العمل

1. اضبط نقطة الصفر للبولاريمتر وانبوتته مملوءة بالايثانول.
2. جهز محلول المادة المراد قياس زاوية التدوير لها وذلك باذابة 0.5 غم من المادة في 25 مل من الايثانول.
3. انقل المحلول الى انبوبة البولاريمتر ويجب التأكد من عدم وجود فقاعات هوائية داخل الانبوبة بعد ملئها بالمحلول.
4. شغل الجهاز وعين زاوية التدوير
5. احسب التدوير النوعي للمركب قيد الدراسة.

## اسئلة للمناقشة

- (1) عرف الفعالية الضوئية؟
- (2) ما المقصود بالضوء العادي والضوء المستقطب؟
- (3) ارسم جهاز المقطاب مؤشرا على الاجزاء؟
- (4) وضح الية عمل الجهاز؟
- (5) اكتب قانون التدوير الضوئي وماذا يعني كل رمز بالقانون؟
- (6) ما هي العوامل المؤثرة على زاوية التدوير؟
- (7) أي المركبات تكسب ضاهرة التدوير الضوئي وماذا تسمى هذه المركبات؟
- (8) ماذا تعني R و S اذا وضعت امام اسم المركب العضوي؟
- (9) نموذج من الكولسترول وزنه 0.232 غم اذيب في 10 مل كلوروفورم، اعطى تدويرا مقداره  $(-146^\circ)$  عند استخدام بولاريمتر طول خليته 5 سم، ما مقدار التدوير النوعي للكولسترول؟



## الكثافة Density

معرفة كثافة المركبات العضوية تعطي الكثير من المعلومات الهامة بالنسبة لتركيبها خاصة تلك المركبات السائلة التي يصعب تحويلها الى مشتقات صلبة. بالإضافة الى ذلك فإن معرفة كثافة السائل تفيد في حساب الانكسار المولي الذي يساعد في التعرف على تركيب المركب تحت الدراسة. تعرف الكثافة على انها كتلة المادة مقسومة على الحجم الذي تشغله تلك المادة.

$$\text{Density (d)} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}}$$

واسهل طريقة لتعيين كثافة سائل عضوي تشمل تعيين نسبة كتلة حجم معين من السائل الى كتلة نفس الحجم من الماء عند درجة حرارة معينة (t) ثم تحويل هذه النسبة (والتي تعرف بالوزن النوعي Specific gravity) الى كثافة السائل عند 4 °م باستخدام المعادلة

$$\text{Density (d)} = \frac{\text{Weight of liquid at (t)}}{\text{Weight of water at (t)}} \times \text{density of water at (t)}$$

## تعيين كثافة السائل باستخدام القنينة الحجمية

## Determining liquid density with a volumetric flask

تستخدم هذه الطريقة عند توفر كمية كبيرة من النموذج وذلك من خلال وزن القنينة الحجمية (وتسمى ايضا قنينة الكثافة) وهي فارغة ثم تملأ بالسائل المراد تعيين كثافته ويعين وزن قنينة الكثافة مرة اخرى لاستخراج وزن السائل من خلال طرح وزن القنينة وهي فارغة من وزنها وهي مملوءة، ويعين وزن الماء بنفس الطريقة وعند نفس درجة الحرارة ويطبق القانون لحساب كثافة السائل عند درجة الحرارة المعينة.

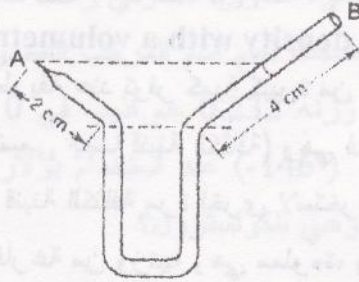
## تعيين كثافة السائل باستخدام البكنوميتر

## Determining liquid density with a pycnometer

تستخدم هذه الطريقة عندما تكون كمية المادة صغيرة وذلك من خلال استخدام

البكنوميتر وتوجد اشكال مختلفة من البكنوميترات مختلفة الحجم تستخدم لتعيين كثافة السائل، ويمكن صنع البكنوميتر من خلال انبوبة شعيرية طولها 14 سم وقطرها 4-2 ملم (كما في الشكل 9) ويعرف وزنه وهو جاف ( $w$ )

لتعيين كثافة السائل يغسل البكنوميتر بالايثانول او الاسيتون ثم يجفف تماما في الفرن، ثم يملأ بالسائل تحت الدراسة والذي يكون موضوعا في حمام مائي عند درجة حرارة معينة ( $t$ ). وبواسطة ورقة ترشيح توضع على فوهة الطرف A، يسحب السائل في الانبوبة بحيث يصبح سطحه قابل للعلامة B على الطرف الاخر للبكنوميتر، ثم نعين وزن البكنوميتر وهو مملوء بالسائل ( $w_1$ ) ومنه نعرف وزن السائل وهو ( $w_1 - w$ ). يفرغ بعد ذلك السائل من البكنوميتر ويعاد تنظيفه وتجفيفه ثم يملأ بماء مقطر عند نفس درجة الحرارة ويعرف وزن البكنوميتر وهو مملوء بالماء ( $w_2$ ) ومنه نعرف وزن الماء وهو يساوي ( $w_2 - w$ ) ومن القراءات السابقة نحسب كثافة السائل بالتعويض في المعادلة السابقة.



شكل (9): جهاز البكنوميتر



### الوزن الجزيئي Molecular weight

توجد عدة طرق لتعيين الوزن الجزيئي للمركبات الا ان معظمها لا يناسب التعرف السريع على قيمة الوزن الجزيئي للمركب المجهول تحت الدراسة. ولهذا الغرض تستخدم الطريقة المعروفة باسم طريقة راست Rast وتعتمد هذه الطريقة على تعيين مقدار الانخفاض في درجة انصهار d-كامفور عند اذابة كمية معينة من المجهول في مقدار معلوم منه.

#### طريقة العمل

عين وزن انبوبة اختبار نظيفة وجافة ثم ضع فيها كمية من المركب تحت الدراسة (حوالي 0.05 غم) واعد وزن الانبوبة لتعرف وزن المركب بالضبط وليكن (W غم). ادخل في الانبوبة كمية من d-كامفور (حوالي 0.5 غم) واعد وزن الانبوبة بمحتوياتها ومنها اعرف وزن كمية d-كامفور بالضبط وليكن (Y). سخن المزيج بواسطة مصباح بنزن حتى ينصهر (لا تسخن لفترة طويلة) ثم برد المزيج واخرج محتويات الانبوبة في زجاجة ساعة ثم اطحن المزيج وخذ منه كمية معينة في انبوبة شعرية وعين درجة انصهار المزيج مستخدما محرار ذو مدى من 130 الى 180° م ويكون تدريجه 0.1° م . وبمعرفة درجة انصهار d-كامفور النقي يمكن حساب مقدار الانخفاض في درجة الانصهار وليكن ( $\Delta t$ ) ومن هذه القراءات يمكن حساب الوزن الجزيئي للمركب المجهول. بالتعويض في المعادلة:

$$M = \frac{K \times W \times 1000}{\Delta t \times Y}$$

M = الوزن الجزيئي للمركب قيد الدراسة

K = ثابت الانخفاض المولالي للمذيب المستخدم وهو 39.7 للكامفور

W = وزن المركب المراد حساب الوزن الجزيئي له

Y = وزن المذيب المستخدم (مثلا d-كامفور)

$\Delta t$  = مقدار الانخفاض في درجة الانصهار

ويمكن استخدام مركبات أخرى غير d-كامفر ومن أمثلتها المركبات الموضحة في الجدول (2)

Compound	Melting point (°C)	Molal depression constant (°C)
Camphene	49.0	31.08
Cyclo-pentadecanone	65.6	21.30
Tetrahydrothiophen-1,1-dioxide	27.0	66.0
Tri'brompphenol	96.0	20.4
Diphenyl	70.0	8.0
Naphthalene	80.2	6.9

ويفضل تعيين الوزن الجزيئي بهذه الطريقة ان تجرى القياسات على مركب معلوم الوزن الجزيئي.

### تنقية المركبات العضوية الصلبة

#### إعادة البلورة

#### Recrystallization

إن عملية البلورة هي إحدى الطرق المتبعة في تنقية المواد العضوية الصلبة التي نحصل عليها من التفاعلات المختلفة أو التي تعزل من بعض العناصر الطبيعية مثل الأوراق والبنور.

تتم عملية البلورة في ستة خطوات أساسية هي:

1. إذابة المادة في مذيب مناسب عند درجة حرارة عالية.
2. ترشيح المحلول الناتج وهو ساخن لإزالة الشوائب غير الذائبة.
3. ترك الراشح ليبرد ببطء لتترسب بلورات المادة العضوية الصلبة.



4. ترشيح البلورات من المحلول في قمع الترشيح.
5. غسل البلورات وهي في القمع بكمية قليلة من المذيب المستخدم قسي عملية التبلور لإزالة جزيئات المحلول الأم Mother liquor.
6. تجفيف البلورات.

المذيب المناسب لإجراء تبلور مركب ما يجب ان تتوفر فيه الشروط التالية:

1. يجب أن يذيب المركب المراد بلورته وهو ساخن (يذيب أكبر كمية من المادة وهو ساخن).
2. يجب أن يذيب الشوائب وهو بارد.
3. يجب أن لا يتفاعل كيميائيا مع المركبات المراد بلورتها.
4. يجب أن تكون درجة غليانه أقل من درجة انصهار المركبات المراد بلورتها.
5. يجب أن يتميز بسهولة إزالته من البلورات عند تجفيفها.

وهناك شروط تزيد من مثالية المذيب حيث إن توفر هذه الشروط إضافة إلى الشروط أعلاه تجعل المذيب مثالي ومنها أن يكون المذيب غير سام وغير قابل للاشتعال ورخيص الثمن.

إن الشوائب أما أن تكون غير ذائبة في المذيب كليا وبالتالي يمكن ترشيحها من المحلول الساخن أو تكون ذائبة في المذيب بصورة كبيرة لذلك ستعرف تبقى في المحلول أثناء عملية البلورة.

### الكربون المنشط Activated carbon

يمكن تقسيم الكربون الصناعي بشكل عام إلى قسمين رئيسيين:

- 1) الكربون غير البلوري ويشمل هذا النوع كل من اسود الكربون Carbon black والكربون المنشط Activated carbon
- 2) الكربون البلوري ويشمل الكرافيت Graphite والماس Diamond



لذلك يعتبر الكربون المنشط أحد صور الكربون غير البلوري ويمتاز بقابليته الكبيرة على امتزاز المواد السائلة والغازية (الامتزاز هو عملية احتجاز لجزيئات أو ذرات المادة الممتزة Adsorbate على سطح المادة المازة Adsorbent).

تكون بعض النماذج محتوية على مواد ذاتية ملونة تسبب تلون المحلول وبلورات المادة العضوية بلون مصفر أو تسبب عتمة في ألوان مادة عضوية ملونة. فيمكن إزالة هذه الشوائب الملونة باستخدام الفحم الحيواني Charcoal وهو عبارة عن مسحوق ناعم من الفحم المحضر من حرق العظام ويسمى أيضا بالكربون المنشط. يحدث امتصاص للشوائب الملونة على سطح الكربون المنشط لأنه يعمل على تجهيز سطح واسع وفعال لامتصاص المواد الملونة الذاتية والبوليمرات والنواتج الثانوية الفعالة والمتكونة بكميات ضئيلة في معظم التفاعلات العضوية. توجد شروط يجب إتباعها عند إضافة الفحم الحيواني في حالة وجود الشوائب الملونة وهي:

1. يضاف الفحم الحيواني إلى المحلول وهو ساخن ويستمر بالتسخين لفترة مناسبة مع الرج ولا يسخن المعلق لفترة طويلة لان فعالية الفحم الحيواني تقل بارتفاع درجة الحرارة.
2. يضاف الفحم الحيواني بعد التأكد من ذوبان المادة العضوية في المذيب
3. عدم إضافة كمية كبيرة من الفحم الحيواني لأن الزيادة بالفحم الحيواني تؤدي إلى امتصاص كمية من المادة العضوية المراد تنقيتها ويسبب خسارة في كمية الناتج.

### البلورة والترسيب Crystallization and Precipitation

هنالك فرق كبير بين البلورة والترسيب إذ إن الترسيب هو عملية تكوين مادة صلبة بينما البلورة هي عملية تكوين بطيئة لبلورات صلبة، لذلك لا يبرد المحلول المشبع (الذي يحتوي على المادة النقية) بسرعة وإنما يترك للتبلور بصورة بطيئة وذلك لأنه إذا برد المحلول بصورة سريعة فإن المركب سوف يترسب بدلا من إن يتبلور وهنالك فرق كبير بين الحالتين إذ إن عملية الترسيب هي عملية سريعة لذلك فإن المادة المترسبة ربما تحتوي على الشوائب التي تحبس داخل التركيب البلوري



المتكون بسرعة في حين في عملية البلورة وإذا ترك المحلول للتبلور بصورة بطيئة فإن الشوائب سوف تحاول الابتعاد عن التركيب البلوري وذلك لأن الجزيئات في الشبكة البلورية في حالة توازن مع الجزيئات في المحلول فالجزيئات غير الملائمة للتركيب البلوري (الجزيئات الغريبة) عادة ما تعود إلى المحلول وتُفقد الجزيئات الملائمة تبقى في المحلول.

### الشيء يذيب مثيله Like Dissolve Like

وهي قاعدة عامة لذوبان المركبات العضوية فالمركبات القطبية تذوب في مذيبات القطبية والمركبات اللاقطبية تذوب في مذيبات اللاقطبية فمثلاً الكحولات التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل (OH) تذوب في الماء بسبب تكوين الاصرة الهيدروجينية بين الماء والكحول ولكن عند زيادة السلسلة الهيدروكربونية في الكحول تقل قابلية ذوبانه في الماء ولكن ربما تذوب في مذيبات أخرى مثل الايثانول. الحوامض الكربوكسيلية التي تحتوي على مجموعة (COOH) والأمينات التي تحتوي على مجموعة (NH, NH<sub>2</sub>) تستطيع كذلك ان تكون اصصرة هيدروجينية وهي تذوب في المذيبات القطبية مثل الكحولات. المركبات ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة لا تذوب في المذيبات القطبية بسبب الاصرة C-H و C-C الغير قطبية ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية مثل البتروليوم ايثر و رابع كلوريد الكربون وغيرها. تقاس قطبية المذيب بما يعرف بثابت العزل الكهربائي Dielectric constant(ε).

والجدول (3) يبين بعض انواع المذيبات القطبية واللاقطبية

### المذيب المزوج Solvent pair

وهو عبارة عن مذيبين ممتزجين مع بعضهما ومختلفين في قابلية اذابتهما لمادة معينة بحيث ان احد المذيبين يذيب المادة بسرعة والمذيب الاخر لا يذيب المادة. فمثلاً العديد من المركبات العضوية القطبية تذوب بصورة كبيرة في الايثانول ولكن لا تذوب في الماء. لذلك تذاب المادة بكمية من الايثانول الساخن وبعدها يضاف الماء قطرة قطرة الى ان يصبح المحلول متعكر او ضبابي. ومن امثلة المذيبات المزوجة

methanol-water, ethanol-water, acetone-water, diethyl ether-methanol, benzene-ligroin

جدول (3): اهم المذيبات العضوية وبعض خصائصها الفيزيائية

Name	Formula	Dielectric constant ( $\epsilon$ )	Boiling point	Miscibility with water	Comments
Water	H <sub>2</sub> O	78.5	100	-	-
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.6	65	Yes	F, T
Ethanol (95%)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	24.3	78	Yes	F
Acetone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	20.7	56	Yes	F
Methylene chloride	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.1	41	No	-
Ethyl acetate	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.0	77	No	F
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	4.8	61	No	T
Diethyl ether	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	4.3	35	No	Highly F
Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	2.4	111	No	F
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.3	80	No	F, T
Carbon tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	2.2	77	No	T
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2.0	81	No	F
Ligroin	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	~1.9	-	No	F
Petroleum ether	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	~1.8	30-60	No	F

F=Flammable

T=Toxic

### الترشيح Filtration

تستخدم عملية الترشيح لإغراض كثيرة منها

1. فصل شوائب صلبة عن سائل أو محلول
2. جمع ناتج صلب من مزيج التفاعل أو من المحلول الذي بلور منه مركب ما.

وتوجد طريقتين للترشيح

(1) **ترشيح الجاذبية Gravity Filtration** :- وهي ابسط تقنيات الترشيح ويتم

عن طريق صب المحلول الذي يحتوي المواد الصلبة في ورقة ترشيح مطوية

(بهينة مخروط Conical أو بهيئة مخروط متعدد الطيات Fluted) وموضوعة

في قمع الترشيح حيث يمر المحلول خلال مسامات ورقة الترشيح إلى الدورق



المخروطي وتبقى المواد الصلبة في الورقة. إن ورقة الترشيح ذات الطيات تسرع من عملية الترشيح أكثر من ورقة الترشيح المخروطية وذلك لسببين:

(a) أنها تكثر من المساحة السطحية التي يمر من خلالها المحلول.

(b) تسمح بمرور الهواء من جوانبها وبالتالي تمنع من تولد ضغط داخل الدورق.

2) **ترشيح الشفط (التفريغ) Vacuum Filtration**:- في هذه العملية يتم الترشيح عن طريق خفض الضغط في اناء الترشيح بسحب الهواء داخل دورق الترشيح بواسطة مضخة ماصة، لذلك يكون ترشيح التفريغ اسرع من ترشيح الجاذبية.

يستخدم في هذه الطريقة نوعين من قمع الترشيح هما:

(a) **قمع بخنر Buchner funnel**: ويستخدم لفصل الكميات الكبيرة من المادة الصلبة.

(b) **قمع هيرش Hirsch funnel**: ويستخدم لفصل الكميات القليلة من المادة الصلبة.

### بلورة حامض البنزويك من الماء

#### Crystallization of benzoic acid from water

ضع 2 غم من حامض البنزويك غير النقي في دورق مخروطي Conical flask ثم اضع اليه 100 مل من الماء المقطر. سخن المزيج باستخدام مصباح بزنن (لا يستخدم اللهب مع المذيبات القابلة للاشتعال) مع التحريك حتى الغليان واستمر في التسخين حتى تذوب كل كمية الحامض المستخدمة. جهز ورقة ترشيح ذات طيات وضعها في قمع الترشيح فوق دورق مخروطي يحتوي على حوالي 2-3 مل من الماء. سخن الماء داخل الدورق واثناء ذلك رشح المحلول الساخن للحامض. يجب أن لا تدع فرصة للدورق ليبرد أثناء عملية الترشيح حتى لا يترسب الحامض على ورقة الترشيح أو في عنق القمع. بعد إتمام عملية الترشيح اترك الرشح في الدورق ليبرد ببطء ولاحظ انفصال البلورات (حامض البنزويك). عندما يأخذ الدورق ومحتوياته درجة حرارة الغرفة، رشح بلورات الحامض في قمع بخنر ثم اغسل

البلورات بقليل من الماء واطرها حتى تجف تماما. اجمع البلورات وسجل وزنها ثم عين درجة الانصهار. احسب النسبة المئوية للمادة النقية.

اسئلة للمناقشة

- (1) ما هي الخطوات الاساسية المتبعة في عملية البلورة؟
- (2) ما هي الشروط الواجب توفرها في المذيب المستخدم لبلورة مركب ما؟
- (3) ما المقصود بالكربون المنشط وما الغاية من اضافته؟
- (4) ما الفرق بين البلورة والترسيب؟
- (5) ما المقصود بالمذيب المزدوج؟
- (6) يفضل استخدام الدورق المخروطي في عملية البلورة، علل ذلك؟

### التسامي

### Sublimation

تعرف عملية التسامي على أنها تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة أي ان عملية التسامي هي عملية تقطير غير اعتيادية. وهناك ثلاث طرق لتبخير المادة عند تسخينها:

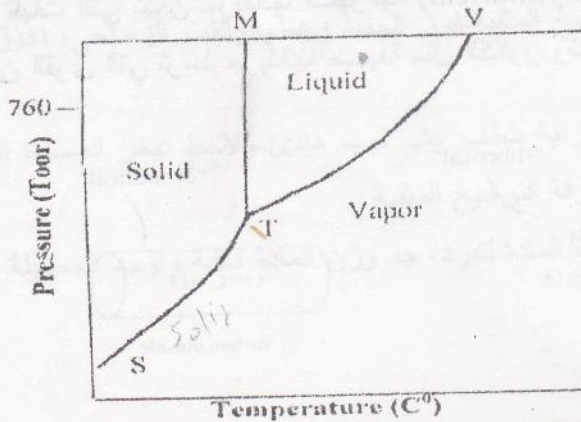
1. عندما تكون المادة سائلة تحت الظروف الاعتيادية فمن الممكن ان تغلي عند درجة حرارة وضغط معينين.
2. عندما تكون المادة صلبة تحت الظروف الاعتيادية فمن الممكن أن تنصهر أولا عند درجة حرارة معينة وعند ارتفاع درجة الحرارة تغلي كما في السوائل الاعتيادية.
3. إذا كانت المادة صلبة تحت الظروف الاعتيادية فمن الممكن ان تتطاير دون ان تنصهر عند درجة حرارة معينة وضغط معين. وكذلك تكاثف ابخرة المادة يمكن ان يحدث بثلاث طرق:
  1. تتحول الابخرة الى سائل فقط
  2. تتحول الابخرة الى سائل ثم تتصلب
  3. تتحول الابخرة الى الحالة الصلبة دون المرور في الحالة السائلة



ان عبارة التقطير تطلق على التحولات (1) و (2) اما عبارة التسامي فهي تطلق على التحول (3).

ولفهم الشروط التي تسيطر على عملية التسامي نلاحظ مخطط حالة الاتزان صلب- سائل - بخار والذي يمثل حالة الاتزان بين الأطوار الثلاثة، إن المنحني (TM) يمثل حالة الاتزان بين الصلب والسائل أي درجة الحرارة والضغط التي يكون فيها الصلب والسائل في حالة اتزان، المنحني (TV) يمثل حالة الاتزان بين السائل والبخار أي درجة الحرارة والضغط التي يكون فيها السائل والبخار في حالة اتزان، اما المنحني (ST) يمثل حالة الاتزان بين الصلب والبخار أي درجة الحرارة والضغط التي يكون فيها الصلب في حالة اتزان مع البخار (الشكل 10). ان درجة الانصهار هي الدرجة الحرارية التي يكون فيها الصلب في حالة اتزان مع سائله تحت الضغط الجوي الاعتيادي فعليه ولأجل حصول عملية التسامي أي تحول الصلب الى بخار دون المرور في الحالة الوسطية (الحالة السائلة) يجب ان لا يرتفع الضغط عن مستوى النقطة الثلاثية (T) (triple point) وهي نقطة تقاطع الصلب والسائل والبخار.

أي بمعنى آخر لا بد ان يكون للمادة الصلبة ضغط بخاري عالي عند درجة انصهارها وهذه الصفة تكتسبها القليل من المركبات العضوية الصلبة ولذلك فأن استخدام هذه التقنية في تنقية المواد الصلبة ليست عامة.



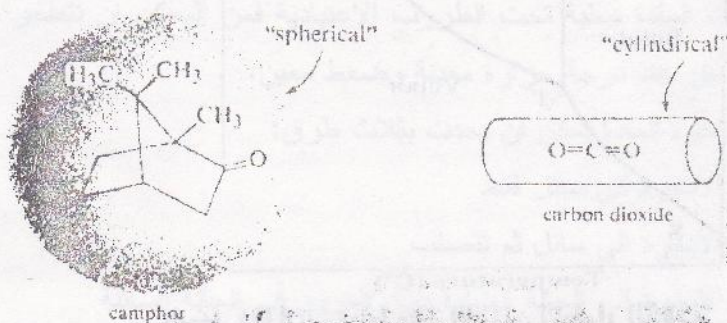
شكل (10): مخطط حالة الاتزان للأطوار الثلاثة

إذا لأجل ان يتسامى المركب يجب ان يمتلك ضغط بخاري عالي عند درجة انصهاره لذلك تكون هذه العملية محدودة لأن اغلب المركبات الصلبة تمتلك ضغط بخاري واطئ، الجدول (4) يبين الضغط البخاري لبعض المواد عند درجة انصهارها

جدول (4): الضغط البخاري لبعض المواد عند درجة انصهارها

Compound	Mp (°C)	Vapor pressure (mm/Hg) at Mp
Hexachloroethane	186	780
Camphor	179	370
Iodine	114	90
p-dichlorobenzene	53	8.5
Naphthalene	80	7
Benzoic acid	122	6
p-nitrobenzaldehyde	106	0.009

لأجل أن يتبخر المركب الصلب يجب ان يمتلك ضغط بخاري عالي مقارنة بالمركبات الصلبة الاعتيادية ولكي يكون للمركب ضغط بخاري عال يجب ان تكون القوى التي تربط بين جزيئاته ضعيفة (Weak intermolecular attraction) وأحد العوامل التي تحدد طبيعة القوى بين الجزيئات هو شكل الجزيئة فمثلاً المركبات التي تكون جزيئاتها اسطوانية (Cylindrical) أو كروية (Spherical) تكون القوى التي تربط جزيئاتها ضعيفة مثل الكافور وثاني اوكسيد الكربون





## مميزات عملية التسامي

1. لا يستخدم مذيب نحتاج لزالته فيما بعد.
2. يمكن ازالة جزيئات الماء بسهولة فمثلا مادة الكافئين (تسامي عند 178 وتصحىر عند 236 °م) تمتص الماء من الهواء الجوى تدريجيا مكونة الهيدرات المقابلة واثناء التسامي يفقد الماء ونحصل على الكافئين النقى.
3. التنقية بالتسامي اسرع من التنقية بالتبلور

## تنقية حامض البنزويك بالتسامي

## Purification of benzoic acid by sublimation

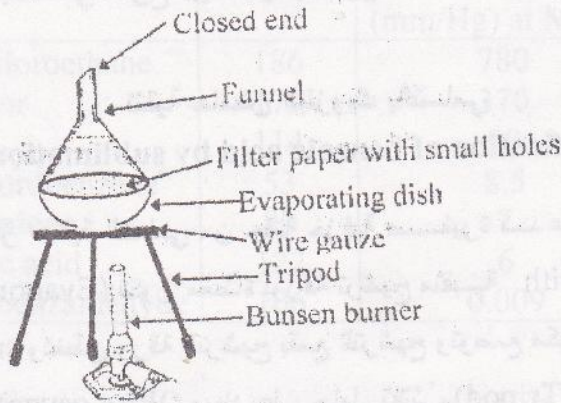
يتكون جهاز عملية التسامي من جفنة خزفية صغيرة تدعى جفنة التبخير (Evaporating dish) تكون مغطاة بورقة ترشيح مثقبة (Filter paper with small holes) وتغطى ورقة الترشيح بقمع الترشيح وتوضع مكونات الجهاز على مشبك معدني (Wire gauze) مسند على حامل ثلاثي (Tripod) كما فى الشكل (11)

## طريقة العمل

1. ضع كمية موزونة من حامض البنزويك غير النقى فى الجفنة الخزفية
2. ضع ورقة الترشيح المثقبة فوق الجفنة وغطها بالقمع الزجاجي، اغرق ساق القمع بالقطن
3. سخن الجفنة الخزفية بلطف على لهب هادئ ولاحظ تبخر المادة السائلة وتجمعها على ورقة الترشيح المثقبة
4. ابعد اللهب واترك المادة لتبرد، جد وزن المادة النقية واوجد الحصيلة

ملاحظات:

- ❖ فائدة ورقة الترشيح المثقبة هو لمنع المادة المتسامية من السقوط والامتزاج مع المواد المثقبة
- ❖ فائدة القمع والذي يكون مسدود من الاعلى يعمل على تكاثف البخرة المتصاعدة عند اصطدامها بالجدران الداخلية للقمع ونزول المادة الصلبة وتجمعها على ورقة الترشيح



شكل (11): جهاز عملية

أسئلة للمناقشة

- 1) ارسم مخطط حالة الاتزان للأطوار الثلاثة مبينا مناطق الانصهار والغليان والتسامي مع شرط حصول كل منهما؟
- 2) ما هي مميزات عملية التسامي (المحاسن والمساوي)؟
- 3) ما الفرق بين التنقية بالتسامي والتنقية بالتبلور من حيث (النقاوة- كمية الناتج- سرعة العملية)؟
- 4) لماذا تكون عملية التسامي محدودة نوعا ما على بعض المركبات؟



## تنقية المركبات العضوية السائلة

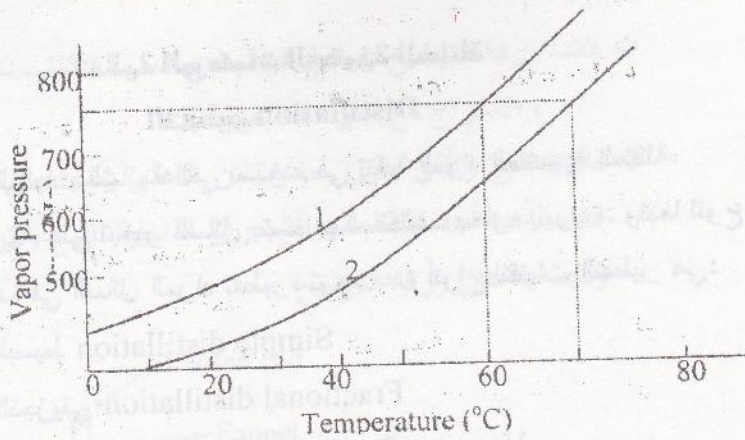
## التقطير Distillation

التقطير من التقنيات الشائعة التي تستخدم في تنقية المواد العضوية السائلة، وتعتمد هذه الطريقة على تبخير السائل بتسخينه ثم تكثيف بخاره بتبريده. وتبعاً لنوع الشوائب الموجودة في السائل المراد تقطيره توجد عدة أنواع لتقنيات التقطير هي:

1. التقطير البسيط Simple distillation
2. التقطير التجزيئي Fractional distillation
3. التقطير تحت الضغط المخلخل Vacuum distillation
4. التقطير البخاري Steam distillation

## التقطير البسيط Simple distillation

تستخدم هذه التقنية عندما تكون المادة الشائبة الذائبة في السائل المراد تنقيته مادة غير متطايرة (أي مادة صلبة أو سائل آخر درجة غليانه عالية). وجود هذه الشوائب يؤدي إلى انخفاض في الضغط البخاري للسائل والشكل (12) يوضح هذا التأثير. في هذا الشكل المنحني 1 يمثل العلاقة بين الضغط البخاري للسائل ودرجة حرارة السائل النقي تحت الضغط الجوي الاعتيادي (760mm/Hg)، ومن هذا المنحني يتبين ان درجة الغليان هي  $60^{\circ}\text{C}$ . والمنحني 2 يمثل نفس العلاقة لنفس السائل الذي يحتوي على شوائب غير متطايرة ويتضح منه ان الضغط البخاري عند أي درجة حرارة اقل من الضغط البخاري للسائل النقي عند نفس الدرجة. ولذلك نجد ان درجة غليان السائل غير النقي تكون اعلى من السائل النقي تحت أي ضغط. فمثلاً تحت ضغط 760mm/Hg درجة غليان السائل غير النقي هي  $69^{\circ}\text{C}$  م بينما هي  $60^{\circ}\text{C}$  م للسائل النقي.



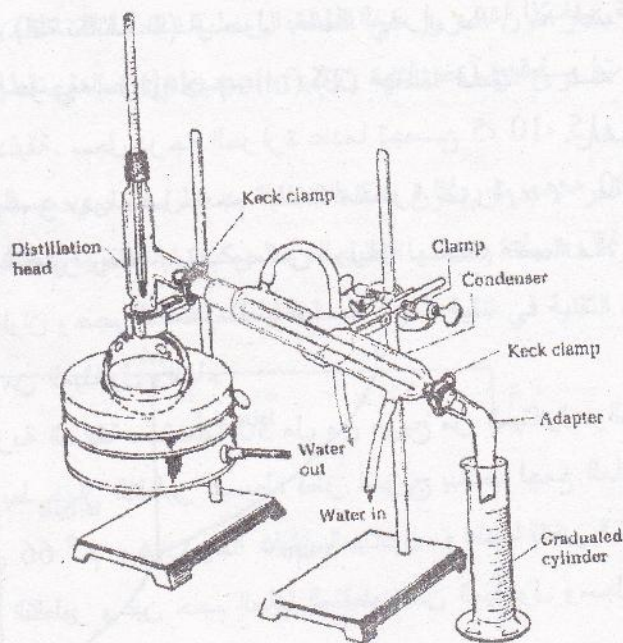
شكل (12): العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة  
للسائل النقي (1) وسائل يحتوي على شوائب

لإجراء عملية التقطير البسيط يستخدم الجهاز المبين في الشكل (13) وهو يتكون من دورق التقطير (round-bottom flask) الذي يملأ لمنتصفه بالسائل المراد تنقيته ويثبت عليه رأس تقطير (distillation head) يمر خلاله محرار (thermometer) بحيث تكون بصلته بمستوى الذراع الجانبية لرأس التقطير. ويتصل بهذا الذراع مكثف (condenser) تثبت في نهايته وصلة استقبال (adapter) تتصل بدورق مستقبل receiving flask تجمع فيه المادة المتقطرة ويمكن استخدام دورق مخروطي أو أسطوانة مدرجة graduated cylinder لاستقبال المادة المتقطرة. تبدأ العملية بإضافة 2-4 من حجر الغليان boiling chips إلى السائل المراد تنقيته (يعمل حجر الغليان على تنظيم عملية الغليان) ثم يسخن الدورق بوسيلة تسخين مناسبة (يفضل أن تكون كهربائية) حتى يغلي السائل بداخله (يتساوى الضغط البخاري للسائل مع الضغط الخارجي)، عندئذ يتصاعد البخار من رأس التقطير وعند مروره بالذراع الجانبية يقابل السطح الداخلي البارد للمكثف فيتكثف البخار ويخرج من الطرف الآخر للمكثف على هيئة قطرات تتجمع في دورق الاستقبال ويجب أن تجري عملية التقطير البسيط بحيث يكون معدل



خروج القطرات حوالي 3-4 قطرات كل دقيقة. نلاحظ قطرة من السائل المتكاثف متعلقة في بصلة المحرار باستمرار وهنا يكون السائل وبخاره في حالة اتزان، درجة الحرارة المسجلة هي درجة الغليان الحقيقية وعندما تزداد كمية الحرارة تكثفون الأبخرة في حالة ما فوق درجة الغليان (super heating) وتختفي القطرة المتعلقة في بصلة المحرار وترتفع درجة الحرارة فوق درجة الغليان.

ان محلول سائلين ممتزجين مثلا رابع كلوريد الكربون (bp=76) والتولوين (bp=111) ينقطر عند درجة حرارية اوطأ من درجة غليان أي من السائلين ويكون تركيب المزيج المنقطر متغيرا خلال العملية ويحدث الغليان عندما يكون مجموع الضغوط الجزئية للسائلين مساويا للضغط الجوي.



شكل (13): جهاز التقطير البسيط

## مزيج الأيزوتروبي Azeotropic Mixture

هو مزيج من السوائل بنسب محددة يتقطر عند درجة حرارية ثابتة دون تغير في نسب المكونات ودرجة الغليان هذه تكون عادة اقل من درجة غليان أي من المكونين فمثلا مزيج ايزوتروبي يتكون من 32.4% ايثانول (bp=78) مع 67.6% بنزين (bp=80) يغلي عند درجة 68° م.

## تقطير سائل نقي

ضع في دورق دائري 50 مل من الميثانول النقي واطف قطعيتين من حجر الغليان ، ثبت فوق الدورق رأس التقطير Distillation head ثم اربطه الى المكثف وتأكد من ان جميع التوصيلات محكمة (انصب الجهاز كما في الشكل (13)). ابدأ بتسخين الدورق بلطف حتى يبدأ السائل داخله بالغليان ثم اضبط معدل التسخين بحيث تتحرك حاقة تكاثف البخار حول بصلة المحرار وتبدأ الابخرة في دخول المكثف. سجل درجة الحرارة ويجب ان يكون معدل خروج قطرات السائل 3-4 قطرات في الدقيقة. سجل درجة الحرارة عندما تجمع 5، 10، 15، 20 مل من المادة المتقطرة. وعندما يصل حجم المادة المتقطرة الذي تم جمعه 20 مل اوقف اوقف عملية التقطير وذلك بابعاد مصدر الحرارة . ارسم على ورقة بيانية العلاقة بين درجة الغليان وحجم المادة المتقطرة.

## تقطير مزيج من الميثانول والماء

اعد التجربة السابقة مستخدما 30 مل من مزيج من الميثانول والماء في دورق الغليان ثم اربط جهاز التقطير البسيط. قطر المزيج ببطء، اجمع المادة المتقطرة عند درجة الغليان 66° م وهي درجة غليان الميثانول، وعندما تتغير قسراة المحرار اوقف عملية التقطير وعين حجم المادة المتقطرة من الميثانول وسجل نسبة الماء والميثانول في المزيج.

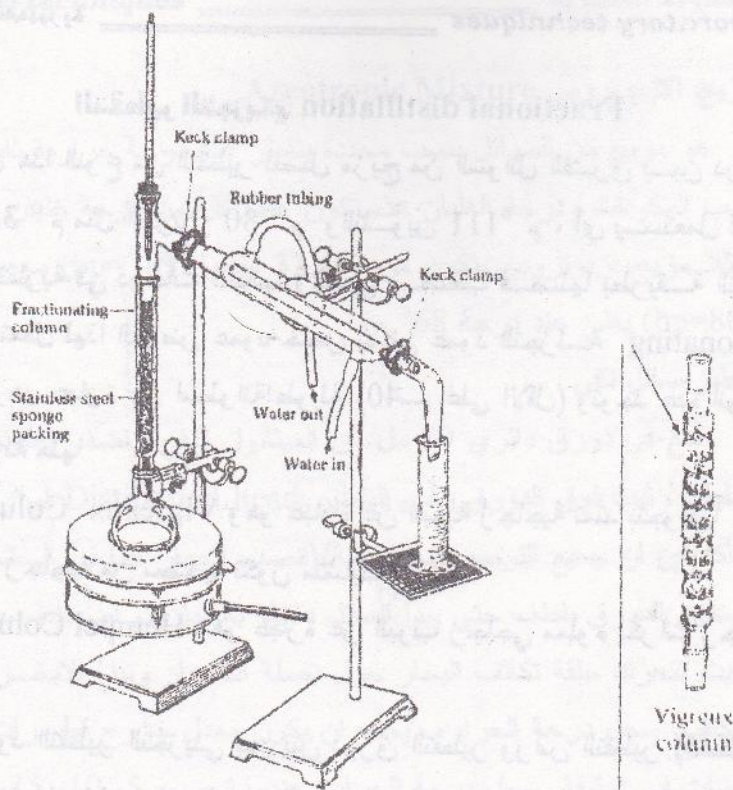


## التقطير التجزيئي Fractional distillation

يستعمل هذا النوع من التقطير لفصل مزيج من السوائل الفرق بين درجات غليانها  $35^{\circ}\text{C}$  م مثل البنزين  $80^{\circ}\text{C}$  م والتلوين  $111^{\circ}\text{C}$  م ، أي يستعمل لفصل السوائل المتقاربة في درجات غليانها والتي يصعب فصلها بطريقة التقطير البسيط. ويستعمل لهذا الغرض عمود خاص يدعى عمود التجزئة Fractionating column وهو عبارة عن اسطوانة طويلة (40سم على الأقل) وتوجد عدة انواع من اعمدة التجزئة منها

1. Vigreux Column وهو عبارة عن انبوبة زجاجية تمتد بتجويفها الداخلي نوات زجاجية من سطحها تكون متشابكة.
2. Hempel Column وهو عبارة عن انبوب زجاجي مملوء بكرات زجاجية صغيرة.

يثبت عمود التقطير التجزيئي بين دورق التقطير ورأس التقطير (الشكل 14) ويمر خلاله البخار قبل ان يصل الى المكثف، تعمل النوات الزجاجية او الكرات الزجاجية على تجهيز سطحها واسعا يعمل على تبريد جزء من الأبخرة وتكاثفها ثم رجوعها الى دورق التقطير، فالأبخرة التي تكون اقل تطايرا هي التي تتكاثف اولا وتنزل الى الاسفل ويعرقل نزولها باستمرار تلك الأبخرة المتصاعدة من دورق التقطير وفي الوقت نفسه يحدث تبادل حراري بين السائل والبخار فيتبخر السائل الاكثر تطايرا ويتكاثف البخار الاقل تطايرا ويحدث هذا الاتزان في جميع اجزاء العمود، فالبخار الذي يمر خلال المكثف يكون غنيا بالجزء الاكثر تطايرا اما الجزء المتكاثف والذي يتقطر راجعا الى دورق التقطير خلال العمود يكون غنيا بالجزء الاقل تطايرا.



شكل (14): جهاز التقطير التجزيئي

## التقطير التجزيئي لمزيج من حامض الخليك والماء

اجمع اجزاء جهاز التقطير التجزيئي كما في الشكل (14). ضع في الدورق حوالي 150 مل من مزيج حامض الخليك والماء (2مول حامض الخليك و 2 مول ماء)، اضف قطعتين من حجر الغليان وابدأ في تسخين المزيج وعندما يبدأ المزيج في الغليان اجمع المادة المتقطرة عند درجات الحرارة التالية كلا على حدة:

117-112;D 112-107;C 107-102;B 102-100;A

وعندما ترتفع درجة الحرارة عن 117 °م اوقف التسخين وعندما يبرد الجهاز انقل السائل المتبقي E الى دورق مخروطي. يمكن معرفة كمية حامض الخليك في كل جزء منقطر تم فصله وذلك بمعايرة 1 منه مع محلول هيدروكسيد الصوديوم



معلوم التركيز وباستخدام دليل الفينولفثالين. ويجب اجراء المعايرة للمزيج قبل تقطيره لمعرفة كمية الحامض فيه.

### التقطير تحت الضغط المخلخل Vacuum distillation

كثير من المركبات العضوية السائلة تكون درجات غليانها مرتفعة لدرجة أننا لا نستطيع تقطيرها تحت الضغط الجوي الاعتيادي وذلك لأن مثل هذه المواد يحدث لها كثير من التغييرات مثل التكسير الحراري او اعادة ترتيب او اوكسدة عند درجات الحرارة العالية وفي بعض الاحيان يزداد معدل هذه التغييرات بوجود الشوائب، ولتجنب حدوث هذه التغييرات يجري تقطير هذه السوائل تحت ضغط منخفض، فكما هو معلوم ان درجة الغليان هي الدرجة الحرارية التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي، فعليه اذا اجرينا التقطير تحت ضغط منخفض فإن درجة الغليان سوف تنخفض ايضا، وكلما قل الضغط كلما انخفضت درجة الغليان والجدول ادناه يبين ذلك

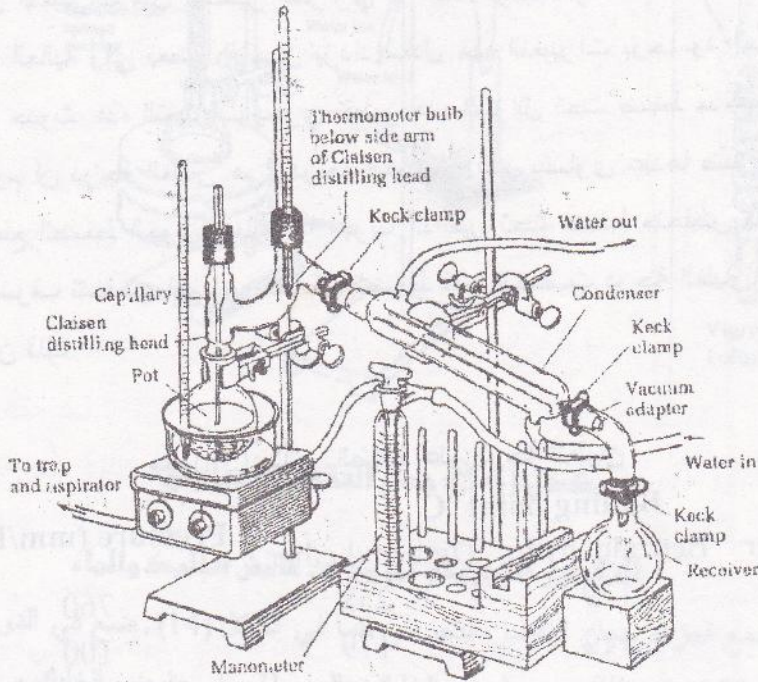
جدول (5): تأثير الضغط على درجة الغليان

	Boiling point °C		Pressure (mm/Hg)
Water	Benzaldehyde	Diphenyl ether	
100	179	258	760
51	112	179	100
34	90	150	40
22	75	131	20

ان عملية التقطير تحت الضغط المخلخل لا تستخدم فقط لتنقية المواد العضوية السائلة بل يمكن استخدامها ايضا لتنقية المواد الصلبة، ويمكن بعملية تقطير واحدة ازالة المواد الغريبة الملونة والمواد اللزجة الثقيلة دون فقدان في كمية الناتج بينما تحتاج الى عدة عمليات بلورة للحصول على النقاوة نفسها. وعمليا يمكن اجراء عملية تقطير للناتج الخام ثم بلورته وهنا لا تحتاج الى عملية اراقة او ترشيح.

### تقطير الانيلين تحت الضغط المخفل

اجمع اجزاء الجهاز الموضح في الشكل (15) ثم ضع 100 مل من الانيلين في دورق التقطير ثم احكم غلق الجهاز وشغل المضخة الماصة ، سخن دورق التقطير بهدوء حتى تحصل على معدل تقطير مناسب، سجل قيمة الضغط المؤثر ودرجة الغليان المقابلة وعندما تتغير درجة الغليان اوقف التسخين ثم اوقف تشغيل المضخة.



شكل (15): جهاز التقطير تحت الضغط المخفل

### التقطير البخاري Steam distillation

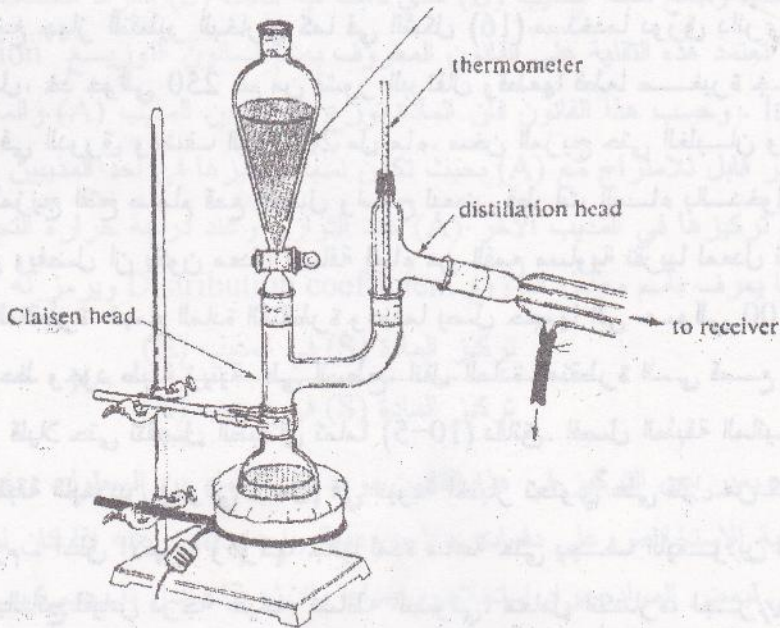
بعض المركبات العضوية يصعب تنقيتها بواسطة التقطير البسيط او التقطير تحت الضغط المخفل ويرجع ذلك الى ان مثل هذه المركبات تمتاز بدرجات غليان عالية لدرجة انها تتحلل حراريا او يحدث لها بعض التعديلات التركيبية عند درجات غليانها المقابلة ولتنقية مثل هذه المواد نستخدم تقنية التقطير البخاري. اساس هذه



التقنية يعتمد على عدم امتزاج هذه المواد مع الماء ، فعند تسخين خليط من احد تلك المركبات مع الماء فإن درجة غليانه تكون هي الدرجة التي يتساوى عندها الضغط الجوي مع مجموع ضغط بخار الماء النقي وضغط بخار المركب النقي عند هذه الدرجة، وحيث ان ضغط بخار الماء يكون اكبر من ضغط بخار المركب العضوي عند نفس درجة الحرارة فأنا نتوقع ان الخليط سيغلي عند درجة حرارة اقل من درجة الحرارة المقابلة لدرجة غليان المركب تحت الدراسة.

ولنجاح تقطير مركب ما بهذه التقنية يجب ان تتوفر فيه الشروط التالية

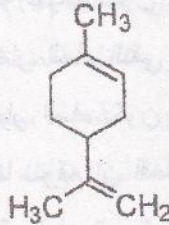
1. الا يمتزج مع الماء
  2. الا يتحلل حراريا عند تسخينه لفترة عند درجة غليان الماء
  3. ان يكون له ضغط بخاري لا يقل عن 5mm/Hg عند 100 ° م
- وتستخدم هذه التقنية في تنقية الزيوت النباتية الطبيعية من مصادرها المختلفة وذلك لتكاليفها البسيطة حيث انها لا تحتاج لغير الماء ومصدر للحرارة. والشكل (16) يبين جهاز التقطير البخاري



شكل (16): جهاز التقطير البخاري

## عزل الليمونين من قشور البرتقال

## Isolation of limonene from orange peel



Limonene

الليمونين عبارة عن هيدروكربون حلقي غير مشبع من عائلة تعرف باسم التربينات وهو يوجد في قشور الحمضيات. الليمونين النقي له رائحة البرتقال وهو يسبب الحساسية للجلد ولذلك يجب تداوله بحرص وعناية وهو مركب نشط ضوئياً والاينانشيومر الذي يتم فصله من قشور البرتقال هو ايناشيومر يميني التدوير (+) وزاوية تدويره للضوء المستقطب هي  $+124^\circ$

## طريقة العمل

اجمع جهاز التقطير البخاري كما في الشكل (16) مستخدماً ورق دائري سعة 500 مل. خذ حوالي 250 غم من قشور البرتقال وقطعها قطعاً صغيرة جداً ثم ضعها في الدورق واضف اليها 200 مل ماء. سخن المزيج حتى الغليان وعندما يغلي المزيج افتح صمام قمع الفصل واسمح لبعض قطرات الماء بالدخول الى الدورق ويفضل ان يكون معدل اضافة الماء من القمع مساوية تقريباً لمعدل تكاثف المادة المتقطرة. اجمع المادة المتقطرة وعندما يصل حجمها الى حوالي 100-125 مل تلاحظ وجود طبقة زيتية على السطح. انقل المادة المتقطرة الى قمع فصل وانتظر قليلاً حتى تتفصل الطبقتان تماماً (5-10 دقائق). افصل الطبقة المائية ثم اجمع طبقة الليمونين (حوالي 2 مل) في انبوبة اختبار تحتوي على قليل من كلوريد الكالسيوم. اغلق الانبوبة واتركها جانباً لمدة ساعة حتى يجف الليمونين تماماً، احتفظ بالنتائج لقياس درجة غليانه، نشاطه الضوئي، معامل انكساره، اجرز عليه



كشف الأصرة المزوج باستخدام كشف البروم او البرمكتات، سجل طيف الأشعة تحت الحمراء له.

### الاستخلاص

### Extraction

تستخدم تقنية الاستخلاص في الكيمياء العضوية لفصل المواد من مصادرها التي توجد في الطبيعة كما هو الحال عند فصل المنتجات الطبيعية من النباتات وكذلك لفصل بعض المواد من المحاليل التي توجد بها او لفصل الشوائب الذائبة.

### استخلاص المحاليل Extraction of solution

في كثير من الاحيان نكون في حاجة الى فصل مادة (S) ذائبة في مذيب ما (A) يحتوي ايضا على بعض المواد الاخرى. ولهذا الغرض يرج المحلول مع مذيب اخر (B) لا يمتزج مع (A) وفي الوقت نفسه يذيب المادة (S) المراد فصلها. وتجري هذه العملية في قمع خاص يعرف باسم قمع الفصل Separatory Funnel (شكل 17) وبعد الرج يترك المزيج حتى يتم فصل الطبقتين وبالتالي يتم فصلها عن بعضها وجمع طبقة المذيب (B) الذي ذابت فيه المادة (S) المراد استخلاصها.

تعتمد هذه التقنية على القانون المعروف باسم قانون التوزيع Distribution law. وحسب هذا القانون فان المادة توزع نفسها بين المذيب (A) والمذيب (B) الغير قابل للامتزاج مع (A) بحيث تكون نسبة تركيزها في احد المذيبين (B) مثلا الى تركيزها في المذيب الاخر (A) عند التوازن وعند درجة حرارة التجربة مقدارا ثابتا يعرف باسم معامل التوزيع Distribution coefficient ويرمز له K

$$K = \frac{\text{تركيز المادة (S) في المذيب (B)}}{\text{تركيز المادة (S) في المذيب (A)}}$$

ويعبر عن التركيز في هذا القانون بوحدات غم/مل من المحلول. ويفضل اجراء عملية الاستخلاص على دفعات بدلا من دفعة واحدة، بمعنى انه اذا كان لدينا محلول مائي لبعض المواد ويراد استخلاص احدها بالايثر فيفضل تقسيم كمية الايثر

## التقنيات المختبرية Laboratory techniques

المستخدمة لهذا الغرض وتضاف كل كمية الى المحلول ويرج المزيج ثم تفصل طبقة الايثر. تكرر العملية مرتين او ثلاث مرات وتعرف هذه الطريقة بأسم الاستخلاص المتعدد Multiple extraction. وتؤدي طريقة الاستخلاص المتعدد الى فصل معظم المادة المراد استخلاصها. ويمكن معرفة ذلك بحساب نسبة تركيز المادة (S) المتبقية في المذيب (A). والمعادلة العامة التي يمكن بواسطتها حساب هذه النسبة هي:

$$\text{Fraction remaining in A} = \frac{C_{final}}{C_{initial}} = \left[ \frac{1}{1 + \left( \frac{V_B}{V_A n k} \right)} \right]^n = \left[ \frac{1}{1 + \left( \frac{V'_B}{V_A K} \right)} \right]^n$$

حيث  $V_B$  هو الحجم الكلي للمذيب B المستخدم في استخلاص S و  $V_A$  حجم المذيب (عادة الماء)،  $V'_B$  حجم المذيب B المستخدم في كل خطوة استخلاص، K معامل التوزيع، n عدد مرات الاستخلاص. فمثلا اذا كان لدينا 1 غم من مادة (S) في محلول مائي حجمه 100 مل ويراد استخلاصها بواسطة 100 مل من الهكسان وكان معامل التوزيع لهذه المادة بين الهكسان والماء هو  $1/3$  عند  $25^\circ \text{C}$  فإن نسبة المادة (S) المتبقية في الماء- اذا استخدمنا 100 مل هكسان دفعة واحدة تكون كالآتي:

$$\left[ \frac{1}{1 + \frac{100}{100 \times 1 \times \frac{1}{3}}} \right] = 0.25 = \%25$$

بينما تكون النسبة عند اجراء الاستخلاص على دفعتين في كل منهما نستخدم 100/2 مل هكسان كالآتي:

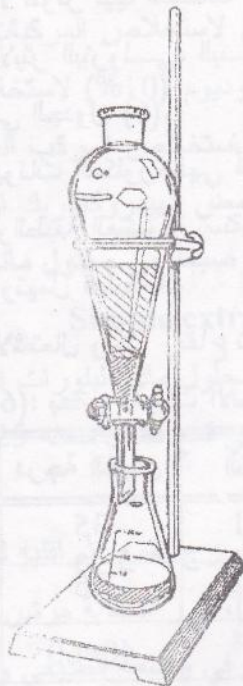


$$\left[ \frac{1}{1 - \frac{1}{100 \times 2 \times \frac{1}{3}}} \right]^2 = 0.16 = \%16$$

وإذا أجرينا الاستخلاص على ثلاث دفعات نستخدم في كل مرة 100/3 مل

هكسان فإن نسبة الكمية المتبقية في الماء تكون:

$$\left[ \frac{1}{1 - \frac{1}{100 \times 3 \times \frac{1}{3}}} \right]^3 = 0.0625 = \%6.25$$



شكل (17): قلم الفصل (Separatory funnel)

## المذيبات المستعملة في عملية الاستخلاص

إن الاستخلاص بالمذيبات التي لا تمتزج مع الماء يفيد في فصل المنتجات الطبيعية والموجودة في الأنسجة الحيوانية والنباتية المحتوية على نسبة عالية من الماء.

إن الأثير الاعتيادي له قابلية اذابة عالية للهيدروكربونات وللمركبات المحتوية على الأوكسجين وهو متطاير بشدة (درجة غليانه 34 م°) حيث يمكن إزالته من المستخلص عند درجة واطنة جدا بحيث لا تؤثر حتى على المركبات الحساسة جدا لدرجة الحرارة والتي تتبخر بسهولة، ومع ذلك فالأثير يقتصر استخدامه مختبرياً ولا يفضل استخدامه صناعياً لقابلية اشتعاله العالية وكذلك قابلية ذوبانه في الماء وعدم امكانية استرجاعه بصورة تامة بعد الاستخلاص لتطايره الشديد وقابلية اكسدته عند تعرضه لفترة طويلة للهواء الجوي مكوناً بيروكسيديا يكون متفجراً عند جفافه.

وهناك مذيبات أخرى لا تتوفر فيها الصفات المرجودة في الأثير وتستعمل في عمليات الاستخلاص مثل الأثير البترولي، البنزين، رابع كلوريد الكربون، الكلوروفورم وغيرها كما في الجدول (6).

أما مذيبات الهيدروكربونات المكلورة فهي أقل من الماء فعند حصول حالة الاتزان بين الطبقة المائية والطبقة العضوية تستقر الطبقة الثقيلة الى الأسفل وتسحب إلى قمع فصل آخر لغسلها وتهمل الطبقة المائية العلوية وإن هذه المذيبات لها خاصية عدم قابليتها على الاشتعال ولكن ارتفاع ثمنها يجعل استعمالها محدوداً.

## جدول (6): بعض مذيبات الاستخلاص الشائعة

المذيب	درجة الغليان	الكثافة	المخاطرة
ثلاثي اثيل اثير	35	0.71	الاشتعال
بنزين	36	0.62	الاشتعال
الايثر البترولي	40-60	0.64	الاشتعال
الايثر البترولي	80-80	0.65	الاشتعال



الاشتعال	0.66	69	الهكسان
الاشتعال، سام، مسرطن	0.9	80	البنزين
الاشتعال	0.87	111	التلويين
-	1.3	41	مثيلين كلورايد
سام	1.5	61	كلوروفورم
سام، مسرطن	1.6	77	رابع كلوريد الكربون

### المذيبات الفعالة Reactive solvents

في بعض الاحيان تدعو الحاجة الى استخلاص مركبات حامضية او قاعدية من محاليلها في المذيبات العضوية، ولهذا الغرض تستخدم محاليل هيدروكسيد الصوديوم (10%) وحامض الهيدروكلوريك (10%) حيث يستخدم الاول لاستخلاص المركبات الحامضية (الحوامض الكربوكسيلية، الحوامض السلفونية والفينولات) اما حامض الهيدروكلوريك المخفف فيستخدم لاستخلاص المركبات القاعدية (الامينات). كذلك يستخدم محلول بيكاربونات الصوديوم (10%) لاستخلاص الحوامض الكربوكسيلية والحوامض السلفونية فقط. وبعد استخلاص المركب العضوي بأحد هذه المحاليل يتم عادة ترسيبه بمعالجة محلوله بحامض الهيدروكلوريك او هيدروكسيد الصوديوم.

### فصل صبغة من محلول مائي

#### 1- الاستخلاص البسيط Simple extraction

1. ضع حوالي 30 مل من محلول مائي لبلورات الصبغة البنفسجية Violet crystal (0.2 غم/لتر) في قمع فصل سعته 125 مل ثم اضع اليه 30 مل من المثيلين كلورايد
2. ضع غطاء القمع باحكام ثم رج القمع ثم اقلبه للاسفل مع فتح الصنبور (انظر الشكل 18)، كرر العمادة مرتين او ثلاث مرات.
3. اقل الصنبور وضع القمع في وضعه الطبيعي وثبته على حامل (الشكل 19)، ارفع غطاء القمع وانتظر حتى تتفصل الطبقتان

4. افصل طبقة الميثيلين كلورايد السفلى في دورق مخروطي وانقل الطبقة المائية الى دورق اخر واحتفظ بها للمقارنة.

## 2- الاستخلاص المتعدد Multiple extraction

1. ضع في قمع فصل نصيف 30 مل من محلول مائي لصبغة اليورانيوم

البنفسجية Violet crystal

2. اجر استخلاصا مستخدما 15 مل من الميثيلين كلورايد بنفس الطريقة

السابقة ثم اجمع طبقة الميثيلين كلورايد

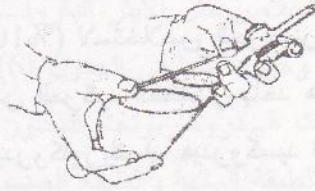
3. كرر عملية الاستخلاص على نفس المحلول المائي مستخدما 15 مل اخرى

من الميثيلين كلورايد ثم اجمع طبقة الميثيلين كلورايد على الطبقة الاولى.

4. قارن لون الطبقة المائية المتبقية في هذه الحالة بلون نفس الطبقة التي حصلت عليها في التجربة السابقة.

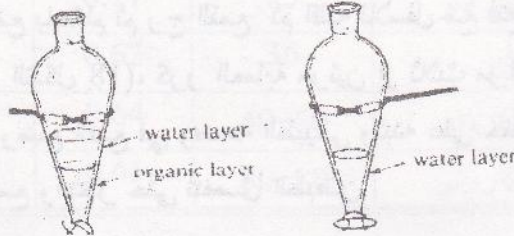


الطريقة الصحيحة لرج قمع الفصل مع محتوياته



الطريقة الصحيحة للتخلص من الغازات بعد الرج

## شكل (18): الطرق الصحيحة في رج وفتح قمع الفصل





- فصل مزيج من حامض البنزويك والانثراسين وبارابرومو انيلين
1. ضع محلول يحتوي على 1 غم حامض البنزويك و 1 غم انثراسين و 1 غم بارابرومو انيلين و 30 مل مثيلين كلورايد في قمع الفصل.
  2. استخلص المحلول بواسطة 10 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) ثم افصل الطبقتين واجمع الطبقة المائية في بيكر.
  3. كرر عملية الاستخلاص بواسطة 10 مل اخرى من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) واجمع الطبقة في نفس البيكر الذي يحتوي على الكمية الاولى، احتفظ به واكتب عليه مستخلص NaOH.
  4. استخلص طبقة المثيلين كلورايد مرة اخرى بواسطة 20 مل حامض الهيدروكلوريك المخفف (10%) على مرتين في كل مرة 10 مل من الحامض، اجمع الطبقة المائية في بيكر واكتب عليه مستخلص HCl.
  5. اغسل طبقة المثيلين كلورايد بـ 20 مل ماء وعلى دفعتين في كل دفعة 10 مل من الماء، ثم اجمع طبقة المثيلين كلورايد في بيكر واكتب عليه مستخلص  $CH_2Cl_2$ .

6. خذ مستخلص NaOH واضف اليه مع التحريك المستمر حامض الهيدروكلوريك المركز قطرة قطرة حتى يصبح المحلول حامضيا وتتفصل البلورات، رشح بلورات المادة الصلبة وجففها وجد وزنها وعين درجة انصهارها.
7. خذ مستخلص HCl واضف اليه مع التحريك المستمر محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) قطرة قطرة حتى يصبح المحلول قاعديا وتتفصل بلورات المادة الصلبة، رشح البلورات وجففها جيدا وعين درجة انصهارها وجد وزنها.
8. سخن مستخلص  $CH_2Cl_2$  فوق حمام مائي حتى يتبخر كل المذيب، برد المادة الصلبة المتبقية وعين درجة انصهارها ووزنها.

## اسئلة للمناقشة

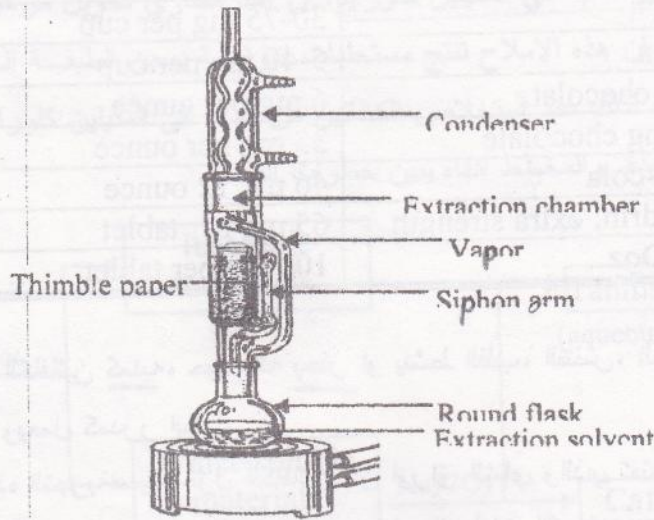
1. ايهما اكثر كفاءة في الفصل الاستخلاص على دفعة واحدة (الاستخلاص البسيط) ام على دفعات (الاستخلاص المتعدد) وضح ذلك حسابيا على التجريبتين السابقتين؟
2. ما فائدة كل من هيدروكسيد الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك في فصل الحوامض والقواعد، اكتب معادلات عامة توضح ذلك؟
3. ارسم مخطط توضيحي يبين فصل كل من حامض البنزويك وبارا برومو انيلين والانتراسين كلا على حدة؟
4. علام يعتمد مستوى الطبقة المائية والعضوية (ايهما الى الاعلى وايهما الى الاسفل)، وضح ذلك باختيار نوعين من المذيبات تكون فيها الطبقة العضوية مرة للاعلى ومرة اخرى للاسفل؟

## استخلاص المواد الصلبة Solid extraction

من أمثلة هذا النوع من الاستخلاص استخلاص بعض القلويات من أوراق أو بذور النباتات، أو استخلاص بعض المركبات العطرية وغيرها من المركبات من البذور، الأوراق وغيرها من أجزاء النباتات.

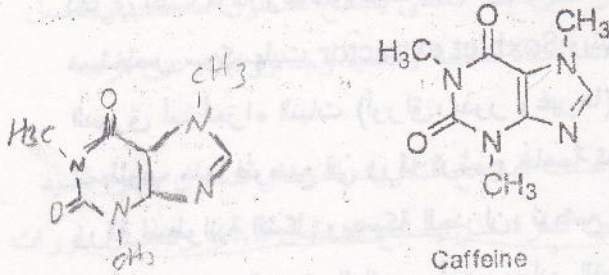


ويستخدم لهذا الغرض الجهاز المبين في الشكل (20) والذي يتألف من دورق دائري يثبت فوقه وعاء الاستخلاص Extraction chamber والذي يسمى مستخلص سوكسهليت Soxhlet extractor ويثبت فوقه مكثف. يوضع المذيب في الدورق أما أجزاء النبات (أوراق، بذور وغيرها) والتي سيتم استخلاص المركب المطلوب منها فتوضع في ورقة ترشيح خاصة تعرف بـ **Thimble** وهي عبارة عن ورقة اسطوانية الشكل وسميكة الجدران، توضع هذه الورقة في وعاء الاستخلاص. عند تسخين الدورق الدائري بأحد مصادر التسخين سوف يغلي المذيب وبتصاعد ابخرته من خلال الذراع الجانبية الموجودة في الجهاز وبعدها تتكثف هذه الأبخرة عندما تصل إلى المكثف الموجود في الأعلى وتتساقط فوق **Thimble** الحاوية على المادة فتذيب المركب المراد فصله وبعد أن يمتلئ السوكسهليت بالمذيب الحاوي على المستخلص ويتساوى مستواه مع مستوى الذراع السيفونية Siphon arm يسحب المذيب إلى الدورق مرة أخرى بفعل الخاصية السيفونية، وتستمر العملية حتى يتم استخلاص معظم المركب المراد استخلاصه، بعد ذلك يبرد الجهاز وتفك أجزائه ويؤخذ المستخلص ويتم فصل المركب منه. ومن أمثلة المذيبات المستخدمة لهذا الغرض الايثر، مثيلين كلورايد، كلوروفورم، أسيتون، ايثانول والماء.



شكلا (20): جهاز استخلاص سوكسهليت Soxhlet extractor

## عزل الكافاين من الشاي Isolation of caffeine from tea



**الكافاين** هو احد المركبات التي تنتمي الى صنف القلويدات (القلويدات هي مركبات حلقية غير متجانسة قاعدية تحتوي على الأقل ذرة نيتروجين واحدة وتوجد في النباتات ولها مذاق مر وغالبا ما تكون لها فعالية نسيجوجية في جسم الانسان. يوجد الكافاين في العديد من الاشياء والجدول (7) يبين اهم المواد التي يوجد فيها الكافاين ونسبته فيها

جدول (7): نسبة الكافاين في بعض المواد

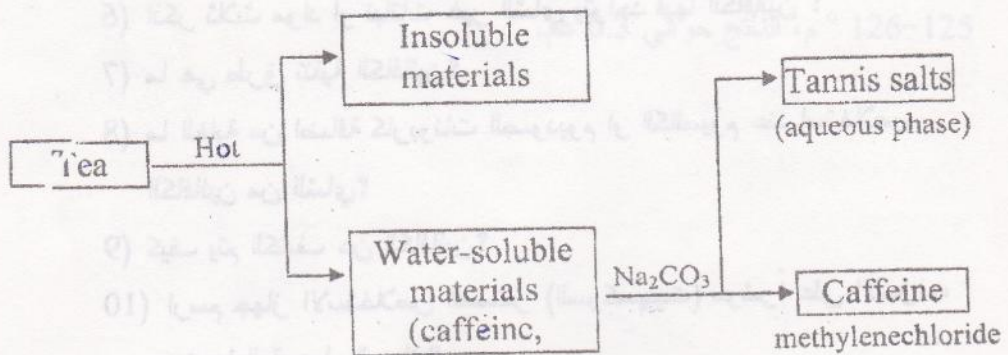
1	Coffee	80-125 mg per cup
2	Coffee, decaf	2-4 mg per cup
3	Tea	30-75 mg per cup
4	Cocoa	5-40 mg per cup
5	Milk chocolate	5 mg per ounce
6	Baking chocolate	35 mg per ounce
7	Coca-cola	46 per 12 ounce
8	Excedrin, extra strength	65 mg per tablet
9	No- Doz	100 mg per tablet

يعمل الكافاين كمثبط، حيث انه يحفز او ينشط القلب، التنفس، الجهاز العصبي المركزي ويعمل كمدرر ايضا. في هذه التجربة سيتم عزل الكافاين من اوراق الشاي والذي تعتمد نسبته فيه على نوع الشاي وطريقة ومنطقة زراعته وعلم العمليات التي تجري عند صناعته.



تحتوي اوراق الشاي بدرجة اساسية على السليلوز (سكر متعدد غير ذائب في الماء)، الكافاين الذي هو محور هذه التجربة، مركبات التانن Tannin وهي عبارة عن مركبات فينولية وحوامض التانك Tannic acid، كذلك يحتوي الشاي على نسبة صغيرة من الكلوروفيل II وعلى كميات ضئيلة من المواد التالية ثيوبرومين 0.17%، ثيوفيلين 0.013%، ادينين 0.014% وكميات ضئيلة جدا من الكسوانتين، الزانتانين، الهيبوزانثالين.

سيتم في هذه التجربة استخلاص المواد الذائبة في الماء والموجودة في اوراق الشاي بالماء الساخن (ذوبانية الكافاين في الماء هي 22 ملغم/مل عند 25 ° م و 180 ملغم/مل عند 80 ° م)، يبرد المحلول الساخن، ويستخلص الكافاين من الماء باستخدام المثيلين كلورايد حيث أن ذوبانية الكافاين في المثيلين كلورايد (140 ملغم/مل) اعلى من ذوبانيته في الماء (22 ملغم/مل)، ولكن وجود مركبات اخرى مع الكافاين وخاصة مركبات التانن Tannic و Tannin تؤثر على عملية الفصل فيجب التخلص من هذه المركبات بحيث تبقى في الطبقة المائية ويسحب الكافاين الى الطبقة العضوية ويتم ذلك بتحويل هذه المركبات الى املاح وذلك باضافة كربونات الصوديوم او الكالسيوم حيث تتحول هذه المركبات الى فينولات انيونية ذائبة في الماء وغير ذائبة في المثيلين كلورايد. ان احد مساوئ تحويل مركبات التانن الى املاحها، ان هذه الاملاح تنتج مستحلبات انيونية بين الطبقة المائية والطبقة العضوية، لذلك عند استخلاص الكافاين من الماء الى المثيلين كلورايد لا يبرج قمع الفصل بشدة. والمخطط ادناه يبين خطوات الفصل



## طريقة العمل

1. ضع في دورق دائري 150 مل من الماء المقطر
2. ضع 15 غم من اوراق الشاي في الـThimble وضعها في جهاز السوكسهليت وركب الجهاز كما في الشكل (20).
3. اجري عملية الاستخلاص لمدة ساعة لاستخلاص اكبر كمية من الكافئين.
4. ارفع الدورق الحاوي على المستخلص من الجهاز واضف اليه 5 غم من كاربونات الصوديوم وسخن المحلول على لهب هادئ لمدة عشر دقائق
5. برد المستخلص المائي وانقله الى قمع الفصل واستخلص الكافئين بـ40 مل من المثيلين كلورايد وعلى دفعتين (كل دفعة 20 مل)
6. اجمع الطبقة العضوية الحاوية على الكافئين في بيكر، ثم بخر المذيب على حمام مائي للحصول على بلورات الكافئين، اوزن الناتج واحسب الحصيولة له.

## اسئلة للمناقشة:

- 1) عرف القلويدات، معطيا مثال عليها غير الكافئين؟
- 2) اكتب تركيب الكافئين ؟
- 3) ما هو التأثير الدوائي للكافئين؟
- 4) كم تتراوح نسبة الكافئين في الشاي وعلام تعتمد؟
- 5) ماهي المواد الاخرى الموجودة في الشاي ؟
- 6) اذكر ثلاث مواد او نباتات غير الشاي يتواجد فيها الكافئين ؟
- 7) ما هي طرق تنقية الكافئين؟
- 8) ما الغاية من اضافة كاربونات الصوديوم او الكالسيوم عند استخلاص الكافئين من الشاي؟
- 9) كيف يتم الكشف عن الكافئين؟
- 10) ارسم جهاز الاستخلاص المستمر (السوكسهليت) موشراً على الاجزاء، موضحا الية عمل الجهاز؟

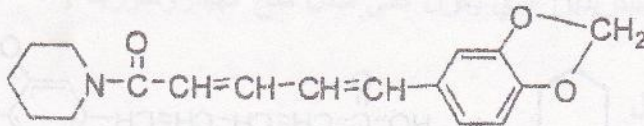


(11) ما الفرق بالاستخلاص باستخدام جهاز السوكسهليت وقمع الفصل (ماهي

مميزات كل طريقة)؟

عزل البايبرين من الفلفل الاسود

### Isolation of piperine from black pepper



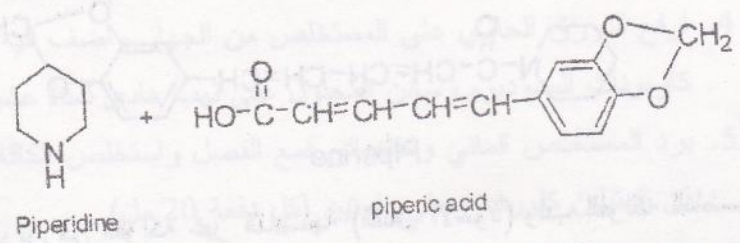
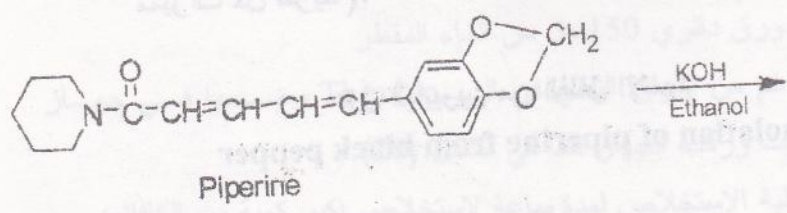
Piperine

يوجد البايبرين في الفواكه غير الناضجة (الفلفل الاسود) ولب الفواكه الناضجة (الفلفل الابيض) ويحتوي الفلفل الاسود على 6-9% من البايبرين.

طريقة العمل

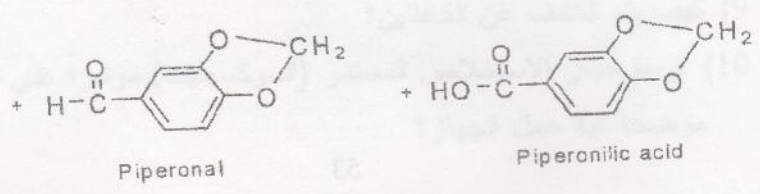
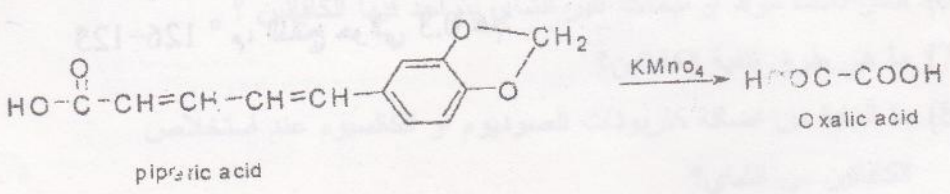
اسحق جيدا 15 غم من الفلفل الاسود بحيث تحصل على مسحوق ناعم، ضعها في ورقة ثامبل thimble paper ثم ضع في دورق دائري 150 مل من الكحول الايثيلي 95% واربط جهاز السوكسهليت كما في الشكل (20)، اجري عملية الاستخلاص لمدة ساعتين بعدها رشح المحلول الناتج وركز المذيب بالتقطير تحت الضغط المخفل باستخدام حمام مائي درجة حرارته 60 °م، اصف 10 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي 10% الى الراشح المتبقي ثم اترك المحلول الكحولي لييلة كاملة حيث تنفصل بلورات ابرية صفراء اللون درجة انصهارها 125-126 °م، الناتج حوالي 0.3 غم.

التحلل المائي للبايبرين



يحدث للبايبرين تحلل مائي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ليعطي القاعدة المتطايرة البيريدين وحمض البايبريك، وقد استعمل أيضا هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي للتحلل المائي للبايبرين.

ان وجود اصرتين مزدوجتين في حمض البايبريك قد اثبتت وذلك بختزاله بوجود عوامل مساعدة الى حمض التتراهايدروبايبريك وكذلك باستخدام البروم بوجود ثاني كبريتيد الكربون حيث تم تحضير حمض التترابروموبايبريك. عند اكسدة حمض البايبريك باستخدام برمنكات البوتاسيوم فانه يعطي حمض الاوكزاليك، بايبيرونال وحمض البايبيرونليك





أما الأكسدة عند الظروف المعتدلة (برمكانات البوتاسيوم في محيط قاعدي) تنتج البايبيرونال، حامض البايبيرونليك وحامض التارتاريك. يمكن تحضير البايبرين مختبرياً من مفاعلة مشتق كلوريد حامض البايبريك مع البيريدين.

في هذه التجربة يعامل البايبرين مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي ليعطي حامض البايبريك والبيريدين الذي يعزل على شكل ملح الهيدروكلوريد

### طريقة العمل

سخن تحت المكثف العاكس 1 غم من البايبرين مع 15 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي (15%) لمدة ساعة ونصف، ييخر المحلول حتى الجفاف تحت الضغط المخلخل ويبرد أثناء الاستلام في حمام ثلجي، يعلق الناتج الصلب من بايبرينات البوتاسيوم في الماء الساخن ويحمض المعلق بحامض الهيدروكلوريك، يجمع الراسب الأصفر باستخدام قمع بخنر ثم يغسل بالماء البارد وتعاد بلورته من الإيثانول ليعطي البايبريك بشكل بلورات صفراء إبرية درجة انصهارها 216-217 °م، أما المتقطر من الكحول والبيريدين فيشبع بحامض الهيدروكلوريك وييخر حتى الجفاف ليعطي الملح ببيريدين هيدروكلوريد الذي ينصهر عند درجة 244 °م بعد إعادة بلورته من الإيثانول.

### الكروماتوغرافيا

#### Chromatography

الكروماتوغرافي هي عملية فصل مزيج من المركبات من خلال توزيعها بين طورين طور ثابت وطور متحرك، استخدمت الكروماتوغرافيا في البداية لفصل المواد الملونة والصبغات المعزولة من النباتات، حيث أن أصل كلمة كروماتوغرافي Chromatography مشتق من كلمتين هي Chromato وتعني اللون Color والكلمة الأخرى Graphy وتشير إلى الكتابة Writing ولذلك تكون معناها الكتابة

في اللون Written in color اما في الوقت الحاضر فتستخدم تقنية الكروماتوغرافيا بصورة اوسع لفصل المواد الملونة وغير الملونة. وتنقسم تقنيات الفصل بالكروماتوغرافيا حسب ميكانيكية الفصل الى قسمين رئيسيين هما:

### 1- كروماتوغرافيا الامتزاز Adsorption chromatography

وفيها يتم الفصل نتيجة لاختلاف قوة امتزاز المواد المراد فصلها على سطح الطور الثابت المستخدم، ومن امثلة تقنيات كروماتوغرافيا الامتزاز هي

(أ) كروماتوغرافيا العمود

(ب) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

### 2- كروماتوغرافيا التوزيع Partition chromatography

وهي التي يتم فيها فصل المواد نتيجة لاختلاف معاملات التوزيع بين الطور الثابت (الذي يكون سائلا مترا على سطح صلب) والطور المتحرك ومن امثلة هذا النوع كروماتوغرافيا الورق.

هنالك تقنيات كروماتوغرافية اخرى مثل كروماتوغرافيا الغاز وكروماتوغرافيا التبادل الايوني وتقنية الهجرة الكهربائية وكروماتوغرافيا الجل (المادة الهلامية).

### كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

#### Thin layer chromatography

تعتبر كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من التقنيات المختبرية المهمة وهي تستخدم

للاغراض التالية

- ❖ لفصل مزيج من المركبات
- ❖ لتشخيص المركبات
- ❖ لتعيين عدد المكونات الموجودة في المزيج
- ❖ لتحديد المذيب المناسب الذي يستخدم في كروماتوغرافيا العمود
- ❖ لتعيين نقاوة النموذج



ان تقنيات كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لا تحتاج الى كميات كبيرة من النموذج بل الى بضع ملغرامات تكون كافية للتشخيص.

تتلخص تقنية الفصل بالكروماتوغرافيا بأن الطور الثابت (المادة التي يحصل عليها الامتزاز Adsorbent) تكون عادة طبقة رقيقة من السليكا او الالومينا موجودة على شريحة بلاستيكية او زجاجية ، يكون سمك الطبقة عادة 0.25 ملم لاغراض التحليل و 1 ملم لاغراض التحضير. تطلّى الطبقة على صفائح زجاجية مثل صفائح الميكروسكوب 25 x 75 ملم وهذه الصفائح الزجاجية الصغيرة يسهل طلائها بالمادة التي يحصل عليها الامتزاز كما انها سريعة الاستخدام ، يذاب المزيج المراد فصله في مذيب مناسب وتوضع قطرة او قطرتين منه بانبوبة شعرية على بعد 2 ملم من احد اضلاع الصفيحة بعملية تدعى Spotting وبعد ان يتبخّر المذيب توضع الصفيحة في وعاء مغطى يسمى غرفة التطهير Development chamber المحتوي على كمية من مذيب التطهير Developer ارتفاعه 1 سم من قاع الوعاء. يرتفع المذيب خلال الطبقة الرقيقة بالخاصية الشعرية وسوف ترتفع المكونات المختلفة للمزيج بسرعات مختلفة تعتمد على اختلاف ميلها نحو المادة التي يحدث عليها الامتزاز (Adsorbent) وعندما تصل مقدمة المذيب الى قمة الطبقة تكون المكونات قد انفصلت تماما، والمسافة التي قطعها المكون يمكن زيادتها باستعمال مذيب له قطبية اعلى او بالعكس، ونتيجة ذلك يكون المزيج قد انفصل الى عدة بقع، نخرج الصفيحة من الوعاء ونحدد المكان الذي وصلت اليه جبهة المذيب لمعرفة المسافة التي قطعها المذيب. واذا كانت البقع المقابلة لمكونات المزيج ملونة فإنها ستظهر واضحة ويمكن تحديد مواقعها والمسافة التي قطعتها كل بقعة. وتعرف النسبة بين المسافة التي قطعها المذاب (البقعة) الى المسافة التي قطعتها جبهة المذيب باسم عامل الازاحة  $(R_f)$  Retention factor.

المادة التي يحصل عليها الامتزاز Adsorbent

توجد العديد من المواد التي يحصل عليها الامتزاز ولكن اكثرها شيوعا هي السليكا  $(SiO_2.nH_2O)$  والالومينا  $(Al_2O_3)$ ، تعرف السليكا ايضا باسم السليكا جيل

أو جمانض السيلينيك وهي قطبية نسبيا بسبب فرق الكهروسالبية بين الاوكسجين والسليكون، السليكا لوحدها تكون غير قادرة على الارتباط بسطح الصفيحة الزجاجية لذلك تضاف لها بعض المواد تزيد من قوة تلاصقها مع الصفيحة الزجاجية ومن اهم هذه المواد مادة الجبس (كبريتات الكالسيوم) (Gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) حيث يعمل الجبس كمادة رابطة Binder لذلك تسمى السليكا الحاوية على الجبس باسم Silica Gel G حيث G مشتقة من Gypsum وتتكون من 90% سليكا جل و 10% جبس ويوجد نوع اخر من السليكا هي Silica Gel GF وهو يتكون من 80% سليكا جل و 14% جبس و 6% مادة فوسفورية غير عضوية تشع عند تعرضها للاشعة فوق البنفسجية (254nm)، الجدول (8) يبين قوة ارتباط بعض المجموع الفعالة على سطح السليكا.

جدول (8): قوة ارتباط بعض المجموع الفعالة على سطح السليكا جل

Interaction Type	Approximate Strength, kcal/mole	Examples of Solutes	Portion of Silica Structure
Ion-dipole	15		
Dipole-dipole H-bonds	5		
Dipole-dipole Other	1-5		
Dipole-induced Dipole	1		
van der Waals	0.5		

استر  
 $\text{C}=\text{O}-\text{R}$   
 كحول  $\text{R}-\text{O}-\text{H}$   
 $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$   
 $\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R}$   
 $\text{R}-\text{R}-\text{R}$   
 > كيتون > كحول > استر  
 > ألكانات > ألكينات >

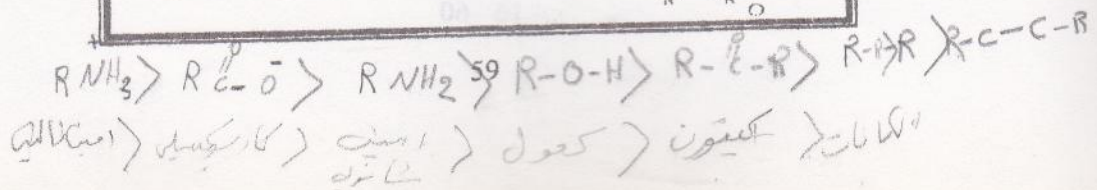
الكات > ألكينات > كيتون > كحول > استر



المادة الأخرى التي تستخدم في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة هي الالومينا وتسمى Alumina G وهي تحتوي على 90% اوكسيد الألمنيوم و 10% جيس.  
تعتبر الالومينا أكثر قوة من ناحية الامتزاز من السليكا وذلك يعود لسببين الأول هو القطبية العالية بسبب فرق الكهروسالبية بين الألمنيوم والاكسجين والسبب الثاني هو وجود أوربيتال p الفارغ في الألمنيوم. والجدول (9) يبين قوة الارتباط بين سطح الالومينا وبعض المجاميع الفعالة، ومن مقارنة قوة ارتباط بعض المجاميع الفعالة على سطح كل من الالومينا والسليكا من الجدولين (8) و (9) نجد ان للالومينا قوة ارتباط اعلى مع هذه المجاميع فمثلا قوة ارتباط الكحولات مع السليكا هي تقريبا 5kcal/mole بينما قوة ارتباط الكحولات مع الالومينا هي تقريبا 15-20 kcal/mole.

جدول (7): قوة ارتباط بعض المجاميع الفعالة على سطح الالومينا

Interaction Type	Approximate Strength, kcal/mole	Examples of Elutants	Portion of Alumina Structure
Cationic salt formation	150		
Anionic salt formation	150		
Lewis acid-base salt formation	100-150		
Ion-dipole, hydrogen bonds	15-20		
Ion-dipole, other	15		
van der Waals	0.5		
Ion-induced dipole	5-10		



## طلاء صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Preparation the plates

توجد طريقتين لعمل الصفائح وهي:

(1) طريقة الفرش: يؤخذ كمية معينة من السليكا في بيكر ونضيف لها كمية قليلة من الماء ، يرج المزيج جيدا بحيث ينتج معلق متجانس، يصب المعلق الناتج بسرعة فوق سطح شريحة زجاجية نظيفة، وبواسطة قضيب زجاجي يفرش مستحلب المادة التي يحصل عليها الامتزاز ويجب ان تتم هذه العملية بسرعة بحيث تتصلب الطبقة خلال دقيقتين او ثلاث دقائق، كما يجب ان تكون الطبقة متساوية السمك، تترك الشريحة الزجاجية لتجف في الفرن لمدة نصف ساعة.

(2) طريقة الغمس: تضع في بيكر 66 مل كلوروفورم و 33 مل ميثانول ثم نضيف للمزيج 40 غم سليكا جل-G ثم تغلق البيكر وترج محتوياته جيدا، تأخذ بعد ذلك شريحتي مايكروسكوب معا وجها لوجه وتغمسها في معلق السليكا جل ثم ترفعهما ببطء وعموديا خارج البيكر وتنتظر قليلا للتخلص من المعلق الزائد ويجب عندئذ ان تكون طبقة السليكا جل منتظمة ولا يوجد بها أي شقوق. بعن ان يتبخر المذيب تفصل الشريحتين عن بعضهما ونتركهما يجفان تماما. وعندئذ تكون الشريحتان جاهزتين للاستعمال كما في (الشكل 21a).

### عمل النماذج على الصفائح Spotting the plate

تستعمل النماذج بشكل محاليل 1-2% وتقل بانبوبة شعرية وتفرغ قطرة او قطرتين من النموذج بلمس طرف الانبوبة الشعرية لسطح الصفيحة بلطف بعملية تدعى Spotting ويجب ان تكون القطرة صغيرة جدا ويؤخذ الحذر بعدم تهشيم الطبقة الرقيقة (الشكل 21b).



## عملية الإظهار Development

تظهر صفائح TLC في أحواض خاصة تسمى أحواض التطهير Development chamber ، يحتوي الحوض على كمية صغيرة من المذيب المظهر Developer ارتفاعه حوالي 5 ملم، فعند وضع الصفيحة في الحوض يغمر الجزء السفلي من الصفيحة في المذيب وتكون بقعة المادة المستعملة لفصل مكوناتها فوق مستوى سطح المذيب ويغلق الحوض قليلا (الشكل 21c).

## تعيين موقع المكونات بعد الإظهار Spot Visualization

ان فصل المركبات الملونة يظهر مباشرة (الشكل 21d)، اما المواد غير الملونة فتستخدم طرقا خاصة لتعيينها ومنها:

- 1) تشاهد صفائح TLC تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية عند وجود مركبات لها صفة فلورسينية.
- 2) عند ترك الصفائح في حوض يحتوي بلورات اليود، يتبخّر اليود بسطوا ويذوب في معظم المركبات العضوية ثم تظهر بقع بنية.
- 3) تستعمل كواشف مختلفة بشكل رذاذ، حيث ترش على الصفيحة فتتفاعل هذه الكواشف مع بعض المركبات لتعطي بقع ملونة.

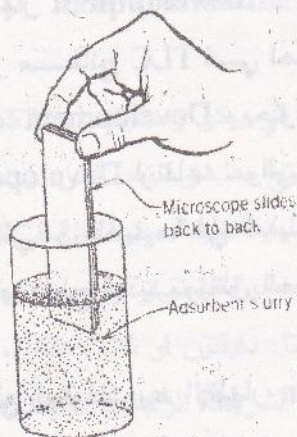


Fig (21a): Dipping slides

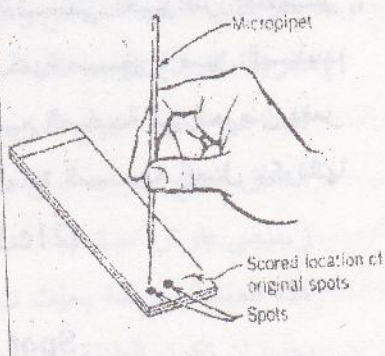


Fig (21b): Spotting slides

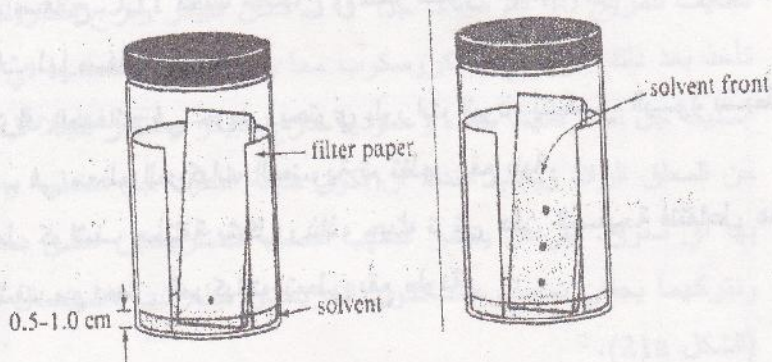


Fig (21c): TLC development chamber

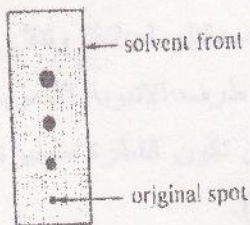


Fig (21d): TLC developed slide



حساب عامل الاعاقة  $R_f$

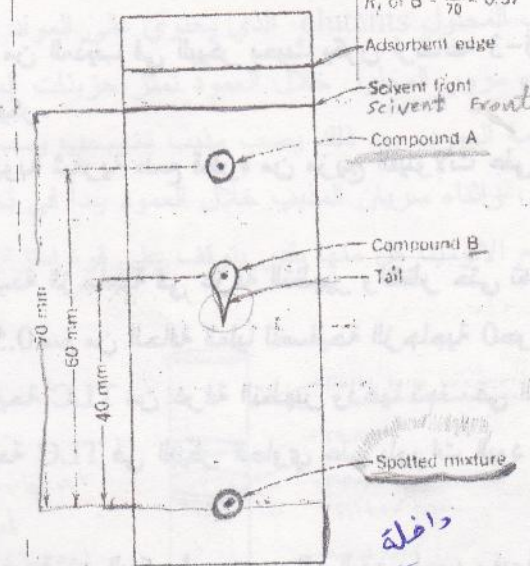
يحسب عامل الاعاقة من حساب المسافة التي يقطعها كل من المذاب والمذيب

كما في الشكل (19) وتطبق العلاقة التالية لحساب  $R_f$

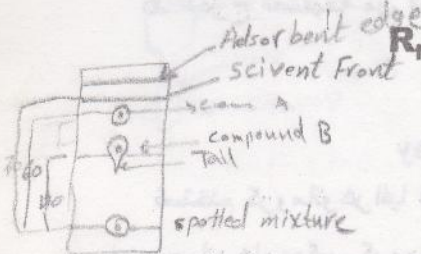
$$R_f = \frac{\text{Distance traveled by the compound}}{\text{Distance traveled by the solvent}}$$

$$R_f \text{ of A} = \frac{60}{70} = 0.86$$

$$R_f \text{ of B} = \frac{40}{70} = 0.57$$



شكل (22): حساب قيمة  $R_f$



فصل مزيج من الفينولات بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

الابوات:

• بيكر سعة 250 مل، ورقة البنيوم مربعة الشكل  $12 \times 12$  سم تستخدم

كغطاء للبيكر، ورقة ترشيح قطرها 11 سم تطوى للنصف وتوضع في

البيكر بحيث يلامس نصفها قاع البيكر والنصف الاخر يلامس جدران البيكر

والهدف منها انها تساعد على تشبع جو غرفة التظهير.

- محاليل الفينولات المراد فصلها تركيز كل منها (0.1M) ومذابة في ايثيل اسيتات.
- صفائح الطبقة الرقيقة، تحضر وتطلى كما في اعلاه.
- بيكر يحتوي على القليل من بلورات اليود ومغطى بزجاجة ساعة، يستخدم كغرفة لظهار بقع الفينولات.
- مذيب يتكون من هكسان واثيل اسيتات بنسبة 1:6 حجما على التوالي

## طريقة العمل

1. ضع كمية من المذيب في البيكر بحيث يكون ارتفاعه 3-5 ملم ثم ضع غطاء الالمنيوم على البيكر.
2. بواسطة انبوبة شمعية ضع قطرة من مزيج الفينولات على الصفيحة الزجاجية وكما مر سابقا.
3. ضع الصفيحة الزجاجية في غرفة التطهير وانتظر حتى تصبح جبهة المذيب على بعد 0.5 سم من الحافة العليا للصفيحة الزجاجية (حوالي 5 دقائق).
4. اخرج صفيحة TLC من غرفة التطهير ودعها تجف في الهواء (5 دقائق)
5. ضع صفيحة TLC في البيكر الحاوي على بلورات اليود وراقب ظهور البقع المختلفة
6. اخرج الصفيحة من البيكر ثم حدد مواقع البقع واحسب قيمة  $R_f$ .

## كروماتوغرافيا العمود

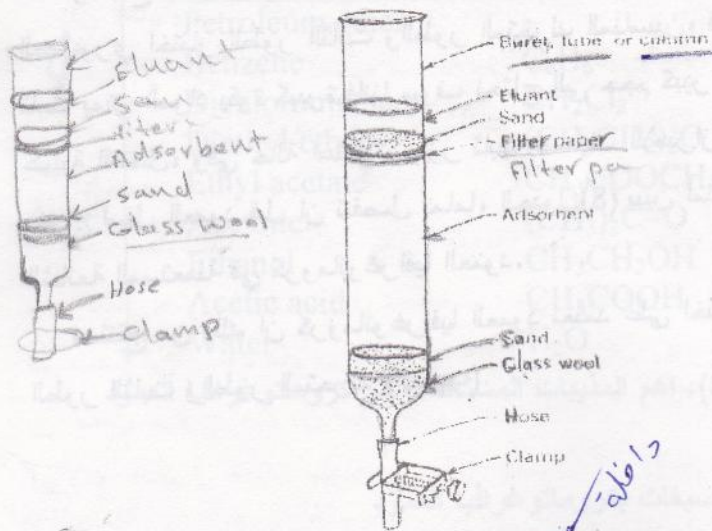
## Column chromatography

تستخدم كروماتوغرافيا العمود في الفصل الكمي لمزيج من المركبات المعزولة من مصادرها، بعكس كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة الذي غالبا ما يستخدم في تقنيات التحليل.

من المعلوم ان سطوح المواد Adsorbent يمكن ان تمتز الكثير من المواد، فمثلا اثناء عملية التبلور يضاف عادة قليل من الفحم الحيواني للمحلول الساخن



وذلك بهدف التخلص من الشوائب الملونة التي قد تكون موجودة في محلول المادة التي يتم بلورتها، وذلك عن طريق امتزاز جزيئات تلك الشوائب على سطح حبيبات الفحم. وتختلف المركبات العضوية في قوة امتزازها على سطح Adsorbent والعوامل التي تتحكم بامتزاز المواد هي تقريبا نفس العوامل التي تتحكم بالذوبان. في كروماتوغرافيا العمود يجهز عمود ذو طول وقطر مناسبين كما في الشكل (23) ويملاً بالالومينا او السليكا جل (Adsorbant) حيث تمثل كل من المادتين الطور الثابت، بعد ذلك يصب المحلول elutants الذي يحتوي على المواد المراد فصلها على قمة العمود واثاء مرور المحلول خلال العمود تمتز جزيئات المواد المذابة في المحلول على سطح قمة العمود، بعد ذلك يصب مذيب مناسب يسمى المخلص eluants بمعدل معين، واثاء سريان المذيب خلال العمود يبدأ في تخليص المواد التي امتزت على سطح الالومينا كل منها بقدر يتوقف على قوة امتزازها على سطح الطور الثابت.



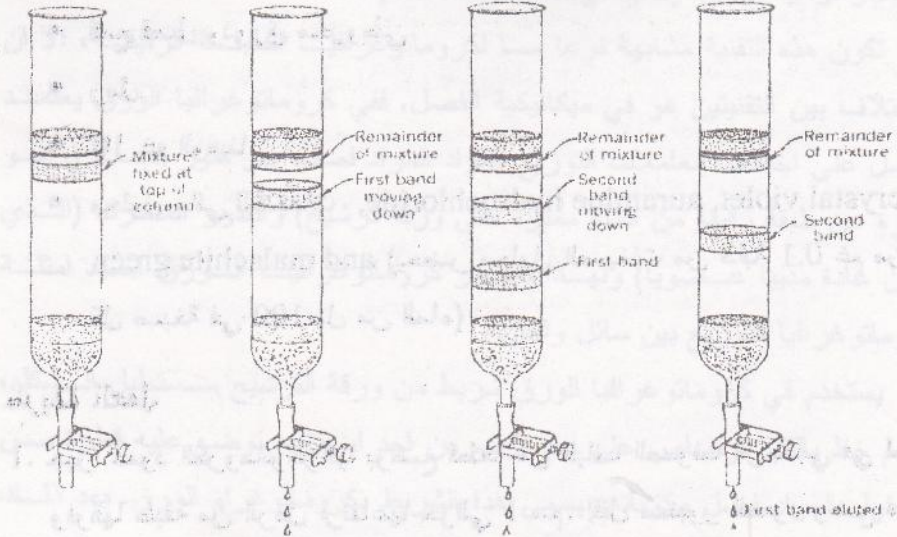
شكل (23): عمود الكروماتوغرافيا

إذا تخيلنا أن المزيج المراد فصل مكوناته يحتوي على مادتين A و B وكانت المادة A ممتزة على سطح الألومينا بقوة أكثر من المادة B، فإن المذيب eluants أثناء سريانه خلال العمود يسهل عليه تخليص جزيئات المادة B أكثر من المادة A من على سطح الطور الثابت ويحملها إلى مكان آخر نحو أسفل العمود حيث تمتاز مرة أخرى، وبإضافة مزيد من المذيب تتكرر عمليتا التخليص والامتزاز على التوالي وتدرجياً تنفصل المادتان A و B على هيئة طبقتين منفصلتين تبدوان واضحتين إذا كانت المادتان A و B ملونتين. وباستمرار إضافة المذيب تتحرك طبقة المادة B الأضعف امتزازاً نحو قاع العمود بحيث يمكن فصلها في النهاية وجمع مطولها في دورق مخروطي (الشكل 24).

ولفصل المادة A الأقوى امتزازاً يستمر في صب المذيب حتى تصل طبقتها إلى قاع العمود وبالتالي يتم فصلها. ولنجاح عملية فصل مكونات مزيج بواسطة كروماتوغرافيا العمود من الضروري اختيار الطور الثابت والطور المتحرك المناسبين، فمثلاً عند اختيار طور ثابت يمتاز بقدرة كبيرة فإننا سوف نحتاج إلى حجم كبير من المذيب لإتمام عملية الفصل، وفي حالة استخدام طور ثابت ضعيف الامتزاز فإن المواد سوف تخرج أسفل العمود قبل أن تنفصل تماماً، الجدول (8) يبين أمثلة لبعض المذيبات الشائعة المستعملة في كروماتوغرافيا العمود.

نستنتج من ذلك أن كروماتوغرافيا العمود تعتمد على اختلاف توزيع المواد بين الطور الثابت والطور المتحرك (المذيب).





شكل (24): الفصل بكمروماتوغرافيا العمود

Solvent	Structure
Petroleum ether	-
Benzene	$C_6H_6$
Dichloromethane	$CH_2Cl_2$
Diethyl ether	$(CH_3CH_2)_2O$
Ethyl acetate	$CH_3COOCH_2CH_3$
Acetone	$(CH_3)_2C=O$
Ethanol	$CH_3CH_2OH$
Acetic acid	$CH_3COOH$
Water	$H_2O$

زيادة القطبية ↓

جدول (8): اهم المذيبات المستخدمة في كروماتوغرافيا العمود

فصل مزيج من الصبغات بكمروماتوغرافيا العمود

الادوات

- عمود كروماتوغرافيا طوله 60 سم وقطره 1.5 سم مزود بصنبور في اسفله.

- قمع فصل ودورق مخروطي
- رمل
- 10 غم الومينا
- محلول مائي للصبغات crystal violet, auramine hydrochloride, and malachite green (يحضر محلول الصبغات من اذابة 0.1 غم من كل صبغة في 100 مل من الماء)

## طريقة العمل

1. جهز عمود الكروماتوغرافيا بوضع قطعة من الياف الصوف الزجاجي في اسفله وفوقها طبقة من الرمل ارتفاعها حوالي 1 سم. اقل صنوبر العمود وضع فيه حوالي 30 مل ماء
2. خذ بيكر سعة 100 مل وحضر فيه معلقا خفيف القوام من الالومينا في 50 مل من الماء وصب المعلق في العمود وانتظر حتى تنزل حبيبات الالومينا الى قاع العمود وتستقر، كرر العملية السابقة حتى يمتلئ العمود.
3. ضع فوق سطح الالومينا كمية من الرمل ارتفاعها حوالي 1 سم وغط سطحها بقطعة من ورق الترشيح دائرية.
4. صب محلول الصبغات في اعلى العمود وافتح الصنوبر واجمع الماء الخارج منه وانتظر حتى يخترق محلول الصبغات سطح الالومينا
5. اصف الى العمود ماء موضوع في قمع فصل بحيث يكون معدل الاضافة مساويا لمعدل خروج الماء من اسفل العمود
6. لاحظ انفصال طبقات ملونة على طول العمود
7. افصل اول طبقة واجمعها في دورق مخروطي، استمر في فصل الطبقة الثانية والثالثة كلا على حدة في دورق مخروطي.



### كروماتوغرافيا الورق Paper chromatography

تكون هذه التقنية مشابهة نوعا ما لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، إلا أن الاختلاف بين التقنيتين هو في ميكانيكية الفصل. ففي كروماتوغرافيا الورق يعتمد الفصل على اختلاف معاملات التوزيع للمواد المراد فصلها بين طور ثابت (وهو عبارة عن طبقة رقيقة من الماء ممتزة على ورقة ترشيح) والطور المتحرك (الذي يكون عادة مذيبا عضويا) ولهذا تعتبر كروماتوغرافيا الورق أحد أمثلة كروماتوغرافيا التوزيع بين سائل وآخر.

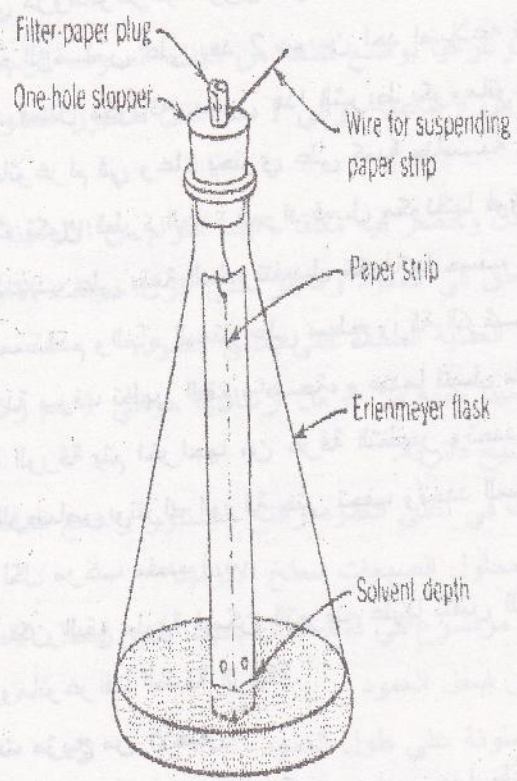
يستخدم في كروماتوغرافيا الورق شريط من ورقة الترشيح مستطيل الشكل، يرسم خط بالقلم الرصاص على بعد 2 سم من أحد أضلاعه توضع عليه قطرة من المحلول المراد فصل مكوناته، يسمى هذا الشريط بكروماتوغرام الورق. بعد ذلك يوضع الكروماتوغرام في وعاء يحتوي على كمية مناسبة من المذيب (غرفة التطهير) بحيث تكون قطرة المادة المراد فصل مكوناتها فوق مستوى المذيب بقليل، وعندما يمر المذيب على بقعة المادة تنفصل مكوناتها حسب معاملات التوزيع لها بين المذيب المستخدم والماء الممتز على سطح ورقة الترشيح وإذا كانت المواد المفصولة ملونة سوف تظهر البقع واضحة، وعندما تصل مقدمة المذيب إلى بعد 2 سم من نهاية الورقة يتم إخراجها من غرفة التطهير وتحدد المسافة التي وصل إليها المذيب بقلم الرصاص وتترك الورقة حتى تجف وتحدد المسافة التي قطعتها كل بقعة ويحسب  $R_f$  لكل مركب مفصول.

وإذا لم تكن البقع ملونة فيمكن التعرف عليها بنفس الطرق المتبعة في إظهار البقع في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

#### فصل مكونات مزيج من الأحبار

جهز ورقة ترشيح بأبعاد  $8 \times 5$  سم، ارسم بواسطة قلم الرصاص خطا مستقيما على بعد 1 سم من النهاية السفلى للورقة، حدد بواسطة قلم الرصاص على الخط المرسوم أربعة مواقع واعطها الحروف أ، ب، ج، د. ضع بواسطة انبوبة شعيرية نقطة من الحبر الأسود عند الموقع أ ونقطة من الحبر الأزرق عند الموقع ب

ونقطة من الحبر الاحمر عند الموقع جـ ونقطة من المزيج عند الموقع د، اطوي ورقة الترشيح كما في الشكل (25) وضعها في بيكر (غرفة التطهير) يحتوي على كمية من الماء (مذيب التطهير) ارتفاعه 0.5 سم ، اغلق البيكر باستعمال غطاء زجاجي ثم راقب صعود المذيب وانتظر حتى يصل ارتفاع المذيب الى مسافة 1 سم من الحافة العليا للورقة. ارفع الغطاء واخرج الورقة واتركها تجف. حدد مواقع البقع التي انفصلت من كل نوع من الحبر واحسب قيمة  $R_f$  لكل بقعة مفصولة.



شكل (25): غرفة تطهير كروماتوغرافيا الورق



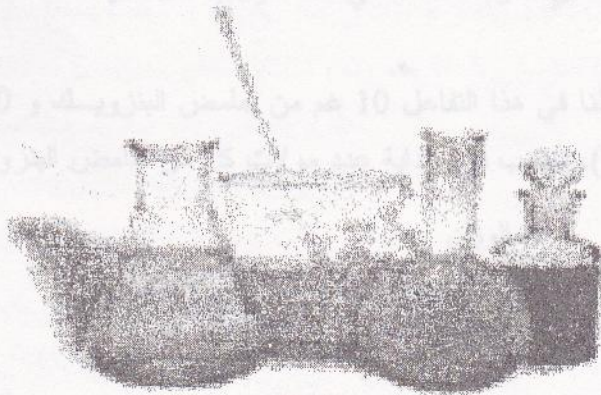
## أسئلة للمناقشة

- (1) عرف الكروماتوغرافي؟
- (2) ما هو اصل كلمة كروماتوغرافي؟
- (3) عدد اقسام تقنيات الفصل بالكروماتوغرافي؟
- (4) ماهي فوائد كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة؟
- (5) ماهي المواد التي تستخدم كطور ثابت في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة والعمود؟
- (6) توجد على بعض انواع علب السليكا جيل المصطلح التالي - Silica gel GF- 60 ماذا تعني كل من G و F و 60 ؟
- (7) تحتوي السليكا جيل المستخدمة في الطبقة الرقيقة على نسبة معينة من كبريتات الكالسيوم علل ذلك؟
- (8) علام تعتمد سرعة تحرك وارتفاع المادة في كروماتوغرافي الطبقة الرقيقة؟
- (9) ايهما اكثر قطبية السليكا ام الالومينا ولماذا؟
- (10) ما تاثير قطبية الطور المتحرك على عملية الفصل؟
- (11) رتب المجاميع التالية حسب قابلية فصلها بكروماتوغرافي الطبقة الرقيقة عند استخدام السليكا جيل كطور ثابت موضحا السبب؟  
Ketone, alcohol, alkene, carboxylic acid, saturated hydrocarbon
- (12) عدد انواع الاواصر اللانوية التي تربط جزيئات المركبات العضوية؟
- (13) ما المقصود بـ  $R_f$ ؟
- (14) رتب المجاميع التالية حسب قوة ارتباطها بالالومينا؟  
Carboxylic acid, amine, unsaturated hydrocarbon, aldehyde
- (15) ما المقصود بالمصطلحات التالية:  
Developer - Adsorbent - Binder - Spot visualization - Elutants - Eluants

# الجزء الثاني

## تحضير المركبات العضوية

### Preparation of organic compounds



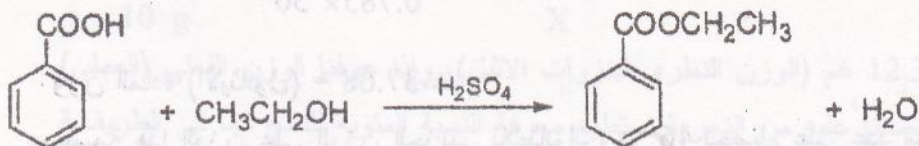


### حساب النسبة المئوية لنواتج تفاعل ما

عندما يراد حساب النسبة المئوية لنواتج تفاعل ما فإنه لابد من معرفة الآتي:

1. معادلة التفاعل الموزونة
2. وزن المواد المتفاعلة ومن ثم عدد مولاتها
3. الأوزان الجزيئية للمواد المتفاعلة والنواتج

فمثلا للتفاعل التالي:



### الطريقة الأولى:

يراد حساب النسبة المئوية للنواتج وهو بنزوات الاثيل، الوزن الجزيئي لهذا المركب يساوي 150 غم/مول. المواد الداخلة في التفاعل هي حامض البنزويك والايثانول، ولابد من معرفة المادة التي عدد مولاتها اقل لأنها المادة المحددة لكمية المادة الناتجة.

فمثلا إذا أخذنا في هذا التفاعل 10 غم من حامض البنزويك و 50 مل من الايثانول (96%)، نحسب في البداية عدد مولات كل من حامض البنزويك والايثانول

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

بالنسبة إلى

$$\text{حامض البنزويك} = \frac{10}{122} = 0.082 \text{ مول}$$

أما بالنسبة لعدد مولات الايثانول فيجب معرفة كثافته لأنه مادة سائلة (كثافة الايثانول 0.785 غم/مول)

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزن المخلول}} \times 100$$

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة}}{0.785 \times 50} = 96$$

وزن المادة (الايثانول) = 37.68 غم  
وبقسمة هذا الوزن على الوزن الجزيئي للايثانول وهو 46 نحصل على عدد مولات الايثانول وهي 0.082 مول.

إن عدد مولات المواد الداخلة في التفاعل متساوية هنا، أما إذا كانت غير متساوية فالمادة الأقل في عدد مولاتها هي التي تستخدم في الحساب. ففي التفاعل أعلاه نقول أن مول واحد من حامض البنزويك يعطي مول واحد من بنزوات الاثيل (حسب معادلة التفاعل الموزونة). إذن فإن 0.082 مول من الحامض تعطي 0.082 مول من بنزوات الاثيل، ومن معرفة الوزن الجزيئي لبنزوات الاثيل وهو 150 نستطيع حساب الوزن النظري له.

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$0.082 = \frac{\text{الوزن}}{150}$$

$$\text{الوزن النظري} = 12.3 \text{ غم}$$

ومن معرفة الوزن العملي (الفعلي) للنتائج يمكن حساب النسبة المئوية لنتائج التفاعل فمثلاً لو أننا حصلنا على 8 غم من بنزوات الاثيل عملياً، فالنسبة المئوية للنتائج تكون

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الوزن العملي}}{\text{الوزن النظري}} \times 100$$



### الطريقة الثانية،

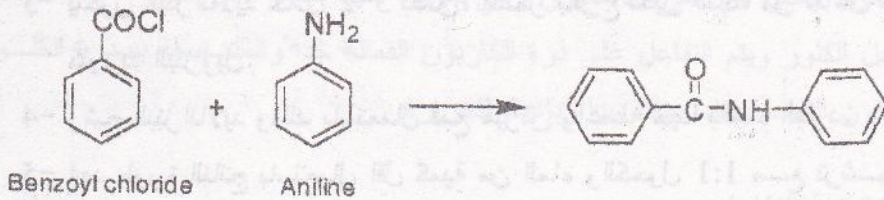
يمكن حساب النسبة المئوية للناتج وذلك من معرفة الأوزان الجزيئية الغرامية (الوزن الجزيئي معبرا عنه بالغرامات) للمواد المتفاعلة والناتجة، فمثلا حامض البنزويك وزنه الجزيئي الغرامي 122 غم وبنزوات الاثيل 150 غم

Benzoic acid	Ethylbenzoate
122 g	150 g
10 g	X

$X = 12,3$  غم (الوزن النظري لبنزوات الاثيل)، وإذا عرفنا الوزن الفعلي (العملي) الذي حصلنا عليه من التجربة نستطيع معرفة النسبة المئوية للناتج كما في الطريقة السابقة وذلك بقسمة وزن الناتج العملي على الوزن النظري وضربه في 100

### تحضير البنزانيليد (تفاعل شوتن - بومن)

#### Preparation of benzanilide (the Schotten-Bauman reaction)



يعتبر التفاعل المذكور في أعلاه من التفاعلات المهمة من ناحية تسمية المركبات العضوية إذ يمكن اعتباره مشتقا من حامض البنزويك أو من البنزمايد أو مشتقا من الانيلين فإذا اعتبرناه مشتقا من حامض البنزويك (يتفاعل مع الانيلين) فيكون الاسم اناليد Analide لحامض البنزويك ويكون الاسم الكامل له Benzanilide. أما إذا اعتبرناه مشتقا من البنزمايد وذلك بإحلال مجموعة الفينيل محل هيدروجين واحد

على النتروجين فيكون الاسم N-فينيل بنزمايد N-phenylbenzamide. أما إذا اعتبرناه مشتقا من الانيلين مع إحلال مجموعة البنزويل محل هيدروجين على النتروجين فيكون الاسم N-benzoylaniline.

تأتي فعالية كلوريد الحامض من السالبية الكهربائية العالية لذرة الكلور مما يجعل ذرة الكربون المتصلة بها موجبة نسبيا وفعالة جدا بالنسبة للتفاعلات والمجاميع الباحثة عن النواة حتى الضعيفة منه مثل الانيلين.

### طريقة العمل.

- 1- ضع في دورق مخروطي سعة 50 مل 2 مل من الانيلين و 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف ثم أضف ببطء 2 مل من كلوريد البنزويل (يبدأ تفاعل سريع ويترسب البنزوانالايد بشكل واضح).
- 2- أغلق الدورق بشكل محكم وحرك المزيج بشدة وذلك لتكسير الراسب المتكون (هذا التفاعل من التفاعلات الباعثة للحرارة لذلك افتح الدورق بين أونة وأخرى).
- 3- يتكون البنزوانالايد خلال 2-3 دقائق، استمر بالرجل حين التأكد من تفاعل كل كلوريد البنزويل.
- 4- رشح البنزوانالايد وذلك باستعمال قمع هيرش واطسه جيدا بالماء البارد.
- 5- أعد بلورة الناتج باستعمال أقل كمية من الماء والكحول 1:1 مع ترشيح المحلول وهو ساخن للتخلص من الشوائب غير الذائبة.
- 6- جفف المادة الناتجة وعين درجة انصهارها واحسب الحصيلة لها.

### اسئلة للمناقشة

- 1) اكتب ميكانيكية تفاعل كلوريد البنزويل مع الانيلين؟
- 2) ما فائدة هيدروكسيد الصوديوم في هذا التفاعل؟



(3) أعطى ثلاثة أسماء مختلفة لمادة البنزانايد؟

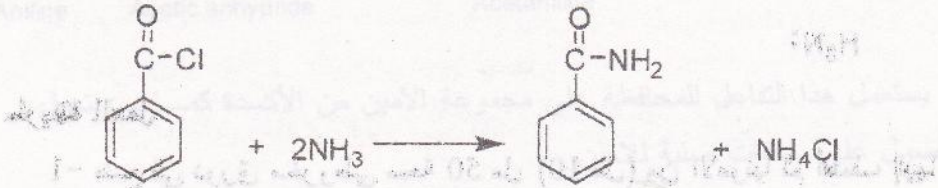
(4) يمكن تطبيق تفاعل شوتن-بومون على التفاعلات ادناه، اكتب معادلات لها

❖ Benzoyl chloride + Phenol

❖ Aniline + Benzenesulphonyl chloride

### تحضير البنزانايد

### Preparation of Benzamide



Benzoyl chloride

Benzamide

مع وجود طرق أخرى لتحضير الامايد إلا أن تفاعل كلوريد الحامض مع

الامونيا يعتبر من أهم هذه الطرق وهي طريقة سهلة حيث تحل مجموعة الـ  $\text{NH}_2$

محل الكلور ويتم التفاعل على ذرة الكربون الفعالة جدا والمتصلة بذرة الكلور

ويكون التفاعل عادة حاداً جداً وياغث للحرارة.

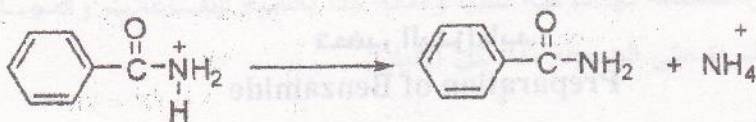
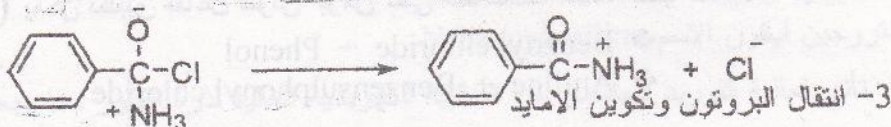
### ميكانيكية التفاعل:

1- إضافة النيوكليوفيل إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل لتكوين المركب

الوسطي



2- حذف أيون الكلوريد من المركب الوسيطى وتكوين ملح الامايد



$\text{H}_3\text{N}:$

### طريقة العمل

- 1- ضع في دورق مخروطي سعة 50 مل (10 مل) من الامونيا ثم أضف إليها ببطء (2 مل) من كلوريد البنزويل مع تحريك المزيج باستمرار.
- 2- بعد إضافة كل كلوريد البنزويل حرك المزيج لمدة خمس دقائق.
- 3- رشح المادة الصلبة باستخدام قمع هيرش ثم اغسل البلورات بـ 5 مل من الماء البارد.
- 4- اعد بلورة الناتج بأقل كمية من الماء الساخن
- 5- جفف المادة وعين درجة انصهارها واحسب الحصيلة لها.

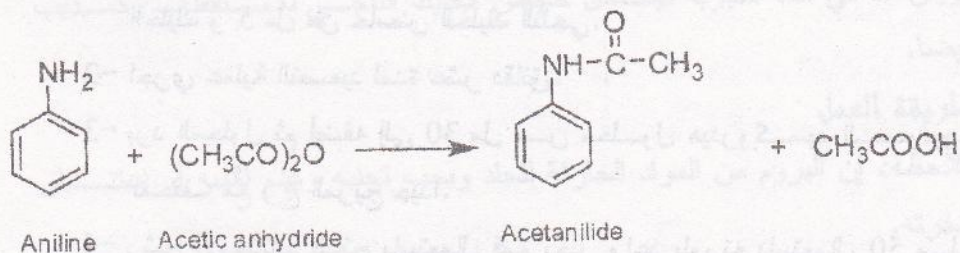
### أسئلة للمناقشة:

- 1) اكتب ميكانيكية التفاعل بين كلوريد البنزويل والامونيا؟
- 2) ما الغاية من إضافة هيدروكسيد الصوديوم؟
- 3) كيف يتم الكشف عن الامايدات، اكتب معادلة التفاعل؟
- 4) من التفاعلات المهمة الأخرى للامايدات هي تحلل هوفمان، طبق هذا التفاعل على البروبيوناميد؟



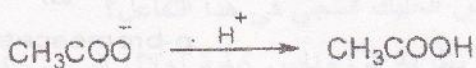
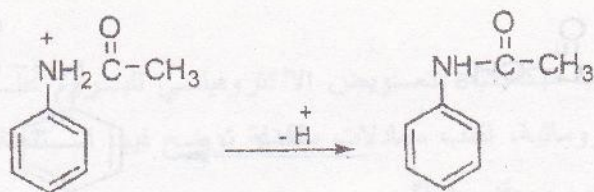
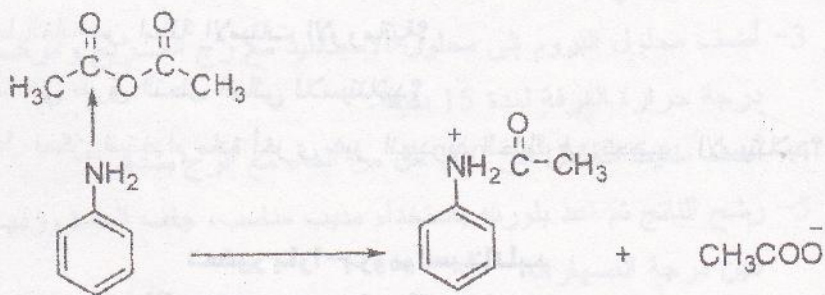
## تحضير الايسيتانلايد - استنلة الانيلين

## Preparation of acetanilide- Acetylation of aniline



يستعمل هذا التفاعل للمحافظة على مجموعة الامين من الأكسدة كما يستعمل للحصول على مشتقات صلبة للامين

ميكانيكية التفاعل:



طريقة العمل

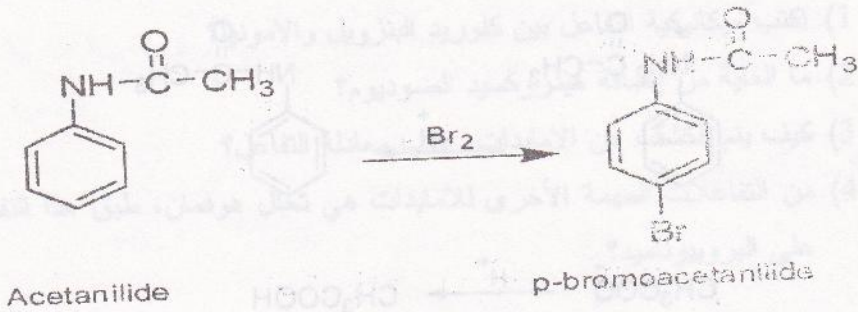
- 1- ضع في دورق صغير 3 مل من الانيلين وأضف إليه 5 مل من انهيدريد الخليك و 5 مل من حامض الخليك الثلجي.
- 2- اجري عملية التصعيد لمدة عشر دقائق.
- 3- يرد المحلول ثم أضفه إلى 30 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف مع رج المزيج جيدا.
- 4- رشح الاسيتانليد الناتج باستعمال قمع بخنز واعد بلورته باستعمال 50 مل من الماء.
- 5- رشح الناتج وجففه في الفرن عند 60 °م، عين درجة الانصهار ثم احسب النسيبة.

اسئلة للتفكير:

- (1) ما الغاية من استلة الامينات الاروماتية؟
- (2) ما هي طرق التحلل المائي للاسيتانلايد؟
- (3) هل يمكن استخدام مادة أخرى غير انهيدريد الخليك في تحضير الاسيتانلايد؟

تحضير بارا-برومواسيتانلايد

preparation of p-bromoacetanilide





يعتبر هذا التفاعل مثالا لتفاعلات التعويض الاروماتية الباحثة عن الالكترونون ولإجراء هذا التفاعل يجب استقطاب جزيئة البروم ولذلك يستعمل عادة حامض لويس أما في هذه التجربة فيستعمل حامض الخليك الثلجي للاستقطاب وكمذيب أيضا.

### طريقة العمل

ملاحظة: إن البروم من المواد الحارقة للجلد ويجب تجنبه وعدم لمسه أو استنشاق أبخرته.

- 1- أذب 1.3 غم من الاسيتانليد في 5 مل من حامض الخليك الثلجي في دورق مخروطي صغير (يمكن تسخين الخليط للإسراع بالإذابة ولكن يجب تبريده إلى درجة حرارة الغرفة قبل الاستمرار في التجربة).
- 2- حضر محلول البروم وذلك بإذابة 0.5 مل من البروم في 5 مل من حامض الخليك الثلجي.
- 3- أضف محلول البروم إلى محلول الاسيتانليد مع رج المزيج واتركه في درجة حرارة الغرفة لمدة 15 دقيقة.
- 4- أضف خليط التفاعل إلى 100 مل من الماء مع الرج بشدة.
- 5- رشح الناتج ثم اعد بلورته باستخدام مذيب مناسب، جفف المادة وزنها ثم عين درجة انصهارها.

### أسئلة للمناقشة:

- 1) اكتب ميكانيكية التعويض الاكتروفيلي للبروم على الحلقة الاروماتية، اكتب معادلات مفصلة توضح فيها استقطاب جزيئة البروم ومعقد سكما؟
- 2) ما فائدة حامض الخليك الثلجي في هذا التفاعل؟
- 3) فسر مستعملا نظرية الرزونانس كيفية احلال البروم في موقع الاورثو والبارا بدلا من الميتا؟

### تحضير بارا-برومو انيلين

#### Preparation of p-bromoaniline

- 1- أذب 1.5 غم من p-bromoacetanilide في 30 مل من الايثانول الساخن ثم أضف إليه محلول مكون من 0.7 غم هيدروكسيد الصوديوم مذاب في 2 مل من الماء.
- 2- صعد المزيج لمدة 40 دقيقة، ثم خففه بـ 12 مل من الماء
- 3- ركز المحلول إلى النصف تقريباً ثم صب المتبقي في 15 مل من الماء البارد، ينفصل الناتج على شكل راسب زيتي سرعان ما يتصلب.
- 4- رشح الناتج واغسله بالماء البارد
- 5- لإعادة بلورة p-bromoacetanilide غير النقي أذبه في مزيج مكون من 12 مل من الماء و 7.5 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز، أضف 0.5 غم من الفحم الحيواني وسخن على حمام مائي لمدة عشر دقائق
- 6- رشح باستخدام ورقة ترشيح متعددة الطبقات أو باستخدام قمع بخنر
- 7- أضف الراشح إلى مزيج مكون من 6 مل من (10%NaOH) و 10 غم من الثلج المجروش.
- 8- اجمع البلورات ثم جففها وجد وزنها وعين درجة انصهارها.

#### أسئلة للمناقشة

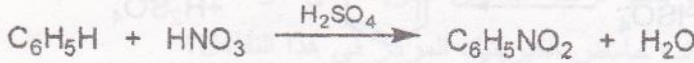
- 1) اكتب ميكانيكية التحلل للـ p-bromoacetanilide ؟
- 2) لماذا لا يحضر p-bromoaniline من التفاعل المباشر بين البروم والانيلين، وما هو الناتج لو اجري التفاعل المباشر؟



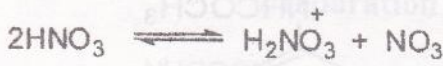
### نترة الهيدروكربونات الأروماتية

#### Nitration of aromatic hydrocarbons

إن الهيدروكربونات الأروماتية يمكن نترتها (إبدال ذرات الهيدروجين بمجاميع نيترو) باستعمال حامض النتريك المركز بوجود حامض الكبريتيك المركز مثلاً:



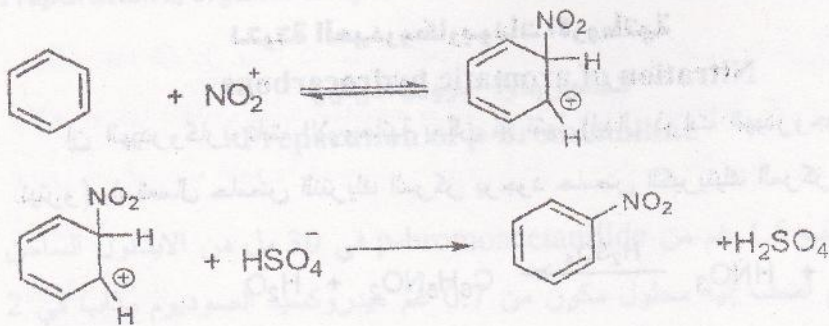
يعد أيون النترونيوم  $\text{NO}_2^+$  في معظم تفاعلات النترة هو المجموعة الالكتروفيلية ويوجد هذا الأيون بكميات قليلة في حامض النتريك المركز حيث يتكون نتيجة لتأين حوالي 3% من الحامض المركز وفقاً لمعادلات التوازن



ويقل تركيز الأيون المذكور بانخفاض تركيز حامض النتريك ويمكن زيادة درجة تأين حامض النتريك إلى أيون النترونيوم وذلك بمزجه مع حامض الكبريتيك المركز الذي يعمل على تجهيز وسط حامضي وتحويل حامض النتريك إلى أيون النترونيوم حيث يتأين حامض النتريك تأيناً شبه تاماً.

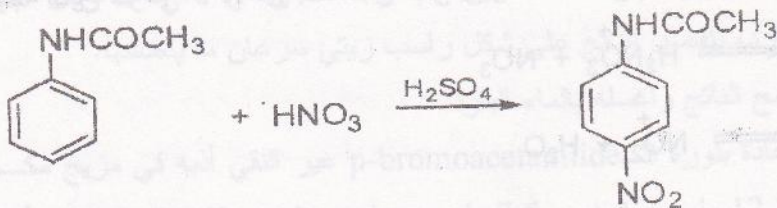


إن ميكانيكية الإحلال في الحلقة الأروماتية تشمل هجوم الكاشف الالكتروفيلي (أيون النترونيوم) على الحلقة الأروماتية والتي تعد كاشف نيوكليوفيلي لتعطي أيون الكربونيوم الذي ينتقل منه بروتون إلى أيون البيكبريتات التي تكون هي المادة الأكثر قاعدية في مزيج التفاعل.



**تحضير بارانيتروااسيتانليد**

**Preparation of p-nitroacetanilide**



**طريقة العمل**

- 1- أضف 2.5 غم من الاسيتانليد إلى 2.5 مل من حامض الخليك الثلجي في بيكر ساعة 50 مل.
- 2- أضف مع التحريك الجيد 5 مل من حامض الكبريتيك المركز ، ثم ضع البيكر في وعاء يحتوي على الثلج بحيث يحافظ على درجة الحرارة دون 10 °م
- 3- حضر مزيج مكون من 1.5 مل من حامض النتريك المركز و 1 مل من حامض الكبريتيك المركز.
- 4- أضف المزيج المحضر قطرة قطرة الى البيكر، بعد اكتمال الإضافة ارفع البيكر من الثلج ثم اتركه جانبا لمدة ساعة
- 5- صب المزيج في 25 غم من الثلج، اترك الراسب لمدة 15 دقيقة ثم رشحه



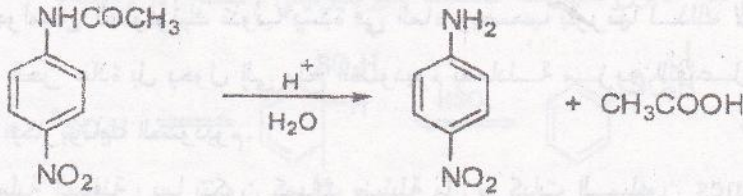
6- اعد بلورة الناتج باستخدام الايثانول، زنه واحسب الحصيله. راجع رغبة الانصهار.

أسئلة للمناقشة:

- (1) ما هو تأثير تركيز حامض النتريك على سرعة التفاعل؟
- (2) ما فائدة حامض الكبريتيك المركز في هذا التفاعل؟
- (3) اكتب ميكانيكية تفاعل النترتة للاسيتانلايد؟

### تحضير بارانيتروانيلين

#### Preparation of p-nitroaniline



طريقة العمل

- 1- ضع 1.5 غم من p-nitroacetanilide و 6 مل من حامض الكبريتيك المركز (70%) في ورق دائري سعة 50 مل.
- 2- صعد المزيج عند درجة غليان هادئة لمدة نصف ساعة.
- 3- صب خليط التفاعل في بيكر يحوي 50 مل من الماء البارد (الناتج الآن يكون على شكل ملح الكبريتات)
- 4- أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) حتى يصبح المزيج قاعدياً
- 5- برد في حمام ثلجي ثم اجمع بلورات البارانيتروانيلين الصفراء. رشيح.
- 6- اغسل الناتج بالماء المحتوي على قليل من الكحول ثم جفّفه.
- 7- زن الناتج واوجد درجة انصهاره.

## أسئلة للمناقشة

1) اكتب ميكانيزمة التحلل الحامضي للـ p-nitroacetanilide

2) ما فائدة هيدروكسيد الصوديوم، اكتب معادلة التفاعل

## سلفنة الهيدروكربونات الأروماتية

## Sulphonation of aromatic hydrocarbons

يمكن سلفنة الهيدروكربونات الأروماتية بالتسخين مع كمية زائدة من حامض الكبريتيك المركز أو الأوليوم Oleum (حامض الكبريتيك المركز المحتوي على 7-8% من  $SO_3$ ) ويتم التفاعل عندما يذوب جميع الهيدروكربون.

إن حوامض السلفونيك تذوب بشدة في الماء ويصعب بلورتها لذلك لا يعزل الحامض الحر عادة بل يحول إلى ملح الصوديوم بمعادلة مزيج التفاعل (مثلا استعمال بيكاربونات الصوديوم).

وإثناء عملية السلفنة ربما تتكون كميات ضئيلة من مركبات السلفون Sulphones كنواتج ثانوية وهذه المركبات تكون غير ذائبة في الماء فتفصل عند صب مزيج التفاعل في الماء.

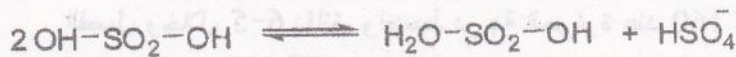
صناعيا يفضل استخدام حامض الكبريتيك الداخن (محلول ثالث اوكسيد الكبريت  $SO_3$  في حامض الكبريتيك) أو غاز ثالث اوكسيد الكبريت أما حامض الكبريتيك المركز فلا يفضل استخدامه كثيرا في هذا المجال بسبب سرعة انخفاض فعاليته نتيجة لكميات الماء المتكونة عرضيا حيث تؤدي كميات الماء المتحررة هذه إلى خفض تركيز الحامض مما يتوجب إضافة كميات جديدة من الحامض أو سحب كميات الماء المتكونة، وبما أن غاز  $SO_3$  هو الذي يقوم بدور العامل المسلفن فإن كفاءة أي عامل مسلفن (مثل  $H_2SO_4$ ) تتحدد بمقدار ما يمكن أن يعطيه من هذا الغاز الذي يوجد في حالة توازن معه.



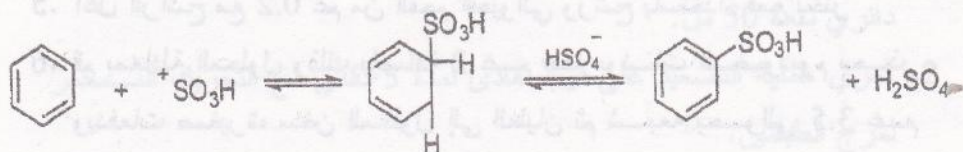


يتضح من المعادلة أعلاه أن أي كمية إضافية من الماء سوف تخل بالتوازن لصالح التفاعل العكسي مما يؤدي إلى تقليل نسب  $\text{SO}_3$  وبالتالي تقليل فعالية العامل المسلفن.

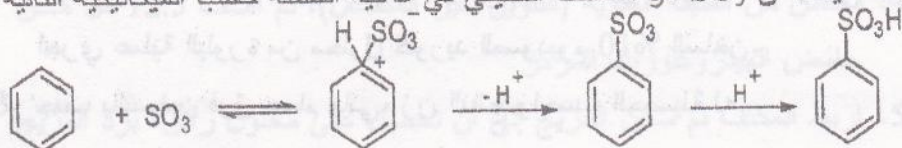
إن ميكانيكية السلفنة مشابهة لميكانيكية النترتة والهلجنة وهي تشمل هجوم الكاشف اللاكتروفيلي على الحلقة، والكاشف الالكتروفيل هو ايون  $\text{SO}_3\text{H}^+$  الذي يتكون حسب الخطوات التالية



حيث يقوم هذا الايون بمهاجمة الكاشف النيوكليوفيلي (الحلقة الاروماتية)

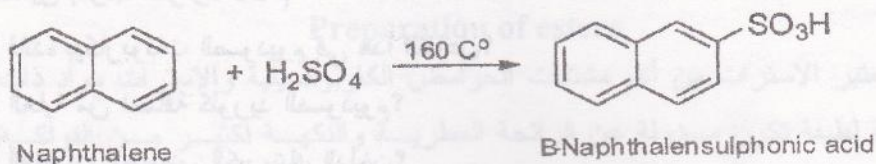


ويعتقد أيضا أن  $\text{SO}_3$  هو الكاشف الحقيقي في عملية السلفنة حسب الميكانيكية التالية



### سلفنة النفتالين (تحضير بيتا نفتالين سلفونات الصوديوم)

Sulphonation of naphthalene (preparation of sodium  $\beta$ -naphthalenesulphonate)



### طريقة العمل

1. رتب دورقا ذا ثلاث فتحات مزودا بقمع تقطير، محرار يصل إلى حوالي 2 سم فوق قعر الدورق ومحركا ميكانيكيا
2. ضع 5 غم من النفثالين في الدورق وسخنه في حمام هوائي أو باللهب المباشر، عند انصهار النفثالين ابدأ التحريك ونظم درجة الحرارة عند 160°م
3. ضع في الدورق 4.5 مل من حامض الكبريتيك المركز الموجود في قمع الفصل وخلال 5-6 دقائق واضبط درجة الحرارة عند 160° م
4. حرك لمدة خمس دقائق ثم صب المحلول في 40 مل من الماء البارد، عند حصول السلفنة فإنه لا يتكون راسب وإذا تكون راسب فهو داي بيتا نفتثيل سلفون ( $C_{10}H_7SO_2C_{10}H_7$ ) غير الذائب، لذلك قم بترشيحه.
5. اغل الراشح مع 0.2 غم من الفحم الحيواني ورشح باستخدام قمع بخنر
6. قم بمعادلة المحلول وذلك بإضافة 2 غم بيكاربونات الصوديوم بخنر وبدفعات صغيرة، سخن المحلول إلى الغليان ثم شبعه بحوالي 3.5 غم كلوريد الصوديوم.
7. اترك المحلول جانبا للبلورة، ثم قم بترشيح بيتا-نفثالين سلفونات الصوديوم ، اجري عملية البلورة من محلول كلوريد الصوديوم 10% الساخن.
8. جفف بالتسخين فوق حمام مائي، زن الناتج واحسب الحصييلة له.

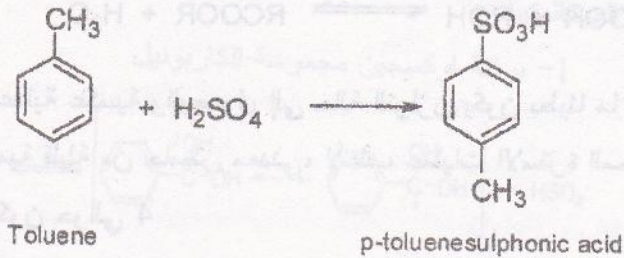
### أسئلة للمناقشة

- 1) ما تأثير تركيز الحامض على سير التفاعل؟
- 2) ما هو تأثير درجة الحرارة على التوجيه، ما هو الناتج المتوقع عند سافنة النفثالين بدرجة حرارة 50° م ؟
- 3) ما فائدة بيكاربونات الصوديوم في هذا التفاعل؟
- 4) ما الغاية من اضافة كلوريد الصوديوم؟
- 5) ما المقصود بحامض الكبريتيك الداخن؟



### سلفنة التلوين

#### (Preparation of p-toluenesulphonic acid)



#### طريقة العمل

1. ضع 15 مل من التلوين و 3 مل من حامض الكبريتيك المركز في دورق دائري سعة 50 مل.
2. اجري عملية التصعيد على لهب هادئ لمدة 5 دقائق مع التحريك المستمر لمزج الطبقتين.
3. برد المزيج في حمام ثلجي حتى يتصلب الحامض ويستقر في أسفل الدورق.
4. تخلص من الطبقة العلوية (التلوين غير المتفاعل)، ثم أضف 12.5 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز.
5. اربط المكثف ثم سخن المزيج إلى أن تحصل على محلول رائق، برد المزيج حتى تتفصل بلورات بيضاء من p-toluenesulphonic acid.
6. رشح الناتج ثم جففه، عين درجة الانصهار واحسب حصيللة التفاعل.

#### تحضير الاسترات

#### Preparation of esters

تعتبر الاسترات من أهم مشتقات الحوامض الكربوكسيلية والاسترات مواد ذات رائحة لطيفة تكون مسؤولة عن الرائحة العظريية والنكهة لكثير من الفواكه والأزهار، وتوجد عدة طرق لتحضير الاسترات والطريقة الأكثر شيوعا هي من

تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول بوجود حامض معدني مثل حامض الكبريتيك المركز



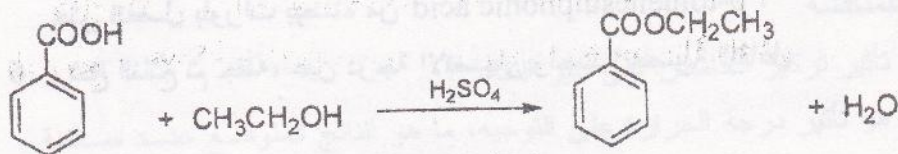
عملية الاسترة هي عملية عكسية والوصول إلى حالة التوازن يكون بطيئاً ما لم يحفز التفاعل بواسطة كمية قليلة من حامض معدني، لأغلب عمليات الاسترة المحفزة بالحامض ثابت توازن يكون حوالي 4

$$K_{eq} = \frac{[\text{ester}][\text{water}]}{[\text{alcohol}][\text{acid}]} = 4$$

إذا استخدمت تراكيز أولية متساوية من الكحول والحامض فإن الاستر الناتج سيكون 66% تقريباً طبقاً للمعادلة أعلاه، يمكن زيادة هذا الناتج إلى حوالي 100% باستخدام زيادة من احد المواد المتفاعلة (عادة الكحول) أو بواسطة سحب الماء المتكون خلال التفاعل وبالتالي يزاح التوازن لصالح تكوين الاستر.

#### تحضير بنزوات الاثيل (استرة حامض البنزويك)

#### Preparation of ethyl benzoate (Esterfication of benzoic acid)



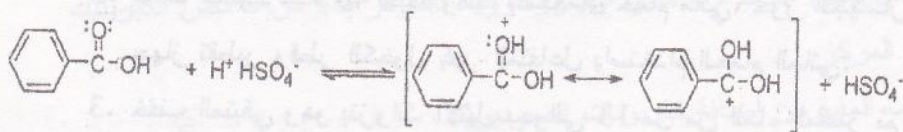
تحضر بنزوات الاثيل من تفاعل حامض البنزويك مع الكحول الاثيلي بوجود حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد إذ أن العامل المساعد يحفز التفاعل وذلك بإعطائه بروتون إلى أوكسجين كاربونيل الحامض الكاربوكسيلي وهذا التحفيز يزيد



الشحنة الموجبة على ذرة كربون الكربونيل ويجعله أكثر تقبلاً للهجوم النيوكليوفيلي من قبل الكحول.

الميكانيكية:

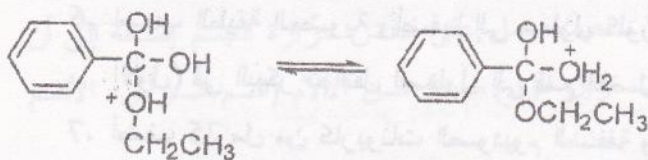
1- برتنة اوكسجين مجموعة الكربونيل



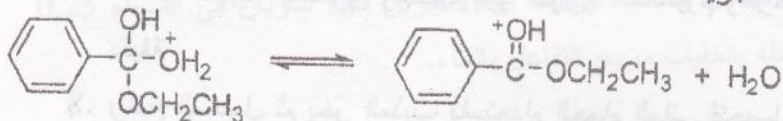
2- اضافة جزيئة ايثانول الى كربون الكربونيل



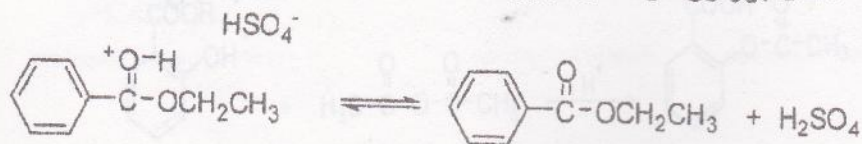
3- انتقال بروتون



4- حذف جزيئة ماء



5- انتقال بروتون من الاثيل بنزوات



### طريقة العمل:

1. ضع في دورق دائري 2.5 غم من حامض البنزويك وأضف إليها 12.5 مل من الكحول الايثيلي (95%) ثم أضف ثلاث قطرات من حامض الكبريتيك المركز.
2. صعد الخليط لمدة 40 دقيقة وذلك باستعمال حمام مائي، حور الجهاز إلى جهاز تقطير وقطر الكحول غير المتفاعل باستخدام الحمام المائي.
3. خفف المتبقي وهو بنزوات الاثيل بحوالي 13 مل من الماء المقطر ثم انقل المزيج إلى قمع الفصل.
4. أضف 5 مل من كلوريد الميثيلين ورج القمع بقوة واتركه حتى تنفصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية (كلوريد الميثيلين)
5. اسحب الطبقة العضوية وضعها في بيكر، أضف 5 مل من كلوريد الميثيلين إلى الطبقة المائية الموجودة في قمع الفصل لاستخلاص ما تبقى من الاستر، رج القمع واتركه لكي تنفصل الطبقتين.
6. اسحب الطبقة العضوية وأضفها إلى محلول كلوريد الميثيلين (المستخلص الأول) في البيكر ثم انقل المحلول إلى قمع الفصل.
7. أضف 25 مل من كاربونات الصوديوم المنففة ورج القمع بقوة، مع فتح صمام القمع بين فترة وأخرى للسماح لغاز ثاني اوكسيد الكربون بالخروج، اسحب الطبقة العضوية وأضف إليها كلوريد الكالسيوم واتركها لمدة 30 دقيقة
8. رشح المحلول ثم بخر المذيب باستخدام الحمام المائي لتحصل على الاستر النقي والجاف.



أسئلة للمناقشة

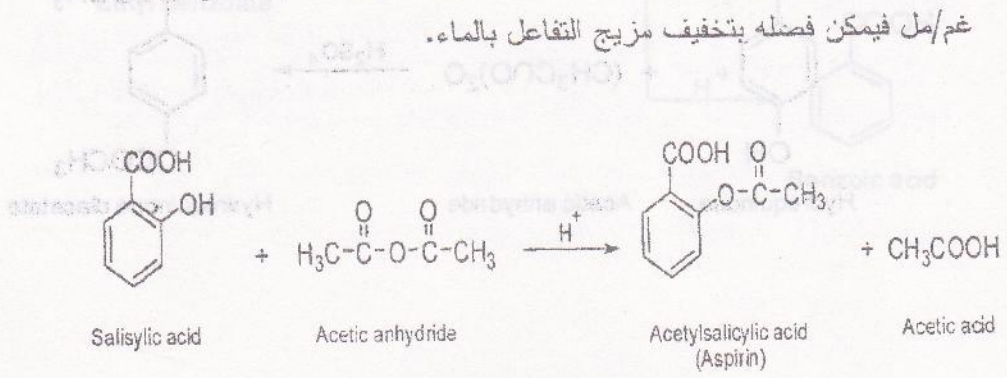
- 1) كيف يمكن زيادة ناتج تفاعل الاسترة؟
- 2) ما الغاية من إضافة حامض الكبريتيك المركز؟
- 3) ما تأثير الماء المتكون على سير التفاعل؟
- 4) هل يمكن استخدام حامض الهيدروكلوريك المركز بدلاً من حامض الكبريتيك المركز؟
- 5) ما الغاية من إضافة كربونات الصوديوم؟

تحضير الأسبرين (استيل حامض الساليسليك)

Preparation of aspirin (Acetylsalicylic acid)

أول من حضر الأسبرين هو العالم الألماني (غير هارد) عام 1854م، إلا إن قيمته العلاجية لم تعرف إلا بعد ذلك بأربعين سنة عندما قام العالم هوفمان بتجربته، استعمل حامض الساليسليك في الطب لعدة سنوات أما على شكل ملح الصوديوم أو على شكل استر الساليسيلات حيث يعمل على خفض حرارة الجسم إضافة إلى أن الساليسيلات تعتبر مسكنة حيث تزيل أنواع معينة من الآلام (السم الرأس، الألم العصبي، الروماتزم).

يحضر الأسبرين من تفاعل حامض الساليسليك وانهيدريد الخليك بوجود حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد، وحيث أن الأسبرين قليل الذوبان في الماء 0.25 غم/مل فيمكن فصله بتخفيف مزيج التفاعل بالماء.

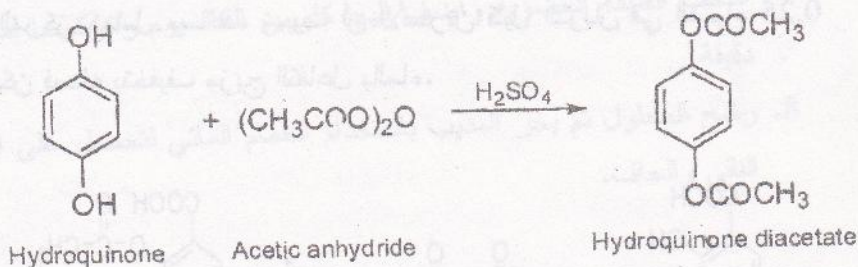


## طريقة العمل:

1. ضع 10 غم من حامض السالسليك في دورق مخروطي (250 مل) ثم أضف إليه 14 مل انهيديد الخليك و 5 قطرات حامض الكبريتيك المركز.
2. امزج المحتويات جيدا بتحريك الدورق ثم ضع الدورق على حمام مائي درجة حرارته حوالي 60 م° لمدة 15 دقيقة مع تحريك المحتويات بساق زجاجي.
3. برد الخليط ثم أضف إليه 150 مل من الماء.
4. حرك المزيج بساق زجاجي ثم اجمع بلورات الأسبرين بالترشيح.
5. اعد بلورة الناتج وذلك بإذابة البلورات في 30 مل من الكحول الايثيلي و 75 مل من الماء الساخن، سخن المزيج حتى تحصل على محلول رائق متجانس، اترك المحلول ليبرد.
6. اجمع بلورات الأسبرين بالترشيح واتركها لتجف
7. سجل وزن الناتج واحسب نسبته المئوية وخذ درجة انصهاره.

## تحضير ثنائي خلات الهيدروكوينون

## Preparation of Hydroquinone diacetate



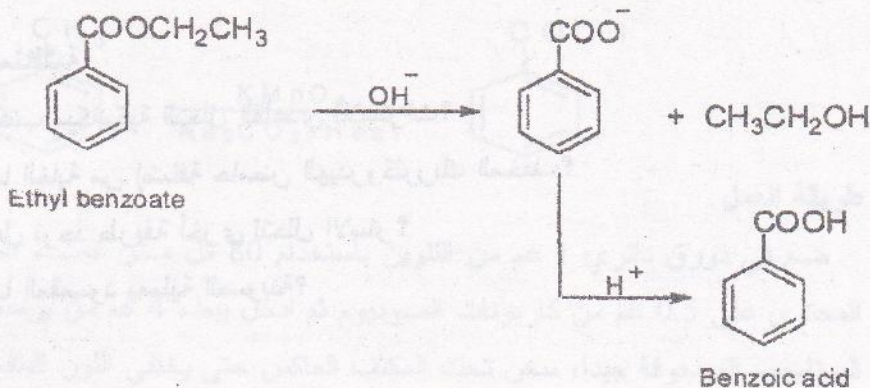


طريقة العمل

1. ضع 5 غم من الهيدروكوبنون في ورق مخروطي سعة 250 مل.
2. أضف إليه 10 مل من انهيديد الخليك، ثم أضف قطرتين من حامض الكبريتيك المركز.
3. حرك المزيج لمدة 15 دقيقة، بعدها أضف إليه 100 مل من الماء المثلج، تظهر لك بلورات الناتج مباشرة.
4. رشح الناتج بواسطة قمع بخنر واغسله بـ150 مل من الماء.
5. اعد بلورة الناتج باستخدام الكحول الايثيلي (50%) ثم اتركه ليبرد عند درجة حرارة الغرفة لتحصل على بلورات بيضاء ونقية.
6. افصل الناتج النهائي بالترشيح ثم جففه واوجد وزنه ودرجة انصهاره.

تحضير حامض البنزويك (التحلل المائي لجزوات الاثيل)

Preparation of Benzoic acid (Hydrolysis of Ethyl benzoate)



تتحول الاسترات الى مكوناتها من الكحولات والحوامض الكاربوكسيلية وذلك بغليها مع محلول قاعدي ويعرف هذا التفاعل بالصوبنة Saponification حيث إنها مشابهة إلى العملية التي تستخدم لتحويل الدهون إلى صابون.

### طريقة العمل

1. صعد في دورق دائري 5 مل من بنزوات الاثيل مع 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف (10%) إلى أن يصبح المحلول متجانس (حوالي 30 دقيقة).
2. برد المحلول وافرغ محتويات الدورق في بيكر مناسب ثم حمض بحامض الهيدروكلوريك المركز (قطرة قطرة)، استخدم ورقة عباد الشمس لمعرفة الحامضية.
3. رشح بلورات حامض البنزويك الصلبة البيضاء
4. اعد بلورة الناتج من الماء، جففه ثم أوزنه لإيجاد الحصيلة، عين درجة انصهار الحامض.

### أسئلة للمناقشة

- 1) اكتب ميكانيكية التحلل القاعدي للاسترات؟
- 2) ما الغاية من إضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف؟
- 3) هل توجد طريقة أخرى لتحلل الاستر؟
- 4) ما المقصود بعملية الصوبنة؟



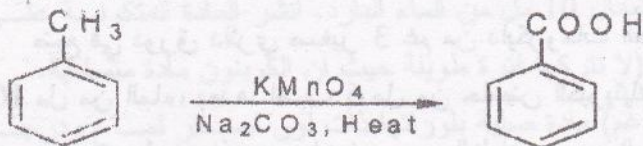
### أكسدة الهيدروكربونات الأروماتية

مع ان كل من البنزين والالكانات هما غير فعالين تجاه العوامل المؤكسدة الاعتيادية ( $KMnO_4, K_2Cr_2O_7$ ) ولكن وجود البنزين يجعل السلسلة الالفاتية الجانبية قابلة للتأكسد. وتتأكسد السلسلة الجانبية بأكملها الى مجموعة الكربوكسيل ( $COOH$ ) فقط لتدل على الموقع الاصلي للسلسلة الجانبية. ويستخدم هذا التفاعل لهدفين:

1. تحضير الحوامض الكربوكسيلية الأروماتية حيث تعد طريقة الأكسدة من اهم الطرق لتحضير الحوامض والتي تشمل أكسدة مجموعة الألكيل المتصلة بحلقة البنزين
2. تشخيص الألكيل بنزين حيث يمكن تحديد عدد ومواقع السلاسل الجانبية المتصلة بحلقة البنزين بأكسدها الى الحوامض الكربوكسيلية المقابلة.

#### تحضير حامض البنزويك من التلويين

#### Preparation of benzoic acid from toluene



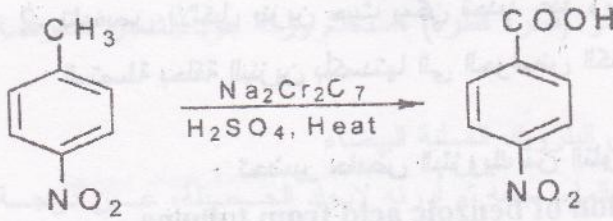
#### طريقة العمل

ضع في دورق دائري 1 غم من التلويين بأستخدام 80 مل من الماء المغلي المحتوي على 0.5 غم من كربونات الصوديوم ثم ادخل ببطء 4 غم من برمنغنات البوتاسيوم المسحوقة جيدا، سخن تحت المكثف العاكس حتى يختفي اللون البنفسجي للبرمنغنات (1-4 ساعة). اترك المزيج يبرد ثم حمض بحامض الكبريتيك المخفف،

سخن المزيج تحت المكثف العاكس لمدة نصف ساعة اخرى ثم برد، اضع كمية قليلة من بيكبريتيت الصوديوم لازالة الزيادة من ثاني اوكسيد المنغنيز وذلك عن طريق تحويله الى احد املاحه الذائبة في الماء، رشح الحامض المترسب ثم اعد بلورته من مذيب مناسب (البنزين، الكحول او الماء) اذا لم يفصل الحامض من المحلول استخلصه بالايثر، البنزين او رابع كلوريد الكربون.

تحضير بارا-نيترو حامض البنزويك من بارا-نيترو تولوين

### Preparation of p-nitrobenzoic acid from p-nitrotoluene

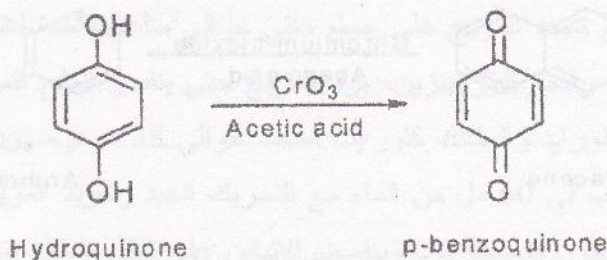


#### طريقة العمل

ضع في دورق دائري صغير 3 غم من داكرومات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) و 10 مل من الماء، بعدها اضع 6 مل من حامض الكبريتيك المركز. اضع 0.75 غم من p-nitrotoluene ، اضع حجر الغليان وصعد المزيج تحت المكثف العاكس لمدة ساعة، برد ثم اضع 10 مل من الماء، رشح الناتج واغسله ثلاث مرات بالماء ثم اعد بلورة الناتج بـ 15 مل من الميثانول الساخن، رشح المحلول الساخن و اضع الماء الى الراشح حتى يتضرب المحلول وتتفصل بلورات الناتج، برد ثم رشح البلورات، الناتج حوالي 0.6 غم.



تحضير الباراقينون  
Preparation of p-benzoquinone

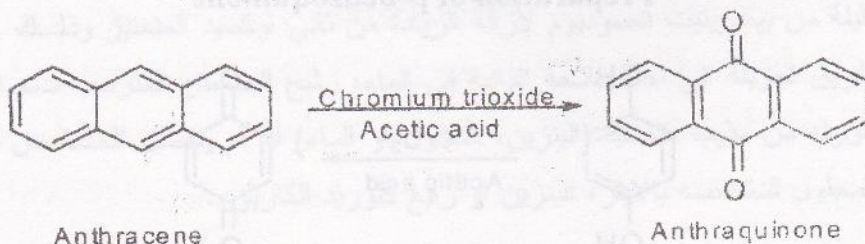


**طريقة العمل**

برد محلولاً مكوناً من 33 غم هيدروكينون مع 100 مل حامض الخليك 60% في بيكر سعة 600 مل دون درجة 5 ° م في حمام ثلجي، اذب 42 غم من انهيدريد الكروميك في 70 مل من الماء واضف 30 مل من حامض الخليك الثلجي، اضف محلول انهيدريد الكروميك بقمع فصل ذي ساق طويلة تمتد فوق البيكر الذي يحتوي محلول الهيدروكينون مع التحريك بمحرك ميكانيكي وبفترات بحيث لا ترتفع درجة الحرارة فوق 10 ° م (تستغرق الاضافة حوالي ساعتين)، رشح المزيج حالا واغسل الكوينون عدة مرات باستعمال 10 مل من الماء البارد، انشر المادة المتكونة على ورقة ترشيح حتى تجف (لا تتركها فترة طويلة حيث ان الكوينون مادة متسامية. الناتج من الكوينون (21 غم) مادة صلبة بلوراتها ذات لون اصفر لماع ودرجة انصهارها 115 ° م، يعتم لون الكوينون عند تعرضه للضوء. يمكن تنقية الكوينون الخام بواسطة التقطير البخاري حيث يتسامى الكوينون ويتجمع في دورق الاستلام ثم يفصل عن الماء بالترشيح، درجة انصهاره 116 ° م وبخاره له رائحة نفاذة ومضرة للعيون.

تحضير الاثراكوينون (اكسدة الاثراسين)

## Preparation of Anthraquinone (Oxidation of Anthracene)



## طريقة العمل

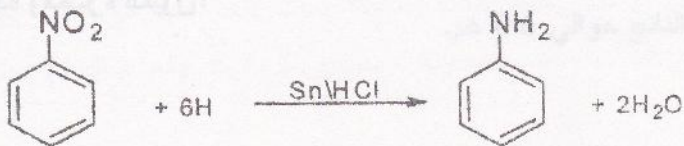
في دورق دائري اذب 1 غم من الانتراسين في 10 مل من حامض الخليك الثلجي، اذب 2 غم من ثلاثي اوكسيد الكروم في 2 مل من الماء واطف اليه 5 مل من حامض الخليك الثلجي، اصف هذا المحلول الى محلول الانتراسين وحرك المزيج جيدا، اربط المكتف واغلي المزيج لمدة 10 دقائق، برد ثم صب محتويات الدورق في 20 مل من الماء البارد، رشح الانثراكوينون الخام باستخدام قمع بخنر، اغسله بالماء ثم جففه، الناتج حوالي 1 غم.

اعادة البلورة اما باستخدام حامض الخليك الثلجي او اجراء عملية التسامي .

## تفاعلات الاختزال Reduction reactions

تحضير الانيلين (اختزال النيتروبنزين)

## Preparation of aniline (reduction of nitrobenzene)

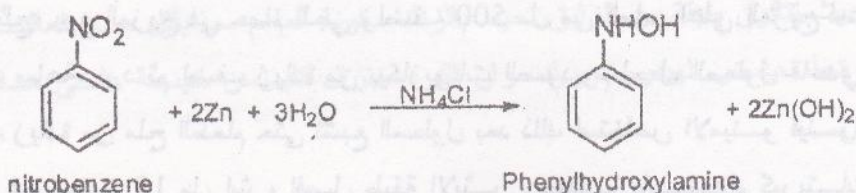




ضع 10 مل من النترينزين و 22 غم من القصدير في دورق دائري سعة 250 مل، اضع حوالي 50 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز ببطء وعلى دفعات صغيرة مع التحريك بشدة، اذا بدأ المحتويات بالغليان يزد الدورق بوضعه في ماء بارد، اربط المكثف ثم صعد المزيج على حمام مائي حوالي ساعة واحدة لحين اكتمال التفاعل واختفاء رائحة النترينزين، برد المزيج حتى ينقص الملح المزدوج من الانيلين هيدروكلورايد والستانك كلورايد. اضع حوالي 38 غم من هيدروكسيد الصوديوم المذاب في 60 مل من الماء مع التحريك الجيد وتبريد المزيج، المحلول الناتج يجب ان تكون قاعدته قوية، يفصل الانيلين على شكل طبقة زيتية يتم فصله بالتقطير البخاري، حيث يستمر بالتقطير حتى نحصل على تقطير صافي. وحيث ان الانيلين يكون ذائبا نوعا ما في الماء لذلك يشبع المتقطر بحوالي 20 غم من كلوريد الصوديوم ويفصل الانيلين منه وذلك باستخلاصه ثلاث مرات بـ 15 مل كلوروفورم، تفصل طبقة الكلوروفورم وتجفف باستخدام كاربونات الصوديوم اللامائية، يقطر الكلوروفورم فنحصل على الانيلين درجة غليانه 182-184 °C الناتج حوالي 9 غم.

### تحضير فنييل هيدروكسيل امين

### Preparation of phenylhydroxylamine



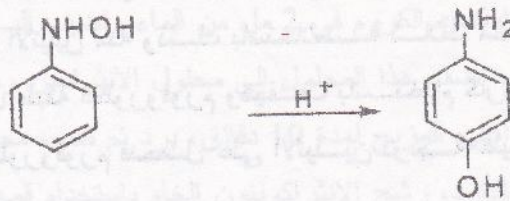
في بيكر سعة 500 مل امزج 8 مل نايترينزين مع 5 غم من كلوريد الامونيوم وحوالي 160 مل ماء. اضع للمزيج 12 غم من مسحوق الزنك ببطء وعلى دفعات مع التحريك الشديد ويحافظ على درجة الحرارة ان لا تتعدى 60°C، بعد اضافة كل مسحوق الزنك (حوالي نصف ساعة) استمر بالتحريك لنصف ساعة اخرى، بعد ذلك

تحضير المركبات العضوية **Preparation of organic compounds**

رشح المحلول وهو ساخن، اضع للراشح 60 غم من كلوريد الصوديوم وبرد في حمام ثلجي لمدة ساعة حيث تنفصل بلورات صفراء من الفينيل هيدروكسيل امين، رشح باستخدام قمع بخنز، جفف الناتج وذلك بضغطه بورقة الترشيح، اعد بلورة الناتج الخام من البنزين حيث نحصل على الناتج النقي من الفينيل هيدروكسيل امين درجة انصهاره 81 °م، الناتج حوالي 6 غم.

تحضير بارا-امينو فينول **p-aminophenol**

**Preparation of p-aminophenol**



Phenylhydroxylamine

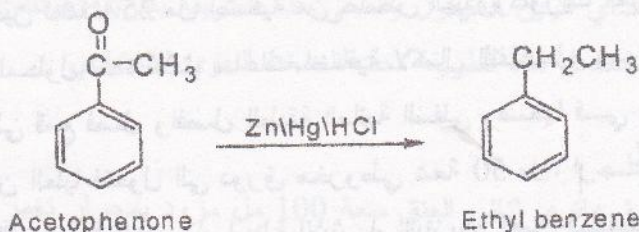
p-aminophenol

في بيكر سعة لتر اضع 5 غم من الفينيل هيدروكسيل امين المحضر من الخطوة السابقة، بعدها اضع مزيج مكون من 25 مل حامض الكبريتيك المركز و 75 غم من الثلج، برد المزيج في حمام ثلجي و اضع 500 مل من الماء، اغلي المزيج لمدة نصف ساعة، برد ثم اضع زيادة من بيكاربونات الصوديوم لجعل المحلول قاعدي، اضع زيادة من ملح الطعام حتى تشبع المحلول بعد ذلك استخلص الامينو فينول بثلاثة اجزاء من 10 مل ايثر، افصل طبقة الايثر وجففها باستخدام كبريتات الصوديوم وقطر الايثر حيث تحصل على الامينو فينول، درجة انصهار p-aminophenol الناتج 186 °م، الناتج حوالي 4.8 غم.



تحضير اثيل بنزين - اختزال كليمنسن للاسيٲوفيتون

Preparation of ethylbenzene  
(Clemmensen reduction of acetophenone)



ان طريقة كليمنسن للاختزال هي طريقة عامة لاختزال الالديهيد والكيتون الى الهيدروكربون ويتم هذا التفاعل بتسخين المادة مع ملحزم الزنك وحامض الهيدروكلوريك المركز ومع ان هذه الطريقة شائعة جدا الا ان ميكانيتها غير معروفة بشكل كاف.

يحضر ملحزم الزنك من تفاعل حبيبات الزنك مع محلول كلوريد الزنبيق:



حيث تتكون طبقة من الزنبيق تحيط بالزنك مكونة الملحزم مما يقلل من فعالية الزنك تجاه حامض الهيدروكلوريك، وان فكرة اختزال كليمنسن مبنية على هذا الاساس.

طريقة العمل

ضع في ورق مخروطي سعة 250 مل، 25 جم من حبيبات الزنك و 10 مل من الاسيتون. اغسل الزنك بواسطة الاسيتون وذلك لتنظيف سطحه من الشوائب، تخلص من الاسيتون وابق الزنك في الورق. اضع الى الزنك محلولاً من كلوريد الزنبيق (كلوريد الزنبيق من المواد السامة جدا ويجب الحذر عند استخدامه)، يحضر هذا المحلول باذابة 3 جم من كلوريد الزنبيق في 75 مل من الماء، اضع 5

مل من حامض الهيدروكلوريك المركز ورج المحلول لمدة خمس دقائق، ارمي الطبقة المائية العليا وحول مبلغ الزنك الى دورق دائري سعة 500 مل واطفئ اليه 150 مل من الماء و 150 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم اطفئ 10 مل من الاسيتوفينون. صعد المزيج لمدة ثلاث ساعات باستخدام مصباح بنزن. بعد انتهاء فترة التسخين اطفئ 25 مل اضافية من حامض الهيدروكلوريك المركز خلال المكثف وسخن المحلول لمدة ثلاث ساعات اضافية لاكمال التفاعل. يبرد مزيج التفاعل وحوله الى قمع فصل وافصل الطبقة المائية السفلى وضعها في بيكر. ام طبقة الاثيل بنزين العليا فتحول الى دورق مخروطي سعة 50 مل. ارجع الطبقة المائية الى قمع الفصل وتستخلص بواسطة الايثر او البنزين. اعمل الطبقة المائية واجمع مستخلص الايثر او البنزين مع الاثيل بنزين وجففهما باستعمال كلوريد الكالسيوم اللامائي، بعد اكمال التجفيف (حوالي 20 دقيقة) قطر المحلول باستعمال جهاز التقطير، في حالة استعمال الايثر للاستخلاص يقطر الايثر باستعمال حمام مائي ويجمع ويوضع في القنينة الخاصة به. اما في حالة استعمال البنزين فيقطر باستعمال اللهب الهادئ ويجمع البنزين ويوضع في القنينة الخاصة به. بعد التخلص من البنزين او الايثر قطر الاثيل بنزين واجمع بين درجة 134-140 °م ، ان اثيل بنزين النقي له درجة غليان 134 °م.

تحضير اثيل بنزين - اختزال وولف - كشر للاسيتوفينون

### Preparation of ethylbenzene Wolff-Kishner reduction of acetophenone

يستعمل هذا الاختزال للمواد التي لا يمكن اختزالها بطريقة كليمنسن كأن يكون الكيتون حساس او قليل الذوبان في المحيط الحامضي. في هذا الاختزال يتحول الكيتون بواسطة الهيدرازين الى الهيدرازون حيث يفقد الاخير جزيئة نتروجين في درجة حرارة عالية لتعطي الهيدروكربون.



تم اكتشاف هذا التفاعل بصورة مستقلة من قبل وولف ومن قبل كشنر وقد تم تطوير هذا التفاعل لتفادي استعمال الضغط العالي الذي استعمله وولف في بداية الامر، ومن اهم التحسينات التي حصلت على هذا التفاعل هي استعمال مذيب ذي درجة غليان عالية مثل الداى اثيلين كلايكول وتسمى هذه الطريقة بطريقة هونك-منلن-Haung-minlon وتستعمل هذه الطريقة تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

### طريقة العمل

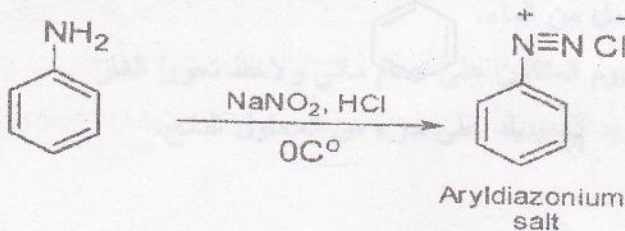
في دورق دائري ثنائي العنق سعة 100 مل مزود بمحرار تغمر بصلته داخل مزيج التفاعل ومكثف، ضع 10.3 غم او 10 مل من الايستوفينون و 60 مل من الداى اثيلين كلايكول و 9 مل من الهيدرازين المائي (90%) واخيرا اضع 12 غم من هيدروكسيد البوتاسيوم. حرك الدورق باستمرار مع تسخينه على حمام مائي لتجنب ركود هيدروكسيد البوتاسيوم في قعر الدورق والى حين ذوبان اتمام ذوبان القاعدة، استمر بالتسخين لمدة ساعة باستخدام اللهب . حور الجهاز الى جهاز تقطير وقطر المادة الى حين وصول درجة الحرارة في الدورق الى 175°م حول المادة المتقطرة الى قمع فصل وافصلها حسب الطريقة الموضحة في اختزال كليمنسن.

### تحضير وتفاعلات مركبات الديازونيوم

#### Preparation and reaction of diazonium compounds

تتفاعل الامينات الاولية الاروماتية مع حامض النتروز عند درجات حرارة منخفضة (تحت درجة

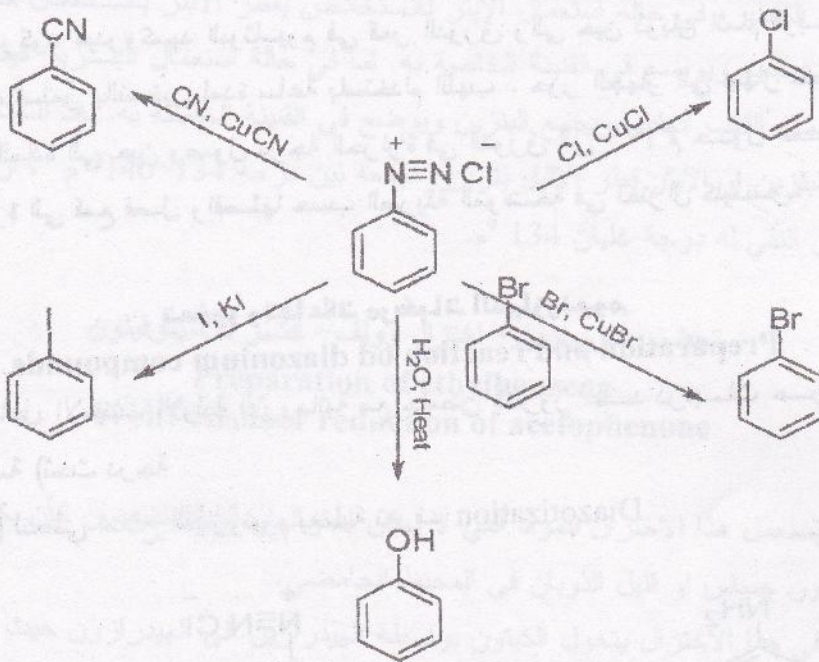
5°م) لتعطي املاح الديازونيوم بعملية تعرف Diazotization



يمكن عزل تلك الأملاح على هيئة مواد صلبة أيونية متبلورة وشديدة الانفجار، لكنها تحضر عموماً في المحاليل وتستعمل بدون عزلها. يمكن استبدال مجموعة الديازونيوم بالعديد من المجاميع الفعالة الأخرى.

1. استبدال النتروجين

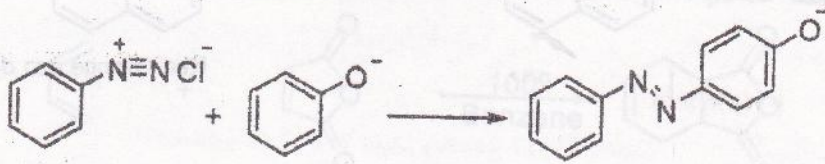
إن تفكك أملاح الديازونيوم في محلول مائي فوق 5° م يؤدي إلى تكوين الفينولات مع فقدان النتروجين، ولكن عند وجود الهاليدات وأملاح النحاسوز فإن مجموعة الديازونيوم تستبدل بواسطة الهالوجين، كذلك فإن السيانيدات القلوية مع سيانيد النحاسوز تقوم بتحويل أملاح الديازونيوم إلى نتريلات اروماتية، المخطط أدناه يبين أهم تفاعلات أملاح الديازونيوم





## 2. الاحتفاظ بمجموعة الديازونيوم

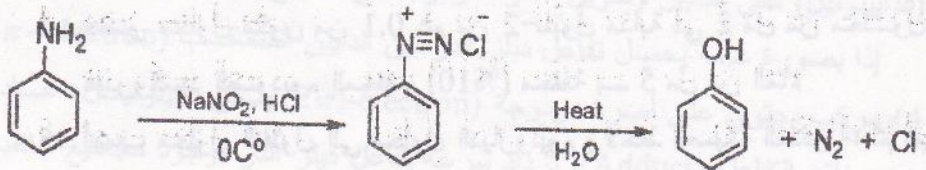
من التفاعلات الأخرى المهمة لأملاح الديازونيوم هي تفاعلات الأزواج حيث أن الفينولات قادرة على الأزواج بأملاح الديازونيوم في محلول قاعدي لتكوين صبغة الأزو Azo dyes ويحدث الأزواج أيضا مع الامينات الأروماتية الثالثة



### استبدال النروجين

#### تحضير الفينول من الانيلين

#### Preparation of phenol from aniline

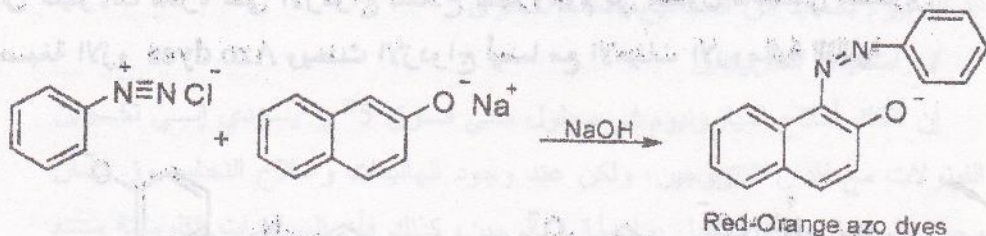


#### طريقة العمل

1. ضع 2 مل من الانيلين و 10 مل من الماء في بيكر سعة 50 مل.
2. أضف مع التبريد 4 مل من حامض الهيدروكلوريك المخفف.
3. برد المحلول إلى (0-5 م°) في حمام ثلجي.
4. حرك باستمرار وأضف ببطء محلول مبرد بالثلج مكون من 1 غم نقرت الصوديوم في 10 مل من الماء.
5. سخن ملح الديازونيوم المتكون على حمام مائي ولاحظ تحرر الغاز.
6. اجري اختبار كلوريد الحديدك على جزء من المحلول الناتج.

### احتفاظ بمجموعة الديازونيوم

### Azo dyes coupling



### طريقة العمل

1. ضع 2 مل من الانيلين و 10 مل من الماء في بيكر سعة 50 مل.
2. أضف مع التبريد 4 مل من حامض الهيدروكلوريك المخفف.
3. برد المحلول إلى (0-5 °م) في حمام ثلجي.
4. حضر محلول مكون من 0.1 غم من 2-نفتول مذابة في 2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف (10%) مخففة بـ 5 مل من الماء.
5. أضف محلول النفثول إلى محلول الديازونيوم ولاحظ الصبغة المتكونة، ثم قم بترشيحها.

### أسئلة للمناقشة

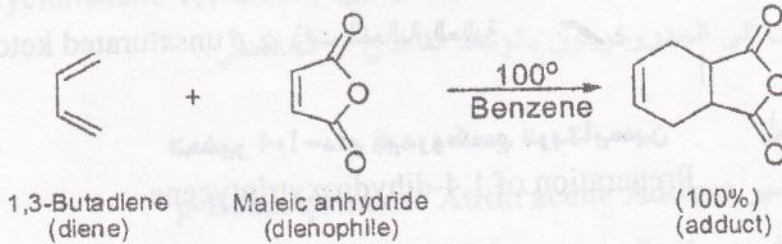
- 1) هل تعطي الأمينات الأولية الأليفاتية ملح الديازونيوم عند تفاعلها مع نترت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك وهل يكون مستقرا، ماهي النواتج عند تحلله.
- 2) ما هي النواتج المتوقعة عند تفاعل الأمينات الأروماتية الثانوية والثالثية مع حامض الهيدروكلوريك ونترت الصوديوم
- 3) لماذا يجرى تفاعل الديازونيوم عند درجات حرارة منخفضة



### تفاعلات ديلز - الدر

#### Diels- Alder reactions

في عام 1928 وجد العالمان الالمان اوتو ديلز (Otto Diels) وكورت الدر (Kurt Alder) أن البيوتادايينات تتفاعل بشدة مع المالك انهيديريد لتكوين ناتج يحتوي حلقة سداسية

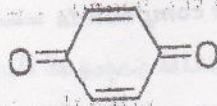


يشمل التفاعل إضافة حلقة من نوع 1,4 (1,4-cycloaddition) لمجموعة الاثيلين (الداينوفيل) على الداينين وتكوين أصرة مزدوجة في الموقع 2,3. إذا بصورة عامة يحصل تفاعل ديلز الدر بين الداينين المتعاقب ( $\pi$ -electron) و 4 مركب يحتوي على أصرة مزدوجة ( $2\pi$ -electron) يسمى داينوفيل، عادة يدعى ناتج التفاعل (Adduct). تزداد سرعة تفاعل ديلز الدر بوجود مجاميع ساحبة على الداينوفيل مثل ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CO}$ ) وبالعكس يعزز التفاعل بوجود مجاميع دافعة على الداينين

### تفاعلات ديلز الدر للبنزوكوينون

#### Diels-Alder reaction of Benzoquinone

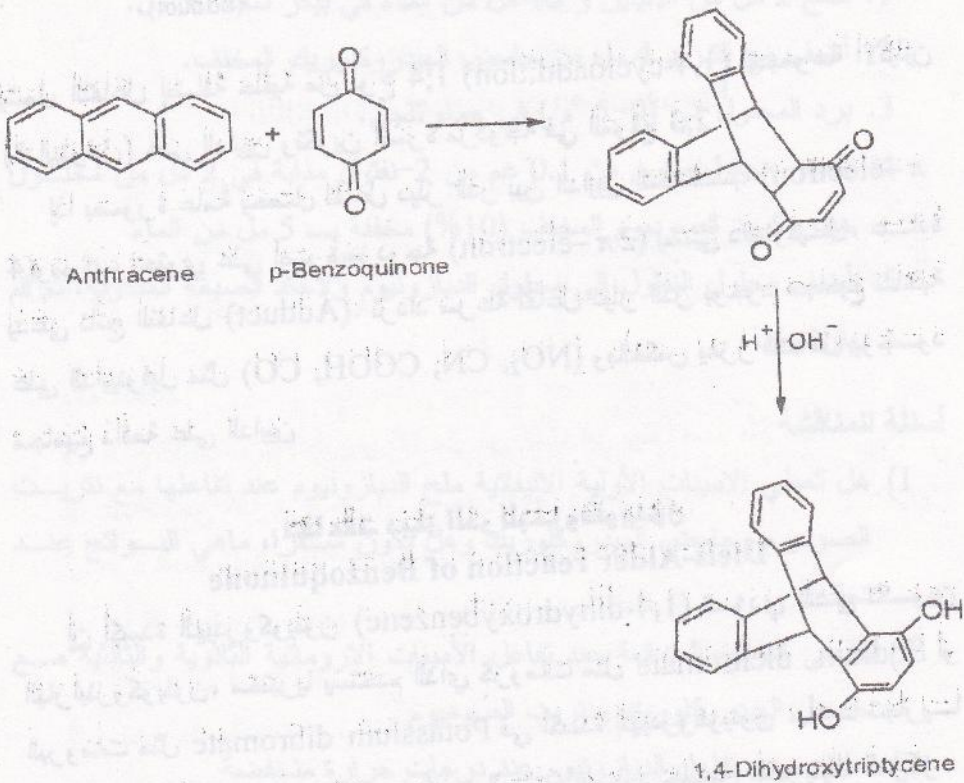
إن أكسدة الهيدروكوينون (1,4-dihydroxybenzene) تؤدي إلى تكوين البارابنزوكوينون، مختبرياً يستخدم الداين كرومات مثل Sodium dichromate أو البرومات مثل Potassium dibromate في أكسدة الهيدروكوينون، أما تجارياً فيحضر من أكسدة الانيلين بثنائي اوكسيد المنغنيز بوجود حامض الكبريتيك المركز



p-Benzoquinone  
(yellow)

بسبب قوة الأصرة المزدوجة بين الأوكسجين والكربون، فإن مجموعتي الكربونيل للكوينون تكون مستقرة وثابتة ولا تشترك بحالات رنين مع الحلقة مما يجعل الحلقة تفقد الكثير من صفاتها الأروماتية وبالتالي نحصل على كيتون من نوع  $\alpha \beta$  unsaturated ketone ذات الفعالية العالية.

تحضير 1,4-داي هيدروكسي تريبتيسين  
Preparation of 1,4-dihydroxytryptcene





في هذه التجربة والتي هي تطبيق لتفاعل ديلز-الدر سيتم تحضير 1,4-dihydroxytryptcene وذلك من مفاعلة الانتراسين والبنزوكوينون، في هذا التفاعل يسلك البنزوكوينون كداينوفيل Dienophile بينما يسلك الانتراسين كدايين Diene من خلال الاصرتين المزدوجتين في الحلقة الوسطية للانتراسين ليعطي نظام جسري متعدد الحلقات Bridge polycyclic system والذي يتكون من حلقتي بنزين وحلقة سايكلوهكسين-1,4-دايون (Cyclohexene-1,4-dione) والذي يتحول الى الهيدروكوينون بالوسط القاعدي او الحامضي.

### طريقة العمل

#### (a) تحضير p-Benzoquinone- Anthracene Adduct

1. ضع في دورق دائري صغير 0.36 غم (0.002 مول) من الانتراسين و 0.22 غم (0.002 مول) من البارابنزوكوينون ثم اضع 5 مل من الزايلين.
2. اربط المكثف ثم اغلي المزيج لمدة 45 دقيقة
3. برد المحلول للسماح للنواتج بالتبلور
4. رشح البلورات الصفراء واضغط ورقة الترشيح للتخلص من بقايا المذيب (الناتج حوالي 0.5 غم)

#### (b) تحضير 1,4-dihydroxytryptcene

1. ضع p-Benzoquinone- Anthracene Adduct (حوالي 0.5 غم) في دورق دائري صغير ثم اضع إليه 0.1 غم هيدروكسيد الصوديوم و 10 مل من الايثانول.
2. سخن المزيج على حمام مائي لمدة 5 دقائق أو لحين اكتمال الذوبان
3. خفف المزيج بـ 20 مل من الماء ثم برده في حمام ثلجي
4. قم بمعادلة المحلول باستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف حتى يصبح المحلول حامضيا

5. اجمع البلورات المتكونة بالترشيح باستخدام قمع بخنز او هيرش، اغسلها جيدا بالماء

6. جفف البلورات، واحسب النسبة المئوية للنتاج.

أسئلة للمناقشة:

- 1) عرف الداينات ثم عدد أنواعها ؟
- 2) أي نوع من الداينات تستخدم في تفاعلات ديلز-الدر ؟
- 3) ما نوع التفاعل في تفاعلات ديلز - الدر ؟
- 4) اكتب تركيب المركبات التالية وأي منها يسلك داينين واي منها داينوفيل ؟

Acrylic acid, Cyclopentdiene, Acrolein, Cinnamaldehyde, Furan

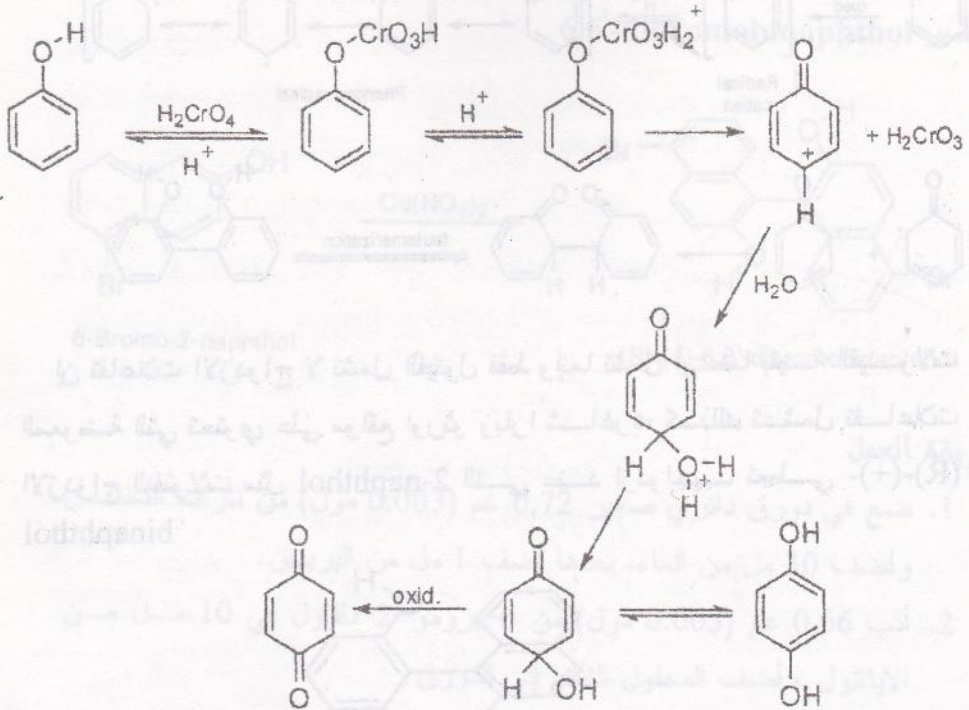
- 5) ما هو تأثير المجاميع المعوضة السالبة والدافعة على كل من الداينين والداينوفيل في تفاعلات ديلز-الدر
- 6) صف طريقتين لتحضير البنزوكوينون
- 7) ارسم التركيب الفراغي للـ 1,4-dihydroxytryptcene
- 8) اكتب ميكانيكية تفاعل الانتراسين مع البنزوكوينون

\*\*\*\*\*



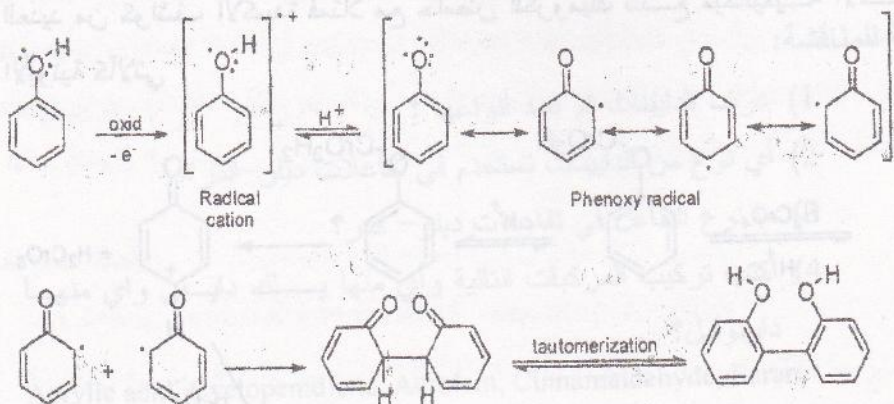
### تفاعلات ازدواج الفينولات Coupling reactions of phenols

من الصفات المهمة للفينول هي سهولة أكسدته إلى البارابنزوكوينون بواسطة العديد من كواشف الأكسدة فمثلا مع حامض الكروميك تتبع ميكانيكية الأكسدة الأيونية كآلاتي

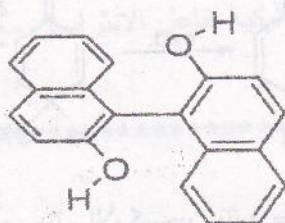


توجد كواشف أكسدة أخرى مثل الأوكسجين تتبع طريق الأكسدة بالجذور الحرة للفينولات، هذه الكواشف لا تؤدي إلى الكوينونات فقط بل تؤدي أيضا إلى مزيج معقد من الدايمرات، الميكانيكية تشمل تكوين جذور حرة كاثيونية تؤدي إلى تكوين جذر الفينوكسي، بعد ذلك فإن جذرين من الفينوكسي تزوج

لتعطي دايمر من السايكلوهكسادايينون dimeric cyclohexadienone الذي يعاني تحول اينولي ليعطي داي هيدروكسي باي فينيل Dihydroxybiphenyl حسب الميكانيكية التالية:



إن تفاعلات الأزواج لا تشمل الفينول فقط وإنما تشمل أيضا بقية الفينولات المعوضة التي تحتوي على مواقع أورثو وبارا شاغرة، كذلك تشمل تفاعلات الأزواج النفثولات مثل 2-naphthol التي عند ازدواجها تعطي (R)-(+)-binaphthol



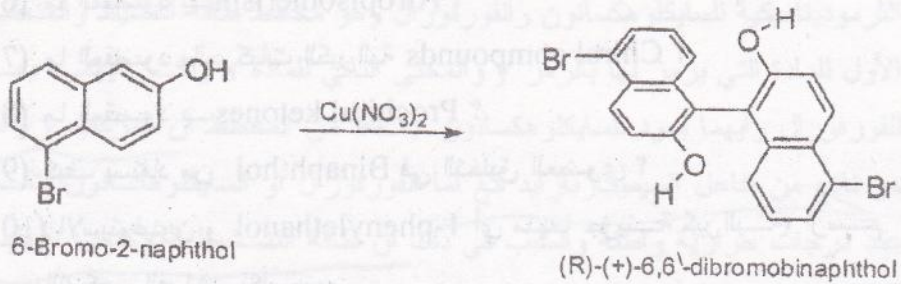
(R)-(+)-Binaphthol

عند أكسدة 2-naphthol بالجذور الحرة سوف يتكون 1,1'-dimer (Binaphthol) هذه المادة فعالة ضوئيا على الرغم من عدم احتوائها على ذرة كاربون كيرالية حيث تأتي فعالية مثل هذه المركبات من التدوير المعاق حول



الاصرة المفردة بين الحلقتين، الايزومرات التي تنشأ من التدوير المعاق تعرف بـ Atropisomerism . للباي نفثول أهمية في التخليق العضوي وذلك من خلال مساهمته في اختزال الـ Prochiral ketones (وهي كيتونات غير فعالة ضوئيا ولكن عند اختزالها تتحول إلى كحولات فعالة ضوئيا مثل الـ الاسيتوفينون الغير فعال ضوئيا ولكن عند اختزاله يتحول إلى الـ 1-phenylethanol الفعال ضوئيا

### تحضير 6,6'-dibromobinaphthol



### طريقة العمل

1. ضع في دورق دائري صغير 0.72 غم (0.003 مول) من نترات النحاس وأضف 30 مل من الماء، بعدها أضف 1 مل من البريديين.
2. أذب 0.66 غم (0.003 مول) من 6-برومو-2-نافثول في 10 مل من الايثانول ، أضف المحلول الناتج إلى الدورق
3. صعد المزيج على حمام مائي لمدة عشر دقائق
4. برد المحلول ذو اللون الغامق ثم حمضه بحامض الهيدروكلوريك المخفف (10%)
5. اجمع البلورات البيضاء بالترشيح باستخدام قمع هيرش واغسلها جيدا بالماء.
6. جفف البلورات ثم اوجد وزنه واحسب الحصيـلة.

اسئلة للمناقشة:

- 1) اكتب ميكانيكية الاكسدة الايونية للفينول؟
- 2) اكتب ميكانيكية الاكسدة بالجذور الحرة للفينول وما هي المركبات المحتملة؟
- 3) اكتب ميكانيكية الاكسدة بالجذور الحرة للـ 2-Naphthol ؟
- 4) ارسم التركيب الفراغي للـ Binaphthol ؟
- 5) ما المقصود بالمركبات النشطة ضوئيا؟
- 6) ما المقصود بـ Atropisomerism ؟
- 7) ما المقصود بالمركبات الكيرالية Chiral compounds ؟
- 8) ما المقصود بـ Prochiral ketones ؟
- 9) كيف يستفاد من Binaphthol في التخليق العضوي ؟
- 10) الاسيتوفينون و 1-phenylethanol أي منهما جزيئة كيرالية، ارسم التركيب الفراغي لكل منهم

التفاعلات التنافسية

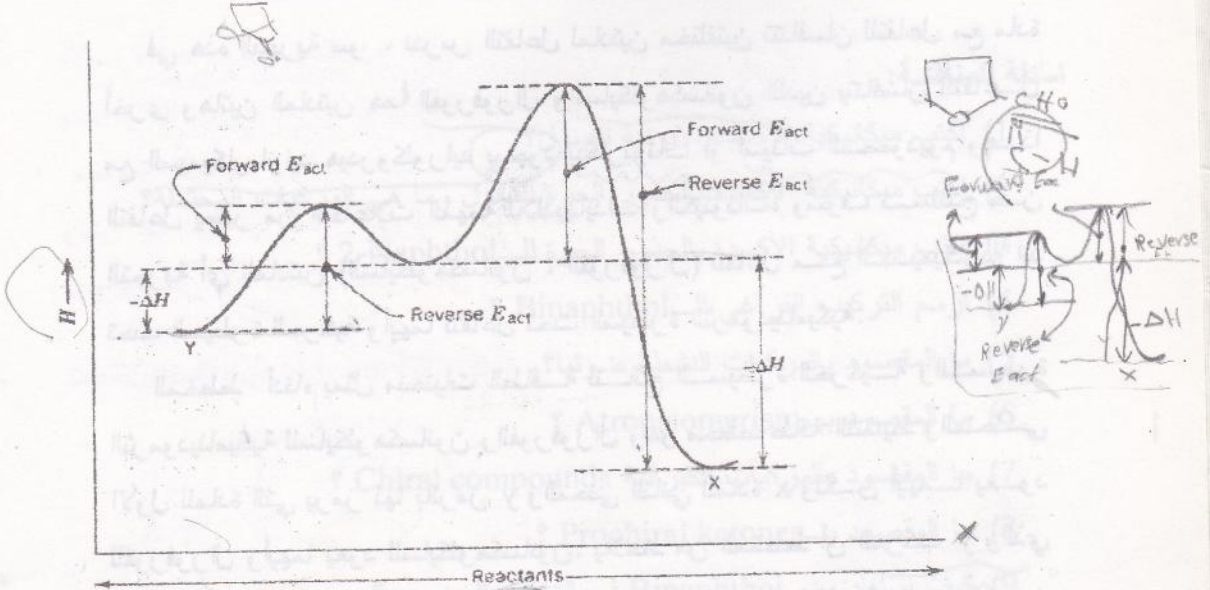
Competitive reactions

عندما تكون نسبة النواتج المتكونة في تفاعل ما تعتمد على سرع التفاعلات عند درجات حرارية واطنة يقال أن التفاعل تحت السيطرة الحركية Kinetic control أو يسمى في بعض الأحيان Rate control، وعندما تكون نسبة النواتج تعتمد على موقع التوازن Position of equilibrium يقال أن التفاعل تحت السيطرة عند التوازن Equilibrium control ويسمى أيضا السيطرة الترموديناميكية Thermodynamic control ، بمعنى آخر أن ناتج السيطرة الحركية نحصل عليه عند درجات الحرارة الواطنة بينما ناتج السيطرة الترموديناميكية نحصل عليه عند درجات الحرارة العالية، وهذا يعني أن ناتج السيطرة الحركية سيكون له طاقة تنشيط واطنة Low activation energy بينما ناتج السيطرة الترموديناميكية سيكون له طاقة تنشيط عالية High activation energy.



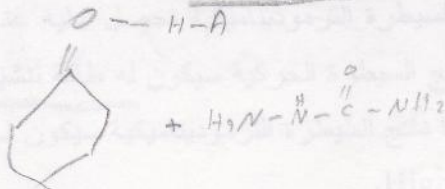
في هذه التجربة سو ، ندرس التفاعل لمادتين مختلفتين تتنافسان للتفاعل مع مادة أخرى وهاتين المادتين هما الفورفورال والسايكلوهكسانون اللذين يتنافسان للتفاعل مع السيميکاربازايد هيدروكلورايد يوجد بيكاربونات أو اسيتات الصوديوم وهذا التفاعل يعتبر من التفاعلات المهمة للإنتاجات والكتونات، وسوف نستنتج من التجربة أي المادتين (السايكلوهكسانون ، الفورفورال) تتفاعل مع السيميکاربازايد تحت السيطرة الحركية وأيهما تتفاعل تحت السيطرة الترموديناميكية.

المخطط أدناه يمثل منحنيات الطاقة لنتائج السيطرة الحركية والسيطرة الترموديناميكية للسايكلوهكسانون والفورفورال وهو مخطط طاقة التنشيط والمنحنى الأول للمادة التي يرمز لها بالرمز  $y$  والمنحنى الثاني للمادة  $x$  ولكن أيهما يعود للفورفورال وأيها يعود للسايكلوهكسانون. يلاحظ من المخطط أن المركب  $y$  والذي هو ناتج من تفاعل السيميکاربازايد مع أما الفورفورال أو السايكلوهكسانون يتكون عند درجات حرارية واطنة والسبب في ذلك أن طاقة التنشيط للمركب  $y$  قليلة فبالنتالي لا نحتاج إلى طاقة عالية لتكوين المركب  $y$  فلذلك سوف يكون الناتج  $y$  تحت السيطرة الحركية، بينما عند درجات الحرارة العالية فإن الناتج المتغلب هو  $x$  وهذا يلاحظ من منحنى طاقة التنشيط حيث تكون عالية كما في الرسم، حيث عند درجات الحرارة العالية تكون الطاقة المتولدة من التصادمات Collisions تكون كافية للتغلب على طاقة التنشيط العالية للمركب  $x$ . إذا بصورة عامة فإن ناتج السيطرة الحركية نحصل عليه عند درجات الحرارة الواطنة ويكون الناتج بسرعة ويكون أقل استقراراً، أما ناتج السيطرة الترموديناميكية فنحصل عليه عند درجات الحرارة العالية ويكون ببطء ويكون أكثر استقراراً.

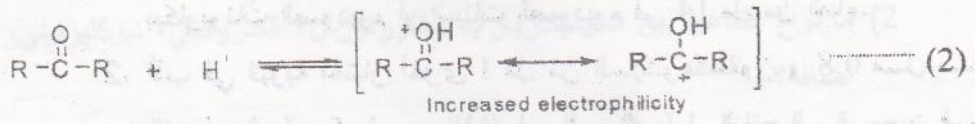
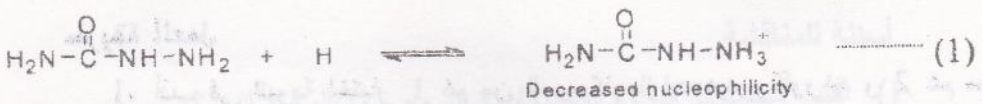


إن تفاعل السيميكاربازايد مع الالديهيد أو الكيتون هو تفاعل إضافة نيوكليوفيلية للسيميكاربازايد على الالكتروفيل (الالديهيد أو الكيتون). إن السيميكاربازايد لا يوجد بصورة حرة لكونه مركب غير مستقر بل يوجد على هيئة سيميكاربازايد هيدروكلورايد وهي الصيغة المستقرة له، ففي هذا التفاعل سوف نستخدم السيميكاربازايد هيدروكلورايد ولكنه لا يعتبر نيوكليوفيل فيجب تحويله إلى الصيغة الحرة، وهنا يكون للدالة الحامضية تأثير كبير على سرعة التفاعل وتكوين النواتج، إذ عند زيادة الحامضية إلى pH أقل من 4.9 سوف تقل كمية السيميكاربازايد الحر وذلك لتحويله إلى الملح وبالتالي سوف تقل كمية الكاشف النيوكليوفيلي فتقل سرعة التفاعل وهذا يعتبر تأثير سلبي على التفاعل كما في المعادلة (1). من جهة أخرى أن زيادة الحامضية لها تأثير إيجابي حيث إن إضافة بروتون إلى مجموعة الكربونيل سوف يعزز الصفة الالكتروفيلية للالديهيد أو الكيتون مما يجعل التفاعل أسرع كما

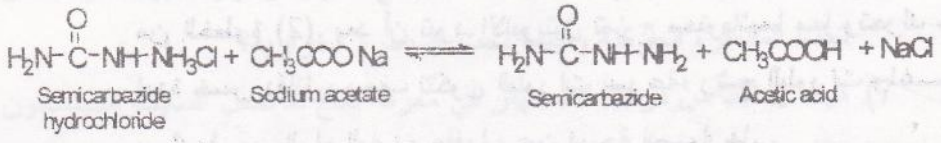
في المعادلة (2).



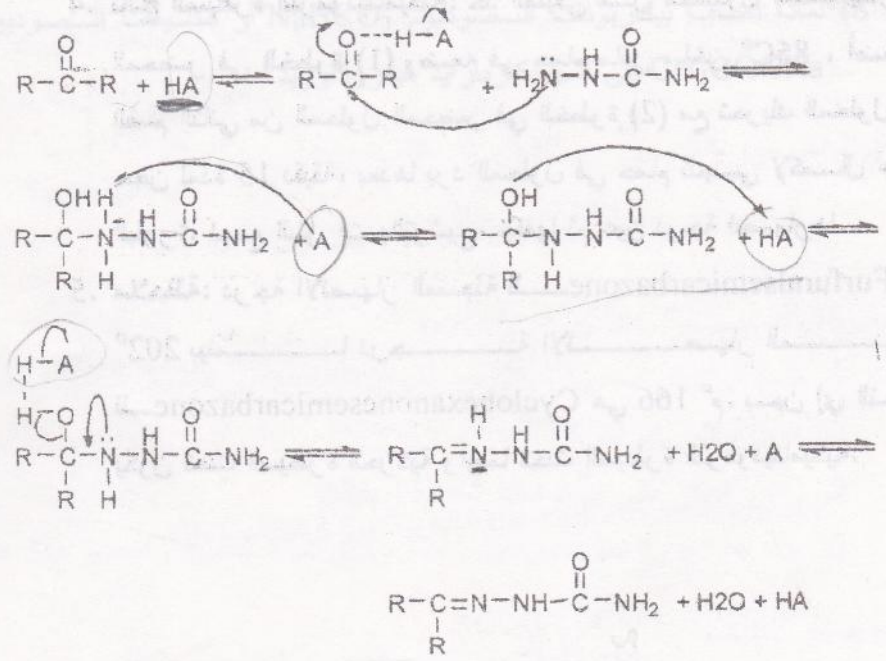




لذلك فإن الظروف المثلى لتفاعل الالديهيد و الكيتون مع السيميكاربازايد (Sodium acetate, phosphate or bicarbonate) هي استخدام المحلول المنظم مثل (Sodium acetate, phosphate or bicarbonate)



ميكانيزمة التفاعل



157  
198

### طريقة العمل

1. أذب في انبوبة اختبار 1 غم من السيميكاربازايد هيدروكلورايد و 2 غم من بيكاربونات الصوديوم أو اسيتات الصوديوم في 14 مل من الماء.
2. أذب في انبوبة اختبار أخرى 1 مل من السايكلوهكسانون و 0.8 مل من الفورفورال في 5 مل من الإيثانول، اقسم المحلول الناتج إلى قسمين في انبوبة اختبار.
3. ناتج السيطرة الحركية: ضع في انبوبة اختبار 7 مل من محلول السيميكاربازايد المحضر في الخطوة (1)، ضع الأنبوبة في حمام ثلجي درجة حرارته 0-5 °م ، وضع في الحمام أيضا احد الأنبوبتين المحضرتين من الخطوة (2). بعد أن تبرد الأنبوبتين تمزج محتوياتهما معا وتحرك جيدا لمدة خمس دقائق، سوف تتكون البلورات بسرعة، رشح البلورات واغسلها بـ 4 مل من الماء البارد، جففها وعين درجة انصهارها.
4. ناتج السيطرة الثرموديناميكية: خذ المتبقي من محلول السيميكاربازايد المحضر في الخطوة (1) وضعه في حمام مائي ساخن 85°C ، أضف إليه القسم الثاني من المحلول المحضر في الخطوة (2) مع تحريك المحلول جيدا، سخن لمدة 15 دقيقة، بعدها برد المحلول في حمام ثلجي لإكمال عملية البلورة، اجمع البلورات بالترشيح، جففها ثم عين درجة انصهارها.
5. ملاحظة: درجة الانصهار المسجلة للـ Furfuralsemicarbazone هي 202° بينمما درجة الانصهار المسجلة للـ Cyclohexanonesemicarbazone هي 166 °م. بين إي الناتجين يكون تحت السيطرة الحركية وأيهما تحت السيطرة الثرموديناميكية.



### أسئلة للمناقشة

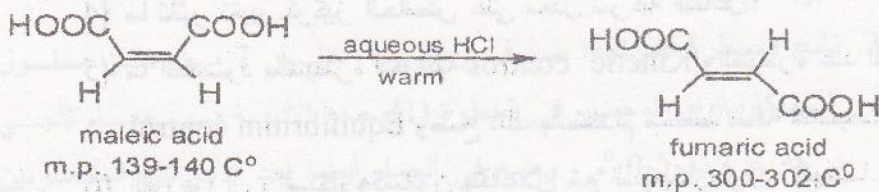
- (1) اكتب ميكانيكية تفاعل السيميكاربازايد مع السايكلوهكسانون؟
- (2) ما نوع التفاعل بين السيميكاربازايد والفورفورال؟ الكتروفيولي، نيوكليوفيولي، إضافة؟
- (3) اذكر ثلاثة كواشف أخرى تتفاعل مع السيميكاربازايد بنفس الطريقة؟
- (4) ما تأثير تغيير تركيز الحامض على معدل سرعة التفاعل؟
- (5) ما المقصود بالسيطرة الحركية Kinetic control والسيطرة عند التوازن Equilibrium control وضح ذلك باستخدام مخطط طاقة التنشيط؟
- (6) الفورفورال والسايكلوهكسانون يتفاعلان مع السيميكاربازايد، أيهما يتفاعل تحت السيطرة الحركية وأيها تحت السيطرة الحرارية؟
- (7) كيف يستفاد من درجة الانصهار في معرفة ناتج تفاعل السايكلوهكسانون والفورفورال مع السيميكاربازايد؟
- (8) لماذا تضاف بيكاربونات الصوديوم  $\text{NaHCO}_3$  أو أسيتات الصوديوم  $\text{CH}_3\text{COONa}$  إلى السيميكاربازايد هيدروكلوريد؟

### تكوين الترانس Transformation

#### تحويل الأيزومر حامض المالك إلى حامض الفيوماريك

#### Isomerization of maleic acid to fumaric acid

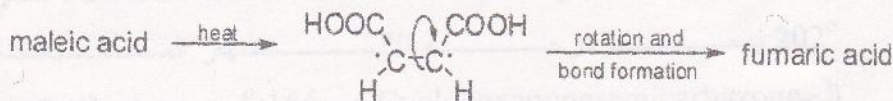
عند تسخين حامض المالك مع حامض الهيدروكلوريك يتحول إلى حامض الفيوماريك.



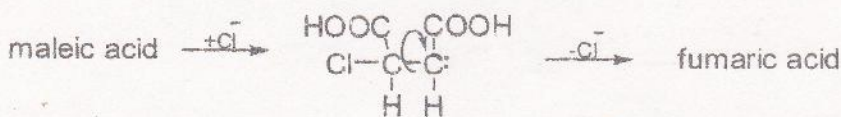
يدعى هذا النوع من الأيزومرات بالأيزومرات الهندسية Geometrical isomerism وهي عبارة عن أيزومرات فراغية تتشابه في الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في ترتيب المجاميع في الفراغ مما يجعلها تختلف في خواصها الطبيعية مثل درجة الانصهار، درجة الغليان، كذلك تسمى هذه الأيزومرات بأيزومرات سيس-ترانس cis-trans isomers

الميكانيكية:

#### (1) الميكانيكية الحرارية Thermal mechanism

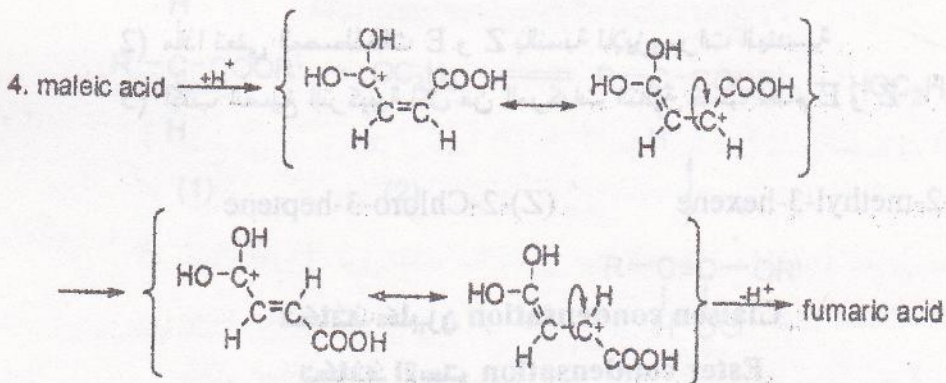
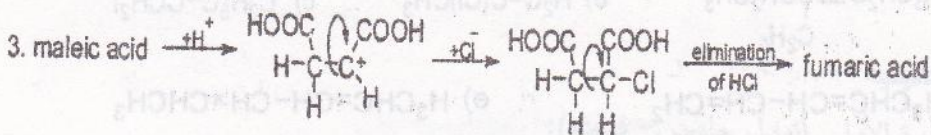
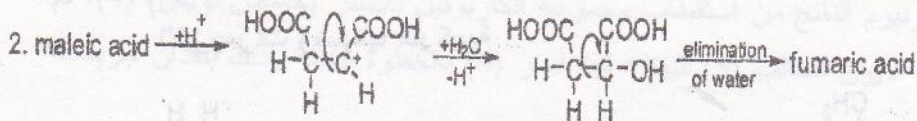
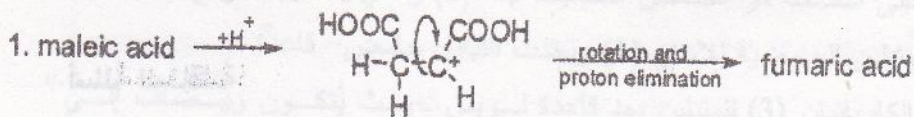


#### (2) الميكانيكية النيوكليوفيلية Nucleophilic mechanism





Electrophilic mechanism الميكانيكية الاكتروفيلية (3)



طريقة العمل

1. ضع في بيكر صغير 1 غم من حامض المالك و 3 مل من حامض

الهيدروكلوريك المركز

2. سخن البيكر على حمام مائي لمدة 15 دقيقة.

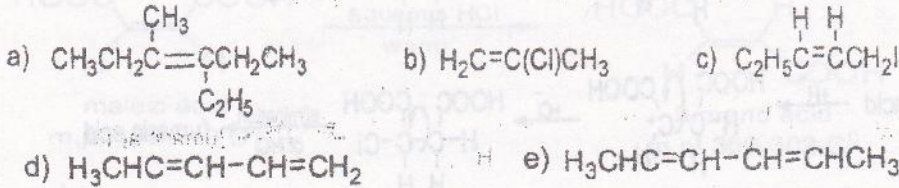
3. برد المزيج ولاحظ تكون البلورات، رشح المادة الصلبة واغسلها ب 3 مل

من الماء.

4. جفف البلورات، أوزنه وعين درجة انصهارها وقارنها بدرجة انصهار حامض الماليك.

### أسئلة للمناقشة

(1) أي من الاكينات التالية بيدي ايزومرية هندسية؟ اذكر أسماء هذه الايزومرات وصيغها التركيبية



(2) ماذا تعني المصطلحات E و Z بالنسبة للايزومرات الهندسية

(3) اكتب الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية حسب نظام E و Z

(E)-2-methyl-3-hexene

(Z)-2-Chloro-3-heptene

### تكاثف كليزن Claisen condensation

### تكاثف الاستر Ester condensation

التفاعل يحدث في الاسترات مع مركبات تحتوي مجموعة مثيلين فعالة (الاسترات، الالديهيدات، الكيتونات، والنتريلات) بوجود عامل مساعد قاعدي. يحضر اثيل اسييتواسيتات بتكاثف جزئيتين من خلات الاثيل بوجود ايتوكسيد الصوديوم.

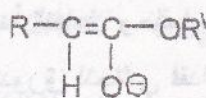
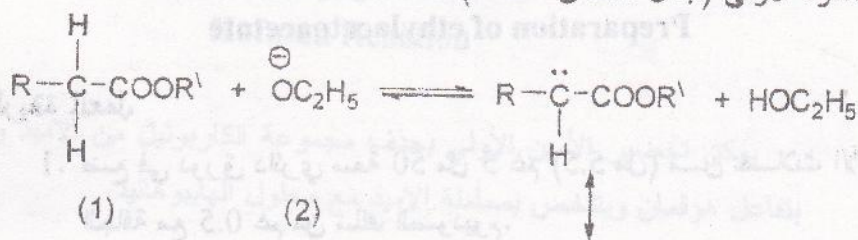




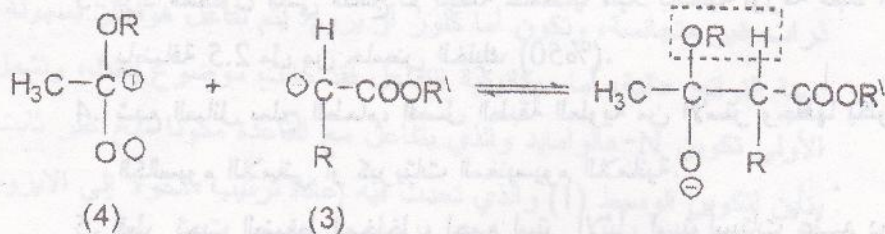
إن ميكانيكية التفاعل يمكن التعبير عنها حسب النظرية الالكترونية، فالعامل الذي يساعد على التكاثر هو الحامض الضعيف جدا (2) والذي يتفاعل مع مجموعة الالف-مethyl الحامضية للاسترة (1) ويحدث التبادل حامض-قاعدة. إن الكربانين (3) للمثيلين يعد قاعدة لويس حيث يتكون ويضاف إلى الكربونيوم الناتج من استقطاب مجموعة الكربونيل للاسترة (حامض لويس) (4)، ثم يتكون الايون السالب (5) للبيتا-كيتواستر (6) بالخطوة الثالثة وذلك بفقدان جزيئة الكحول.

### الميكانيكية

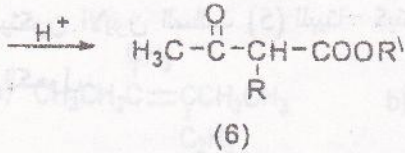
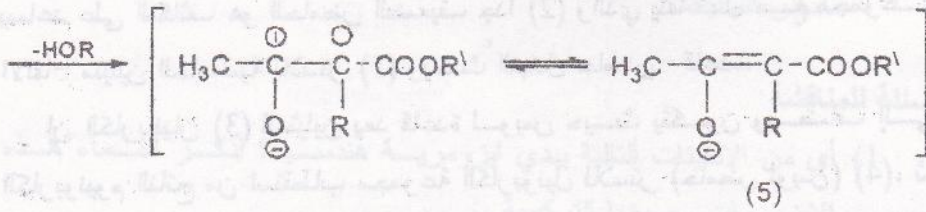
الخطوة الأولى (تبادل حامض - قاعدة):



الخطوة الثانية (التبادل):



الخطوة الثالثة (فقدان الكحول):



### تحضير ايثيل اسيتواسيتات

### Preparation of ethylacetoacetate

#### طريقة العمل

1. ضع في دورق دائري سعة 50 مل 5 غم (5.5 مل) من خلاات الاثيل الجافة مع 0.5 غم من سلك الصوديوم.
2. سخن الدورق فوق حمام مائي حتى يبدأ التفاعل وحالما يبدأ التفاعل سوف يستمر بشدة وربما تحتاج إلى تبريد الدورق لتحاشي فقدان خلاات الاثيل خلال المكثف، استمر بالتسخين حتى يذوب الصوديوم تماما (حوالي ساعة ونصف)
3. برد المحلول البني الناتج ثم اجعله حامضيا قليلا بالنسبة لورقة عباد الشمس بإضافة 2.5 مل من حامض الخليك (50%).
4. شبع السائل بملح الطعام، افصل الطبقة العلوية من الاستر وجففها بكلوريد الكالسيوم اللامائي أو كبريتات المغنيسيوم اللامائية.
5. قطر تحت الضغط المخلخل، اجمع استر الاثيل اسيتواسيتات عند درجة (76-80 / 18 ملم أو 86-90 / 30 ملم أو 72-76 / 14 ملم أو 69-73 / 12 ملم. الناتج 1 غم



### ملاحظات

- ✓ يجب استعمال خلاث الاثيل المحتوية على 2-3% من الكحول وان النوع التجاري المتوفر تحت اسم خلاث الاثيل المطلقة أو اللامائية يمكن استعماله مباشرة.
- ✓ إذا لم يتمكن من عمل سلك الصوديوم يمكن استعمال صفائح رقيقة من الصوديوم بعد تنظيفها بورقة ترشيح، ويجب عدم تعريضها للهواء مدة طويلة حيث تتفاعل مع الرطوبة مكونة هيدروكسيد الصوديوم.
- ✓ تتفكك الاثيل اسيتواسيتات قليلا عند تقطيرها تحت الضغط الجوي (درجة غليانها 180 عند 670 ملم) مكونة حامض ديهيدرواسيتك  $C_8H_8O_4$ .

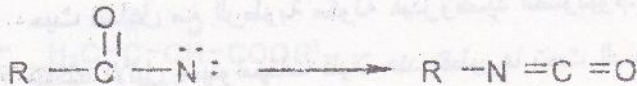
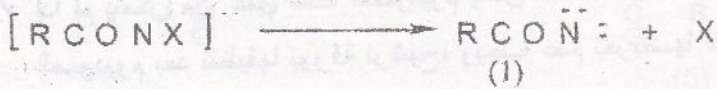
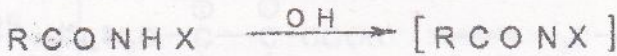
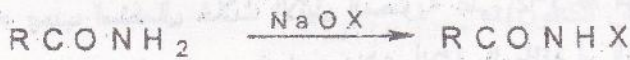
### تفاعل هوفمان

#### Hofman Reaction

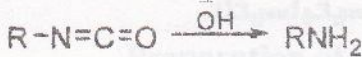
يمكن تحضير الأمين الأولي بحذف مجموعة الكربونيل من الاميد وهذا يعرف بتفاعل هوفمان ويتلخص بمعاملة الاميد مع محلول الهايپوهاليد.



إن الايزوسيانات (RNCO) هي الناتج الأولي للتفاعل حيث يمكن تكوين مشتق اليوريثان عندما يستعمل الكحول كمذيب، وتحلل اليوريثان مائيا متحولا إلى الأمين وفي المعادلة أعلاه تكون أما الكيل، اريل، اريل الكيل، أو مجموعة الكيل تحتوي ذرات غير متجانسة، وتكون أما كلور أو بروم. يتم تفاعل هوفمان بسهولة وتكون نسبة النواتج عالية، أما ميكانيكية التفاعل فقد كانت موضوع بحث، وتشمل الخطوة الأولى تكوين N-هالواميد والذي يتفاعل مع القاعدة مكونا ملح غير ثابت، وهذا يتأين لتكوين اللوسيط (1) والذي تحدث فيه إعادة ترتيب متحولا إلى الايزوسيانيد:



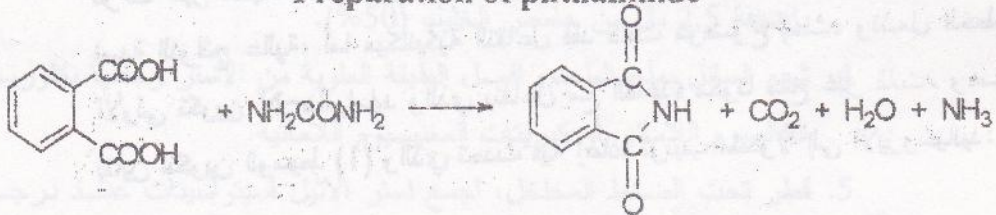
وتحلل الايزوسيانييد بالقاعدة يعطي الأمين الأولي:



إن الخطوة التي تسيطر على سرعة التفاعل يمكن أن تكون خطوة التأين لتكوين (I). وقد بينت الدراسات لسلسلة من البنزمايدات المعوضة إن زيادة كثافة الشحنة الموجبة على ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل يؤدي إلى خفض سرعة التفاعل. يتم التفاعل دون حدوث انقلاب في الترتيب الفراغي للمجموعة المهاجرة (R) وهذا يمكن ملاحظته باستعمال الاميد الذي يحتوي ذرة فعالة ضوئياً مجاورة لمجموعة الكاربونيل ويرافق تفاعل هوفمان عند استعمال اميدات معينة تفاعلات جانبية.

### تحضير الفثاليميد

#### Preparation of phthalimide





### طريقة العمل

1. امزج 2.5 غم من انهيدريد الفثاليك النقي مع 0.5 غم من اليوريا النقية وضع المزيج في دورق زجاجي سعة 50 مل ذي عنق طويل.
2. سخن المزيج في حمام زيتي أو رملي، عند انصهار المزيج تتحرر فقاعات من غاز ثاني اوكسيد الكربون مع ازدياد في حجم المزيج إلى ثلاثة أضعاف الحجم الأصلي وترتفع درجة حرارة المزيج إلى 150-160 °م
3. اترك المادة الصلبة لتبرد عند درجة حرارة المختبر ثم أضف 10 مل من الماء لتفتت الصلب من الامايد، رشح تحت الضغط المخلخل ثم جفف المادة الصلبة عند درجة 100 °م

### تحضير محلول هايپوبرهويد الصوديوم

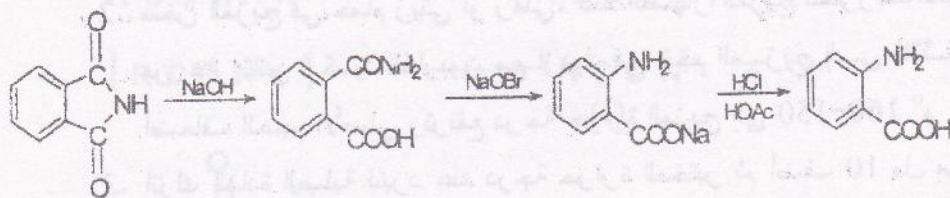
### Preparation of sodium hypobromite

### طريقة العمل

1. حضر محلولاً مكوناً من 1.2 غم هيدروكسيد الصوديوم مع 5 مل من الماء في دورق دائري سعته 50 مل
2. برد المحلول في حمام ثلجي حتى درجة الصفر المتوي أو دونه، ثم أضف البروم (1 غم، 0.33 مل) في غرفة الغاز واستمر بالتحريك حتى يتفاعل البروم تماماً، ترتفع درجة حرارة المحلول، برده مرة ثانية في الحمام الثلجي حتى درجة الصفر المتوي أو دونه.

**ملاحظة:** البروم مادة سامة مخدشة، وعند سقوطها على اليد اغسل المنطقة بالميثانول.

### تحضير حامض الانثرانيليك Preparation of anthranilic acid



#### طريقة العمل

1. حضر محلولاً من هيدروكسيد الصوديوم 0.5 غم في الماء (3 مل)
2. أضف اغم من مسحوق الايميد المحضر في التجربة السابقة دفعة واحدة إلى محلول هايوبروميد الصوديوم المحضر في التجربة السابقة مع التحريك السريع ثم أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم بسرعة، تذوب المادة الصلبة ترتفع درجة الحرارة إلى حوالي 70° م
3. سخن المزيج الناتج حتى درجة 80° م في حمام مائي لمدة خمس دقائق
4. رشح المحلول عندما يكون غير رائق ولإعادة ترسيب حامض الانثرانيليك المتكون يضاف حامض الهيدروكلوريك المركز قطرة قطرة إلى المحلول مع الرج وحتى يصبح المحلول متعادلاً ثم يبرد في الحمام الثلجي.
5. أضف 1 مل من حامض الخليك المركز لإكمال ترسيب حامض الانثرانيليك
6. رشح الحامض واغسله بالماء البارد، تعاد بلورة الحامض من الماء الساخن وإضافة الكربون المنشط



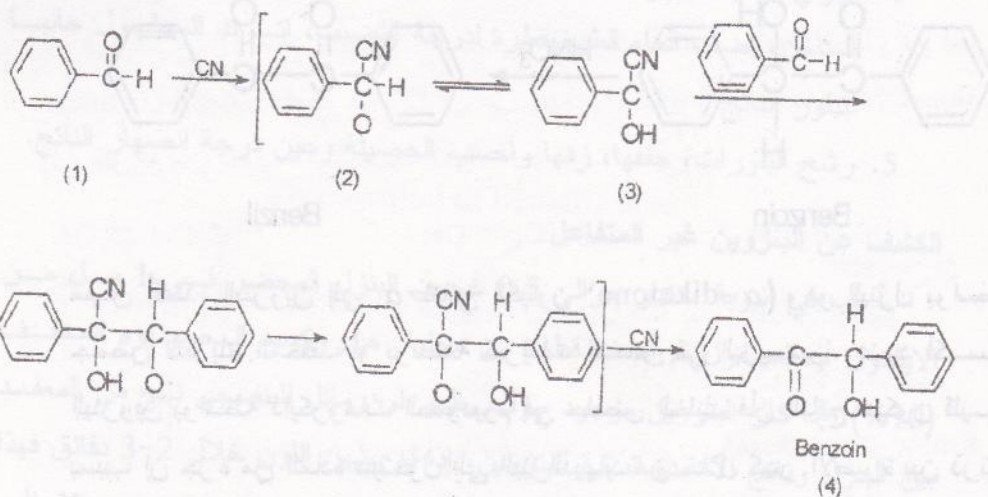
### تحضير البنزوين، البنزل وهامض البنزلك

### Preparation of benzoin, benzyl and benzoic acid

#### تحضير البنزوين

تكاثف مولين من البنزالديهيد تحت تأثير عامل مساعد محدد مثل ايون السيانيد يعطي

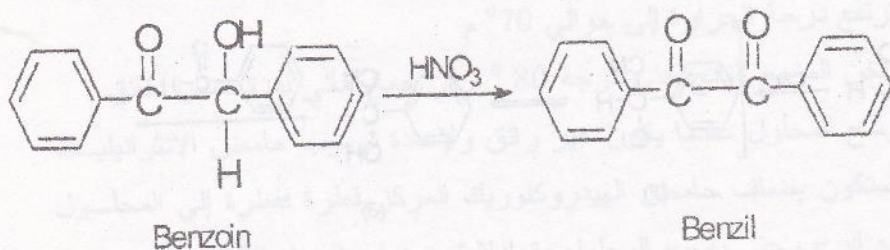
البنزوين ويسمى هذا التفاعل أيضا تكاثف البنزوين Benzoin condensation تتضمن ميكانيكية التفاعل اضافة انيون السيانيد إلى جزيئة البنزالديهيد (1) تؤدي إلى تكوين مركب انيوني (2)، حامضية بروتون الالديهيد تزداد بفعل وجود مجموعة السيانو لذلك سوف يتكون الكاربانيون التوتومري tautomeric carbanion (3) والذي يضاف إلى جزيئة الديهيد أخرى، في خطوات لاحقة فأن الجزيئة الناتجة تكون مستقرة من خلال فقدان ايون السيانيد والذي يؤدي إلى تكوين البنزوين (4) وحسب الميكانيكية التالية



## طريقة العمل

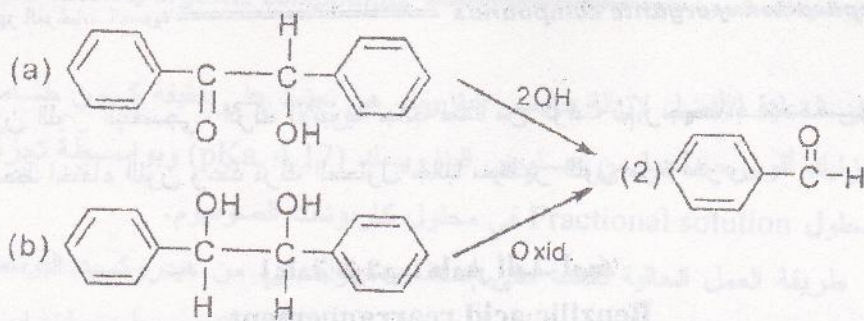
1. أذب 1.5 غم من سيانيد الصوديوم في 15 مل من الماء في دورق دائري سعة 125 مل.
2. أضف 30 مل من الايثانول (95%) و 15 مل من البنزالديهيد النقي.
3. ضع حجر الغليان وصعد المزيج على حمام مائي لمدة نصف ساعة.
4. اترك المحلول ليبرد لكي تتفصل بلورات المادة الصلبة، رشها واغسلها بمزيج من الايثانول (95%) والماء بنسبة 1:1 للحصول على بلورات بلورات المادة النقية، أوزن الناتج واحسب الحصيلة له وعين درجة انصهاره.

## تحضير البنزل Preparation of benzil



ممکن أكسدة البنزوين إلى  $\alpha$ -ثنائي الكيتون ( $\alpha$ -diketone) وهو البنزل بواسطة حامض النتريك المخفف أو بواسطة كبريتات النحاس في البريدين. عند أكسدة البنزوين بواسطة دايكرومات الصوديوم في حامض الخليك فإن الناتج سيكون قليل بسبب إن جزء من المادة سيتحول إلى البنزالديهيد من خلال كسر الاصرة بين ذرتي الكربون المتأكسدة والمنشطة بمجموعتي فنييل (a) من جهة أخرى إن أكسدة الهيدروبنزوين بواسطة الدايكرومات أو البرمنكنات يعطي بدرجة اساسية البنزالديهيد مع كمية قليلة من البنزل (b).





### طريقة العمل

1. سخن مزيج من 2 غم من البنزوين مع 7 مل من حامض النتريك المركز على حمام مائي لمدة 11 دقيقة
2. أضف 35 مل من الماء إلى مزيج التفاعل، برد لدرجة حرارة الغرفة، وحرك لدقيقة أو دقيقتين لترسيب الناتج
3. رشح المادة الصلبة باستخدام قمع هيرش، اضغط ورقة الترشيح للتخلص من الماء
4. اجري عملية البلورة بالايثانول، أذب الناتج في 10 مل من الايثانول الساخن، أضف الماء قطرة قطرة لدرجة التضبب، اترك المحلول جانباً لتبلور الناتج
5. رشح البلورات، جففها، زنّها واحسب الحصيلا وعين درجة انصهار الناتج.

### الكشف عن البنزوين غير المتفاعل

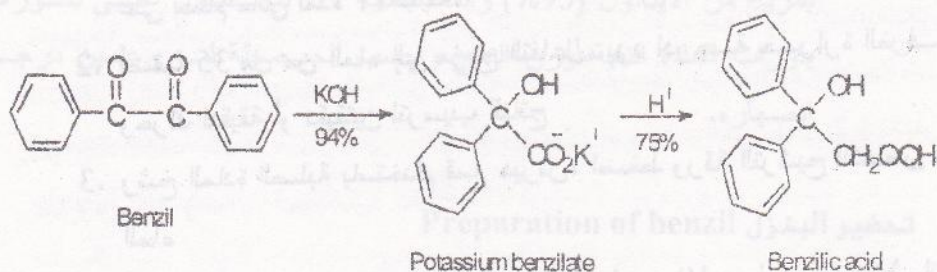
أذب في أنبوبة اختبار حوالي 0.5 غم من البنزل المحضر في 1 مل من الايثانول أو الميثانول ثم أضف قطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف (10%)، إذا كان البنزوين موجود سوف يظهر لون مائل للبنفسجي ناتج من المعقد بين البنزل وناتج الاكسدة الذاتية للبنزوين، إذا لم يظهر اللون خلال 2-3 دقائق فهذا يدل على إن النموذج خالي من البنزوين، أضف بضع بلورات من البنزوين ولاحظ

تكون اللون البنفسجي، اترك الأنبوبة جانبا لمدة من الوقت ثم رجها بشدة سوف تلاحظ اختفاء اللون وعند ترك المحلول جانبا سيظهر اللون مرة أخرى.

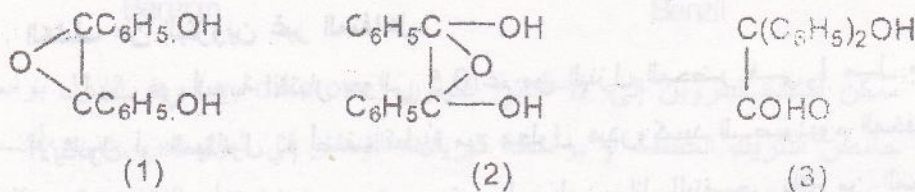
### إعادة ترتيب حامض البنزليك

### Benzilic acid rearrangement

تتم إعادة ترتيب البنزل باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم ليعطي ملح حامض البنزليك والذي عند تحميضه يعطي حامض البنزليك



في عام 1870 انتقد A. Jena الصيغة المقترحة لحامض البنزليك (1) من قبل Grimaux والصيغة المقترحة (2) من قبل Kekul، لذلك اقترح جينا الصيغة (3) القريبة من الصيغة المستخدمة الآن

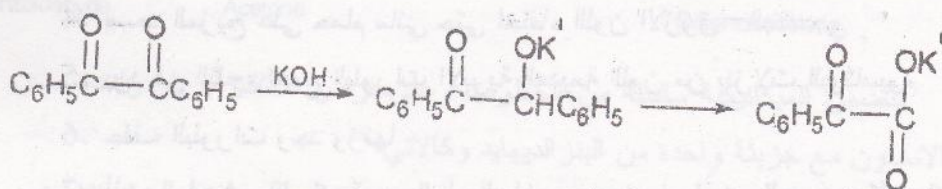


في أول تجربة مختبرية لتحضير حامض البنزليك قام بها ايميل فيشر Emil Fischer تعتمد على معاملة هيدروكسيد البوتاسيوم مع كمية قليلة من الماء، يصهر ويعامل مع البنزل عند 150 م<sup>o</sup>. بين فيشر إن حامض البنزليك المحضر بهذه الطريقة يحتوي على حامض البنزويك، والذي يمكن إزالته بتسخين الناتج مع الماء،



ولكن العملية الأفضل لإزالة حامض البنزويك هي تعتمد على حقيقة كون حامض البنزويك أقوى حامضية من حامض البنزويك (pKa 4.17) وبواسطة تجزئة المحلول Fractional solution في محلول كاربونات الصوديوم.

طريقة العمل الحائية تعتمد على إضافة محلول بارد من هيدروكسيد البوتاسيوم إلى محلول ساخن من البنزل مذاب في الايثانول (95%)، تترسب بلورات ابريه بيضاء ويكتسب المحلول لون ازرق بنفسجي قوي والذي عند تصعيده لمدة من الوقت فإن الصبغة سوف تختفي تدريجيا وتنفصل بلورات ابريه من بنزلات البوتاسيوم وبجسيلة عالية، اختبر شيونك Scheuing البلورات الناتجة ووجد أنها عبارة عن معقد مكون من إضافة هيدروكسيد البوتاسيوم إلى احد مجموعتي كاربونيل البنزل والتي يعاد ترتيبها عند درجة حرارة 80 ° م إلى بنزلات البوتاسيوم Potassium benzilate



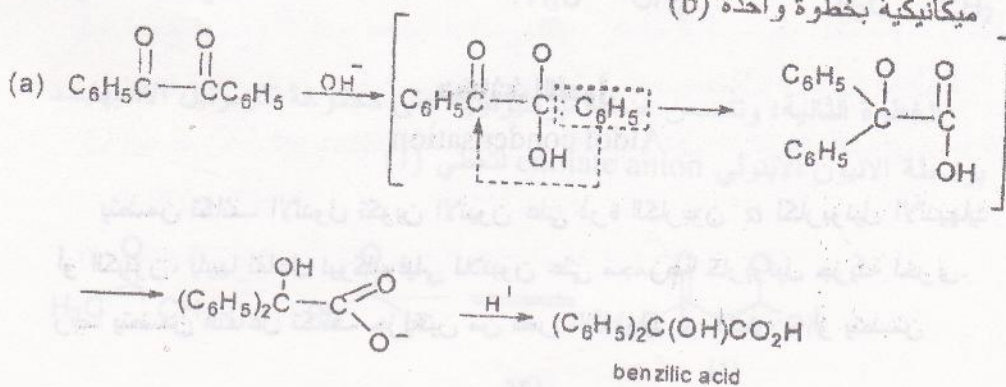
تحضير حامض البنزويك

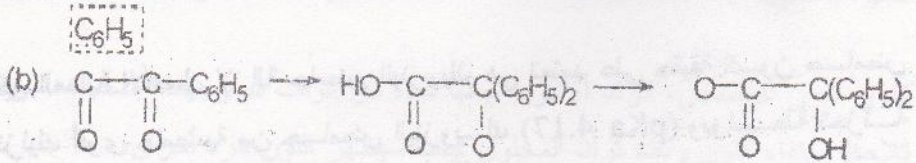
Preparation of benzoic acid

الميكانيكية

نظريا إعادة ترتيب البنزل ربما تجري أما بواسطة الميكانيكية بخطوتين (a) أو

ميكانيكية بخطوة واحدة (b)





### طريقة العمل

1. أذب في ورق مخروطي 2 غم من هيدروكسيد البوتاسيوم في 5 مل من الماء المقطر وسخن المحلول لإكمال الإذابة ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة.
2. ضع في ورق دائري 2 غم من البنزل و 10 مل من الميثانول، سخن على حمام مائي لإذابة المادة الصلبة.
3. ارفع المحلول من الحمام المائي واسكبه فوق المحلول القاعدي المحضر في الخطوة (1)، حرك المحلول ولاحظ النتيجة.
4. صعد المزيج على حمام مائي حتى اختفاء اللون الأزرق - البنفسجي.
5. برد في الثلج، اجمع البلورات الأبرية العديمة اللون من بنزلات البوتاسيوم.
6. جفف البلورات وجد وزنها.
7. أذب الملح في أقل كمية من الماء الساخن وحمض بحامض الهيدروكلوريك المخفف ثم أضف كمية كافية من الكحول الإيثيلي لسحب الحامض الحر إلى المحلول.
8. اترك المحلول جانبا لإكمال البلورة، رشح الناتج، جففه ، أوزنه وعين درجة الانصهار له.

### تكاثف الألدول

#### Aldol condensation

يتضمن تكاثف الألدول تكوين الأنيون على ذرة الكربون  $\alpha$  لكربونيل الألددهيد أو الكيتون، يليها تفاعل نيوكليوفيلي للأنيون على مجموعة كربونيل جزيئة أخرى. ربما يتضمن التفاعل تكاثف جزيئين من نفس الألددهيد أو الكيتون، أو يتضمن

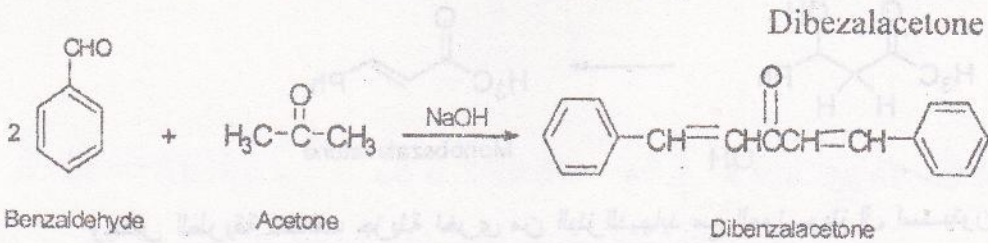


تكوين انيون من احد المركبات والتفاعل مع مجموعة كاربونيل مركب اخر ، يسمى هذا التفاعل مزيج تكاثف الادول Mixed aldol condensation.

### تكاثف الاسيتون والبنزالديهيد

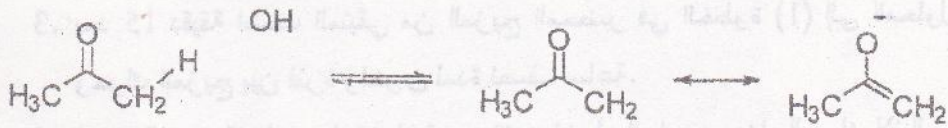
#### Condensation of acetone and benzaldehyde

التفاعل هو مثال لمزيج تكاثف الادول للالديهيد مع الكيتون حيث تتكاثف جزئيتين من البنزالديهيد مع جزيئة واحدة من الاسيتون لتعطي داي بنزال اسيتون

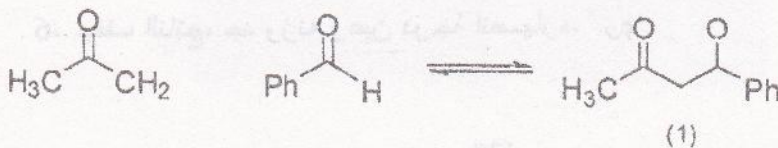


تتضمن الميكانيكية سلسلة من الخطوات وعلى فرض تكاثف جزيئة واحدة من الاسيتون مع جزيئة واحدة من البنزالديهيد وكالاتي

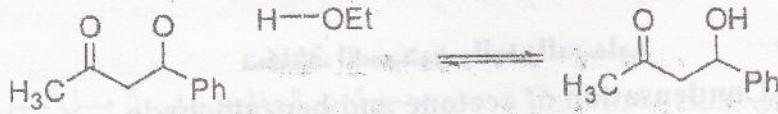
**الخطوة الاولى:** ازالة بروتون من ذرة الكاربون  $\alpha$  لمجموعة كاربونيل الاسيتون لتعطي انيون مستقر بالرنين



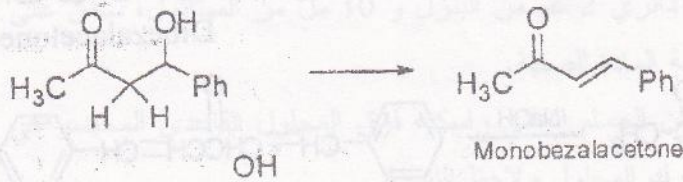
**الخطوة الثانية:** وتتضمن اضافة نيوكليوفيلية على مجموعة كاربونيل الالديهيد بواسطة الانيون الاينولي enolate anion لتعطي (1)



الخطوة الثالثة: تتضمن ازالة بروتون من المذيب (عادة الايثانول) من قبل الانيون (1)



الخطوة الرابعة: حذف جزيئة ماء من قبل القاعدة لتعطي الناتج



وبنفس الطريقة تتكاتف جزيئة اخرى من البنزالديهيد مع المونوبينزال اسيتون

لتعطي الداى بنزال اسيتون

### طريقة العمل

1. امزج 5 مل من البنزالديهيد مع 2 مل من الاسيتون في انبوبة اختبار
2. ضع نصف المزيج إلى محلول مكون من 5 غم هيدروكسيد الصوديوم مذاب في 50 مل من الماء و 40 مل ايثانول عند درجة حرارة الغرفة.
3. بعد 15 دقيقة اضع المتبقي من المزيج المحضر في الخطوة (1) إلى المحلول وحرك المزيج بين فترة و اخرى لمدة نصف ساعة.
4. اجمع الناتج بالترشيح باستخدام قمع بخنر، اغسل الراسب جيدا بالماء لازالة المتبقي من هيدروكسيد الصوديوم، اضغط الناتج بورقة الترشيح لازالة الماء.
5. اعد بلورة الناتج باستخدام 10 مل من الايثانول لكل 4 غم من الداى بنزال اسيتون
6. جفف الناتج، جد وزنه وعين درجة انصهاره.



اسئلة المناقشة

1. اكتب ميكانيزم تفاعل Monobenzalacetone مع البنزالديهيد ؟
2. ما فائدة الايثانول في هذا التفاعل؟
3. لماذا تهاجم القاعدة الكيتون لتكوين الانيون بدلا من مهاجمة الالديهيد؟
4. ايهما اكثر استقرارا الانيون المتكون من مهاجمة القاعدة للكيتون ام للالديهيد؟

Identification of organic compounds

### التحليل النوعي للعناصر الكيميائية Qualitative Elemental Analysis

المجموعة الأولى (الكالكسيوم، الباريوم، السترونشيوم)

Fusion with Sodium (Lassaigne's Test)

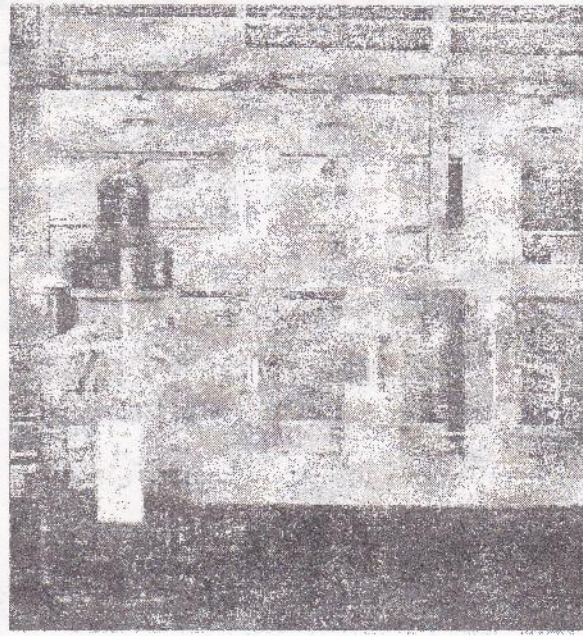
## الجزء الثاني

في تحري المركبات العضوية... اكتشاف عناصر الكربون والنيتروجين والأكسجين... اكتشاف عناصر الكبريت والفسفور... اكتشاف عناصر الهالوجينات... اكتشاف عناصر الكبريت والفسفور... اكتشاف عناصر الهالوجينات... اكتشاف عناصر الكبريت والفسفور... اكتشاف عناصر الهالوجينات...

## تشخيص المركبات العضوية

Organic compound Containing

# Identification of organic compounds





## Qualitative Elemental Analysis للعناصر التحليل النوعي للمركبات العضوية

### الصهر مع الصوديوم (كشف لاسين)

#### Fusion with Sodium (Lassaigne's Test)

قد تحتوي المركبات العضوية إضافة إلى الكربون والهيدروجين والأكسجين على عناصر النتروجين والكبريت والهالوجينات (الفلور والكلور والبروم واليود). إن هذه العناصر لا يمكن الكشف عنها مباشرة في المركب العضوي بالطرق النوعية بسبب صعوبة تأين هذه العناصر في المحلول المائي إذ أن الكشف المستخدم لهذه العناصر يعتمد على تفاعلات التأين Ionic Reaction وللكشف عن هذه العناصر يجب تحويلها إلى مركبات أيونية ذائبة في الماء ثم يتم الكشف عنها بكشوفات خاصة وهناك عدة طرق لتحويل هذه العناصر إلى مركبات أيونية منها صهر المركب العضوي مع الصوديوم والذي يؤدي إلى تكوين هاليد، سيانيد، كبريتيد الصوديوم وكما في المعادلة:

Organic compound Containing

C, H, O, N, S, X  
X = Halogen

+ Na

1) high temperature  
2) H<sub>2</sub>O

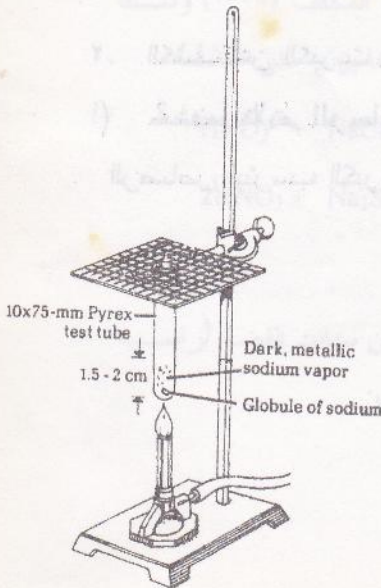
NaX  
NaCN  
Na<sub>2</sub>S  
NaOH

يجب أن تكون كمية الصوديوم المستعملة أكثر من كمية المادة العضوية المراد الكشف عن العناصر المكونة لها، فعند استعمال كمية قليلة من الصوديوم أي أقل من المادة العضوية سوف يؤدي إلى تكوين المركب (NaCNS) وإن وجود هذا المركب يؤثر على عملية الكشف عن عنصر النتروجين لذلك فإن الزيادة من الصوديوم تؤدي إلى تفكك هذا المركب



#### طريقة العمل

1. خذ قطعة صغيرة من الصوديوم وجففها من السائل اللاصق بها وذلك بضغطها بين ورقتي ترشيح (يحفظ الصوديوم داخل التلويين أو البرافين لكي لا يتأثر برطوبة الجو) ثم توضع قطعة الصوديوم في أنبوبة اختبار نظيفة وجافة تماماً (لمنع انفجار)



الصوديوم) وتثبت على حامل.

٢. سخن قعر الأنبوبة إلى حد الاحمرار بواسطة اللهب المباشر.

٣. أضف كمية من المادة العضوية (تكون اقل من كمية الصوديوم)

بصورة مباشرة على منصهر الصوديوم وتجنب تلامس المادة

لجدران الأنبوبة الحارة، سخن الأنبوبة مرة أخرى إلى حد الاحمرار

٤. اترك الأنبوبة لتبرد وبعدها أضف ٢ مل من الكحول الايثيلي، إذا كان الراسب متكتل اكسر

الكتلة بواسطة قلم التحريك (لتسمح للكحول بالتفاعل مع الزيادة من الصوديوم وتؤكد من ذلك

عند عدم خروج فقاعات).

٥. أضف ٥ مل من الماء المقطر وسخن الأنبوبة إلى الغليان، برد المحلول ثم قم بترشيحه.

يؤخذ الراشح وتجرى عليه الكشوفات التالية:

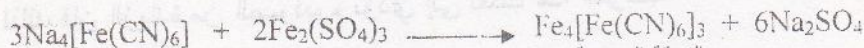
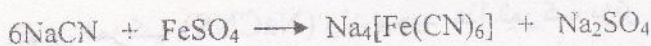
### ١. الكشف عن النتروجين

خذ ١ مل من الراشح وأضف إليه بضع بلورات من كبريتات الحديدوز الامونياكية وسخن

المحلول لإذابة بعضاً منها ثم حمض بحامض الكبريتيك المخفف (10%) وذلك لتحويل كبريتات

الحديدوز الامونياكية إلى كبريتات الحديدوز التي تتفاعل بدورها مع النتروجين لتكوين الصبغة

البروسية.

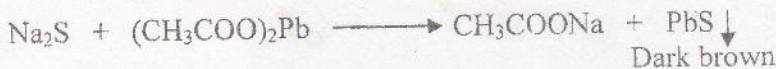


الزرققة البروسية  
Prussian blue

### ٢. الكشف عن الكبريت

(١) كحفظه خلاصة الرصاص: حمض الراشح بحامض الخليك المخفف ثم أضف خلاصة

الرصاص فيترسب الكبريت على شكل راسب اسود (كبريتيد الرصاص)



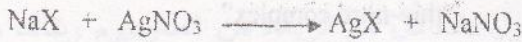




## تشخيص المركبات العضوية الكشف عن العناصر



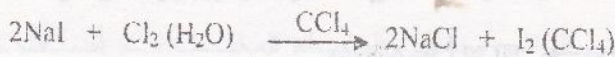
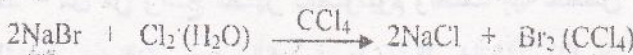
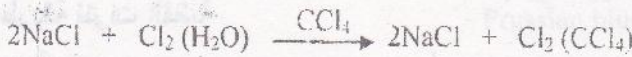
بعد التسخين أضف محلول  $\text{AgNO}_3$  سوف يتكون راسب أبيض إلى رمادي دلالة على وجود الهالوجين



### (b) تشخيص نوع الهالوجين

#### 1. طريقة ماء الكلور

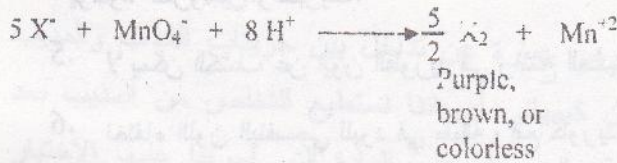
بعد إضافة حامض النتريك وتسخين المحلول أضف رابع كلوريد الكربون ( $\text{CCl}_4$ ) لتتكون طبقتين ثم أضف ماء الكلور فإذا تلوئت الطبقة العضوية أي طبقة رابع كلوريد الكربون باللون البنفسجي فهذا يدل على وجود اليود أما إذا تلوئت الطبقة العضوية باللون الأصفر أو البني فهذا يدل على وجود البروم وعند تلون الطبقة العضوية بأي لون فهذا يدل على وجود الكلور. أما عند وجود البروم واليود معاً فيمكن الكشف عنهما بإضافة ماء الكلور إلى المزيج سوف يظهر اللون البنفسجي أولاً في الطبقة العضوية والذي يشير إلى وجود اليود، استمر في إضافة ماء الكلور سوف تلاحظ اختفاء اللون البنفسجي نظراً لتأكسد اليود إلى اليودات بينما يظهر اللون الأصفر أو البني عند إضافة كمية أخرى من ماء الكلور والذي يشير إلى وجود البروم.





2. طريقة برمنغنات البوتاسيوم

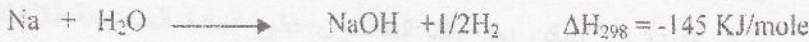
حمض 1 مل من راشح الصهر بالصوديوم بحامض النتريك المخفف ثم أضف 10 قطرات من محلول برمنغنات البوتاسيوم (1% KMnO<sub>4</sub>) رج الأنبوبة لمدة دقيقة واحدة ثم أضف كمية قليلة من حامض الاوكزاليك (حوالي 20-30 ملغم) وذلك لإزالة اللون الناتج من الزيادة في البرمنكات ثم أضف 1 مل من كلوريد الميثيلين (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). رج الأنبوبة ثم لاحظ اللون في طبقة كلوريد الميثيلين، إذا تلوئت الطبقة العضوية باللون البنفسجي فهذا يدل على وجود اليود أما إذا تلوئت باللون البني فيدل على وجود البروم أما إذا كانت الطبقة العضوية عديمة اللون فهذا يدل على وجود الكلور.



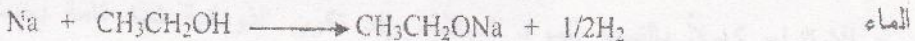
ملاحظة: يجب أن يجرى الكشف العام في البداية ثم يجرى الكشف الخاص أي تصنيف نوع الهالوجين.

ملاحظات حول عملية الصهر بالصوديوم

❖ يجب أن تكون الأنبوبة جافة تماماً إذ أن وجود الماء يؤدي إلى انفجار الصوديوم بسبب التفاعل الشديد بين الصوديوم والماء.



❖ يضاف الايثانول للتخلص من الصوديوم الزائد (الغير متفاعل) خوفاً من تفاعله الشديد مع



❖ يجب أن يكون الراشح عديم اللون وإذا كان ذا لون اسود فهذا يعني أما وجود كميات كبيرة جداً من النموذج أو أن الخليط المنصهر لم يسخن لدرجة حرارة عالية وكافية وعليه يجب أن تعاد عملية الصهر مع الصوديوم مرة أخرى.

## تشخيص المركبات العضوية

### الكشف عن العناصر

#### أسئلة المناقشة

علل ما يأتي مع كتابة المعادلات الكيميائية الموزونة إن وجدته:

1. يحفظ الصوديوم داخل البرافين؟
2. تكون كمية الصوديوم المضافة أكثر بقليل من كمية المركب المراد الكشف عن عناصره؟
3. يضاف حامض الكبريتيك المخفف أثناء عملية الكشف عن النتروجين بعد إضافة المواد اللازمة للكشف؟
4. يحمض راشح الصهر بالصوديوم بحامض النتريك المخفف أثناء عملية الكشف عن الهالوجين بوجود النتروجين والكبريت؟
5. لا يمكن الكشف عن أيون الفلوريد في راشح الصهر بالصوديوم بطريقة نترات الفضة؟
6. اختفاء اللون البنفسجي لليود في طبقة رابع كلوريد الكربون عند إضافة زيادة من ماء الكلور إلى راشح الصهر بالصوديوم؟



## ذائبية المركبات العضوية

## Solubility of organic compounds

إن دراسة قابلية ذوبان أي مادة عضوية في مذيب ما أو تفاعلها معه مفيدة جداً في التعرف على طبيعة وسلوك المواد العضوية وذلك يسهل عملية تصنيفها، وتعرف **الذوبانية** بأنها عبارة عن تداخل جزيئات المذاب في جزيئات المذيب، وتكون الذوبانية بالنسبة للمواد السائلة يتكون محلول متجانس من المذاب والمذيب مثل ذوبان الايثانول بالماء، أما الذوبانية للمواد الصلبة فتكون باختفاء بلورات المادة الصلبة وتكون محلول متجانس مثل ذوبان السكر بالماء، بصورة عامة تقسم الذوبانية إلى قسمين:

- 1- الذوبانية الفيزيائية: وهي عبارة عن تداخل بين جزيئات المذاب والمذيب دون حدوث أي تفاعل كيميائي أي أننا نستطيع التخلص من المذيب بعد إجراء اختبار الذوبانية والحصول على المادة التي أجرينا عليها الاختبار دون أي تغير يذكر ومثال على ذلك ذوبان الملح أو السكر بالماء فلو قمنا بتبخير الماء لحصلنا على الملح أو السكر الذي أجرينا عليه الاختبار.
- 2- الذوبانية الكيميائية: وفيها يتم كسر أو اصر وتكوين أو اصر جديدة بين المذيب والمذاب ومثال على ذلك ذوبان الحوامض العضوية في القاعدة وذوبان الامينات في الحامض حيث سيكون هنالك تفاعل كيميائي ينتج فيه مواد جديدة ولا يمكن بعد ذلك الحصول على المادة الخاضعة للاختبار عند تبخير المذيب.

قد تكون الذوبانية تامة أو كاملة بحيث تختفي كامل بلورات المادة الصلبة أو يكون الامتزاج كاملاً بالنسبة للمواد السائلة، وقد تكون الذوبانية شبه تامة بحيث تكون مقدرة المذيبات محدودة وغير تامة الاذابة للمواد الصلبة أو السائلة فيصبح المحلول متعكراً أو فيه بقايا واضحة للمادة الصلبة.

إن المذيبات المستخدمة في هذه التجربة تسمى مذيبات التصنيف حيث يمكن من خلال ذوبان أحد المركبات العضوية في أحد مذيبات التصنيف التعرف على طبيعة

هذا المركب من حيث الوزن الجزيئي أو طبيعة المجموعة الفعالة، ومذيبات التصنيف هي الماء و 10%NaOH و 10%NaHCO<sub>3</sub> و 10%HCl و حامض الكبريتيك المركز.

#### ❖ المركبات الذائبة في كل من الماء والايثر

وهي تشمل المركبات العضوية التي تحتوي في تركيبها على النروجين أو الاوكسجين أو الكبريت ولا يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن خمس ذرات، ومن هذه المركبات الحوامض الكربوكسيلية، الكحولات، الالديهيدات، الكيتونات، الامينات، الانهيدريدات، الاسترات والاميدات، النزع يزيد من قابلية ذوبان المركب في الماء، الفينول يذوب في الماء وكلما ازداد عدد مجاميع الهيدروكسيل على الحلقة الاروماتية زادت قابلية الذوبان في الماء فكل من الريسولسينول والكاتيكول والهيدروكوينون يذوب في الماء.

تكون الذوبانية في الماء من صنف الذوبانية الفيزيائية وهي تخضع للقاعدة (الشبيه يذيب شبيهه) بمعنى ان المذيبات القطبية تذيب المواد القطبية والعكس صحيح لذلك فإن الهيدروكربونات بانواعها وهاليدات الاكليل لا تذوب في الماء حتى لو كان عدد ذرات الكربون فيها خمسة او اقل لكونها مركبات غير قطبية والماء مذيب قطبي.

#### ❖ المركبات الذائبة في الماء والغير ذائبة في الايثر

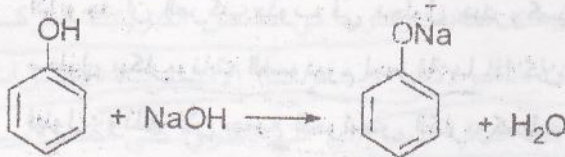
وتشمل أملاح الحامض الكربوكسيلي وأملاح الامونيوم وأملاح الامين والسكريات والحوامض الامينية والكحولات متعددة الهيدروكسيل.

كذلك يمكن تصنيف المركبات الذائبة في الماء إلى مركبات حامضية ومركبات متعادلة ومركبات قاعدية كما في المخطط وذلك بالكشف عنها بورقة عباد الشمس، فإذا كانت الدالة الحامضية اعلى من 8 فمركب امين ذو وزن جزيئي واطئ، اما اذا كانت اقل من 5 فمركب حامض كربوكسيلي ذو وزن جزيئي واطئ، واما اذا كانت من 5-8 فالمركب متعادل ذو وزن جزيئي واطئ.

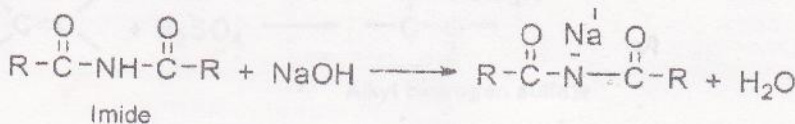
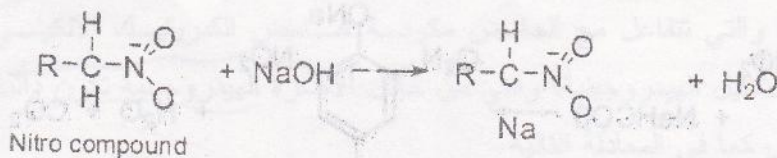
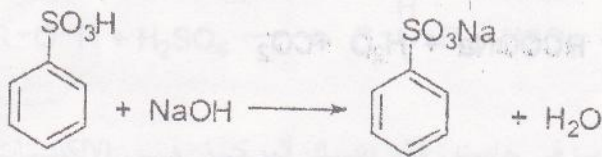


❖ المركبات الذائبة في محلول هيدروكسيد الصوديوم (10% NaOH)

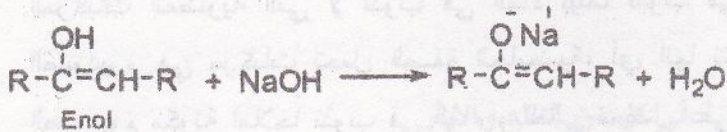
المركبات العضوية التي لا تذوب في الماء بينما تذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم هي مركبات تحمل الصفة الحامضية، أي انها تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكونة املاحاً تذوب في الماء وبالتالي نحصل على محلول متجانس وقد تكون هذه المركبات احماض كربوكسيلية او فينولات.



اما المركبات الاخرى التي تذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم والتي تمتلك صفة حامضية قوية مثل حامض السلفونيك او صفة حامضية ضعيفة والتي تشمل مركبات النايتر والاولية والثانوية والايمايدات ومركبات البيتا ثنائي الكيتون والاينولات، وكما مبين في المعادلات التالية:

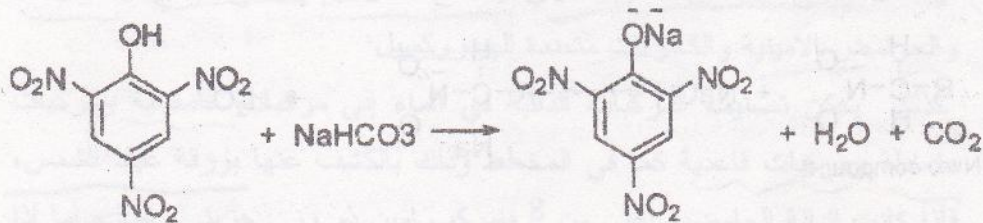


تشخيص المركبات العضوية ————— خاضعة



❖ المركبات الذائبة في محلول بيكاربونات الصوديوم (10% NaHCO<sub>3</sub>)

إذا وجد ان المركب يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم فيجب اختبار ذوبانه في محلول بيكاربونات الصوديوم لمعرفة ما اذا كان المركب حامض كاربوكسيلي أم فينول. وذلك لأن جميع الحوامض الكاربوكسيلية تقريباً تذوب في بيكاربونات الصوديوم ويرافق ذوبانها تصاعد فقاعات شديدة الى بسيطة حسب قوة الحامضية من غاز ثاني اوكسيد الكربون بينما الفينولات لا تذوب في بيكاربونات الصوديوم الا اذا كانت تحمل مجاميع ساحبة قوية (كمجموعة النيترو). وعليه فاذا لم يذوب المركب فهذا دليل على انه فينول اما اذا ذاب وتصاعد غاز ثاني اوكسيد الكربون فهذا يعني ان المركب حامض كاربوكسيلي او فينول يحمل مجاميع ساحبة قوية مثل حامض البكريك (2,4,6-trinitrophenol).





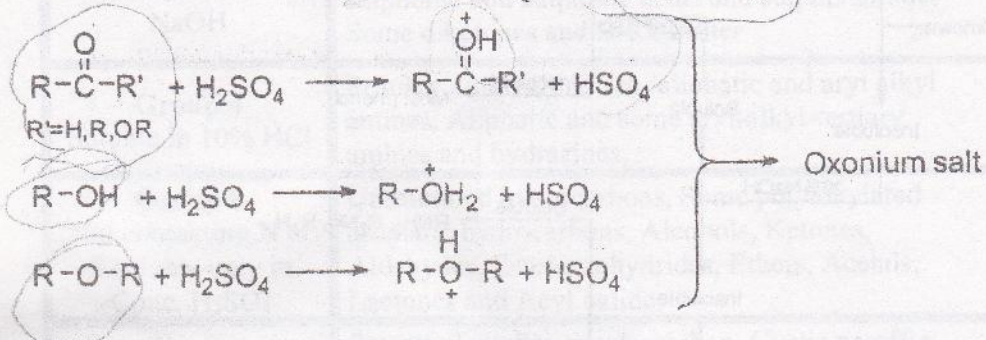
❖ **المركبات الذائبة في حامض الهيدروكلوريك المخفف (10% HCl)**

المركبات التي لا تذوب في المذيبات السابقة ولكنها تذوب في حامض الهيدروكلوريك المخفف هي مركبات تحمل الصفة القاعدية أي الامينات، حيث ان الامينات تكون املاحاً مع الحامض ومعظم هذه الاملاح تذوب في الماء.

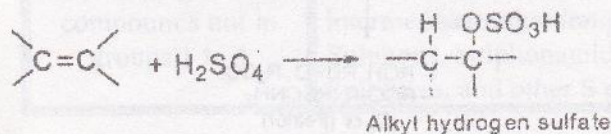
$$\text{RNH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{RNH}_3\text{Cl}$$

❖ **المركبات الذائبة في حامض الكبريتيك المركز (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

المركبات التي لا تذوب في المذيبات السابقة وتذوب في حامض الكبريتيك المركز فتشمل الالديهائيدات، الكيتونات، الكحولات، الاسترات، الاميدات، الاثيرات، الانهيدريدات ذات الازان الجزيئية العالية نسبياً (أي التي تحتوي على اكثر من خمس ذرات كربون) والتي تتصرف كقواعد لويس وتتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز مكونة لملاح الاوكزونيوم كما في المعادلات التالية:

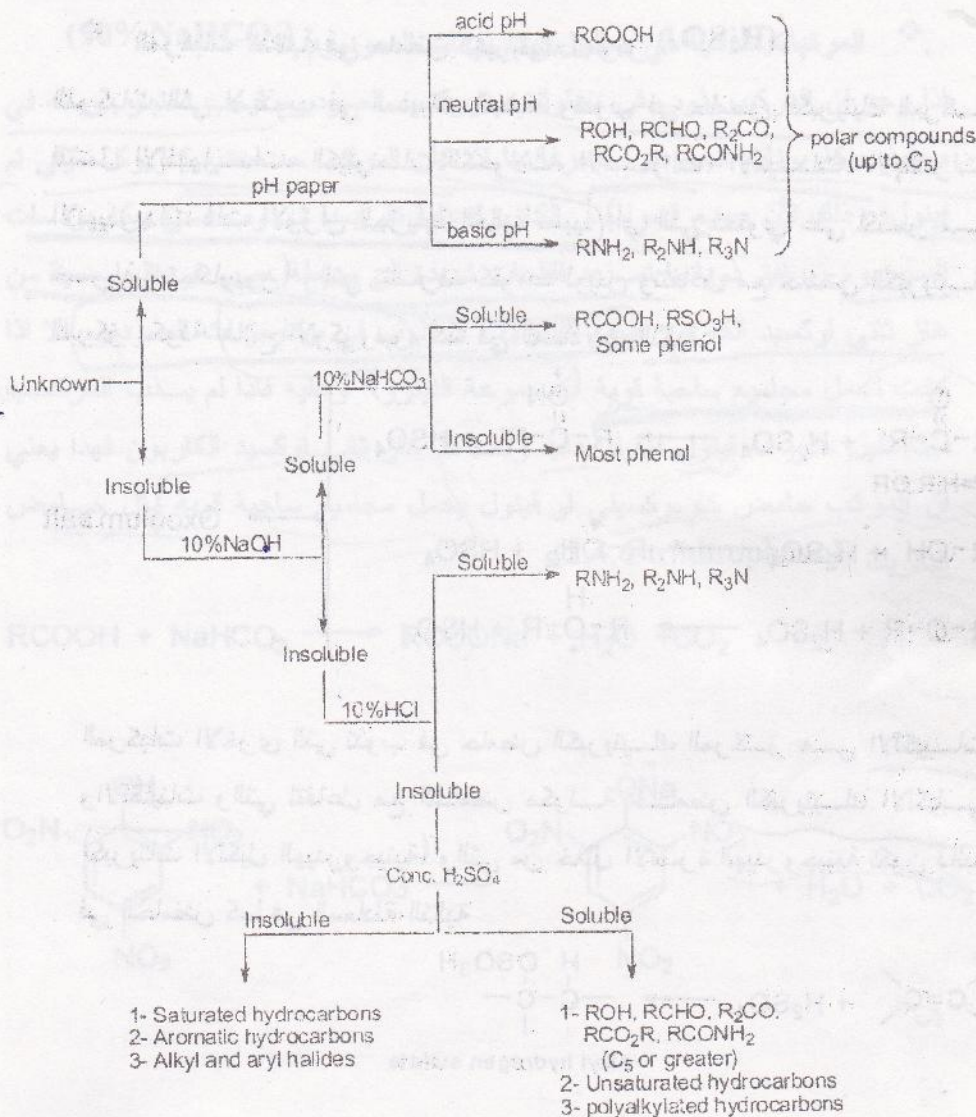


المركبات الاخرى التي تذوب في حامض الكبريتيك المركز هي الالكينات والالكينات والتي تتفاعل مع الحامض مكونة حامض الكبريتيك الالكيلي (كبريتات الالكيل الهيدروجينية) والتي من خلال الاصرة الهيدروجينية تكون ذائبة في الحامض كما في المعادلة التالية



## تفخيص المركبات العضوية طائفة

ومن المركبات الاخرى التي تذوب في حامض الكبريتيك المركز هي الهيدروكربونات الاروماتية متعددة محامض الاكسيل Polyalkylated aromatic hydrocarbons ومثال على هذا النوع من المركبات المستلين (mestylene).  
 اما اذا لم يذوب المركب في أي من المذيبات اعلاه فالمركب قد يكون هيدروكربون مشبع (الكان) او هيدروكربون اروماتي او هاليد الكيل او او هاليد اريل.





مخطط ذوبانية المركبات العضوية

**Division of Organic Compounds into Solubility Groups**

<b>Group 1</b> Soluble in both ether and water	The lower members of homologous series of: Alcohols, Aldehyde, Ketone, Acids, Esters, Phenols, Anhydrides, Nitriles.
<b>Group 2</b> Soluble in water but not in ether	Polybasic acids and hydroxy acids, Glycoles, Polyhydroxy aldehydes and ketones (sugars), Some amides, amino acids, di- and polyamino compounds, amino alcohols, sulphonic and sulphinic acids, salts
<b>Group 3</b> Soluble in 10% NaOH	Acids, Phenols, Imides, Some P-, Sec-, nitro compounds, Oxims, Mercaptans, Thiophenols, sulphonic and sulphinic acids and sulphonamide, Some diketones and B-Ketoester
<b>Group 4</b> Soluble in 10% HCl	Primary amines, and sec- aliphatic and aryl alkyl amines, Aliphatic and some aryl-alkyl-tertiary amines and hydrazines.
<b>Group 5</b> Not containing N or S soluble only in Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Unsaturated hydrocarbons, Some polyalkylated aromatic hydrocarbons, Alcohols, Ketones, Aldehydes, Esters, anhydrides, Ethers, Acetals, Lactones and Acyl halide.
<b>Group 6</b> Not containing N or S Insoluble in Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Saturated aliphatic hydrocarbon, Cyclic paraffin hydrocarbons, Aromatic hydrocarbons, Halogen derivatives of 1,2 and 3 diaryl ethers
<b>Group 7</b> Containing N or S compounds not in groups 1 to 4	Nitro compounds (tert), Amides and derivative of aldehyde and ketons, Nitriles, Negatively substituted amines, Nitroso, Azo, Hydrazo and other intermediate reduction products of nitro compounds, Sulphons, Sulphonamides of sec. Amines, Sulphides, Sulphates, and other S compounds.

أسئلة المناقشة

س1/ اجب عما يأتي:

1. عرف الذوبانية ثم عدد انواعها مع التوضيح؟
2. ما المقصود بمذيبات التصنيف؟
3. وضح القاعدة ((الشبيه يذيب شبيهه))؟

س2/ علل ما يأتي:

1. يذوب النتروهكسان في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف.
2. 2-مثيل-2-بيوتانول يعادل ذوبانه في الماء مرتين عن ذوبان 3-مثيل-2-بيوتانول على وجه التقريب.
3. ثلاثي كلورو حامض الخليك اكثر ذائبية من حامض الخليك في المحلول القاعدي المخفف.
4. تذوب الايميدات والبيتا داي كيتون في المحلول القاعدي المخفف.
5. درجة انصهار الاوكساميد Oxamide أعلى بكثير من  $N,N,N'$  tetramethyloxamide.
6.  $N,N$ -Dimethylformamide اكثر ذوباناً في الماء من Formamide علي الرغم من زيادة الوزن الجزيئي للمركب الاول.
7. تكون ذوبانية P-Nitroaniline قليلة في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف.
8. يذوب المستيلين Mesitylene في حامض الكبريتيك المركز.
9. ميتا-زايلين اكثر ذوباناً من التلونين في حامض الكبريتيك المركز.



10. مجموعة النترو المعوضة في الفينولات تزيد من قوتها كاحماض ولكن

مجموعة النترو كمعوض في الامينات الاريلية تقلل من قوتها كقواعد.

س/3 مستخدماً مذيبات التصنيف بين كيف يمكنك فصل كل من المركبات التالية عن بعضها:

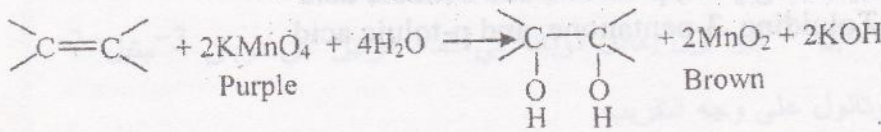
1. Picric acid and Phenol
2. Chloroacetic acid and p-chlorophenol
3. Ethylene glycol, p-cresol, and benzoic acid
4. p-Toluidine, 3-pentanone, and p-toluic acid

## كشوفات المجاميع الفعالة Functional group tests

### 1. كشف الأصرة المزدوجة

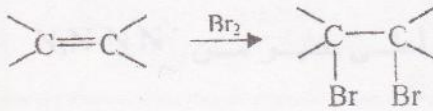
❖ كشف باير Baeyer Test (محلول  $\text{KMnO}_4$ )

أذب كمية قليلة من المركب العضوي في 2 مل من الماء أو الكحول الايثيلي ثم أضف قطرتين من محلول البرمنكنات ( $1\% \text{KMnO}_4$ ) مع الرج، تحول اللون الأرجواني إلى اللون البني يدل على وجود الأصرة المزدوجة.



❖ كشف البروم Bromine Test (محلول  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ )

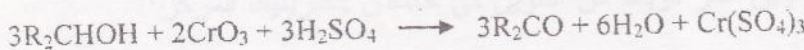
أذب كمية قليلة من المركب العضوي في 2 مل من الكحول ثم أضف إليه محلول البروم المخفف قطرة قطرة، اختفاء لون البروم دليل على وجود الأصرة المزدوجة.



### 2. الكشف عن الكحولات

❖ كاشف جونز Jones Oxidation

أذب كمية قليلة من المادة في 2 مل من الماء أو الأسيتون ثم أضف قطرة من محلول ( $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ظهور لون أزرق إلى اخضر يدل على وجود الكحول الاولي او الثانوي.

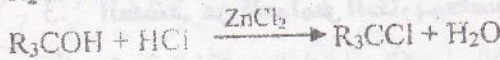
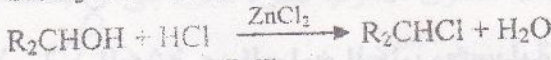
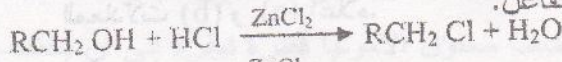




## تشخيص المركبات العضوية = كحولات المجاميع المختلفة

### ❖ كاشف لوكاس Lucas test (التمييز بين الكحول الأولي والثانوي والثالثي)

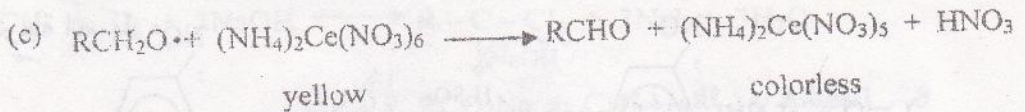
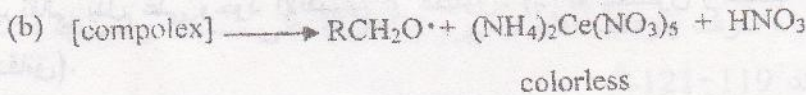
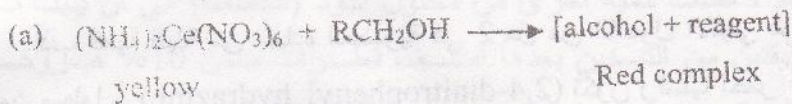
أضف 10 مل من الكاشف (ZnCl<sub>2</sub>/HCl) الى 1 مل من المادة، رج الأنبوبة بشدة وأترك المحلول ليستقر في درجة حرارة الغرفة. إذا تعكر المحلول فانه يدل على حدوث التفاعل بسبب تكوين هاليد الالكيل الذي لا يذوب في الماء. الكحولات الثالثية تتفاعل بسرعة خلال 1-3 دقائق أما الكحولات الثانوية فتتفاعل خلال 5-10 دقائق بينما الكحولات الأولية لا تتفاعل بدرجة حرارة الغرفة او تحتاج إلى وقت طويل لحصول التفاعل.



### ❖ كاشف نترات السيريوم الامونياكية Ammonium

#### Hexanitratocerium(IV)

أذب 4-5 قطرات من المادة في الماء أو الداويكسان وأضف 0.5 مل من كاشف نترات السيريوم الامونياكية (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> تغير لون الكاشف من الأصفر إلى الأحمر دلالة على وجود الكحول كما في المعادلة (a).



## تشخيص المركبات العضوية ============ مشتقات الأمينات الأولية

ملاحظات:

□ الفينولات تعطي راسب اخضر بني في المحلول المائي ولون احمر بني

غامق في الدايبوكسين

□ يستخدم هذا الكشف للكحولات والفينولات التي تحتوي اقل من 10 ذرات

كاربون.

□ يخفئ لون المعقد الاحمر بعد فترة من الزمن وذلك بسبب تأكسد الكحول

واختزال المعقد الملون Ce(IV) الى المعقد Ce(III) العديم اللون كما في

المعادلات (b) و (c) اعلاه.

### 3. الكشف عن الحوامض الكربوكسيلية

أذب كمية قليلة من المادة في الكحول الايثيلي ثم أضف محلول بيكاربونات

الصوديوم (10%)، خروج فقاعات سريعة من غاز CO<sub>2</sub> يدل على وجود الحامض

الكربوكسيلي.



### 4. الكشف عن الالديهيد والكيتون (كاشف برادي) (Brady's Reagent)

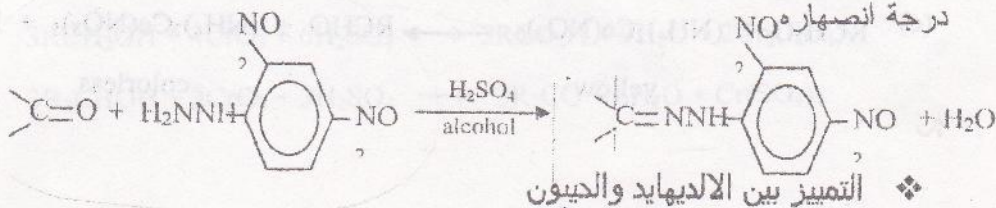
أذب كمية قليلة من المادة العضوية في 2 مل من الكحول الايثيلي ثم أضف 3 مل

من محلول (2,4-dinitrophenyl hydrazine) تكون راسب احمر أو اصفر أو

برتقالي يدل على وجود الالديهيد أو الكيتون. (إذا لم يتكون راسب انتظر 10

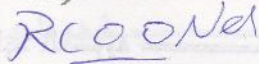
دقائق).

ملاحظة: الناتج (الراسب) يمثل المشتق لذلك قم بترشيحه وإعادة بلورته ثم قس





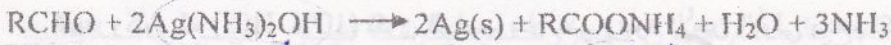
تشخيص المركبات العضوية = كحولات المبرمج الفعالة



1. كاشف تولن (كشف المرآة الفضية) (Tollen's Reagent (Silver Mirror Test))

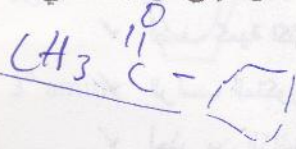
أضف 1 مل من كاشف تولن إلى المركب العضوي ثم ضع المحلول في حمام مائي لفترة زمنية، تكون مرآة فضية دلالة على وجود الديهايد. (الكيتون لا يعطي الكشف).

(يجب أن تكون الأنبوبة نظيفة جداً لتظهر المرآة)



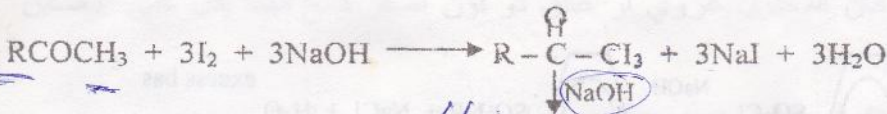
✓ تحضير كاشف تولن *اسويوم بنزويل*

خذ قطرة من (10% NaOH) ثم أضف 1 مل من محلول نترات الفضة 5% AgNO<sub>3</sub> يترسب راسب بني أضف محلول الامونيا قطرة قطرة إلى أن يختفي الراسب - استعمله للكشف.

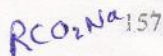


❖ كشف الايودوفورم (الكشف عن مجموعة CH<sub>3</sub>CO)

اذب 0.1 غم من المادة (4 قطرات من السائل) في 1 مل من الماء (استعمل الدايبوكسين اذا كان المركب لا يذوب في الماء) واضف 2 مل من 10% محلول هيدروكسيد الصوديوم وبعدها اضف كاشف (KI/I<sub>2</sub>) قطرة قطرة الى ان تبقى زيادة طفيفة من اليود في المحلول ثم توضع انبوبة الاختبار في حمام مائي درجة حرارته 60م<sup>0</sup>، اضف كمية اخرى من محلول اليود (الكاشف) الى ان يثبت لون اليود بعد دقيقتين من التسخين بعدها اضف قطرات من 10% هيدروكسيد الصوديوم الى ان يختفي لون اليود ثم ارفع انبوبة الاختبار من الماء واضف 10 مل من الماء سوف يترسب الايودوفورم (CHI<sub>3</sub>) على شكل راسب اصفر ينصهر عند 119-121م<sup>0</sup>



5. الكشف عن الامبيرات RCO<sub>2</sub>Na + CH<sub>3</sub>I  
❖ كشف هنزبيرك Hinsberg test



## تشخيص المركبات العضوية مخبريات المجاميع المختلفة

خذ 0.5 غم من المادة العضوية في أنبوبة اختبار وأضف إليها 10 مل من NaOH 50% وحاول إذابته عن طريق التسخين والرج ثم أضف 1 مل من بنزين سلفونيل كلورايد واغلق فوهة الأنبوبة بسداد ثم رج بقوة لمدة ربع ساعة أو أكثر. تكون راسب أبيض يدل على وجود الأمين الأولي أو الثانوي أما الأمين الثالثي فلا يعطي راسب.

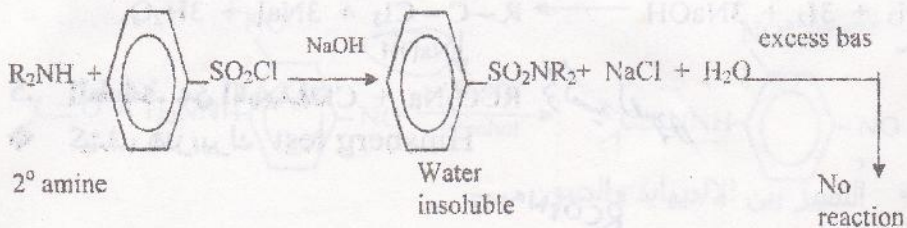
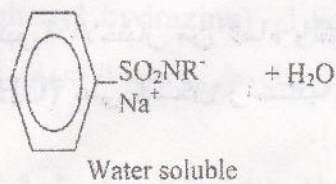
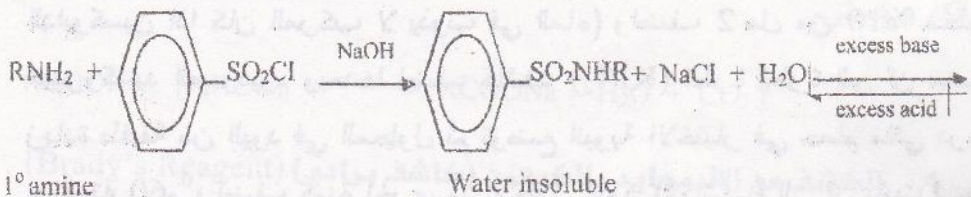
للتمييز بين الأمين الأولي والثانوي خذ كمية من الراسب وأضف لها محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك (10% HCl) تكون الراسب يدل على وجود الأمين الأولي وعدم تكونه يدل على الأمين الثانوي. أو يؤخذ كمية من الراسب ويذوب في (10% NaOH) فإذا ذاب الراسب يدل على أن الأمين أولي وعدم ذوبانه يدل على الأمين الثانوي.

ملاحظات:

✓ أضف كمية أكثر من 1 مل من الكاشف وكذلك NaOH لينتكون الراسب بسرعة.

✓ الراسب المتكون يمثل المشتق، رشحه واعد بلورته ثم قس درجة انصهاره.

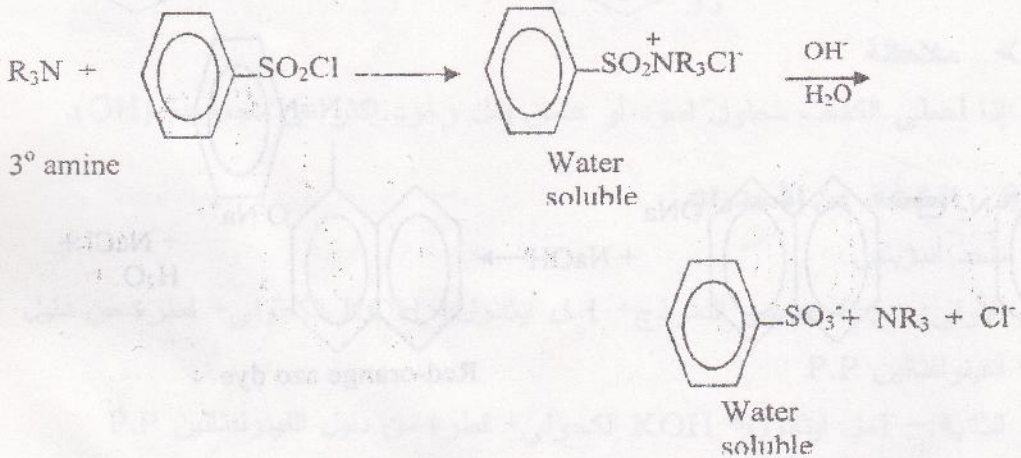
✓ أحذر من الكاشف لا تلمسه بيديك لأنه مثير للحساسية.





## تشخيص المركبات العضوية كحولات المجاميع المعالة

اما الامين الثالثي فيتفاعل بصورة مختلفة مع البنزين سلفونيل كلورايد اذ ان ايون الامونيوم الوسطي المتكون لا يمتلك ذرة هيدروجين حامضية لكي يفقدها لذلك يتفاعل بسرعة مع ايون الهيدروكسيد مكونا ايون البنزين سلفونيت (benzenesulfonate) ومحورا الامين الثالثي



### ❖ كشف الدايريونيوم Diazonium Test

أذب كمية قليلة من المركب في 3 مل من حامض HCl المركز ثم خفف المحلول بـ 5 مل من الماء وبرد في حمام ثلجي ثم خذ عدة بلورات من نتريت الصوديوم وذوبها في 5 مل من الماء المقطر. أضف محلول نتريت الصوديوم إلى المحلول الأول. احفظ هذا المحلول في الثلج ثم لاحظ:-

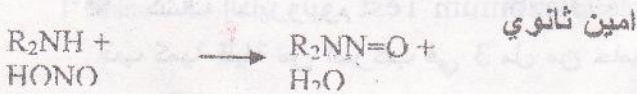
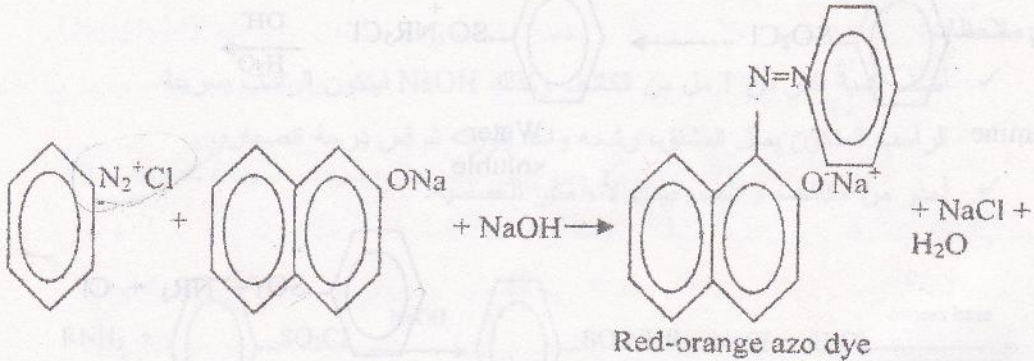
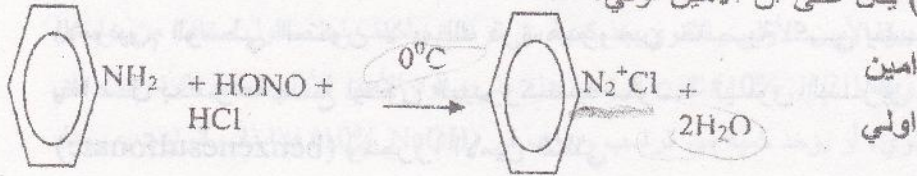
□ إذا كان المحلول غروي أو عالق ذو لون اصفر فاتح فهذا يدل على الأمين

الثانوي.

□ إذا تكون محلول اخضر براق فهذا يدل على الأمين الثالثي.

## تشخيص المركبات العضوية ————— مجموعات المجاميع الفعالة

□ إذا كان المحلول رائق (يتكون ملح الدايزونيوم) فأضف له (2-Naphthol in 10% NaOH) ولاحظ: إذا تكونت صبغة بنية أو حمراء (صبغة الأزو dye) يدل على أن الأمين أولي.



### 6. الكشف عن الاميدات

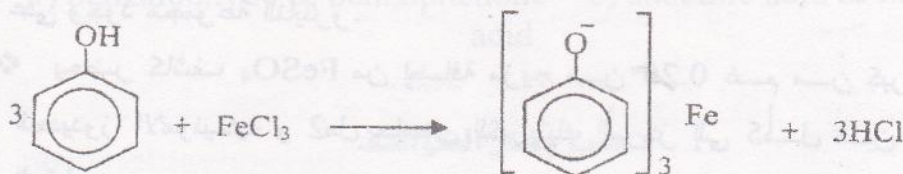
خذ كمية قليلة من المركب العضوي في أنبوبة اختبار ثم أضف 6 مل من محلول 10% NaOH، ضع ورقة عباد الشمس الحمراء (المبللة) على فوهة الأنبوبة، سخن سوف يتصاعد غاز الامونيا والذي عند ملامسته لورقة عباد الشمس يحول لونها إلى الأزرق (بسهولة) دلالة على وجود الامايد.





### 7. الكشف عن الفينولات

أذب عدة بلورات من المركب العضوي في المذيب المناسب. أضف قطرة واحدة من كلوريد الحديدك (1% FeCl<sub>3</sub>). تتلون المحلول باللون الأحمر، الأزرق، الأخضر أو البنفسجي يدل على وجود الفينول.



◀ ملاحظة

إذا أعطى الكشف محلول اسود أو غامق يدل وجود أكثر من مجموعة (OH).

### 8. الكشف عن الأسترات

نأخذ أنبويتين

الأولى:- 0.5 غم من النموذج + 1مل ايثانول + KOH الكحولي + قطرة من دليل

الفينولفتالين P.P

الثانية:- 1مل ايثانول + KOH الكحولي + قطرة من دليل الفينولفتالين P.P

في هذه الحالة لون الأنبويتين وردي

ملاحظة:- (يجب أن يكون تركيز القاعدة مخفف)

نسخن الأنبويتين في حمام مائي إذا كان النموذج هو استر معناه سوف يتغير

اللون من الوردي إلى عديم اللون في الأنبوية الأولى لان الاستر سوف يتحلل

بـ KOH ويتحول إلى الحامض فيتحول لون دليل P.P إلى عديم اللون بالتسخين

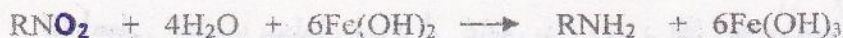
أما الأنبوية الثانية فيبقى لونها وردي.



### 9. الكشف عن مجموعة النايترو

أضف 0.1 غم من النموذج إلى 1مل من كاشف كبريتات الحديدوز  $FeSO_4$  في أنبوبة اختبار. أضف 0.7 مل من محلول  $KOH$  الكحولي، اغلق فوهة الأنبوبة ورج بقوة، سوف يتكون راسب احمر إلى بني  $Fe(OH)_3$  بعد مرور دقيقة دلالة على وجود مجموعة النايترو.

❖ يحضر كاشف  $FeSO_4$  من إضافة مزيج من 0.25 غم من كبريتات الحديدوز الامونياكية و 2مل حامض الكبريتيك المركز إلى 5مل من الماء المقطر.



### 10. الكشف عن الايثرات

أضف 2-3 مل من حامض الكبريتيك المركز إلى 0.5 مل من المركب ودفئه على حمام مائي فإذا ذاب المركب دون حصول أي تغير فان هذا يدل على وجود الإيثر.



أسئلة المناقشة

س1/ علل ما يأتي

1. يجب أن يحضر كاشف تولن أنيا عندما يراد الكشف عن الالديهيد.
2. تزدوج الأمينات الاروماتية الأولية مع المحلول القاعدي المخفف للبيتانفتول بعد معاملتها مع محلول نتريت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك.
3. لا يعطي الامين الثالثي راسب عند مفاعله مع البنزين سلفونيل كلورايد.



س/2 باستخدام كشافات المجاميع الفعالة كيف تميز بين كل زوج من المركبات التالية

- 1) 2-pentanone & 3-pentanone
- 2) isopropanol & isobutanol
- 3) N-methylaniline & N,N-dimethylaniline
- 4) benzoic acid & salicylic acid
- 5) benzaldehyde & benzophenone
- 6) succinic acid & maleic acid

### تحضير بعض الكواشف

#### Preparation of reagents

#### 1. كاشف تولن ((Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH) Tollens Reagent

في أنبوبة اختبار نظيفة يوضع 2 مل من 5% محلول نترات الفضة ويضاف قطرة من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم سوف يترسب راسب بني، يضاف محلول الامونيا المخففة جداً (2%) قطرة قطرة مع التحريك إلى أن يختفي الراسب (ينوب أو أكسيد الفضة).

#### 2. كاشف جون (CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Jones's Reagent

يحضر هذا الكاشف من إضافة 25 غم من Chromic anhydride و 25 مل من حامض الكبريتيك المركز، يضاف هذا العالق ببطيء مع التحريك إلى 75 مل من الماء. يبرد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة قبل الاستعمال. (لون الكاشف برتقالي - احمر غامق).

#### 3. كاشف لوкас (ZnCl<sub>2</sub>/HCl) Lucas Reagent

يحضر كاشف كلوريد الزنك/حامض الهيدروكلوريك من اذابة 136 غم (1 مول) من كلوريد الزنك اللامائي في 105 غم (1 مول) من حامض الهيدروكلوريك المركز مع التبريد.

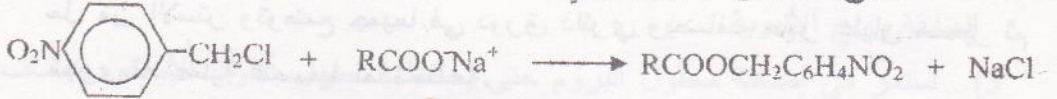




## تشخيص المركبات العضوية = تحضير المشتقات

### تحضير المشتقات

#### 1. مشتق الحامض الكربوكسيلي



#### طريقة العمل

(1) ضع في دورق دائري 0.2 غم من الحامض ثم أضف قطرتين من دليل الفينوفثالين و 2-3 قطرات من 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

(2) سخن الأنبوبة على لهب مباشر واستمر بإضافة الكربونات قطرة قطرة حتى يتعادل الحامض وبمجرد تلون المحلول باللون الوردي دفته لكي تتأكد من تفاعل الحامض كله. ثم أضف قطرتين من حامض 5%  $\text{HCl}$  للتخلص من اللون الوردي.

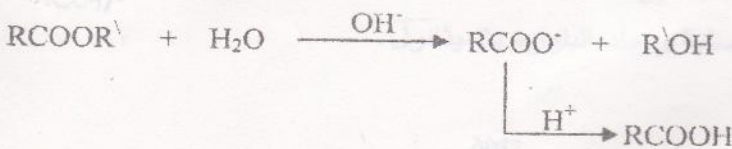
(3) انقلها إلى دورق دائري واربطها على جهاز رفلكس وأضف إليها 0.25 غم من كلوريد البار-نتروبنزايل و 8 مل من الكحول الايثيلي وحجر غليان صغير ونجهزها لعملية التصعيد لمدة ساعة ونصف (أحذر من كلوريد البارانتروبنزايل لائلسمه بيدك).

(4) برد ثم أضف 1 مل من الماء مع التخديش لجدران البيكر.

(5) بعد مرور 20 دقيقة رشح الاستر واغسله بـ 4 مل من 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ثم مرتين بـ 4 مل من الماء.

(6) إعادة البلورة تتم في 10 مل من الكحول الساخن ثم نرشح ونضيف الماء إلى الراشح قطرة قطرة إلى أن يتعكر، سخن البيكر حتى تخففي العكرة ثم برد مع التخديش ثم رشح.

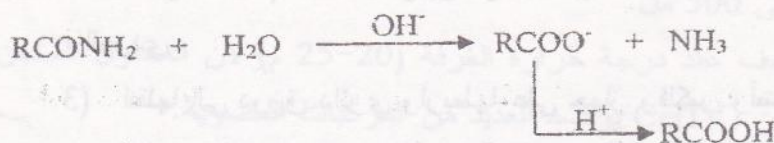
#### 2. مشتق الاستر



## تشخيص المركبات العضوية تحضير المشتقات

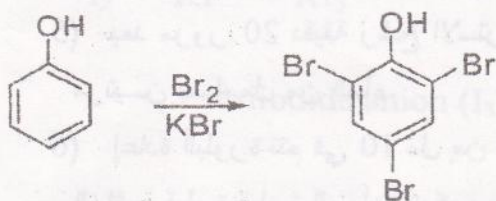
### طريقة العمل

- 1) يحضر محلول من 2 غم من NaOH و 20 مل من الماء ثم يضاف لها 1 مل من الاستر وتوضع جميعا في دورق دائري ويضاف حجر غليان صغير ثم تجرى له عملية التصعيد لمدة ساعة.
- 2) أضف حامض HCl 10% حتى نقطة التعادل (قطرة قطرة) أي يجب أن لا تزيد كمية الحامض لتكوين وسط حامضي او تقل لتكوين وسط قاعدي بل يجب أن يكون الوسط متعادل وللاستدلال على ذلك تستعمل ورقة عباد الشمس بعد كل إضافة من الحامض.
- 3) إعادة البلورة تتم في الماء.
3. مشتق الامايد



تتبع نفس طريقة تحضير مشتق الاستر.

### 4. مشتق الفينول



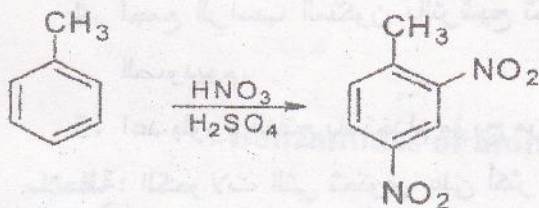
### طريقة العمل

- 1) ضع في أنبوبة اختبار 0.8 غم من بروميد البوتاسيوم KBr ثم أضف 5 مل من الماء، رج الأنبوبة حتى يذوب الملح وأضف بحذر (اقل من 0.5 مل من البروم).



## تشخيص المركبات العضوية تحضير المشتقات

- (2) ضع في أنبوبة اختبار أخرى 0.1 مل من الفينول و 1 مل الماء و 1 مل من الايثانول ثم أضف حوالي 1.5 مل من محلول البروم المحضر في الخطوة السابقة ورج الأنبوبة.
- (3) استمر في إضافة محلول البروم حتى يحتفظ المحلول باللون الأصفر (تضاف كمية كبيرة قد تكون اكبر من المحلول المحضر) وبعد ذلك أضف 3.5 مل من الماء ورج بشدة.
- (4) رشح البرومو فينول واغسله جيداً بالماء.
- (5) تتم إعادة البلورة بإذابة البلورات في الايثانول الساخن ورشح ثم أضف الماء قطرة قطرة إلى محلول الايثانول حتى ينتج تعكر دائم.
5. مشتق الهيدروكربون الاروماتي



### طريقة العمل

1. نضع في دورق دائري 1 غم (1مل) من النموذج و 4 مل من حامض الكبريتيك المركز (Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ثم يضاف 4 مل من حامض النتريك المركز (Conc.  $\text{HNO}_3$ ) قطرة فقطرة إلى المزيج.
2. يوضع الدورق الدائري في حمام مائي درجة حرارته 80-90 م° ونصعد (Reflex) المزيج لمدة 15 دقيقة.
3. ينقل الدورق ويبرد ثم يضاف 20 مل من الماء البارد لتقليل الحامضية ولفصل البلورات.
4. ترشح المادة الصلبة وتعاد البلورة بالميثانول.

6. مشتق الكحول

(1) طريقة 3,5-dinitrobenzoate

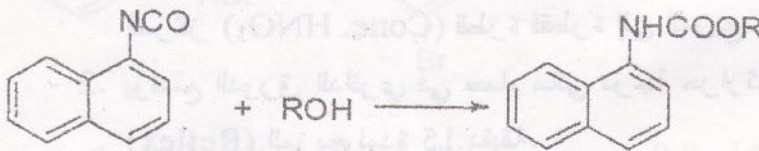


طريقة العمل

1. ضع في أنبوبة اختبار 0.5 غم من (3,5-dinitrobenzoyl chloride) و 2 مل من الكحول.
2. اغلي المزيج على لهب هادئ ولمدة 5 دقائق.
3. أضف 10 مل من الماء المقطر وبرد في حمام ثلجي إلى أن يتصلب الناتج.
4. اجمع الراسب المتكون بالترشيح ثم اغسله بـ 10 مل من 2% كاربونات الصوديوم.
5. اعد بلورة الناتج باستخدام مزيج من الإيثانول والماء.

ملاحظة: الكحولات التي تحتوي على أكثر من عشرة ذرات كاربون يجب أن تزيد مدة التسخين عن عشرة دقائق.

(2) طريقة  $\alpha$ -Naphthylurethans





طريقة العمل

1. ضع في انبوبة اختبار نظيفة وجافة تماما 1 مل من الكحول واضف إليه 1 مل من الكاشف  
 $\alpha$ -naphthylisocyanate
2. امزج المحتويات جيدا ثم سخن على حمام مائي درجة حرارته 60-70 م° لمدة 5-10 دقائق.
3. يتصلب اليوريثان الخام عند التبريد.
4. اضف كمية قليلة من الايثر البترولي وسخن حتى الغليان ثم رشح المحلول لازالة الشوائب.
5. خذ الراشح واتركه يبرد ثم خدش جدران الانبوبة أو البيكر لتكوين بلورات المشتق.
6. رشح البلورات وجففها وعين درجة انصهارها.

7- مشتق الأمين

(أ) طريقة بنزمايدات الامينات Benzamides of amines



طريقة العمل

أضف 1 مل من الأمين إلى 1 مل من (NaOH 10%)، أضف 1 مل من كلوريد البنزويل، رج الأنبوبة بشدة لمدة 10 دقائق، يعادل خليط التفاعل إلى الدالة الحامضية 8 حيث ينفصل الأمين الأولي، رشح الراسب المتكون واغسله جيدا بالماء ويعاد بلورته من خليط من الكحول- الماء.

(ب) سلفوناميدات الامينات Sulphonamides of amines

راجع الكشف عن الأمينات بطريقة هينزبرك

أسئلة المناقشة

1. يجب أن تكون الأدوات الزجاجية جافة تماماً عند تحضير مشتق الكحول من مركبات الأيزوسيانات.

2. اقترح المشتقات المناسبة للمركبات التالية مع ذكر اسم المشتق

p-Xylene	Acetophenone
p-Chlorophenol	Amyl alcohol
p-Methylbenzamide	Benzyl alcohol
p-Anisidine	Ehtylbenzoate
p-Methoxybezoic acid	Bezaldehyde

3. أعط تراكيب المركبات التالية مع ذكر كافة المعادلات

(1) مركب صيغته الجزيئية  $C_7H_8O_2$  يعطي كشف موجب مع كلوريد الحديدك ويذوب دون تقحم في حامض الكبريتيك المركز.

(2) مركب صيغته الجزيئية  $C_{15}H_{11}Cl$  يحترق بدخان اسود. ولا يعطي كشف موجب مع نترات الفضة.

(3) مركب صيغته الجزيئية  $C_7H_5NO_4$  يعطي كشف موجب مع بيكاربونات الصوديوم ويعطي راسب بني عند مفاعله مع كاشف كبريتات الحديدوز بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي.

(4) مركب صيغته الجزيئية  $C_3H_5NO$  عند تفاعله مع 20% هيدروكسيد الصوديوم محمراً غاز يغير لون ورقة عباد الشمس من الأحمر إلى الأزرق وعند إضافة البروم المذاب في  $CCl_4$  للمركب الأصلي يختفي لون البروم.

(5) مركب صيغته الجزيئية  $C_8H_8O_2$  يذوب في 5% NaOH ويعطي محلول ملون عند مفاعله مع محلول كلوريد الحديدك ويعطي راسب أصفر اللون عند مفاعله مع محلول اليود في يوديد البوتاسيوم.





تشخيص المركبات العضوية التقرير

كتابة التقرير

اسم الطالب:

الحالة الفيزيائية للمادة:

اللون والرائحة:

درجة الغليان أو درجة الانصهار:

كشف الحرق: إذا أعطى المركب دخان أبيض فهو اليقاتي أما إذا أعطى دخان أسود فهو أروماتي.

تحليل العناصر (الصهر بالصوديوم) Elemental Analysis

N	S	Cl	Br	I

توضع علامة (+) للكشف الموجب وعلامة (-) للكشف السالب مع ذكر المعادلة عندما يكون الكشف موجب

كشف الذائبية Solubility Test

Water	10% NaOH	10% NaHCO <sub>3</sub>	10% HCl	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

توضع علامة (+) للكشف الموجب وعلامة (-) للكشف السالب مع ذكر المعادلة عندما يكون الكشف موجب



### كشف التصنيف الأولي Preliminary Classification Test

ويقصد به كشوفات المجاميع الفعالة

الملاحظات	النتيجة	الكاشف

مع ذكر معادلة تفاعل المركب العضوي مع الكاشف.

### Preliminary Examination of الاستنتاجات الأولية من المصادر the Literature

الملاحظات	تركيبه	درجة الانصهار او الغليان	اسم المركب

ملاحظة: اذا كان المركب صلب فيؤخذ مدى درجة الانصهار ( $5 \pm$ ) أما إذا كان المركب سائل فيؤخذ مدى درجة الغليان ( $10 \pm$ ).

### الكشوفات الإضافية Further Tests

الملاحظات	النتيجة	الكاشف

## تشخيص المركبات العضوية التقرير

يستخدم هذا الجدول عندما يكون هناك مجموعة ثانية والتي يستدل عليها من جدول الاستنتاجات الأولية من المصادر. تذكر المعادلة إذا كان الكشف موجب.

### المركبات المحتملة من المصادر Probable Compounds of the Literature

اسم المركب	mp or bp	درجة انصهار المشتق	اسم المشتق	تركيب المشتق

يكتب اسم المركب وتركيبه بعد التفاعل مع الكاشف والذي يعتبر المشتق.

### تحضير المشتق Preparation of Derivative

اسم المركب	اسم المشتق	mp المقاسة	mp المسجلة

تذكر معادلة تحضير المشتق

### الاستنتاج النهائي Final Conclusion

اسم المركب النهائي مع تركيبه



### مطيافية الأشعة تحت الحمراء

### Infrared Spectroscopy

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الطيفية الرئيسية المتبعة في تشخيص المركبات العضوية المختلفة حيث يستفاد منها في الكشف عن المجاميع الفعالة في المركب فالجدول المرفق يبين مواقع حزم المجاميع الفعالة الرئيسية والشائعة في المركبات العضوية، فمن خلال هذا الجدول والمخطط المرفق يمكن معرفة طبيعة المجموعة الفعالة في المركب وكما يأتي:

1. هل هنالك حزمة امتصاص في المنطقة  $1650-1820\text{cm}^{-1}$ ؟ إذا كانت غير موجودة انتقل إلى الخطوة 7. إذا كانت موجودة (الشكل 1، 2) فالمركب يحتوي على مجموعة كاربونيل والتخصيص الأكثر يبدأ من الخطوة 2. حزمة الكاربونيل القوية تنشأ من تردد المط للأصرة C-O.
2. هل هنالك زوج من الحزم القوية في المنطقة  $1800-1850$  و  $1740-1790\text{cm}^{-1}$ ؟ إذا لا توجد انتقل إلى الخطوة 3. إذا كان زوج الحزم موجود فالمركب يحتمل أن يكون انهيدريد.
3. هل هنالك حزمة امتصاص عريضة في المنطقة  $2500-3300\text{cm}^{-1}$  (الشكل 1)؟ إذا لا توجد انتقل إلى الخطوة 4. إذا كانت هذه الحزمة موجودة فالمركب هو حامض كاربوكسيلي، الامتصاص ينشأ من تردد المط للأصرة O-H.
4. هل هنالك حزمة متوسطة الشدة قرب  $3400\text{cm}^{-1}$  (الشكل 2)؟ إذا لا توجد انتقل إلى الخطوة 5. إذا كانت الحزمة موجودة فالمركب هو اميد أولي أو ثانوي. الاميد الأولي يظهر حزمتين  $3400\text{cm}^{-1}$  و  $3500\text{cm}^{-1}$  بينما الاميد الثانوي يظهر حزمة واحدة قرب  $3400\text{cm}^{-1}$ . الاميد الثالثي لا يمتص في هذه المنطقة.

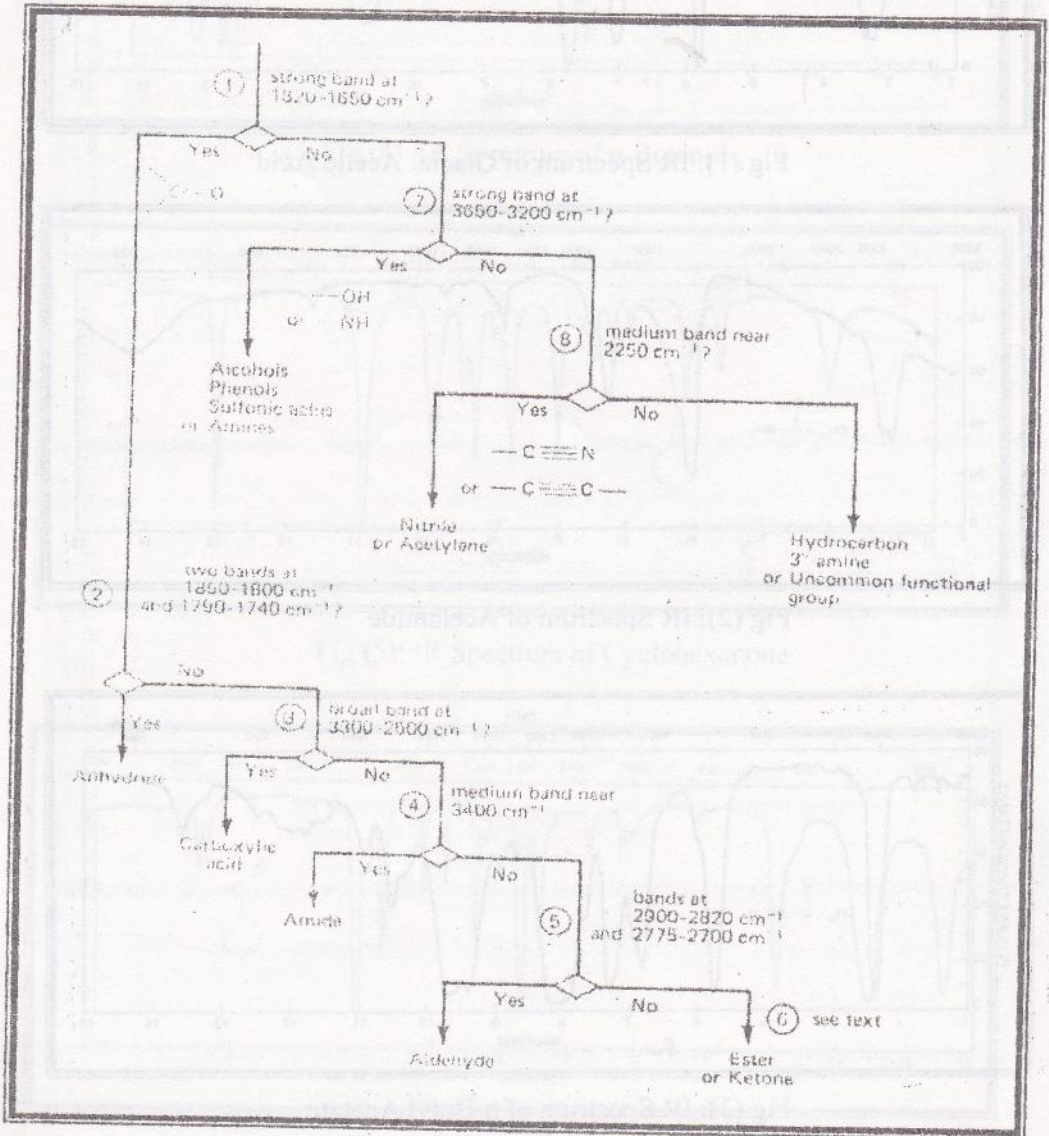
## تشخيص المركبات العضوية مطيافية الأشعة تحت الحمراء

5. هل هنالك زوج من الحزم الضعيفة في المنطقة 2820-2900 و 2700- $2775\text{ cm}^{-1}$ ؟ إذا غير موجودة انتقل الى الخطوة 6. إذا كانت هذه الحزم موجودة فالمركب يحتمل أن يكون الديهايد.
6. أما النصفين الأساسيين من المجاميع الفعالة المتبقية فهي الاسترات والكيونات، الاسترات المشبعة تمتص في المدى  $1735-1750\text{ cm}^{-1}$  (الشكل 3)، والذي يزداد الى  $1760-1820\text{ cm}^{-1}$  للاسترات الحلقية المستقيمة. الاسترات الاروماتية والاسترات غير المشبعة نوع  $\alpha$  و  $\beta$  تمتص عند  $1717-1730\text{ cm}^{-1}$ . الكيونات المشبعة تمتص في المدى  $1705-1725\text{ cm}^{-1}$ . الكيونات المجاورة لل  $\alpha, \beta$ -unsaturation، مجموعة فنيل، سايكلوبروبان تمتص عند  $1665-1695\text{ cm}^{-1}$ .
7. إذا كانت مجموعة الكاربونيل غير موجودة انظر إلى مجموعتي الهيدروكسيل والامين في المدى  $3200-3650\text{ cm}^{-1}$ . إذا كانتا غير موجودتين انتقل إلى الخطوة 8. الكحولات والفينولات تمتص بقوة عند هذا المدى، الامين الاولي والثانوي يظهر امتصاص متوسط الشدة عند هذه المنطقة. يمكن تمييز الامين بوجود حزمة امتصاص ضعيفة قرب  $1600\text{ cm}^{-1}$  تنشأ من الاهتزاز الانحنائي bending vibrations للاصرة N-H. مجموعة الهيدروكسيل تظهر الاهتزاز الانحنائي للاصرة O-H في منطقة بصمة الاصابع.
8. إذا كان امتصاص مجموعتي الهيدروكسيل والامين غير موجود، انظر قرب  $2250\text{ cm}^{-1}$ . إذا لا يوجد امتصاص في هذه المنطقة، انتقل الى الخطوة 9.
9. مجموعة النتريل تظهر حزمة حادة متوسطة الشدة قرب  $2200\text{ cm}^{-1}$  مميزة لتردد المط لمجموعة C-N. الالكاينات تمتص قرب  $2150\text{ cm}^{-1}$ ، والحزمة تكون ضعيفة عادة.



تشخيص المركبات العضوية مطيافية الأشعة تحت الحمراء

9. إذا كانت أي من الحزم أعلاه (من 1-8) غير موجودة فالمركب إما أن يكون هيدروكربون أو يحتوي على إحدى المجاميع الفعالة الغير شائعة أو القليلة الشيوع.  
 الأشكال من 1 إلى 8 تمثل أطيف الأشعة تحت الحمراء لبعض المجاميع الفعالة الشائعة.



تشخيص المركبات العضوية \_\_\_\_\_ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

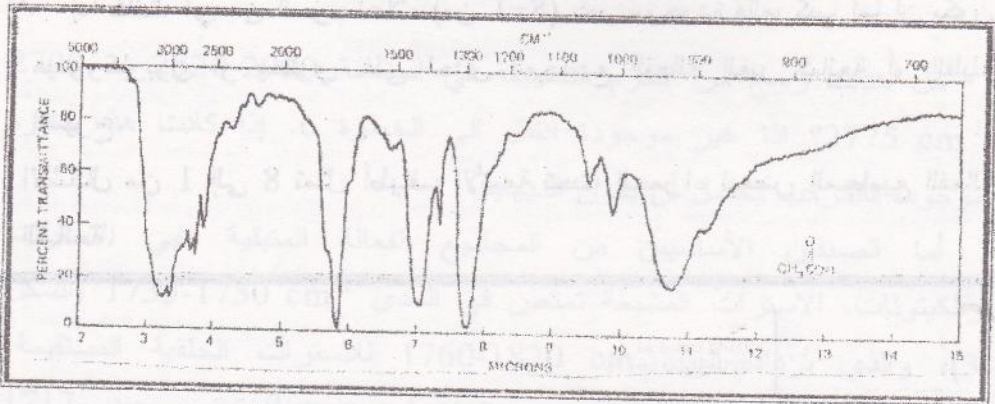


Fig (1): IR Spectrum of Glacial Acetic Acid

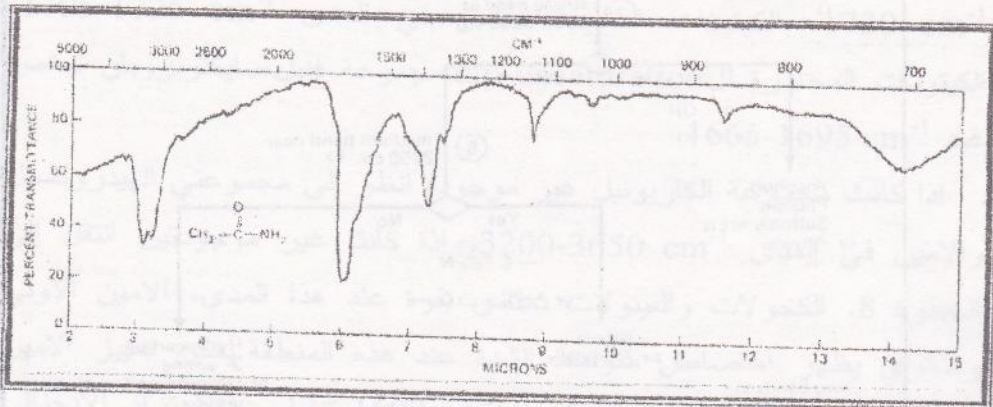


Fig (2): IR Spectrum of Acetamide

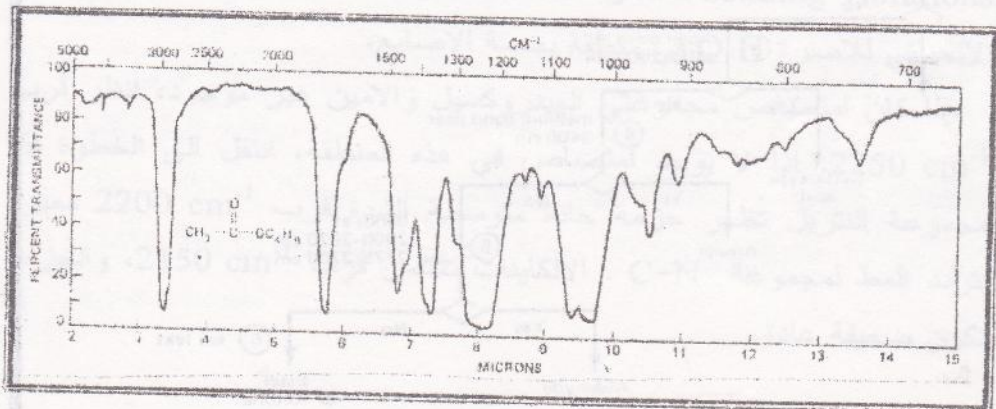


Fig (3): IR Spectrum of n-Butyl Acetate

مخطط حزم طيف الأشعة تحت الحمراء للمجاميع الفعالة الأساسية



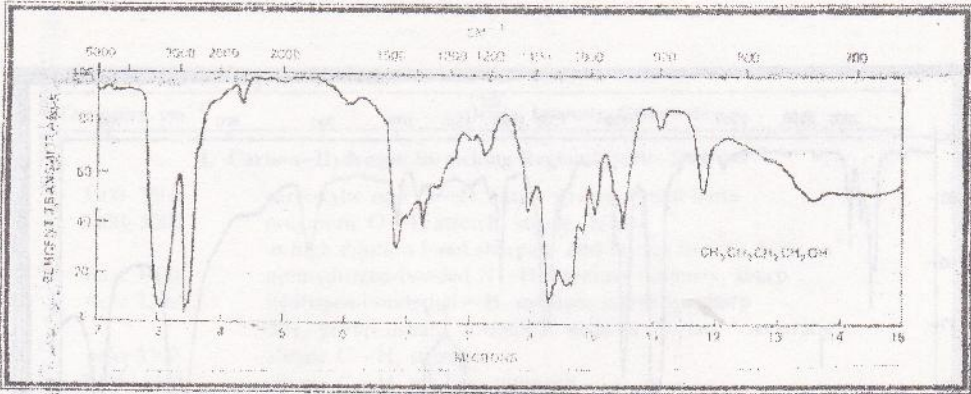


Fig (4): IR Spectrum of n-Butanol

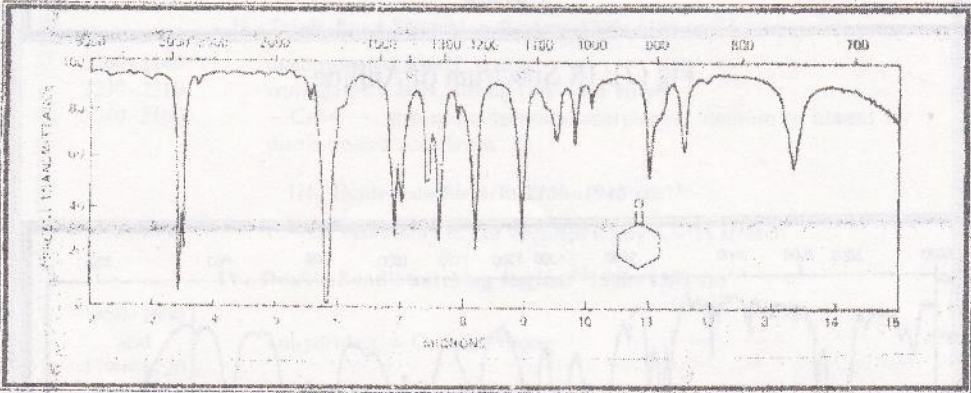


Fig (5): IR Spectrum of Cyclohexanone

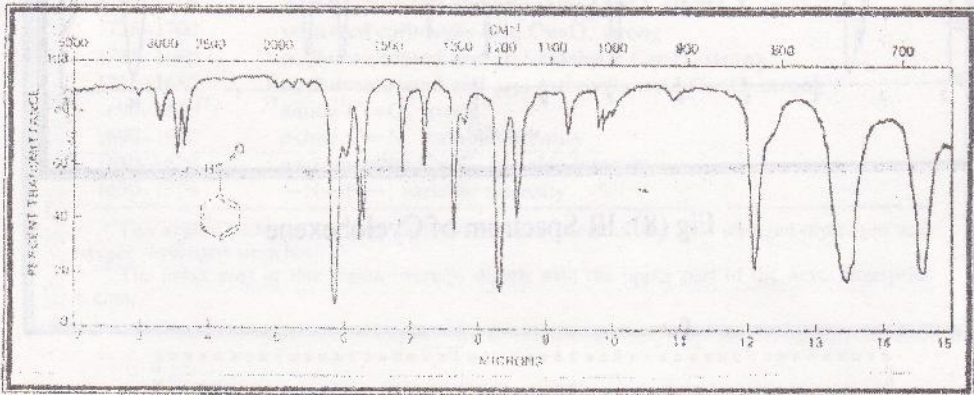


Fig (6): IR Spectrum of Benzaldehyde

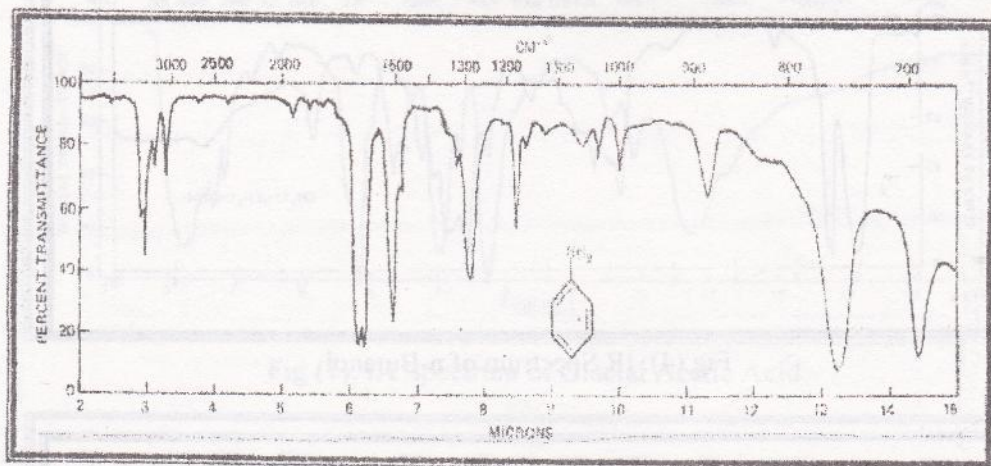


Fig (7): IR Spectrum of Aniline

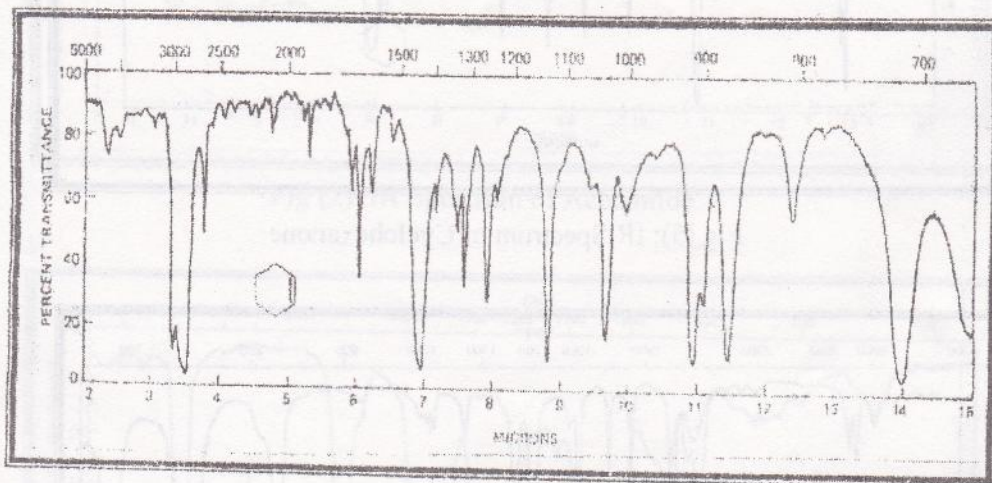


Fig (8): IR Spectrum of Cyclohexene





Frequency, $\text{cm}^{-1}$	Origin, Intensity, Comments
V. Fingerprint Region: $1650-500 \text{ cm}^{-1}$	
1650-1550	N-H bending, variable intensity
1600-1585	aromatic skeletal vibration, medium intensity
1500-1400	aromatic skeletal vibration, medium intensity
1485-1445	$\text{CH}_2$ bending, variable intensity
1470-1430 and 1380-1370	$\text{CH}_3$ bending, strong
1385-1380 and 1370-1365	<i>gem</i> -dimethyl, strong
1416-1310 and near 1200	phenol, strong
1410-1310 and near 1150	tertiary ROH and ROR, strong
1370-1335 and 1179-1155	sulfonamides, strong
1350-1260 and near 1150	secondary ROH and ROR, strong
1350-1260 and near 1100	primary ROH and ROR, strong
1350-1250 near 1410 and 1220-1020	aliphatic amine C-N, strong
965	aromatic amine C-N, weak
985 and 910	<i>trans</i> $\text{--CH=CH--}$ , strong
890	$\text{CH}_2=\text{C}$ , strong
840-810	$\text{--CH=C}$ , strong
700	<i>cis</i> $\text{--CH=CH--}$ , variable intensity
750 and 690	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--}$ , strong
750	<i>ortho</i> $\text{C}_6\text{H}_4$ , very strong
780-700	<i>meta</i> $\text{C}_6\text{H}_4$ , very strong
825	<i>para</i> $\text{C}_6\text{H}_4$ , very strong
800-600	C-Cl, strong
700-500	C-Br, strong

\* This region includes the many possible C-H, O-H, and N-H bends as well as the various single-bond stretches. The number of possible frequencies is so large and their interactions so strong that it is meaningless to identify a particular absorption with any simple vibrational motion.

قيم ترددات أطوال الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية



# الكيمياء العضوية العملية

رقم الايداع القانوني ببغداد

١٧٤٤ لسنة ٢٠٠٩

طُبعت في مطابع مديرية دار الكتب للطباعة والنشر جامعة البصرة