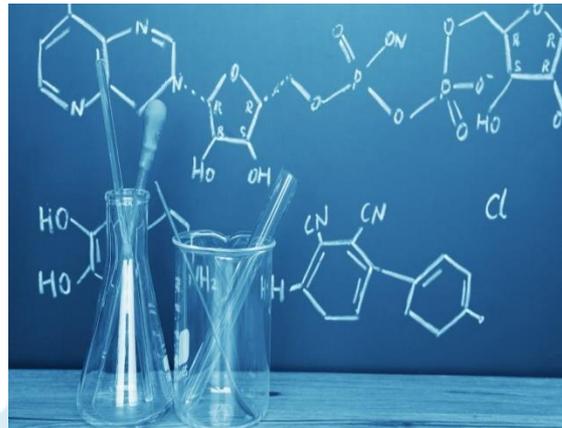
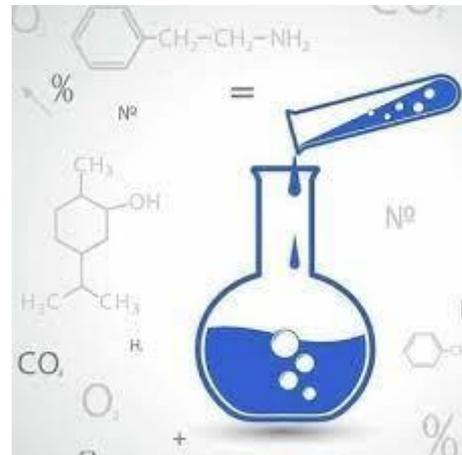
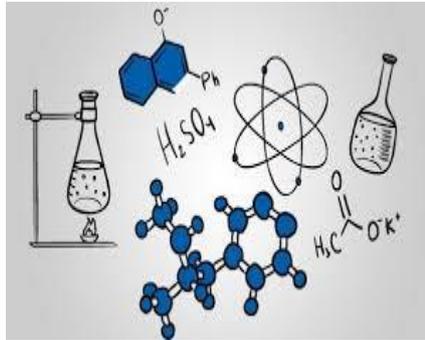


الكيمياء العضوية /2/

الجزء العملي



مشرف المقرر: د. فاتن الشب

مدرّس الجزء العملي: مرام سمير عباس

الجلسة (1) قواعد وتقنيات العمل المخبري

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|--|
| <u>2</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>2</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>3</u> | <u>تلخيص قواعد الأمان المخبري</u> |
| <u>4</u> | <u>محاذير العمل مع المواد القابلة للاشتعال</u> |
| <u>4</u> | <u>العمل مع الحموض والأسس</u> |
| <u>4</u> | <u>العمل مع الصوديوم المعدني</u> |
| <u>5</u> | <u>قواعد العمل بالزجاج</u> |
| <u>5</u> | <u>العمل مع المواد السامة</u> |
| <u>5</u> | <u>المساعدات الأولية في الحوادث الناتجة عن العمل المخبري</u> |
| <u>7</u> | <u>أهم الرموز المتواجدة على العبوات الكيميائية</u> |

الغاية من الجلسة:

التعرف على قواعد وتقنيات العمل المخبري، والإسعافات الأولية في حال حدوث أي طارئ.

مقدمة:

إن تعلم التعامل مع المواد الكيميائية، وتشغيل الأجهزة، هو جزء هام وضروري من ثقافة الصيدلاني، حيث ترتبط العلوم الصيدلانية التطبيقية ارتباطاً وثيقاً بالكيمياء من جميع الجوانب. وهناك أمر آخر لا يقل أهمية، وهو تعلم إتقان العمل المخبري على أسس علمية تقنية.

وهكذا فإن الإتقان عنصر هام في التقنية الجيدة، وإن الإهمال في التعامل مع الكيماويات لا يقود فقط إلى نتائج فقيرة وخاطئة في بعض الأحيان، بل هو غالباً غير آمن، وكذلك فإن الإهمال في تشغيل الأجهزة لا يؤدي إلى أداء غير جيد للأجهزة فحسب، بل لا يخلو من الخطر أحياناً. لذا وجب دائماً التقيد بالقواعد العامة التالية لتفادي الوقوع في مصيدة الأخطار المخبرية.

يمكن تلخيص قواعد الأمان المخبري من خلال النقاط الأساسية التالية:

1. عود نفسك منذ اليوم الأول على العمل بانتباه، هدوء، دقة، اتقان ودون تسرع، مع الحفاظ على نظافة مكان عملك وغسل أدواتك وأجهزتك فوراً بعد الانتهاء من استخدامها.
2. لا تلوث المحاليل والمواد الكيميائية واحفظها في عبوات محكمة الإغلاق كي لا تتأثر بالحرارة والضوء والرطوبة، وانتبه إلى أهمية أن يكون لكل زجاجة محلول قطارة أو ماصة خاصة بها ولكل مادة كيميائية ملعقة خاصة أيضاً، ولا تعيد الجزء الباقي من المحلول إلى الزجاجة الأصلية منعاً لتلويثها.
3. لا تبذّر باستخدام المواد الكيميائية وانتبه جيداً إلى إغلاق صنابير المياه واسطوانة الغاز وفصل السخانات والأجهزة من الكهرباء بعد الانتهاء من استخدامها.
4. لا توجه فوهة أنبوب الاختبار نحو نفسك أو نحو زميلك لأن بعض المواد الكيميائية قد تتطاير فجأة أثناء التفاعل مسببة حوادث أليمة، وانتبه إلى عملية أخذ كميات محددة من المواد الكيميائية السائلة باستخدام الماصة لأنك يمكن أن تبتلع جزءاً من هذه السوائل إذا استخدمتها بعدم تركيز وانتباه، مما قد يشكل خطراً عليك وخاصة إذا كنت تتعامل مع محاليل مركزة.
5. يمنع تناول الأطعمة والمشروبات والتدخين ضمن المخبر، كما يمنع شرب الماء باستخدام أدوات العمل مهما كانت نظيفة.
6. يجب الالتزام بارتداء الرداء الأبيض والقفازات الواقية حفاظاً على النظافة والسلامة، بالإضافة إلى ضرورة ارتداء النظارات المناسبة و الكمامات وخاصة في بعض التجارب التي تنتج عنها أبخرة أو غازات أو روائح كريهة.
7. يجب على الطالب تحضير التجربة وخطوات العمل قبل الدخول إلى المخبر كما يجب عليه الانتباه إلى ملاحظات المشرف وتسجيل المشاهدات العملية لتحقيق أكبر قدر من الدقة (التكرارية في النتائج) والصحة (مقدار القرب من النتيجة الحقيقية) والفائدة.
8. بعض التجارب التي يتم فيها التعامل مع مواد سامة يجب إجراؤها تحت ساحة الهواء، ويمنع منعاً باتاً تذوق المادة الكيميائية أو تقريبها من الأنف لمعرفة هويتها، حيث يسمح فقط باستنشاق رائحة أبخرتها عن بُعد.
9. يجب على الطالب تحديد مكان عمله والمحافظة عليه نظيفاً مرتباً خالياً من المواد والأدوات التي لا يحتاجها في تجربته، كما يجب عليه التعرف على أماكن تواجد أجهزة إطفاء الحريق وصيدلية المخبر من أجل المساعدة الأولية عندما تدعو الحاجة.
10. يجب أن يحتوي مكان العمل على الصابون والسوائل المنظفة بالإضافة إلى مناشف لمسح الطاولات بعد الانتهاء من التجارب، تفادياً لبقاء أي أثر ملوث لأي مادة كيميائية.

11. يسمح بصب الماء ، والمحاليل الشفافة للمواد اللاعضوية فقط في المجاري، ويحظر رمي (أي سائل عضوي أو محلول مركز للحموض، والأسس، والمواد ذات الرائحة الشديدة، والمواد القابلة للاشتعال، والمواد السامة) في مجاري المياه، حيث يجب جمع هذه المواد في الأماكن المخصصة لها، كما يمنع رمي الأوراق، وأوراق الترشيح، والرواسب الصلبة في مجاري المياه.

12. يمنع نقل المواد والأدوات من مخبر لآخر دون موافقة المحضّر.

13. يمنع إجراء أية تجربة في المخبر لم يقرها أستاذ الجلسة.

14. يجب عند استعمال المبردات المائية ، أن تكون سرعة سير الماء فيها بطيئة، كما ويجب أن لا تفيض الأنابيب المطاطية الموصلة للماء خارج المغسلة.

15. التأكد من أن مادة الأواني الزجاجية المعدة للتسخين، تتحمل الحرارة المطلوبة، و إياك أن تلجأ لتسخين المقاييس المدرجة، أو ميزان الحرارة، أو القوارير الزجاجية العادية مباشرة على اللهب.

محاذير العمل مع المواد القابلة للاشتعال:

1. لا تترك بقايا مواد سريعة التطاير، أو الاشتعال (مثل،الكحولات، الإيتر الإيثيلي، الإيتر البترولي، البنزن ، كبريت الكربون، الأسيتون، وغيرها) في أوعية مفتوحة حيث تسخن مثل هذه المواد أو تقطر على حمام مائي، أو هوائي. أما الإيتر فيتم تسخينه على حمام مائي مسخن بشكل مسبق، بعيداً عن مكان وجوده، إذ يمنع وضع الموقد مباشرة تحت الوعاء الحاوي على الإيتر، كما ويمنع تقريبه من اللهب المباشر.

2. يمنع حفظ أية مواد قابلة للاشتعال أو التطاير في مكان ساخن (أجهزة التدفئة، أو المجفف الكهربائي)، أو في أوعية رقيقة الجدران، ويتم الحفظ في زجاجات وقوارير سميكة الزجاج.

3. لا تشعل مصباح بنزن بالقرب من المواد المتطايرة والقابلة للانفجار، ولا تدعه مشتعلاً دون رقابة، وخاصة عندما لا تحتاجه، ولا ترمي السوائل القابلة للاشتعال أو المتطايرة في المجاري.

4. عند إعادة بلورة مادة ما بواسطة المواد العضوية القابلة للاحتراق، تتم البلورة بواسطة أجهزة خاصة تحتوي على مبرد (مكثف) مرتد.

العمل مع الحموض والأسس:

تسبب الحموض المعدنية (حمض الكبريت، حمض الآزوت، حمض كلور الماء) وبعض الحموض العضوية عند سقوطها على الجلد حروقاً كيميائية، لذلك يجب مراعاة الشروط التالية عند العمل معها:

1. يتم أخذ كميات منها بصيها من خلال قمع زجاجي وتحت ساحة الهواء.

2. يجب وضع نظارات لحماية العين.

3. ينبغي على الطالب سكب الحمض على الماء وبكميات قليلة وعلى دفعات متتالية ثم يتم المزج بشكل جيد.

4. تضاف قطع صغيرة من القلوي الصلب إلى الماء عندما يراد حله، ولا يجوز لمس هذه القطع باليد.

العمل مع الصوديوم المعدني:

1. يحفظ الصوديوم المعدني تحت طبقة من الكيروسين أو زيت الفازلين في وعاء سميك الجدران مغلق بسدادة فليينية.

2. تجري عملية قطعه على ورقة ترشيح جافة تماماً.

3. يمنع رميه في المغاسل أو ترك بقاياها على الطاولة، بل يتم جمعها في قنينة صغيرة ذات فوهة واسعة وتحت طبقة من الكيروسين، ويضاف إلى الكميات القليلة جداً من الصوديوم غير المتفاعل في حال التخلص منه كميات صغيرة و على دفعات من الكحول البوتيلي.

4. يؤخذ الصوديوم بواسطة ملقط.
5. يجب عدم تلامس الصوديوم مع الماء أو رباعي كلور الكربون.
6. لا يمكن استخدام الصوديوم لتجفيف المشتقات الهالوجينية للفحوم الهيدروجينية والمركبات الكربونيلية والحموض والكحولات ومركبات النترو.
7. لاتجري التفاعلات مع الصوديوم على حمام مائي بل يستبدل بحمام زيتي.

قواعد العمل بالزجاج:

1. يجب الحرص عند قطع الزجاجيات على أن يتم القطع بحيث لا تؤدي أطراف الزجاج المقطوع إلى جرح الأيدي.
2. يجب إدخال الأنابيب الزجاجية في السدادات بحركة دائرية دون الضغط عليها.
3. لا يجوز تسخين الأوعية الكيميائية سميكة الجدران والتي لا تتحمل الحرارة مثل البياشر الخزفية.
4. يجب ارتداء القناع الواقي أو النظارات الواقية عند معالجة الزجاج لحماية العين.

العمل مع المواد السامة:

يجب العمل مع المواد السامة مثل البروم والحموض المركزة تحت ساحة الهواء مع الالتزام بارتداء النظارات الواقية وبإشراف الأستاذ المشرف والمحضر المخبري.

المساعدات الأولية في الحوادث الناتجة عن العمل المخبري:

1. الجروح الناتجة عن الأدوات الزجاجية:
يجب تنظيفها للتخلص من بقايا الزجاج باستخدام ملقط أو بواسطة تيار الماء القوي، ثم يوقف نزيف الدم باستخدام محلول من الماء الأوكسجيني 3% والضغط قليلاً على مكان النزف، ثم يدهن مكان الجرح بمحلول اليود 5% ويوضع عليه ضماد.
2. الحروق الناتجة عن الحرارة:
يغسل مكان الإصابة بالماء البارد أولاً ثم تغسل بالإيتانول وتدهن أخيراً بالجليسيرول، أما اذا كانت الحرارة عالية والحرق شديد الاحمرار فيغسل أولاً بمحلول برمنغنات البوتاسيوم ثم بالإيتانول ثم يدهن بمرهم خاص بالحروق.
3. الحروق الناتجة عن الحموض أو القلويات:
تغسل أولاً بشكل جيد بالماء العادي، ثم يغسل مكان الإصابة بمحلول بيكربونات الصوديوم 1% وتوضع في العين قطرة من زيت معقم مثل زيت الزيتون في حال الحموض، أما في حال القلويات تغسل الإصابة بمحلول حمض البوريك 2% أو حمض الخل 2% أو حمض الليمون.
4. الحروق الناتجة عن البروم:

تعالج بغسل مكان الإصابة بالكحول، ثم يدهن بمرهم من أجل الحروق وإذا تم استنشاق أبخرة البروم فعندئذٍ يجب وضع قطعة من القطن المبلل بالكحول على أنف المصاب ثم إخراجه إلى الهواء الطلق.

5. الحروق الناتجة عن الفينول وهي حروق تسبب بياض الجلد:

يدهن مكان الإصابة بالجليسرول ويتابع ذلك حتى عودة الجلد إلى لونه الطبيعي الأصلي، ويغسل عندئذٍ بالماء ثم يوضع عليه كمادة من القطن المبلل بالجليسرول.

**** في حال بلع بعض الحموض:** تخفف بشرب كميات كبيرة من الماء مصحوباً بـ (محلول بيكربونات الصوديوم) ويعطى اللبن بكثرة ولا تعطى المقيئات.

**** في حال بلع بعض القلويات:** تخفف بشرب كميات كبيرة من الماء مصحوباً بالخل أو عصير الليمون أو عصير البرتقال، ولا تعطى أي مقيئات.

**** في حال بلع أملاح الغازات النقية أو مركبات الكروم أو الزرنيخ أو الزئبق:** يعطى المصاب مقيئاً مثل (ملعقة كبيرة من الخردل أو الملح أو كبريتات الزنك في كوب ماء فاتر).

**** حوادث العين:**

❖ في حال تلوث العين بالقلويات:

تغسل جيداً بالماء وبكميات كبيرة ثم بمحلول حمض البوريك 1%.

❖ في حال تلوث العين بالحموض أو البروم:

تغسل مراراً بمحلول بيكربونات الصوديوم 1% ثم بالماء، وإذا كان الحمض مركزاً تغسل أولاً بكمية كبيرة من الماء ثم بالبيكربونات ثم الماء مرة أخرى.

❖ في حال تلوث العين بالزجاج:

يزال الزجاج بلطف باستخدام ملقط ثم تغسل العين بالماء ويتم استدعاء الطبيب فوراً.

❖ عند تعرض العين لتأثير الدخان في حال الحرائق والأجواء الفاسدة التهوية في أماكن العمل يجب استخدام محلول مطهر.

عند حدوث حريق في المخبر:

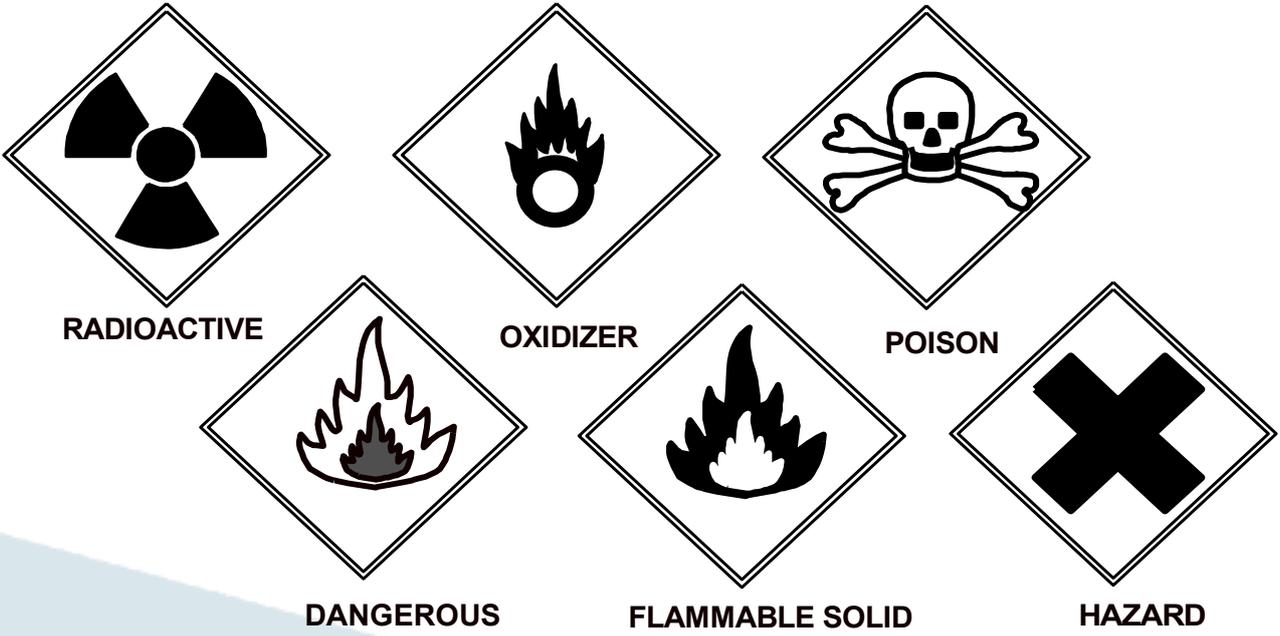
1. يجب إغلاق صنادير الغاز ومفاتيح الكهرباء.

2. إبعاد كل المواد القابلة للاشتعال عن مكان الحريق.

3. ثم استخدام الرمل أو جهاز الإطفاء للسيطرة على الحريق ومنعه من الامتداد.

4. لا يجوز استخدام الماء إلا في حالة المواد سريعة الاشتعال التي تنحل فيه مثل الكحولات أو الأسيتون لأنه في كثير من الأحيان قد يؤدي إلى توسيع منطقة الحريق، أما في حال المواد التي لا تنحل في الماء مثل البنزن والإيتر فيجب استخدام الرمل أو المطفأة.

أهم الرموز المتواجدة على العبوات الكيميائية:



الجلسة (3+2) اصطناع حلقي الهكسين والكشف عن مركبات الرابطة المضاعفة

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|---|
| <u>8</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>8</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>10</u> | <u>الجزء العملي</u> |
| <u>11</u> | <u>تحضير حلقي الهكسين</u> |
| <u>11</u> | <u>ملاحظات هامة للعمل</u> |
| <u>12</u> | <u>الكشف عن الرابطة المضاعفة</u> |
| <u>12</u> | <u>التفاعلات المميزة للمركبات غير المشبعة</u> |
| <u>12</u> | <u>الاختبارات من أجل الروابط الثنائية والثلاثية البسيطة</u> |
| <u>12</u> | <u>الاختبارات المميزة للمركبات العطرية</u> |
| <u>13</u> | <u>الكشف عن حلقي الهكسين الناتج</u> |

الغاية من الجلسة:

اصطناع حلقي الهكسين كمثال على مركبات الرابطة المضاعفة، والكشف عن الرابطة غير المشبعة فيه بعدة طرق، ثم المقارنة بين خواصه وخواص البنزن العطري.

مقدمة:

تفاعلات الحذف 1 Elimination Reactions:

تعرف تفاعلات الحذف بأنها التفاعلات التي تتم بنتيجتها حذف ذرتين (أو زميرتين من الذرات) من الركازات العضوية تعد تفاعلات الحذف B الحذف (2، 1) أكثر هذه التفاعلات شيوعاً. وفيها تتوضع الذرتان أو الزميرتان المحذوفتان على ذرتي كربون متجاورتين وتؤدي إلى تشكل الألكينات وتمثل بالمعادلة التالية:



حيث A بصورة عامة ذرة هيدروجين B زمرة نيوكليوفيلية

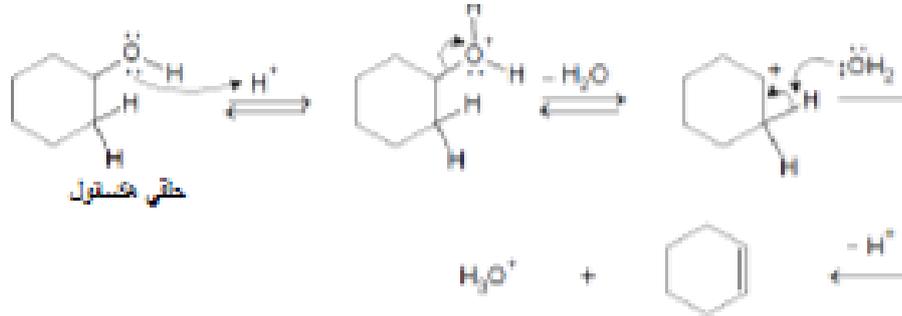
وسندرس تفاعل نزع الماء من الكحولات كمثل على تفاعلات الحذف dehydration .

تعد عملية نزع الماء من الكحولات من أكثر الطرق استخداماً في تحضير الألكينات، وتعلق سهولة نزع

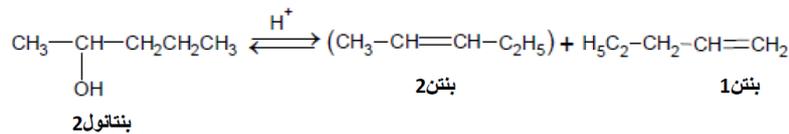
الماء من الكحولات بطبيعة الكحول المستخدم وبطبيعة الحمض المستخدم كوسيط.

تجري عملية نزع الماء من الكحولات بواسطة عامل بلمهة خاص، يكون عادة حمضاً معدنياً مركزاً، كحمض الكبريت أو حمض الفوسفور وتجري العملية في درجة حرارة تتراوح بين 100-130 درجة مئوية. من أجل حلقي الهكسانول. يمكن مخبرياً استخدام خماسي أكسيد الفوسفور وكلوريد التوتياء كوسائط في عملية البلمهة. وتستخدم وسائط أخرى لنزع الماء من الكحولات في الطور الغازي مثل أكسيد الألمنيوم 3 AL2O3

يجري تفاعل نزع جزيء ماء من حلقي الهكسانول بواسطة حمض الفوسفور وفق الآلية التالية:



إذا كانت المجموعة الكحولية (-OH) مرتبطة بذرة كربون داخل السلسلة الكربونية فإنه يتم الحصول نتيجة تفاعل الحذف على مماكبات فراغياً كما في المثال التالي:



وبما أن الألكينات الأكثر تبادلاً (التي تكون فيها عدد المتبادلات المرتبطة بذرتي كربون الرابطة المضاعفة أكثر) تتمتع بطاقة تنشيط منخفضة وهي الأكثر ثباتاً واستقراراً وهي المفضلة ترمودينامياً فتكون هذه الألكينات هي المنتج الرئيسي لتفاعل الحذف، ففي المثال السابق يكون البننتن 2 هو المنتج الرئيسي لتفاعل الحذف من البننتانول-2، وهذا يتوافق مع قاعدة زايتسف.

*تساهم الإعاقة الفراغية من جهة أخرى في تفضيل تشكل المماكبات المفروق trans

*تعدّ تفاعلات الحذف السابقة عكوسة، ولكن وفقاً لمبدأ لوشاتوليه يمكن إزاحة التوازن نحو اليمين بإزالة النواتج النهائية وفصلها بعضها عن بعض بالتقطير، وهذا ممكن لأن درجة غليان النواتج في التفاعلات السابقة (الألكينات) أقل من درجة غليان المواد الأولية (الكحولات) كما هو مبين بالجدول:

| درجة الغليان مقدراً ب°C | المركب |
|-------------------------|----------------|
| 282 | حلقي الهكسانول |
| 83 | حلقي الهكسن |

الجزء العملي:

تحضير حلقي الهكسن

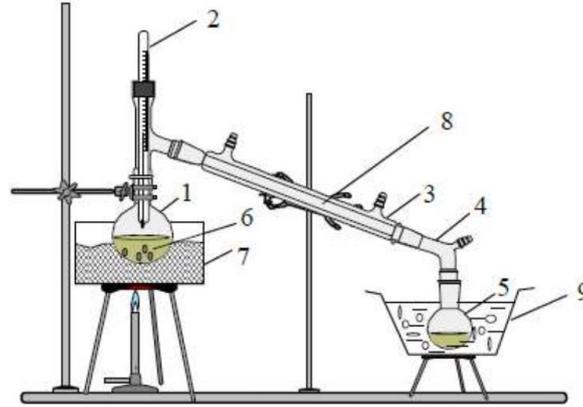
الأدوات اللازمة:

| | |
|-------------------------------|----------------------|
| دورق تقطير كلايزن سعة 151 مل، | أنايب اختبار |
| مكثف، | حمام زيتي |
| وصلات زجاجية | ، بيشر سعة 110 مل |
| أرلينة استقبال سعة 111 مل، | قمع فصل صغير |
| أنبوب | أسطوانة مدرجة سعة 15 |

المواد اللازمة:

| | |
|------------------|---|
| حلقي الهكسانول | محلول كربونات الصوديوم 10% |
| حمض الفوسفور 85% | كلوريد الكالسيوم اللامائي أو كبريتات الصوديوم اللامائية |
| منظمات غليان | ، كحول إيثيلي 95% |
| ملح الطعام | |

رَكِبْ جِهَازَ التَّقطِيرِ كَمَا فِي الشَّكْلِ:



- | | | |
|----------------|-------------------|---------------------------|
| 1. دورق تفاعل | 4. وصلة زجاجية | 7. حمام زيتي |
| 2. ميزان حرارة | 5. أرلينة استقبال | 8. الأنبوب الداخلي للمكثف |
| 3. مكثف | 6. منظمات غليان، | 9. وعاء يحوي ماء مثلج |

طريقة العمل:

1. ضع في دورق التقطير 51 غ من حلقي الهكسانول.
2. أضف إليها 4 مل من حمض الفوسفور 85%.
3. ضع قطع من منظمات الغليان خضّ المزيج جيداً ثم سخن على لهب خفيف وهادئ أو ضمن حمام زيتي حتى تصل درجة الحرارة التي يشير إليها ميزان الحرارة إلى 130°C إن هذه الدرجة كافية لتشكيل حلقي الهكسن وتقطيره مع الماء وتجميعه في أرلينة الاستقبال المبردة من الخارج بالماء المثلج وذلك لأن درجة غليان حلقي الهكسن منخفضة نسبياً 83°C ، لذا نلاحظ ببطءاً في عملية التقطير وتستمر عملية التقطير من 2-3 hours
4. افصل حلقي الهكسن مباشرة بعد تشكله بالتقطير لمنع حدوث التفاعل العكسي .
5. خذ أرلينة الاستقبال المحتوية على ناتج التقطير مع الإضافات السابقة وخضّ جيداً ثم اتركها لترقد قليلاً كي تنفصل طبقة حلقي الهكسن افصل طبقة حلقي الهكسن عن الطبقة المائية بواسطة قمع الفصل (الطبقة العلوية).
6. حدد حجم ناتج التقطير ثم تخلص من الماء الزائد ثم حولها إلى وزن.

ملاحظات هامة للعمل:

1. يضاف إلى ناتج التقطير قليلاً من ملح الطعام كي تخفف من انحلالية حلقي الهكسن في الماء،
2. يضاف حوالي 3 مل من محلول كربونات الصوديوم 10% لتعديل جزيئات حمض الفوسفور العالقة في ناتج التقطير .

3. أضف حوالي 2 غ من كلوريد الكالسيوم اللامائي أو من كبريتات الصوديوم اللامائية واتركها ترقد لمدة 51 د مع التحريك من حين إلى آخر من أجل تجفيف حلقي الهكسن وامتصاص الماء الذي قد يتقطر مع حلقي الهكسن .
4. دورق التفاعل بدورق تقطير نظيف وجاف وقطر حلقي الهكسن.

الكشف عن الرابطة المضاعفة

يمكن التحقق تجريبياً من تشكل الألكن وذلك بإضافة محلول $Br_2 \setminus CCl_4$ إلى الألكن فنلاحظ اختفاء اللون المميز لمحلول البروم في رباعي كلور الكربون دليلاً على انضمام البروم إلى الرابطة المزدوجة الموجودة في الألكن.

يدعى هذا التفاعل بتفاعل ضم مفروق لأن ذرات البروم تقع في جهتين مختلفتين من مستوي الحلقة. يمكن التأكد من تشكل الألكينات أيضاً بأكسدة المركب الناتج لمحلول ممدد من برمنغنات البوتاسيوم حيث ينتج لدينا الديولات 2,1 ويترسب راسب بني اللون MnO_2

التفاعلات المميزة للمركبات غير المشبعة

تستخدم مجموعة من التفاعلات لتمييز الفحوم الهيدروجينية بعضها عن بعض فالمركب العضوي الذي يزيل لون البروم المنحل في رباعي كلور الكربون ويرجع محلول برمنغنات البوتاسيوم هو مركب غير مشبع.

المركبات المشبعة مثل (الألكانات) البارافينات وحلقي الألكانات (باستثناء حلقي البروبان) لا تستطيع أن تعطي نتيجة ايجابية مع ماء البروم و البرمنغنات.

الاختبارات من أجل الروابط الثنائية والثلاثية البسيطة:

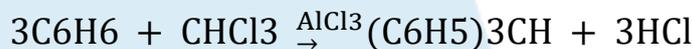
تضم المركبات التي تحتوي على الرابطة الثنائية البروم ويتوقف نجاح الاختبار على إضافة البروم ذي اللون الأحمر إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية لإعطاء مشتق CCl_4 المنحل في رباعي كلور الكربون ثنائي البروم عديم اللون

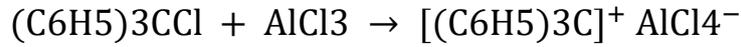
لا تستطيع جميع المركبات التي تحتوي على الرابطة الثنائية أن تزيل لون البروم المنحل في رباعي كلور الكربون، فالمركبات الغنية بالألكترونات فقط تكون نيوكليوفيلات فعالة بشكل كافٍ لبدء التفاعل

أما المركبات التي تحتوي على متبادلات ساحبة للألكترونات مرتبطة بذرات كربون الرابطة الثنائية فلا تستطيع غالباً أن تضم البروم أو تتفاعل معه ببطء مثل حمض الفورميك الذي يتفاعل ببطء شديد مع البروم لوجود المجموعات الساحبة على كربون الاربطة المضاعفة

الاختبارات المميزة للمركبات العطرية:

يمكن التمييز بين الفحوم الهيدروجينية العطرية والأليفاتية باستخدام بعض التفاعلات الملونة مثل تفاعل الفحوم الهيدروجينية العطرية مع الكلوروفورم بحضور $AlCl_3$ فعند تفاعل البنزن مع الكلوروفورم بحضور $AlCl_3$ يتكون ملح معقد ملون لكلور ثلاثي فينيل ميثان بالإضافة إلى ثلاثي فينيل ميثان عديم اللون





تفاعل المركبات العطرية مع البروم:

لا تتفاعل المركبات العطرية مع محلول البروم في رباعي كلور الكربون أو يمكن أن تتفاعل معه معطية تفاعل استبدال وليس تفاعل ضم و تستطيع فقط الحلقات العطرية التي تحتوي على مجموعات منشطة للحلقة العطرية مثل NR₂ OH OR أن تعطي تفاعل الاستبدال مع البروم

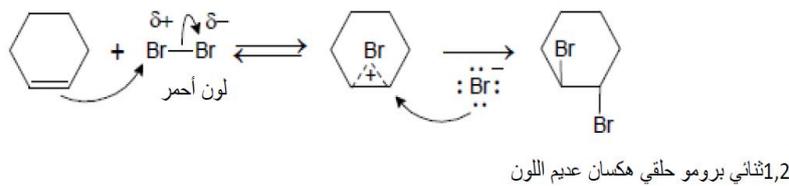
ويحصل في تفاعل الاستبدال كما هو الحال في تفاعل الضم زوال لون البروم في رباعي كلور الكربون، لكن هذا التفاعل يترافق مع تشكل حمض بروم الماء HBr الذي يمكن الكشف عنه من خلال ورقة عباد الشمس أو أي مشعر حمضي آخر. وهذا يسمح بالتفريق بين تفاعل الضم وتفاعل الاستبدال.

في تفاعل الاستبدال السابق يكون الماكب بارا بروموفينول هو المنتج الرئيس بسبب الإعاقة الفراغية في موقع أورثو.

الكشف عن حلقي الهكسن الناتج:

توجد طريقتين للكشف عن حلقي الهكسن الناتج:

الطريقة الأولى: فنلاحظ اختفاء اللون الأحمر المميز لمحلول البروم في Br₂/CCl₄ الأولى تعتمد على بإضافة محلول رباعي كلور الكربون دليلاً على انضمام البروم إلى الرابطة المضاعفة



الطريقة الثانية: يمكن التأكد من تشكل حلقي الهكسن أيضاً بأكسدة المركب الناتج بمحلول ممدد من برمنغنات البوتاسيوم KMnO₄: تركيزه 1% حيث ينتج لدينا الديولات 1,2 البني اللون ويترسب 2



طريقة العمل:

1. خذ في أنبوب اختبار 0.5 مل محلول برمنغنات

2. أضيف إليها 0.5 مل حلقي هكسن

3. الأنبوب قليلاً

يختفي لون البرمنغنات الأرجواني ويظهر عكر بني من أكسيد المنغنيز.

الجلسة (4) الكحولات (1)

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|-----------------------------------|
| <u>15</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>15</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>16</u> | <u>اختبار لوكاس</u> |
| <u>16</u> | <u>التفاعل مع كلوريد الأسيتيل</u> |

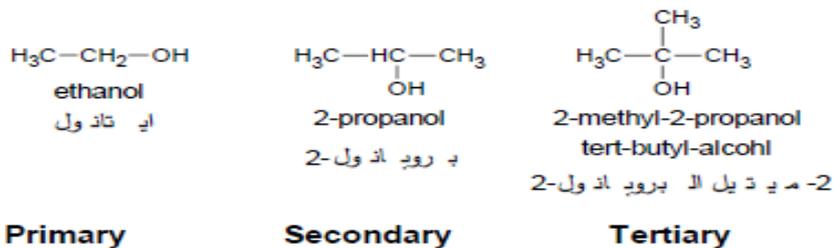
الغاية من الجلسة:

الكشف عن الزمرة الكحولية بعدة طرائق.

مقدمة:

أهداف الجلسة: أن يكتسب الطالب مهارات في:

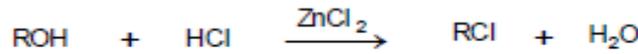
1. تذكير تسمية الأغوال
 2. التعرف على خصائص الأغوال
 3. الكشف عن الأغوال، الكاشف العام للأغوال.
- الأغوال مركبات عضوية تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل -OH- مرتبطة بذرة كربون مشبعة إذ يمكن لذرة الكربون المشبعة الوظيفية أن تكون مرتبطة مع جذور الكيلية بسيطة، كما في الأمثلة التالية:



- تعد كل من الأغوال الاسترات والألدهيدات والكي-tonات مركبات معتدلة. يمكن تمييز الألدهيدات والكي-tonات عن الأغوال والأسترات بالتفاعل مع الكاشف- 4,2 ثنائي نتروفينيل هيدرازين التي تعطي اختباراً إيجابياً مع هذا الكاشف، في حين أن الأغوال والأسترات لاتعطي هذا الاختبار، من جهة أخرى يمكن الكشف المجموعة عن الكحولية (الغولية (-OH)) عن طريق الاختبار الكزان-توجين.
- تتفاعل الأغوال مع كلوريد الأسيتيل ومع كاشف لوكاس، في حين أن الاسترات لا تتفاعل معها واستناداً إلى ذلك يمكن تمييز الأغوال عن الاسترات. إضافة إلى ذلك تتأكسد الأغوال الأولية والثانوية بسهولة، بينما الأغوال الثالثية والأسترات فلا تتأكسد. يستخدم التفاعل مع كاشف لوكاس والأكسدة بحمض الكروم للتمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والأغوال الثالثية.

اختبار لوكاس Lucas Test (التمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية بالتفاعل مع حمض كلور الماء بواسطة كلوريد التوتياء):

نستطيع التمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية بالاعتماد على الاختلاف في حركية المجموعة OH- في تفاعلات الأغوال مع محلول كلوريد التوتياء في حمض كلور الماء المركز:

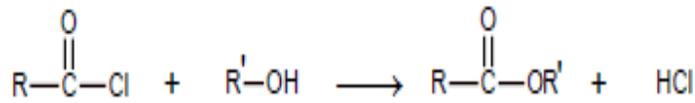


حيث تتفاعل الأغوال الثالثية بسرعة مع كاشف لوكاس معطية طبقة مميزة من كلوريد الألكيل الثالثي الموافق، في حين تتفاعل الأغوال الثانوية ببطء واضح، بينما لا تتفاعل الأغوال الأولية مع الكاشف في درجة الحرارة العادية،

من جهة أخرى يمكن التمييز بين الأغوال الثانوية والثالثية باستعمال حمض كلور الماء المركز وحده في التفاعل فيكون الفرق واضحاً بين سرعتي التفاعل، مع الغول الثانوي والثالثي إذ إنه في الشروط العادية تتفاعل الأغوال الثالثية فقط.

التفاعل مع كلوريد الأسيتيل:

تشكل الأغوال أسترات عن طريق تفاعلها مع الحموض الكربوكسيلية أو مع بلا ماءتها أو مع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية، ويفضل عادة استعمال كلوريدات الحموض نظراً لفعاليتها وسرعة تفاعلها، حيث يتم التفاعل حسب المعادلة:



يكون التفاعل عادة ناشراً للحرارة، ويمكن الكشف عن ذلك بسهولة.

طريقة العمل:

خذ ثلاث أنابيب اختبار نظيفة وضع في الأول 1ml من الإيتانول، وفي الثاني 1ml بروبانول-2، وفي الثالث 1ml من 2-ميتيل بوتانول-2، ثم أضف 1ml من كاشف لوكاس لكل أنبوب من الأنابيب السابقة، لاحظ الناتج وسجل ملاحظتك.

الجلسة (5) الكحولات (2)

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|--------------------------------|
| <u>17</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>17</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>17</u> | <u>الأكسدة بالمزيج الكرومي</u> |
| <u>18</u> | <u>اختبار اليودوفورم</u> |

الغاية من الجلسة:

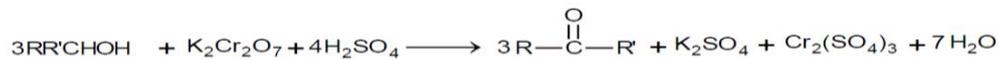
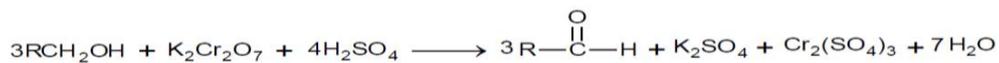
الكشف عن الزمرة الكحولية بعدة طرائق.

مقدمة:

تعتبر تفاعلات أكسدة الكحولات من أهم التفاعلات في المقرر والتي يتم من خلالها اصطناع الألدهيدات والكي-tonات، لذلك وبناءً على ما سبق سنقوم بدراسة تفاعل الأكسدة بالمزيج الكرومي كتفاعل كشف عن الكحولات للتمييز بين الكحول الأولي والثانوي والثالثي من ناحية، وكتفاعل لاصطناع الألدهيد والكي-ton من ناحية أخرى.

الأكسدة بالمزيج الكرومي:

تستخدم الأكسدة بالمزيج الكرومي للتمييز بين الأغوال الأولية والثانوية، حيث تتحول الأغوال الأولية إلى الدهيدات وتتحول الأغوال الثانوية إلى كي-tonات، فإذا أمكن بوساطة ناتج التفاعل المتقطر إرجاع محلول فهلينغ فإن المركب الكربونيلي الناتج الدهيد مصدره غول أولي، وخلاف ذلك يكون المركب الكربونيلي كي-ton مصدره غول ثانوي:



المواد اللازمة:

أجر هذا الاختبار على البوتانول (1-غول نظامي البوتيل) والبوتانول-2 (غول ثانوي البوتيل) و-2- ميتيل البوبانول-2 (غول ثالثي البوتيل).

الأدوات اللازمة:

أنابيب اختبار.

طريقة العمل:

ضع في أنبوب اختبار حوالي 1 ml من الغول السائل أو 10mg من الغول الصلب في 1ml من الأسيتون النقي وأضف إليها 0.5 ml من محلول حمض الكبريت 10 % و 1 ml من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم 3 % ، سخن المحلول ذا اللون البرتقالي على لهب هادئ حتى بداية تغير اللون إلى اللون الأزرق المخضر (لون أملاح أكسيد الكروم Cr³⁺ III) سوف يظهر اللون خلال 2 ثانية. لا يتأكسد الكحول الثالثي خلال 2 ثانية وسيبقى لون المحلول برتقالياً.

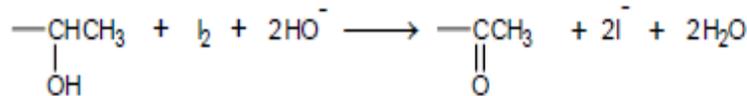
اختبار اليودوفورم:

تمييز الأغوال من النمط R – CH(-OH) – CH₃

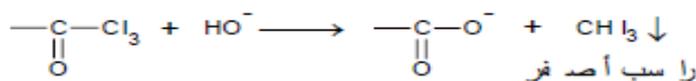
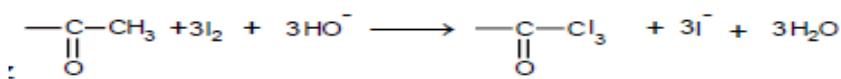
يمكن تمييز الأغوال التي تحوي المجموعة CH₃ – OH) – CH – بسهولة بواسطة تفاعل تشكل اليودوفورم (اختبار اليودوفورم مع (The Iodoform test إذ تتفاعل الأغوال المتضمنة هذه المجموعة تشكيل مع اليود في هيدروكسيد الصوديوم لتعطي ارسباً أصفر من اليودوفورم CHI₃ .

يجري هذا التفاعل من خلال أكسدة الأغوال من هذا النمط (CH₃CHOH-) معطية ميتيل كيتونات الموافقة (أو الأسيت الدهيد في حالة التي تحوي المجموعة R=H):

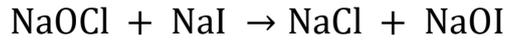
وفق التفاعل:



يتفاعل بعد ذلك ميتيل كيتونات مع اليود وشاردة الهيدروكسيد لإعطاء اليودوفورم:



يستعمل في بعض الأحيان لإجراء هذا التفاعل مزيج من تحت كلوريديت الصوديوم (ماء جافيل) مع يود الصوديوم ويعتمد في ذلك على حدوث التوازن السريع بالشكل الآتي:



المواد اللازمة:

أجر هذا الاختبار على الغول الإيتيلي واليوتانول-2 (غول ثانوي البوتيل) و 2-ميتيل اليوتانول-2 (غول ثالثي البوتيل).

الأدوات اللازمة:

أنابيب اختبار.

طريقة العمل:

1. ضع في أنبوب اختبار جاف 0.5 ml من الغول الأيزوبروبيلي أو من اليوتانول-2 أو من الغول الإيتيلي.
2. أضف إليه 1 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% وأضف إليها 1 ml من محلول اليود في يود البوتاسيوم .
3. سخن المحلول في حمام مائي عند الدرجة 60 °C لمدة دقيقتين، ثم أضف ثانية بعد زوال لون اليود كمية صغيرة من محلول اليود في يود البوتاسيوم وسخن قليلا.
4. أضف بعد ذلك عدة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% حتى زوال لون اليود الزائد.
5. برد الأنبوب أو أضف إليه 15 ml من الماء.
6. لاحظ فيما إذا كانت بلورات اليودوفورم الصفراء قد تشكلت، افصلها وميز رائحتها.

الجلسة (6) الحموض الكربوكسيلية (1)

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|--|
| <u>20</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>20</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>21</u> | <u>الخواص الفيزيائية</u> |
| <u>21</u> | <u>تفاعلات الحموض الكربوكسيلية</u> |
| <u>22</u> | <u>الصفات العامة للحموض الكربوكسيلية وأملحها</u> |
| <u>22</u> | <u>قياس PH المحلول المائي</u> |
| <u>22</u> | <u>التفاعل مع بيكربونات الصوديوم</u> |
| <u>22</u> | <u>اختبار نترات الفضة</u> |
| <u>23</u> | <u>الجزء العملي</u> |

الغاية من الجلسة:

الكشف عن الزمرة الكربوكسيلية بعدة طرق.

مقدمة:

أهداف الجلسة: أن يكتسب الطالب مهارات في:

1. التعرف على خصائص الحموض الكربوكسيلية
 2. معرفة الكاشف العام للحموض الكربوكسيلية بالإضافة كيفية التمييز بين حمضين كربوكسيلين.
- تدعى المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة كربونيل $[-C(=O)-]$ مرتبطة مع مجموعة هيدروكسيل $(-OH)$ على شكل مجموعة وظيفية مشتركة $[-C(=O)-OH]$ بالحموض الكربوكسيلية، وتدعى المجموعة الوظيفية بمجموعة الكربوكسيل ويرمز لها اختصار ب- CO_2H أو $-COOH$

- تعرف بعض الحموض الكربوكسيلية باسم الحموض الدهنية، لكونها أحد أركان الاسترات التي تؤلف المواد الدهنية الطبيعية ولكونها غير ذوابة في الماء، بل في مذيبات الدهون، ولأن طبيعتها تشبه طبيعة الدهون.

الخواص الفيزيائية Physical properties

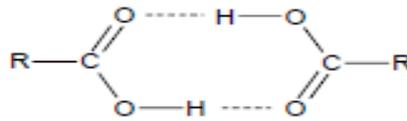
الحموض الكربوكسيلية الدنيا حتى C3 سوائل عديمة اللون ذات رائحة حادة مميزة، تمتزج بالماء بشقي النسب، بينما الحموض التي أطوال جزيئاتها من مرتبة C4 – C9 فهي سوائل زيتية وتتمتع برائحة غير مقبولة، وتنقص قابلية انحلالها في الماء بازدياد أوزانها الجزيئية، أما الحموض التي من مرتبة C10 فما فوق فهي صلبة بلورية الشكل في درجة الحرارة العادية وذات درجات انصهار مرتفعة.

تتصف الحموض الكربوكسيلية بأنها مركبات قطبية، وهي قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية قوية فيما بينها، كما تشكل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء أيضا.

وتكون درجات غليانها أعلى من درجات غليان الكحولات التي تملك نفس العدد من ذرات الكربون. تشير تجارب تحديد الوزن الجزيئي لكل من حمض النمل وحمض الخل أن كلاهما يتألف من ثنائي حد:

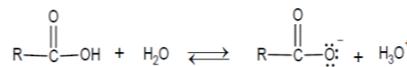


- يعود هذا التجمع إلى تشكل الرابطة الهيدروجينية كما تبين الصيغة التالية:

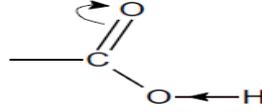


تفاعلات الحموض الكربوكسيلية Reaction of Carboxylic Acids

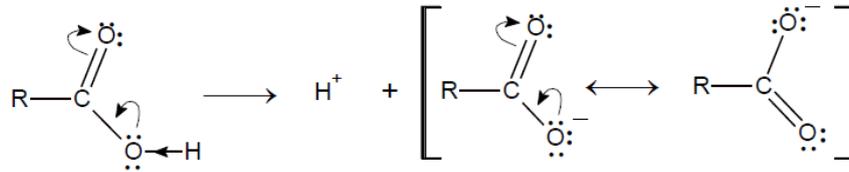
تتميز الحموض الكربوكسيلية بخاصتها الحمضية بسبب تشردها، فهي تعطي لدى انحلالها في الماء التوازن التالي:



- يلاحظ بأن الروابط O – H في الحموض الكربوكسيلية تتشرد بسهولة أكبر منها في حالة الكحولات، ويعود ذلك إلى أن زمرة الكربونيل في المجموعة [-C(=O)-OH] تسحب الإلكترونات باتجاهها وهذا ما يسهل تشرد الرابطة O – H:



- يعتبر استقرار شاردة الكربوكسيلات بسبب حادثة الطنين، العامل الأهم الذي يفسر الحموضة في الحموض الكربوكسيلية:



- تعتبر الحموض الكربوكسيلية حموضاً ضعيفة حيث يبلغ ثابت تشردها في الماء (Ka=10⁻⁴–10⁻⁵ pK= 4–5)، وهي أقوى من حمض الكربون وبالتالي فهي قادرة على طرده من أملاحه. تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع المعادن القلوية والقلوية الترابية محررة الهيدروجين ومشكلة الملح الموافق، كما تنحل الحموض الكربوكسيلية بشكل عام في المحاليل القلوية مشكلة أملاحاً، وتتميز بذلك عن الفينولات التي تتفاعل أيضاً مع القلويات (NaOH) لكنها غير قادرة على طرد حمض الكربون من أملاحه مع بيكربونات الصوديوم NaHCO₃ الأمر الذي يسمح باستخدام هذا التفاعل للفصل بين هذين الصنفين من المركبات العضوية.
- تخضع مجموعة الكربوكسيل في الحموض الكربوكسيلية لتفاعلات أخرى مثل نزع CO₂ أو H₂O.

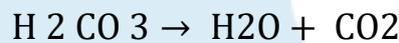
الصفات العامة للحموض الكربوكسيلية وأملاحها

قياس pH المحلول المائي:

- عندما يكون المركب منحلماً في الماء، حضر محلولاً مائياً له وحدد قيمة pH باستخدام ورق pH، فإذا كان المركب حمضاً فإن المحلول سيكون له قيمة pH منخفضة.
- بالنسبة إلى المركبات التي لا تنحل بالماء فيمكن حلها في الإيتانول أو الميتانول والماء. يحل المركب أولاً في الكحول ثم يضاف إليه الماء حتى يتعكر المحلول، عندها يزال العكر بإضافة عدة قطرات من الكحول ثم تحدد قيمة pH له باستخدام ورق pH

التفاعل مع بيكربونات الصوديوم:

عند معالجة الحمض الحر مع محلول مائي لبيكربونات الصوديوم 5% ستلاحظ انطلاق فقاعات من غاز ثنائي أكسيد الكربون.

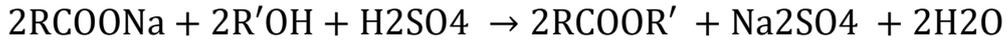


اختبار نترات الفضة:

تعطي الحموض الكربوكسيلية اختباراً خادعاً بتشكيلها راسباً مع نترات الفضة، الذي ينحل عندما يضاف إليه حمض الآزوت، في حين نجد أن راسب هاليد الفضة لا ينحل عندما يضاف إليه حمض الآزوت.

الجزء العملي:

التفاعل مع بيكربونات الصوديوم: حل كمية صغيرة من المركب العضوي في محلول مائي لبيكربونات الصوديوم 5 % ، وراقب المحلول بانتباه فإذا كان المركب حمضاً ستلاحظ انطلاق فقاعات من غاز ثنائي أكسيد الكربون.



الجلسة (7) الحموض الكربوكسيلية (2)

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|--|
| <u>24</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>24</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>24</u> | <u>التفاعل مع الكلس الصودي وماءات الباريوم</u> |
| <u>25</u> | <u>التفاعل مع الكحولات والفينولات</u> |
| <u>25</u> | <u>التفاعل مع كلوريد الحديد</u> |
| <u>25</u> | <u>الجزء العملي</u> |

الغاية من الجلسة:

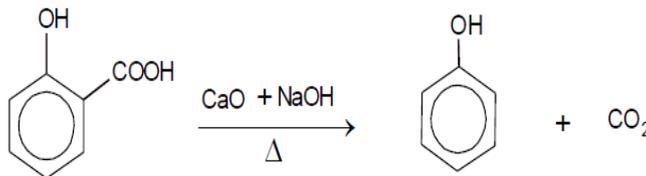
دراسة خواص الحموض الكربوكسيلية وأهم تفاعلاتها.

مقدمة:

تعتبر الزمرة الكربوكسيلية من أهم الزمر وأكثرها انتشاراً ، لذلك لا بد من الإحاطة علماً بكافة تفاعلاتها وطرق الكشف عنها وتطبيقاتها.

التفاعل مع الكلس الصودي أو مع ماءات الباريوم:

يقود هذا التفاعل عادة إلى نزع المجموعة الكربوكسيلية وتشكل مركبات قابلة للتطاير في بعض الأحيان أو فحوم هيدروجينية يمكن تمييزها، فحمض البنزويك مثلاً يعطي البنزن وحمض الساليسيليك يعطي الفينول وكل منها نستطيع تمييزه بتحسس رائحته:



التفاعل مع الكحولات والفينولات:

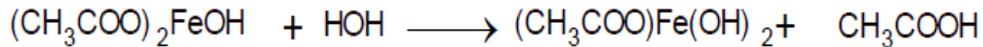
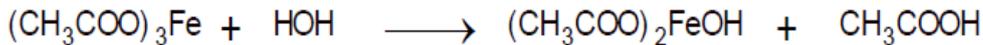
• تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحولات والفينولات بحضور الحموض القوية كوسطاء معطية الاسترات التي يمكن التعرف عليها من خلال رائحتها المميزة .

• يفضل في هذه التفاعلات استخدام أملاح الحموض الكربوكسيلية لسهولة تفاعلها حسب المعادلة التالية:



التفاعل مع كلور الحديد:

تتفاعل معظم الأملاح المعتدلة للحموض الكربوكسيلية مع كلور الحديد معطية منتجات ملونة ذات لون بني.



يعتبر هذا التفاعل من أهم التفاعلات المستخدمة للكشف عن الحموض الكربوكسيلية، وخاصة الحموض البسيطة، ويتطلب هذا الاختبار أن يكون محلول ملح الحمض الكربوكسيلي معتدلاً، إذ تعيق جزيئات الحمض غير المعدلة ظهور اللون أو تشكل الراسب، كما تعطي الزيادة من الأساس راسباً بنياً محمراً من ماءات الحديد، لذلك يحضر محلول الحمض المعتدل بتعديل الحمض بزيادة قليلة من النشادر (يختبر ذلك بواسطة ورقة عباد الشمس)، ثم تبخر الزيادة من النشادر.

الجزء العملي:

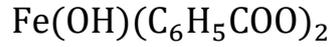
1. ضع في أنبوب اختبار 3 قطرات من حمض الخل الثلجي و 3 قطرات من الماء.
2. أضف إلى المحلول الناتج من 2 – 3 قطرة من محلول ماءات الصوديوم 10% حتى الوصول إلى نقطة التعادل) استعن بواسطة ورقة عباد الشمس،
3. أضف بعد ذلك من 2 – 3 قطرة من محلول كلوريد الحديد 1%، يتلون المحلول باللون الأحمر المصفر نتيجة تشكل خلات الحديد



4. سخن المحلول الناتج حتى الغليان فتجري بسرعة حلمهة أملاح الحديد ويتشكل راسب بني محمر من خلات أما المحلول الطافي فوق، $Fe(OH)(CH_3COO)_2$ الحديد الأساسية غير القابلة للانحلال في الماء الراسب فهو عديم اللون ولا يحتوي على شوارد الحديد. سجل ملاحظاتك واكتب معادلات التفاعلات الجارية .

• كرر التجربة:

1. خذ عدة بلورات من حمض البنزويك.
2. أضف إليها من 6 - 8 قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم 1% .
3. أضف إليه من 2-3 قطرات من محلول كلوريد الحديد 1% .
4. خض الأنبوب جيدا، فيتكون ارسب أصفر مائل للوردي من بنزوات الحديد الأساسية.



الجلسة (8) دراسة الخواص الكيميائية لأهم الحموض الكربوكسيلية

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|--|
| <u>27</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>27</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>27</u> | <u>حمض الفورميك</u> |
| <u>28</u> | <u>حمض الخل</u> |
| <u>29</u> | <u>حمض البنزويك</u> |
| <u>29</u> | <u>حمض الساليسيليك</u> |
| <u>30</u> | <u>حمض الأوكزاليك</u> |
| <u>31</u> | <u>تحضير حمض النمل من الكلوروفورم والكشف عنه</u> |

الغاية من الجلسة:

التعرف على الصفات المميزة لأهم الحموض الكربوكسيلية.

مقدمة:

سنقوم في هذه التجربة بدراسة أهم الحموض الكربوكسيلية والتفاعلات والصفات المميزة لكل منها.

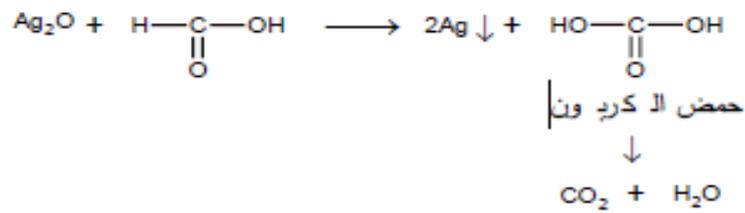
حمض الفورميك (النمل) Formic acid H-COOH

حمض الفورميك هو أبسط الحموض العضوية أحادية الكربوكسيل، وقد استخلص لأول مرة من النمل ويوجد في نبات القراص وأوراق شجر الشوح وفي سم النمل، هو سائل عديم اللون وله رائحة واخزة وطعم لاذع، ويغلي بالدرجة 100.5 oC ويكون صلبا تحت الدرجة 8 oC تسمى أملاحه بالفورميات .

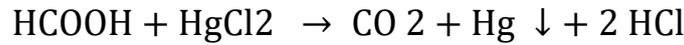
تظهر الصيغة المفصلة لحمض النمل بأنه يحتوي على وظيفة الدهيدية إضافة للوظيفة الحمضية:



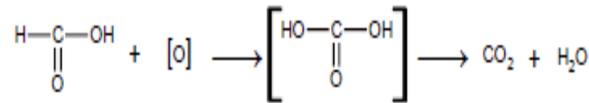
- وبالتالي فهو يتمتع بخواص مرجعة خلافا للحموض الكربوكسيلية الأخرى ويستخدم غالبا في التفاعلات العضوية كمرجع، فهو يرجع أكسيد الفضة يعطي المرآة الفضية حسب المعادلة:



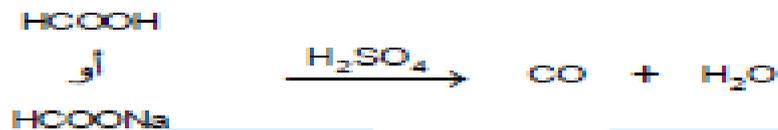
- كما يرجع كلوريد الزئبق حسب المعادلة:



- ويتأكسد بسهولة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون والماء حسب المعادلة:



- يتفكك حمض النمل وتتفكك أملاحه بتأثير حمض الكبريت المركز مطلقا غاز أول أكسيد الكربون السام مع بخار الماء وفق المعادلة التالية:



- وللتخلص من سمية غاز أول أكسيد الكربون يلجأ إلى إشعاله فور خروجه من فوهة أنبوب الاختبار فيشتعل بلهب أزرق.

حمض الخل (الايثانويك) Acetic acid CH₃COOH

وهو سائل عديم اللون ذو رائحة واخزة ويغلي بالدرجة 118°C . يتجمد حمض الخل اللامائي (حمض خل تركيزه 100%) بالدرجة 16.5°C ، وبلوراته تشبه الثلج من حيث المظهر الخارجي ومن هنا جاءت تسميته بـ حمض الخل الثلجي (Galcial acetic acid)

تستخدم المحاليل الممددة من حمض الخل 6% (خل المائدة) في عمليات الحفظ والتخلي وتعود خواصه الحافظة لأنه يعطي وسطا حامضيا يمنع نمو فطور وبكتيريا التعفن. يعطي حمض الخل مع الكحولات أسترات ذات روائح ذكية.

- يعطي مع بلا ماء الزرنيخي أكسيد الكاكوديل ذا الرائحة الكريهة، حيث يسمح هذا التفاعل بالكشف عن آثار من حمض الخل الحر أو أملاحه (الخلات) حسب التفاعل التالي:



أكسيد الكاكوديل

ينتج عن التفاعل كتلة سوداء وتصاعد أبخرة بيضاء كريهة الرائحة نتيجة تشكل أكسيد الكاكوديل.

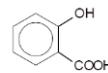
حمض البنزويك C6H5COOH

حمض البنزويك مركب على شكل بلورات عديمة اللون، قليلة الانحلال في الماء.

- يشكل مع خماسي كلور الفوسفور مركب كلوريد البنزويل المسيل للدموع حسب المعادلة التالية:



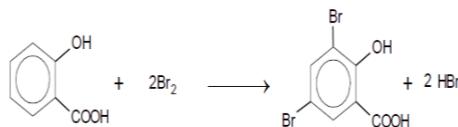
- لا يعطي حمض البنزويك نتيجة إيجابية مع محلول برمنغنات البوتاسيوم (لتمييزه عن حمض السيناميك ولا يشكل الفلوريسين) لتمييزه عن حمض الفثاليك).



حمض الساليسيليك أو حمض الصفصاف

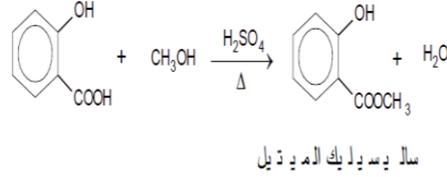
حمض الساليسيليك أو الصفصاف مركب صلب عديم اللون والرائحة، قليل الانحلال في الماء البارد، وينحل في الماء الساخن، كما أنه ينحل في الكحول الايثيلي والايتر وينصهر بالدرجة 155 O_c يتسامى حمض الساليسيليك بالتسخين ويتحلل بالتسخين السريع معطيا الفينول وغاز ثنائي أكسيد الكربون.

- يعطي مع ماء البروم راسبا أبيض من ثنائي بروم حمض الساليسيليك الذي ينصهر بالدرجة 218–220 oC



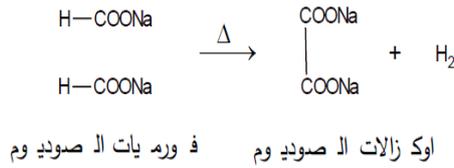
حمض 3,5-دي بروم الساليسيليك

- يعطي مع الكحول الميتيلي بحضور حمض الكبريت المركز ساليسيلات المتيل ذات الرائحة المميزة (زيت البتول):

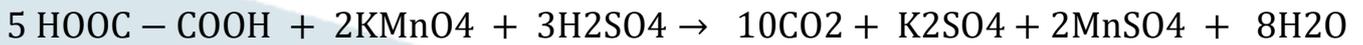


حمض الحمض (الأوكزاليك) HOOC-COOH

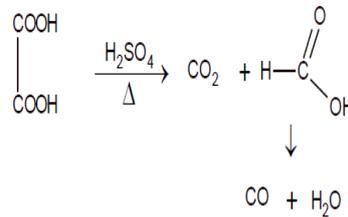
حمض الحمض مركب صلب درجة انصهاره 189.5 OC، يتصعد قبل وصوله إلى درجة الانصهار مما يجعل قياس هذه الدرجة صعبا. يتبلور هذا الحمض من محاليله المائية مع جزيئين من الماء بالقرب من الدرجة 100oC ويحضر من فورميات الصوديوم ويفقد ماء تبلوره حسب المعادلة:



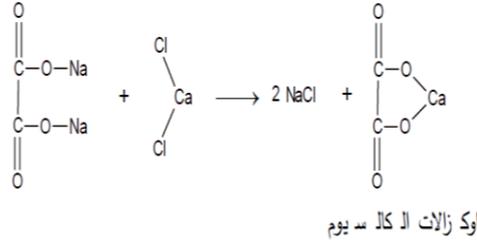
- تسمى أملاحه واستراته بالأوكزالات، ويظهر حمض الحمض خواص مرجعة، فهو يتأكسد بواسطة برمنغنات البوتاسيوم معطيا غاز ثنائي أكسيد الكربون والماء:



- يتشكل حمض النمل الذي يفقد الحمض لدى تسخينه بحضور حمض الكبريت المركز جزيء يتفكك بدوره معطيا غاز أول أكسيد الكربون والماء بحسب المعادلة:



- يعطي حمض الحمض مع أملاح الكالسيوم المنحلة أوك زلات الكالسيوم عديمة الانحلال في حمض الخل) من الضروري استخدام حمض الخل لأن أوك زلات الكالسيوم هو ملح الكالسيوم الوحيد عديم الانحلال في حمض الخل (وفيما يلي معادلة تشكل أوك زلات الكالسيوم:

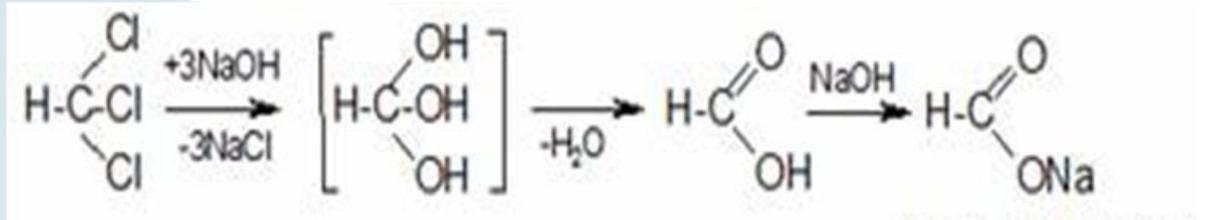


- تشاهد بلورات أو كزالات الكالسيوم غالباً عند إجراء الاختبارات المخبرية الطبية على رواسب البول.
- الجزء العملي: تحضير حمض النمل من الكلوروفورم والكشف عنه:

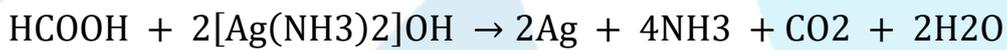
تحضير كاشف التفاعل: محلول ماءات الفضة النشادري $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$:

يستخدم محلول ماءات الفضة النشادري للكشف عن الوظيفة الألدهيدية ويحضر كما يلي:

1. ضع في أنبوب اختبار قطرة من محلول نترات الفضة 2.0 نظامي و أضف لها قطرة من محلول ماءات الصوديوم 2 نظامي حلّ الراسب المتشكل من اوكسيد الفضة بإضافة قطرتين من محلول ماءات الامونيوم 2 نظامي وقطرتين من الماء. خذ في أنبوب اختبار قطرة الكلوروفورم أضف لها عدة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم 2 نظامي سخن الأنبوب على لهب خفيف حتى تختفي قطرة الكلوروفورم (يتشكل نمالات الصوديوم /فورميات الصوديوم) صب في الأنبوب كاشف ماءات الفضة النشادري المحضر فيحصل ارجاع سريع للفضة وتترسب بشكل ارسب اسود.



Sodium formate



الجلسة (9) الأدهيدات والكي-tonات

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|--|
| <u>32</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>32</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>33</u> | <u>الخواص الفيزيائية</u> |
| <u>33</u> | <u>الخواص الكيميائية</u> |
| <u>34</u> | <u>اختبارات التمييز</u> |
| <u>34</u> | <u>التفاعل مع 2.4-ثنائي نيترو فينيل هيدرازين</u> |
| <u>34</u> | <u>اختبار تولانز</u> |

الغاية من الجلسة:

الكشف عن الزمرة الوظيفية الكربونيلية الموجودة في الأدهيدات والكي-tonات، والمقارنة بينهما.

مقدمة:

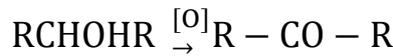
أهداف الجلسة: أن يكتسب الطالب مهارات في:

1. التمييز بين الأدهيدات والكي-tonات.
 2. التعرف على خصائص الأدهيدات والكي-tonات.
 3. كيفية الكشف والتمييز بين الأدهيدات والكي-tonات.
- الأدهيدات والكي-tonات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربونيل [-C(=O)-] فإذا ارتبطت مجموعة الكربونيل بجذرين ألكيلين أو أربيلين أو بجذر لكل منهما دعيت بالكي-tonات

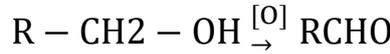


أما إذا ارتبطت هذه المجموعة بذرة كربون من جهة (أي بجذر ألكيلي أو أربيلي) وبذرة هيدروجين من الجهة الأخرى فإن الناتج هو ألدheid-R-CO-H ويشد عن هذه القاعدة الفورم ألدheid حيث إن زمري الترابط عبارة عن ذرتي هيدروجين H-CO-H

- تحضر الألدheids والكيوتونات بطرق عديدة أهمها أكسدة الكحولات الموافقة في شروط مناسبة بحيث لا تحصل أكسدة لاحقة للألدheid أو الكيوتون الناتج: حيث نحصل على الكيوتون من أكسدة الغول الثانوي



بينما نحصل على الألدheid من أكسدة الكحول الأولي



الخواص الفيزيائية:

- ألدheid النمل (الفورم ألدheid) غاز، والحدود الأخرى سوائاً أو مواد صلبة.
- الحدود الأولى الأليفاتية حلولة في الماء وتنقص انحلاليتها في الماء بازدياد أوزانها الجزيئية.
- يستعمل الفورم ألدheid على شكل محلول مائي بتركيز % 73 ويدعى بالفورمول.
- تنحل جميع هذه المركبات في المحلات العضوية وتعتبر الكيوتونات محلات جيدة للمواد العضوية.
- تملك بعض الألدheids رائحة مقبولة الأمر الذي يسمح باستخدامها في حل ومزج العطور.

الخواص الكيميائية :

تعود بالدرجة الأولى إلى وجود الزمرة الكربونيلية -C=O-

حيث الكيوتونات أقل فعالية من الألدheids ويعود ذلك إلى الزمرتين الألكيليتين في الكيوتونات R1 - CO - R2 تملك تأثير تحريضي موجب فهي تدفع بالالكترونات باتجاه ذرة كربون الزمرة الكربونيلية وبالتالي تقلل من الشحنة الموجبة على ذرة الكربون في هذه الزمرة وبالتالي تقلل من استقطابية الزمرة C = O تكون الإعاقاة الفراغية في منتج الضم رباعي الوجوه أكبر في حالة الكيوتونات منها في حالة الألدheids (H عوضاً عن R) فالمنتج الذي يوافق الكيوتون يتشكّل بصعوبة أكثر ويكون التفاعل بالتالي أبطأ.

- تظهر الفروق في الفعالية بين الألدheids والكيوتونات من خلال سلوكها تجاه المؤكسدات
- فالألدheids تتأكسد بسهولة ليس بتأثير المؤكسدات القوية فحسب مثل حمض الكروميك إنما بتأثير المؤكسدات الضعيفة مثل أكسيد الفضة وهيدروكسيد النحاس
- أما الكيوتونات لا تتأكسد إلا بتأثير المؤكسدات القوية مثل برمنغنات البوتاسيوم والمزيج الكرومي وبالحرارة، تعطي الأغوال الأولية والثانوية هذا الاختبار،

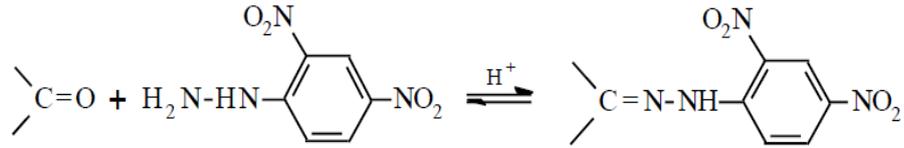
وبالتالي لا يكون مفيداً في تشخيص الألدهيدات والكي-tonات إذا لم يتم التأكد من وجود مجموعة الكربونيل في المركب بإجراء اختبار مع - 4,2 ثنائي نتروفينيل هيدرازين ، حيث يكون هذا الاختبار إيجابياً مع الألدهيدات والكي-tonات في حين لا تعطي الأغوال هذا الاختبار كما يوجد عدد من الاختبارات الأخرى للكشف عن الوظيفة الألدهيدية والتي تعتمد على سهولة أكسدة الألدهيدات إلى الحموض الكربوكسيلية وأكثر هذه الاختبارات استخداماً اختبار تولانز واختبار فهلنغ.

اختبارات التفريق أو التمييز:

- تكون الألدهيدات أكثر فعالية من الكي-tonات تجاه كثير من الكواشف التي تتفاعل مع الزمرة الكربونيلية.

التفاعل مع - 4,2 ثنائي نتروفينيل هيدرازين:

يمكن الكشف عن المركبات الكربونيلية بتفاعلها مع الهيدرازين والفينيل هيدرازين ومشتقاته، وبخاصة 4,2- ثنائي نتروفينيل هيدرازين حيث يتفاعل هذا الكاشف مع معظم الألدهيدات والكي-tonات حسب المعادلة الآتية:



الجزء العملي:

1. ضع في أنبوب اختبار 3 قطرات من المركب الكربونيلي (الأسيتون - الفورم ألدهيد مثلا)
2. أضف إليه 1 ml من محلول - 4,2 ثنائي نتروفينيل هيدرازين المحمض بحمض كلور الماء تعطي معظم الألدهيدات والكي-tonات رواسب صفراء أو برتقالية اللون لكن أحيانا لا يتم تشكل رواسب إلا بعد 15 دقيقة حتى قد يلزم تسخين لطيف ليتشكل الراسب.
3. اكتب معادلة التفاعل بالاعتماد على المعادلة العامة للكشف.

اختبار تولانز Tollens test:

ترجع جميع الألدهيدات محلول أكسيد الفضة النشادري متأكسدة إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة ومرسبة الفضة حسب المعادلة العامة التالية:



حيث يتوضع معدن الفضة المتحرر على جدران أنبوب الاختبار على شكل مرآة لامعة (المرآة الفضية)، ولا تعطي الكي-tonات العادية هذا الاختبار. هذا الاختبار يكون مفيداً إذ يبين لنا أن المادة المجهولة هي الدهيد أو كيتون.

الجزء العملي:

1. خذ في أنبوب اختبار نظيف 1ml من كاشف تولانز
2. إليه 1ml من الألدheid إذا كان سائلاً (الفورمول مثلاً)
3. اترك الأنبوب لمدة 5 دقائق في درجة حرارة الغرفة فإذا لم تتشكل المرآة سخن الأنبوب في حمام مائي لمدة 5 دقائق لترسب الفضة بشكل معدن لامع على جدار الأنبوب أو بشكل معلق أسود
4. معادلة التفاعل بالاستناد إلى معادلة الكشف العامة

الجلسة (10) الفينولات وخواصها الكيميائية

جدول المحتويات

Contents

| رقم الصفحة | العنوان |
|------------|---------------------------------------|
| <u>36</u> | <u>الغاية من الجلسة</u> |
| <u>36</u> | <u>مقدمة</u> |
| <u>37</u> | <u>التحضير</u> |
| <u>37</u> | <u>الخواص الفيزيائية</u> |
| <u>38</u> | <u>اختبارات التمييز والجزء العملي</u> |

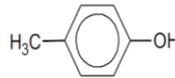
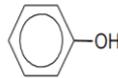
الغاية من الجلسة:

الكشف عن الزمرة الوظيفية الفينولية، ودراسة خواصها.

مقدمة:

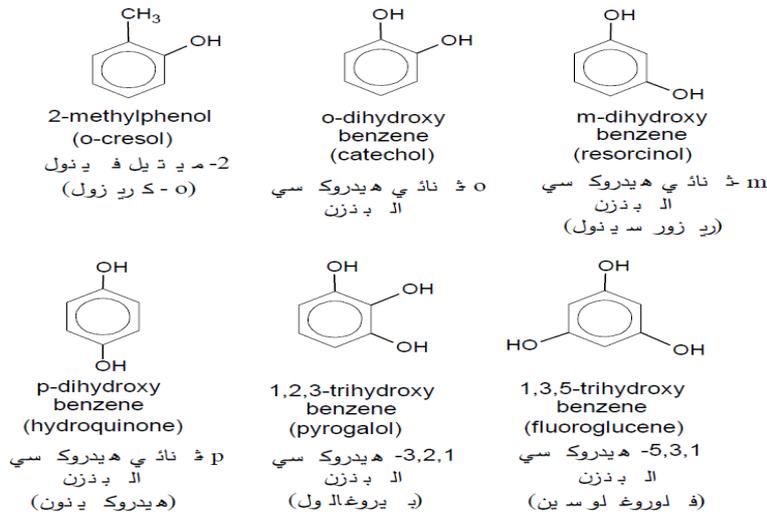
أهداف الجلسة: أن يكتسب الطالب مهارات في:

1. تذكير بتسمية الفينولات
 2. التعريف ب خصائص الفينولات
 3. كيفية الكشف عن الفينولات، الكاشف العام للفينولات.
- تدعى المركبات العضوية التي تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية، بالفينولات Phenols:



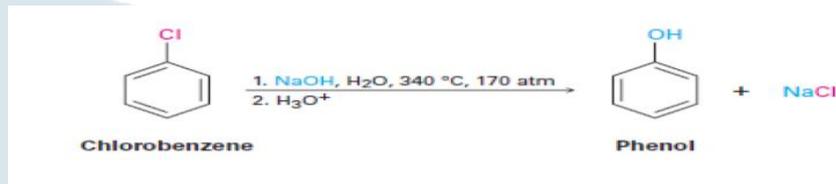
- تملك الفينولات خواصا حمضية، الا أنها أقل حموضة من الحموض الكربوكسيلية (باستثناء ثلاثي نثرو الفينول الأكثر حموضة منها (، حيث تساوي قيمة قيمة pKa لفينول 10 بينما تكون للحموض الكربوكسيلية عادة قريبة pKa من 5.

- من هنا نجد أن الفينولات لا تتفاعل مع محلول بيكربونات الصوديوم، بينما تتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الأكثر أساسية.
- تقسم الفينولات بحسب عدد مجموعات الهيدروكسيل إلى فينولات أحادية الهيدروكسيل وفينولات متعددة الهيدروكسيل:

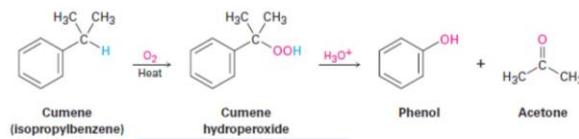


التحضير:

1. الحلمية القلوية لهاليدات الأريل:



2. أكسدة الكومن:



3. تفكك أملاح الديازونيوم

4. الاستخلاص

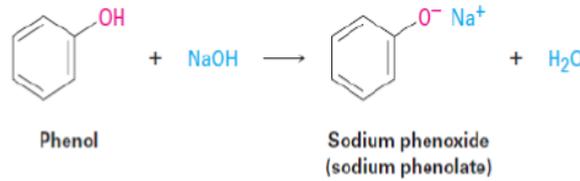
Physical properties الخواص الفيزيائية

- تتصف الفينولات عموماً بأنها مركبات صلبة، ولكن بعض مركبات الكيل الفينولات مثل m-cresol سائلة.
- يملك القسم الأعظم من الفينولات رائحة مميزة.

- إن وجود مجموعات الهيدروكسيل في جزيئات الفينولات يجعلها قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئية، وبالتالي فإن درجات غليانها أعلى من درجات غليان الفحوم الهيدروجينية التي تملك نفس الوزن الجزيئي فمثلا للفينول درجة غليان 182 oC bp، وهي أعلى ب 70 من درجة غليان التولوين 110.6 bp على الرغم من أن كلا المركبين يملكان نفس الوزن الجزيئي .
- تملك الفينولات انحلالية معتدلة في الماء بسبب مقدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية قوية مع جزيئات الماء والاستقطابية العالية للرابطة تؤدي لزيادة قوة O-H الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الفينول وهذا يفسر ارتفاع درجات غليان الفينولات بالمقارنة مع الأغوال.
- تستخدم الفينولات والكريزولات كمواد مطهرة حيث تتمتع جميع الفينولات بخواص مطهرة قوية حتى في المحاليل الممددة جدا.

اختبارات التمييز:

- التفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم: تتفاعل الفينولات مع محلول هيدروكسيد الصوديوم مشكلة شوارد الفينولات phenolate ions، التي تكون عادة ملونة.



- التفاعل مع كلور الحديد: تعطي معظم الفينولات مع كلور الحديد FeCl₃ معقدات ملونة لها الصيغة التالفة 2ArOFeCl₃ ، والتي تتضمن شاردة ملونة هي الشاردة الموجبة ++ArOFe تعطي معظم الفينولات لونا بنفسجيا أو أزرق ويمكن أن تعطي بعض مشتقات الفينولات لونا احمر أو أخضر.
- يمكن أيضا للمركبات الكربونيلية والتي تحوي نسبة عالية من الإنول أن تعطي نتيجة إيجابية في هذا الاختبار ويكون اللون أكثر وضوحا إذا كانت المادة مذابة في الغول أو في مذيب عضوي آخر وليس في الماء. يكون التفاعل الملون للفينولات أكثر حساسية في الماء من الغول وحساس جدا عندما تكون الفينولات مذابة في الكلوروفورم.

الجزء العملي:

تجربة (1)

1. ضع في أنبوب اختبار 3 بلورات من حمض الساليسيلك وحلها في 2-3 ml من الماء.
2. أضف إليه 1-2 قطرة من محلول 3% FeCl₃ ، عندئذ يظهر لون بنفسجي مميز.

تجربة (2)

1. خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في الأول 3 قطرات من محلول الكاتيكول 1%
2. ضع في الأنبوب الثاني 3 قطرات من محلول ريزورسينول 1%

3. ضع في الانبوب الثالث 3 قطرات من محلول هيدروكينون 1% ،
4. أضف إلى كل من هذه الأنابيب 1-2 قطرة من محلول كلور الحديد 3 % ، يظهر في الأنبوب الأول لون أخضر وفي الثاني لون بنفسجي وفي الثالث لون أصفر.

تجربة (3)

التفاعل مع حمض الآزوتي :

تعطي الفينولات التي يكون فيها مواقع بارا شاغرا، مع حمض الآزوتي مركبات النتروزو. تدخل مركبات النتروزو في تفاعلات تكاثف بوجود حمض الكبريت مع زيادة من الفينول معطية نواتج تكاثف ذوابة في الصود الكاوي وتكسبه اللون الأخضر أو الأزرق وفق المعادلات التالية:

