المقدّمة

الحمد لله حمداً يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه، والصلاة والسلام على المصطفى محمد خاتم الأنبياء والمرسلين وعلى آله وصحبه أجمعين.

وبعد انطلاقاً من الرغبة الجادة في سد النقص في المكتبة العربية وتوفير المصادر العلمية باللغة العربية رأيت أنه من الضروري تأليف هذا الكتاب في تجارب عملية في الكيمياء العضوية للطلاب الجامعيين في المراحل الأولى سواءً المتخصصين في الكيمياء أو الذين يدرسون الكيمياء لتخدم تخصصات أخرى مثل الصيدلة والطب والعلوم والزراعة ومن في مستواهم.

وقد تم استعراض الأسس النظرية والتجارب الأساسية للعمل في مختبر الكيمياء العضوية، وكذلك تطبيقات على تحضير بعض المركبات العضوية. أمَّا فيما يتعلق بالتعرف على المركبات العضوية فقد تم الاقتصار على التجارب التقليدية التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية في التعرف على المجموعات الفعالة عن طريق معرفة تفاعلات كل مجموعة فعالة على حدة، ولكن لم أتطرق للطرق الآلية مثل طيف الأشعة تحت الحمراء IR وطيف الطنين النووي المغناطيسي NMR وغيرها. وذلك كي يتلاءم ما يرد في هذا الكتاب مع المستويات الطلابية التي تم التنويه عنها آنفاً.

هذا وقد راعيت قدر الإمكان تعريب المصطلحات العلمية وكذلك استخدام السلاسة في شرح المواضيع المختلفة بهذا الكتاب بطريقة تسهل استيعاب معلوماته من قبل الطالب دون عناء يذكر.

ويسرني أن أتوجه بالشكر لكل من ساهم في إخراج هذا الكتاب وأخص بالشكر الأخ الدكتور / **إبراهيم المعتاز** لمساعدتنا في مراجعة هذا الكتاب أثناء طباعته.

وسأكون شاكراً سلفاً لكل من يتقدم من الزملاء بأي نقد بناء يعمل على تطوير هذا الكتاب راجياً من الله أن أكون قد وفقت في طريقة إخراجه بما يحقق الفائدة المرجوة وأن يكون من المراجع المفيدة بالكيمياء العضوية العملية التي تضمها المكتبة العربية، والله أسأل أن يوفقنا لما فيه الخير والسداد.

المؤلف

د. محمد بن إبراهيم الحسن

١٤٠٩هـ /١٩٨٩م

فهرس الكتاب

الموضوع — الصفحة

مقدمة ٥

الفصل الأول
أسس عامة

١ — ١ مقدمة ١١
١ — ٢ مخاطر المواد الكيميائية والإحتياطات الواجب اتباعها للسلامة ١١
١ — ٣ الروابط الكيميائية والقطبية وعلاقتها بالخواص الكيميائية والفيزيائية ١٤
١ — ٤ الأجهزة والأدوات الشائعة الاستخدام في مختبر الكيمياء العضوية ٢١
١ — ٥ أنموذج لكتابة التقرير ٢٥
١ — ٦ أسئلة ٢٦

الفصل الثاني
تنقية وفصل المركبات العضوية

٢ — ١ مقدمة ٢٧
٢ — ٢ إعادة البلورة ٢٨
٢ — ٣ التقطير ٣٠
التقطير البسيط ٣٠
التقطير تحت ضغط مخلخل ٣١
التقطير البخاري ٣٢
التقطير التجزئي ٣٣

٢ ــ ٤ الإستخلاص بالمذيبات ٣٤
٢ ــ ٥ التسامي ٣٧
٢ ــ ٦ الفصل اللوني ٣٨
٢ ــ ٧ أسئلة ٤٠

الفصل الثالث

الكشف عن المجموعات الفعالة في المركبات العضوية

٣ ــ ١ مقدمة ٤١
٣ ــ ٢ الهيدروكربونات ٤٤
الذائبية ٤٦
الحرق ٤٦
مع البروم ٤٦
مع برمنجانات البوتاسيوم ٤٨
٣ ــ ٣ الهاليدات العضوية ٤٨
الذائبية ٥٠
إختبار الكشف عن الهاليدات ٥٠
إختبار بالشتاين ٥٠
التفاعل مع نترات الفضة ٥٠
٣ ــ ٤ الكحولات والفينولات ٥١
الذائبية ٥٣
الحمضية ٥٣
كاشف لوكس للكحولات ٥٥
تفاعل الفينولات مع كلوريد الحديديك ٥٥
٣ ــ ٥ الألدهيدات والكيتونات ٥٦
الذائبية ٥٧
كاشف تولينز ٥٧
محلول فهلنج ٥٨

كشف اليودوفورم ٥٩
مع مشتقات الأمونيا ٦٠

٣ ــ ٦ الحموض الكربوكسيلية ٦١
الذائبية ٦٢
الحمضيـة ٦٣
مع كلوريد الحديديك ٦٤
مع كلوريد الكالسيوم ٦٥
مع جير الصودا ٦٥

٣ ــ ٧ الأمينات ٦٦
الذائبية ٦٧
تفاعل هاينزبرغ ٦٨

٣ ــ ٨ الكربوهيدرات ٦٩
الذائبية ٧٣
الحــرق ٧٤
كاشف تولينز ٧٤
محلول فهلنج ٧٤
كاشف موليش ٧٤

٣ ــ ٩ أسئلــة ٧٦

الفصــل الرابــع
الكشف عن العناصر في المركبات العضوية

٤ ــ ١ مقدمــة ٧٩
٤ ــ ٢ إختبار لاسين ٨١
الكشف عن النيتروجين ٨١
الكشف عن الكبريت ٨٢
الكشف عن الهالوجين ٨٣

التمييز بين البروم واليود ٨٣
٤ ــ ٣ أسئلــة ٨٥

الفصــل الخـامس
تحضيـر المركبات العضويـة

٥ ــ ١ مقدمة ٨٧
٥ ــ ٢ تحضير عديد ميثل اكريلات (البلمرة) ٨٧
٥ ــ ٣ تحضير الأسبرين ٨٩
٥ ــ ٤ تحضير الكحول الايثيلي ٩٠
٥ ــ ٥ تحضير الصـابون ٩٢
٥ ــ ٦ فصل الكافين من الشاي أو القهوة ٩٤
٥ ــ ٧ أسئلــة ٩٦

ملحق: الخواص الفيزيائية لبعض المركبات العضوية الشائعة ٩٧
المراجع ١٠٠
الجدول الدوري للعناصــر ١٠٢

١ الفصل الأول: أسس عامة

١ ــ ١ مقدمة :

نظراً لخطورة المواد الكيميائية بشكل عام فإنه لابد من التعرف على المواد الكيميائية الشائعة الإستعمال، ودراسة مخاطر هذه المواد قبل الشروع في إجراء التجارب في المختبر. كما يجب أيضاً التعرف على أسماء الأجهزة الشائع استخدامها في إجراء التجارب العملية حتى يسهل بعد ذلك استيعاب طرق إجراء التجارب. بالإضافة إلى ذلك فإنه لابد من معرفة بعض الأسس النظرية خاصة فيما يتعلق بالروابط الكيميائية والقطبية التي تعتمد عليها معرفة الخواص الفيزيائية (درجة الغليان والإنصهار والكثافة والذائبية) والخواص الكيميائية (التفاعلات الكيميائية).

١ ــ ٢ : مخاطر المواد الكيميائية والاحتياطات الواجب اتباعها للسلامة :

للمواد الكيميائية مخاطر عديدة، فهي قد تكون مواداً سامة أو حارقة أو مشتعلة أو متفجرة. وقد تجمع المادة الكيميائية أكثر من ضرر، فقد تكون مشتعلة وسامة في نفس الوقت، أو مشتعلة ومتفجرة وهكذا.

والمواد الكيميائية توجد على شكل غازات أو سوائل أو مواد صلبة. هذا وقد توجد سوائل بعض المواد الكيميائية على شكل أبخرة عند درجات الحرارة العادية، كما أن المواد الصلبة قد توجد على شكل أتربة وغبار يتصاعد في جو المختبر أو المصنع.

والمواد السامة قد تكون موجودة أصلاً في المختبر وقد تتصاعد نتيجة

التفاعلات الكيميائية التي تجرى في المختبر. فمثلاً ينتج غاز سيانيد الهيدروجين السام من إضافة الحموض المعدنية على السيانيدات، وهكذا. لذلك فإنه يجب الحذر من إضافة مواد كيمائية على مواد أخرى لأن تصاعد غازات لايعرف ما هي أكثر خطورة من وجود مواد كيميائية سامة معروفة في المختبر. كما أن هناك مواداً يجب الحذر منها عندما تضاف على مواد أخرى حيث ينتج تفاعل قوي قد يؤدي إلى إنفجار أو لهب. فمثلاً المعادن القلوية مثل الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم تشتعل في وجود الماء وتتفاعل بشدة مع كثير من المركبات العضوية.

لاشك بأن جميع المواد الكيميائية سامة وخطرة وتتفاوت سُميتها حسب نوعها. فهناك المواد السامة جداً مثل سيانيد الهيدروجين وسلينيد الهيدروجين والزرنيخات وغيرها، كما أن هناك المواد الكيميائية الأقل سمية مثل الكحول الإيثيلي وثنائي إيثل إيثر وغيرهما. بالإضافة إلى ذلك فهناك المواد الخطرة الأخرى التي قد تسبب الاشتعال مثل المذيبات العضوية وخاصة الهيدروكربونات والإيثرات والكحولات. أو التي قد تشتعل بمجرد ملامستها للماء مثل المعادن القلوية (مثل معدن الصوديوم)، أو قد تسبب الانفجار مثل مركبات النيتروالأروماتية، كما أن هناك مواداً قد تسبب حروقاً في الجلد مثل الحموض المعدنية (حمض الكبريتيك وحمض النيتريك وحمض الهيدروكلوريك وغيرها) والقلويات (هيدروكسيد الصوديوم، وهيدروكسيد البوتاسيوم وهيدروكسيد الأمونيوم وغيرها). لذلك فإنه عند التعامل مع المواد الكيميائية سواءً في المختبر أو المصنع أو حتى في المنزل يجب اتباع احتياطات معينة، فمثلاً يجب أن يكون مكان التعامل مع هذه الكيميائيات جيد التهوية ويحتوي على مرشحات ساحبة للأبخرة السامة. كما يجب لبس الملابس الواقية. هذا بالإضافة إلى ضرورة احتواء المختبر الكيميائي على المواد المضادة للتسمم ووسائل مكافحة الحريق، وكذلك على رشاش ماء (دوش) ومغاسل للعيون لإستخدامها في حالة التعرض للمواد الكيميائية السامة أو الحارقة، وكذلك في حالة الحرائق. إذ ان تعرض الجلد لمعظم المواد الكيميائية الضارة مثل الحموض والقلويات يستلزم غسله بكمية وافرة من الماء كإسعاف أولي للحالة.

والمواد الكيميائية السامة والضارة توجد تقريباً في كل مكان فهي توجد في المنزل والشارع والمصنع والمكتب والمزرعة، إلاَّ أن وجودها في المختبرات الكيميائية يكون بنسبة أكبر. لذلك فإنه يجب مراعاة الشروط التالية للسلامة

والأمان من المواد الكيميائية المتداولة :

١ ــ يجب معرفة مدى سمية المادة الكيميائية قبل استعمالها وإخبار الآخرين بذلك.

٢ ــ يجب عدم تخزين المواد الكيميائية مع أواني الطعام أو الشراب. كما يجب تخزين المواد الكيميائية السامة والخطرة في أماكن معينة بعيداً عن متناول الأشخاص الذين ليس لديهم خبرة عن هذه المواد.

٣ ــ يجب عدم تناول الأكل أو الشرب أثناء التعامل مع المواد الكيميائية.

٤ ــ يجب التأكد من أن جميع المواد الكيميائية التي تستعمل عليها تعليمات عن طرق استعمالها ومدى خطورتها. فمثلاً معدن الصوديوم ومعدن البوتاسيوم وبعض المركبات العضومعدنية تشتعل عندما تلامس الماء.

٥ ــ يجب عدم التدخين أو تقريب المصادر المشتعلة مثل عود الثقاب من المواد الكيميائية سريعة الإشتعال مثل الهيدروكربونات والكحولات والإيثرات وغيرها.

٦ ــ يجب الحذر من إضافة مواد كيميائية على مواد أخرى في التفاعلات الكيميائية، كما يجب معرفة النواتج السامة والضارة قبل إجراء الإضافة لتفادي التسمم أو الاشتعال أو الإنفجار. بالإضافة إلى ذلك فإنه يجب مراقبة أي تفاعل يتم تسخينه. وفي حالة تسخين أي مادة كيميائية في وعاء مفتوح فإنه يجب توجيه فوهته إلى الناحية المعاكسة للأشخاص الآخرين.

٧ ــ يجب لبس الملابس الواقية مثل البالطو والقفازات المقاومة للمواد الكيميائية والنظارات الواقية علماً بأن النظارات الطبية لاتكفي بدلاً من النظارات الواقية، كما يجب ربط الشعر الطويل إلى الخلف وخاصة بالنسبة للنساء، وفي حالات خاصة يجب لبس أغطية الرأس والأحذية المطاطية وواقيات الوجه وأقنعة التنفس الإصطناعية.

٨ ــ يجب عدم العمل في المختبر لوحدك لأن وجود شخص معك يستطيع

إسعافك في حالة تعرضك لخطر لاسمح الله. كما أنه يجب في حالة التسمم أو الإصابة بمادة كيميائية عمل إسعاف أولي مثل غسل العينين لمدة خمسة عشر دقيقة بالماء مع عدم لمسها في حالة تعرضها لمادة كيميائية وأخذ العلاج المناسب حتى يصل الطبيب.

٩ ــ الاستعمال السليم للأجهزة والأوعية الزجاجية التي تستخدم لإجراء التجارب الكيميائية مثل أجهزة تجارب الضغط المرتفع والمنخفض والطرد المركزي. فقد تحدث جروح عند كسر الأوعية الزجاجية بسبب محاولة فتحها، كما أن جهاز التقطير الزجاجي ينفجر أثناء التقطير إذا كان النظام مغلقاً لذلك لابد أن يكون مفتوحاً. كذلك الأمر يجب الإستعمال السليم للأجهزة الأخرى التي تستعمل في المختبر مثل الأدوات الكهربائية..

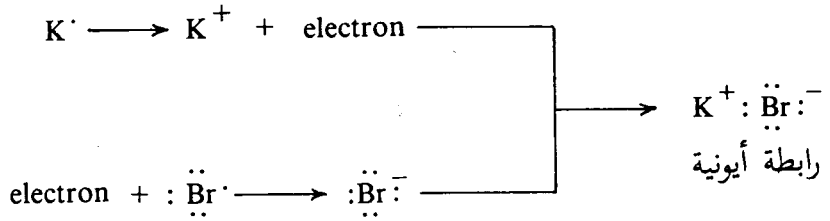
١٠ ــ في حالة التعامل مع غازات أو أبخرة سامة أو في حالة إجراء التجارب التي تنتج هذه الغازات والأبخرة فإنه يجب العمل في غرفة سحب الغازات وفي بعض الحالات يجب لبس الأقنعة الواقية. وفي حالة تسرب كميات من هذه الغازات أو الأبخرة تفوق الحد المسموح به فإنه يجب إخلاء المختبر وعدم العودة إليه إلاَّ بعد التأكد من زوال التراكيز العالية من هذه المواد وذلك بعد سحبها. ويتم التأكد من ذلك بواسطة الأجهزة الخاصة التي تقوم بقياس التركيز حيث يستعملها أشخاص مقنعين.

١١ ــ التداول السليم للكيميائيات، كما يجب معرفة المواد السامة والطرق السليمة لتداولها. وحيث أن معظم المواد الكيميائية سامة ــ وخاصة مركبات النيتروجين العضوية ومركبات المعادن الثقيلة ــ لذلك يجب عدم لمس أو شم أو تذوق أي مادة كيميائية، كما يجب عدم استعمال الفم لملء الماصة بأي سائل كيميائي وإنما يجب استخدام الماصة اليدوية، كما يجب غسل اليدين بالماء والصابون بعد الإنتهاء من التجربة.

١ ــ ٣ الروابط الكيميائية والقطبية وعلاقتها بالخواص الكيميائية والفيزيائية :

لكي نفهم تركيب الجزيئات يجب أن ندرس المفهوم القديم للروابط

الكيميائية. حيث تحصل ذرة عنصر ما على الترتيب الالكتروني للغاز الخامل، الوضع الأكثر استقراراً، عن طريق دخولها في نوعين من الروابط الكيميائية، النوع الأول هو الرابطة الأيونية في حين أن النوع الآخر هو الرابطة التساهمية. وتتم الرابطة الأيونية بانتقال الكترون أو أكثر انتقالاً كاملاً من عنصر إلى عنصر آخر وبذلك يصبح الأول أيوناً موجباً والآخر أيوناً سالباً. وتحدث تلك الرابطة بين ذرات العناصر ذات الفرق الكبير في السالبية الكهربية Electronegativity (ميل ذرة العنصر لجذب الالكترونات). وكما هو معروف فإن السالبية الكهربية تكون أكبر ما يمكن ، العناصر التي تقع أعلى ويمين الجدول الدوري (مثل عنصر الفلور أو بشكل عام سائر الهالوجينات) بينما تكون أقل ما يمكن في أسفل ويسار الجدول الدوري (كعنصر البوتاسيوم أو بشكل عام المعادن كلها). لذلك نتوقع أن يتم اتحاد بين ذرات المعادن والهالوجينات لتكوين الأملاح عن طريق روابط أيونية وهذا النوع من الروابط له خاصية قطبية عالية جداً (عبارة عن أيونات موجبة وأيونات سالبة). وعموماً إذا كان موقع العنصر في يسار الجدول الدوري فإن ذراته تحوي الكترونات قليلة في مدار التكافؤ (واحد أو اثنين)، ومثل هذه الذرة تميل لإعطاء الالكترونات إلى ذرات أخرى وتكتسب شحنة موجبة. وإذا ما اتجهنا إلى يمين الجدول الدوري فإن عدد الكترونات التكافؤ للعناصر يزداد وعليه تميل ذرات هذه العناصر لتقبل الالكترونات من ذرات أخرى وتكتسب شحنة سالبة (حتى تصل لتركيب الغاز الخامل)، وتوصف هذه العناصر بأنها عناصر تتصف بالسالبية الكهربية العالية. وكمثال على ذلك اتحاد عنصر البوتاسيوم مع البروم لتكوين بروميد البوتاسيوم.



أما الرابطة التساهمية فتحدث نتيجة للمشاركة الالكترونية المتكافئة بين الذرات كما تنص عليه قاعدة لويس Lewis (عام ١٩١٦م). وكمثال على ذلك اتحاد ذرتي هيدروجين لتكوين جزيء هيدروجين حيث تمثل الالكترونات بنقط أو بعلامة × وفقاً لقاعدة لويس للترتيب الالكتروني. ومن ناحية أخرى فإن ذرة الكربون لها أربعة

الكترونات في مدار التكافؤ، ومثلها مثل العناصر الأخرى تميل لملء مدار التكافؤ بثمانية الكترونات لكي تصل لتركيب الغاز الخامل. فمثلاً تتحد ذرة كربون مع أربع ذرات هيدروجين لتكوين الميثان «أبسط مركب عضوي» وبذلك يصل كل من ذرة الكربون وذرات الهيدروجين في جزىء الميثان إلى تركيب الغاز الخامل. كما يمكن أن تحدث المشاركة المتكافئة بين ذرتي كربون أو أكثر في حالة جزىء الإيثان.

$$H^{\cdot} + {}^{\cdot}H \longrightarrow H:H \equiv H_2$$

صيغة لويس
لجزىء الهيدروجين

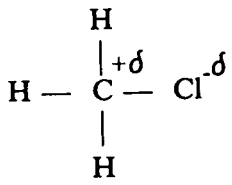
$$4\,H^{\times} + {}^{\cdot}_{\cdot}\!\overset{\cdot}{C}\!\cdot \longrightarrow H\,\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times\cdot}{\underset{\times\cdot}{\times\,C\,\times}}}}\,H \equiv CH_4$$

ميثان — صيغة لويس لجزىء الميثان

$$6H^{\times} + 2\,{}^{\cdot}_{\cdot}\!\overset{\cdot}{C}\!\cdot \longrightarrow H\,\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times\cdot}{\underset{\times\cdot}{\times\,C\,\times}}}}\,\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times\cdot}{\underset{\times\cdot}{\times\,C\,\times}}}}\,H \equiv CH_3CH_3$$

ايثان — صيغة لويس لجزىء الايثان

والرابطة التساهمية بين ذرتي كربون مركب الإيثان هي رابطة تساهمية غير قطبية لأنها بين ذرتين من نفس النوع. وكذلك فإن الرابطة بين الكربون والهيدروجين في مركب الميثان أو مركب الإيثان لا تتصف بالخاصية القطبية لأن قيمة السالبية الكهربية لكل من الهيدروجين والكربون متقاربة. أما إذا ارتبطت ذرة الكربون بعنصر آخر له ميل كبير لجذب الالكترونات مقارنة بالكربون أو الهيدروجين (أي له سالبية كهربية عالية) مثل الكلور فإن الرابطة بين الكربون والكلور في هذه الحالة تكون رابطة تساهمية قطبية شحنتها السالبة جزئياً تقع على الكلور (ويرمز لها بالرمز δ^-) وشحنتها الموجبة جزئياً تقع على ذرة الكربون (ويرمز لها بالرمز δ^+) كما في حالة كلوريد الميثل. وكذلك تكون الرابطة بين الكلور والهيدروجين في جزئ كلوريد الهيدروجين هي رابطة تساهمية قطبية.



$H^{+\delta}_Cl^{-\delta}$

كلوريد الهيدروجين

كلوريد الميثل

أما في حالة مركب ميثل ليثيوم فإن الرابطة تكون قطبية ولكن تأخذ ذرة الكربون الشحنة السالبة الجزئية (أي أن السحابة الالكترونية تتجه نحو الكربون) وذلك لأن ذرة الكربون لها سالبية كهربية أعلى من ذرة معدن الليثيوم.

$$^{\delta-}CH_3 - Li^{\delta+}$$

وكلما زاد الفرق في السالبية الكهربية بين الذرتين المرتبطتين كلما زادت قطبية الرابطة.

إن أكثر العناصر سالبية كهربية هي تلك الموجودة في الجزء الأيمن من الجدول الدوري. وفيما يلي ترتيب تنازلي للسالبية الكهربية للعناصر التي سوف نتعامل معها أكثر من غيرها في الكيمياء العضوية.

F > O > Cl,N > Br > C,H > M (ترمز M للمعادن مثل Li,Na وغيرها)

⟵ تقل السالبية الكهربائية بإتجاه السهم

إن لمعرفة مدى قطبية الروابط أو عدمها أهمية كبيرة في معرفة الخواص الكيميائية والفيزيائية للجزيئات العضوية حيث أن قطبية الروابط تحدد مكان ونوع التفاعل على الرابطة، كما أن النشاط الكيميائي للمركبات القطبية أكثر من نظيره في المركبات غير القطبية.

فمثلاً نجد أن الألكانات (الميثان مثلاً) غير نشطة كيميائياً ولا تخضع إلاَّ لتفاعلات محدودة جداً، وذلك نظراً لكونها مركبات غير قطبية. بينما نجد هاليدات الألكيل (بروموميثان مثلاً) نشطة كيميائياً وتخضع لتفاعلات متعددة ويرجع ذلك لكونها تحتوي على رابطة قطبية مما يسهل مهاجمتها وكسرها بالأيونات السالبة أو الموجبة.

$$\overset{\delta+}{CH_3} - \overset{\delta-}{Br} + Na^+\overset{-}{O}H \longrightarrow CH_3 - OH + Na\,Br$$

يتضح من المعادلة أعلاه بأن الأيون السالب ($\bar{O}H$) يهاجم ذرة الكربون الموجبة جزئياً (السالب يهاجم الموجب) وبالتالي تحل مجموعة OH محل Br ويسمي هذا التفاعل بتفاعل إستبدال.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن هناك عوامل أخرى غير قطبية الروابط تتحكم في التفاعلات الكيميائية. فمثلاً نجد الألكينات (الإيثلين على سبيل المثال) نشطة كيميائياً على الرغم من أنها لا تحتوي على رابطة قطبية ولكن وجود رابطة باى المنتشرة فوق وتحت مستوى الجزيء يجعلها سهلة الكسر ويكون الجزيء معرضاً للهجوم من قبل الأيونات الموجبة ويتم التفاعل بالإضافة.

$$\underset{\text{إيثلين}}{H_2C = CH_2} + \underset{\text{بروم}}{Br_2} \longrightarrow \underset{\begin{matrix}|\\Br\end{matrix}\quad\begin{matrix}|\\Br\end{matrix}}{CH_2 - CH_2}$$

٢،١ ثنائي بروموإيثلين

يؤدي معرفة قطبية الروابط المكونة للجزيئ إلى معرفة قطبية الجزيئات المشتملة على هذه الروابط. ويوصف الجزيئ بأنه قطبي إذا كان مركز الشحنة السالبة لا ينطبق على مركز الشحنة الموجبة، ومثل هذه الجزيئات تكون ثنائية القطب Dipole (لها شحنتان متساويتان ومتعاكستان مفصولتان في الفراغ). ويشار لثنائي القطب بالرمز ⟵+ حيث يتجه السهم من الموجب إلى السالب. والعزم القطبي (μ) يساوي حاصل ضرب قيمة الشحنة (e) في المسافة (d) بين مركزي الشحنتين. والعزم القطبي يدل على القطبية النسبية للجزيئات المختلفة.

$$\mu = e \times d$$

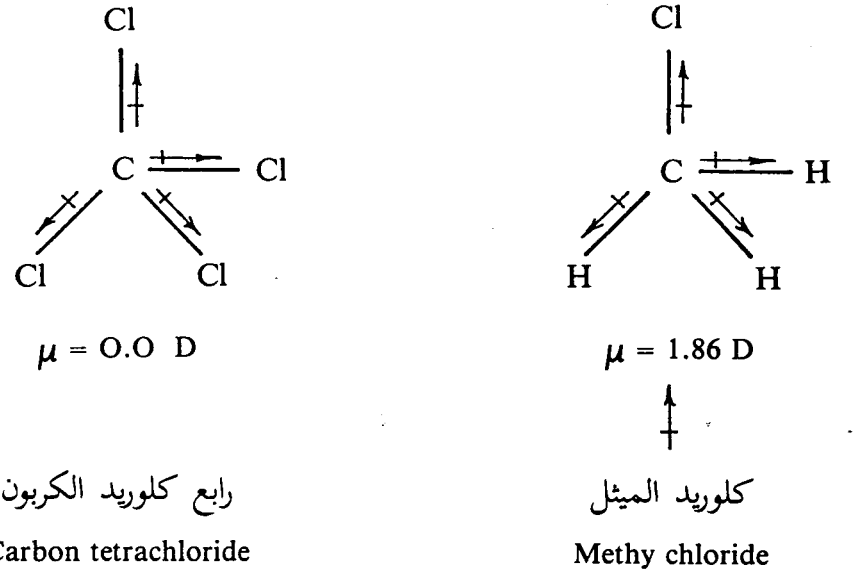
Debye, D e.s.u. Cm

إن جزيئات H_2، O_2، N_2، H_2، وكذلك Br_2 ليس لها عزم قطبي أي أنها جزيئات غير قطبية، وذلك لتماثل الذرتين في كل جزيئ من الجزيئات السابقة، أي أن

الرابطة غير قطبية، حيث تشارك الالكترونات بالتساوي وبالتالي يكون العزم القطبي معدوماً (يساوي صفر).

أما جزيئ HF فإن له عزماً قطبياً كبيراً نظراً للفارق الكبير في السالبية الكهربية بين الفلور والهيدروجين، أي أن ذرة الفلور تجذب السحابة الالكترونية بقوة تجاهها. وبالرغم من أن جزيئ فلوريد الهيدروجين صغير أي أن المسافة بين مراكز الشحنات (d) صغيرة إلا أن الشحنة (e) كبيرة ولذلك فإن العزم القطبي يكون كبيراً.

إن جزيئ الميثان (CH_4) ورابع كلوريد الكربون (CCl_4) ليس لهما عزم قطبي بالرغم من أننا نتوقع على الأقل أن جزيئ CCl_4 قطبي لأن روابطه قطبية إلا أن تماثل الجزيئ يؤدي إلى إلغاء قطبية الروابط (أي أن محصلة قطبية الروابط تساوي صفراً). أما في جزيئ كلوريد الميثل (CH_3Cl) فإن قطبية الرابطة بين الكربون ــ والكلور لا تلتغي، وبذلك يكون الجزيئ قطبياً وقد وجد أن عزمه القطبي يساوي 1.86 D. لذلك فإن قطبية الجزيئ لا تعتمد فقط على قطبية الروابط ولكنها تعتمد أيضاً على الشكل الذي يتخذه الجزيئ.

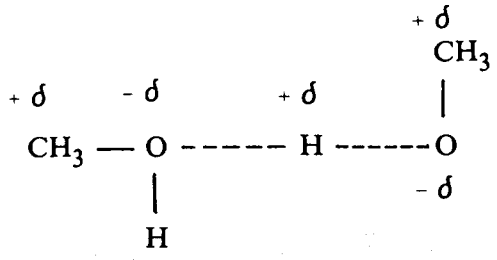


رابع كلوريد الكربون
Carbon tetrachloride

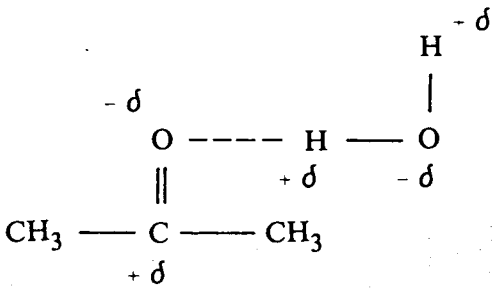
كلوريد الميثل
Methy chloride

إن وجود ظاهرة القطبية في الجزيئات أو عدمها يدلنا على الخواص الفيزيائية للجزيئ مثل معرفة درجة الانصهار (دص mp) والغليان (دغ bp) والذائبية (s)، حيث أنه كلما زادت القطبية كلما زادت درجات الغليان والانصهار للجزيئات وذلك للتجاذب الكبير بين الأقطاب المختلفة الشحنة في الجزيئ. فمثلاً نجد أن درجة

غليان الهيدروكربونات المشبعة (جزيئات غير قطبية مثل الميثان) منخفضة نسبياً مقارنة بدرجة غليان الجزيئات العضوية القطبية مثل الكحولات والكيتونات. كما أن الجزيئات غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية (المثل يذوب المثل). على سبيل المثال نجد أن الميثان يذوب في رابع كلوريد الكربون. ولكن الميثان (غير قطبي) لا يذوب في الماء (مذيب قطبي)، لأن التجاذب ضعيف جداً بين الجزيء غير القطبي (الميثان) وجزيئات المذيب القطبية (الماء). ومن جهة أخرى فإن الميثانول (جزيء عضوي عالي القطبية) يذوب في الماء بسهولة. وتجدر الإشارة إلى أن هناك عاملاً آخر بالإضافة للقطبية لتفسير الذائبية وارتفاع درجة الغليان وهو قدرة الجزيئات المختلفة على تكوين روابط هيدروجينية، وشرط تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين هو وجود ذرة الهيدروجين مرتبطة بذرة لها سالبية كهربية عالية مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجين (F, Cl, Br, I) في أحد الجزيئات على الأقل وأن توجد في الجزيء الثاني ذرات لها سالبية كهربية عالية (بمعنى آخر أن الرابطة الهيدروجينية ناشئة بسبب القطبية بين الجزيئات) كما في حالة الماء والميثانول أو الماء والأسيتون. كما يمكن أن تحدث الروابط الهيدروجينية بين جزيئات المركب الواحد نفسه إذا توفرت الشروط السابقة كما في حالة الكحولات (على سبيل المثال جزيئات الميثانول) وبذلك تزداد درجة غليان تلك المواد للتجاذب الكبير بين هذه الجزيئات بسبب الروابط الهيدروجينية.



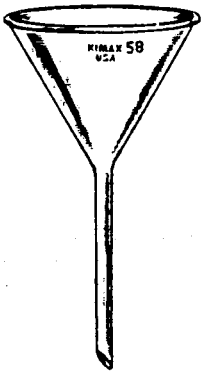
«رابطة هيدروجينية بين جزيئين من الميثانول، تزيد درجة غليانه لتجاذب الجزيئين مع بعضهما بسبب الرابطة الهيدروجينية بالإضافة إلى التجاذب الحاصل بسبب القطبية».



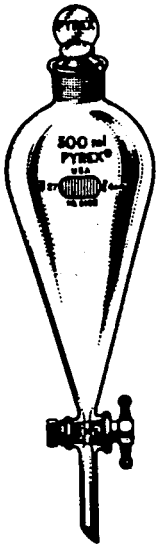
«رابطة هيدروجينية بين جزيء ماء وجزيء أسيتون بالإضافة إلى قطبية كل من الجزئين تسهل عملية ذوبان الأسيتون في الماء».

١ ــ ٤ : الأجهزة والأدوات الشائعة الإستخدام في مختبر الكيمياء العضوية :

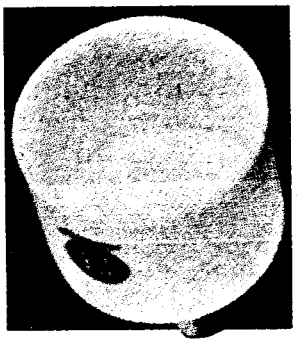
توجد العديد من الأجهزة والأدوات المستخدمة في مختبر الكيمياء العضوية والشكل (١ ــ ١) يبين أهم هذه الأجهزة المستخدمة لغرض مادة الكتاب فقط.



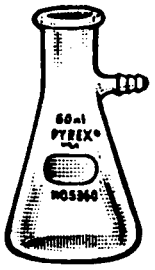
قمع ترشيح



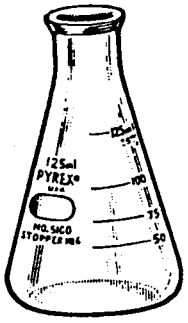
قمع فصل



قمع بخنر

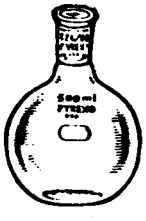


دورق الترشيح

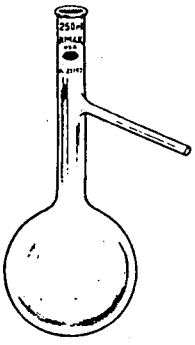


دورق مخروطي

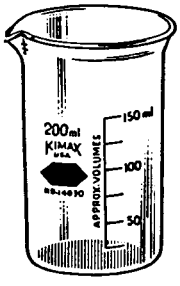
دورق حجمي



دورق مستدير القعر



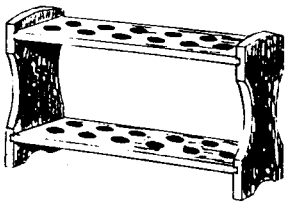
دورق تقطير



كأس مدرج

شكل (١ ــ ١)
الأجهزة والأدوات الشائعة الاستخدام في مختبر الكيمياء العضوية

أنبوب اختبار

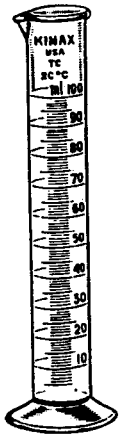


حامل أنابيب اختبار

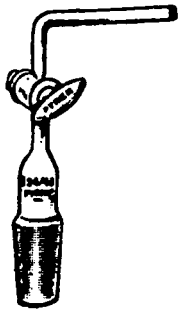
انبوب طرد مركزي

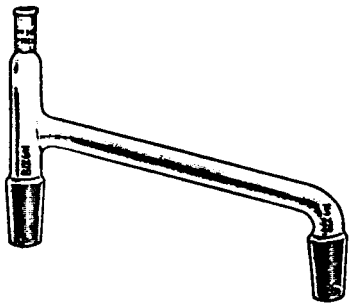
مكثف

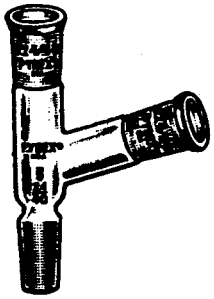
أنبوب كلوريد الكالسيوم للتجفيف



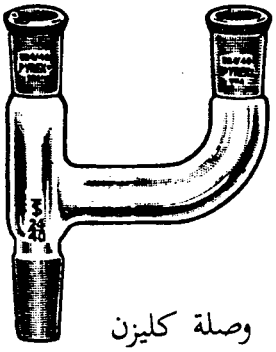
مخبار مدرج



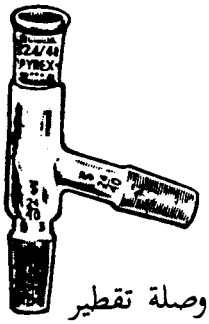




وصلات زجاجية مختلفة



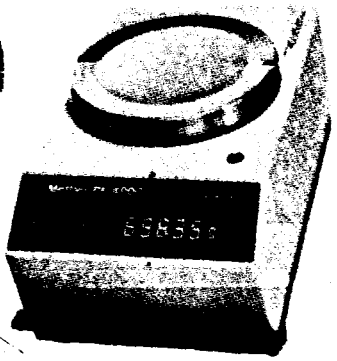
وصلة كليزن



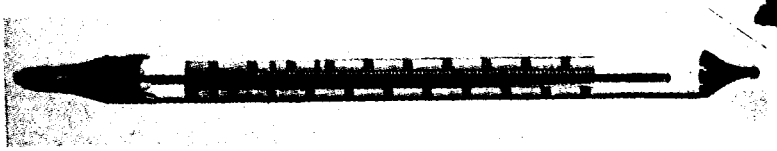
وصلة تقطير

تابع شكل (١ ــ ١)
الأجهزة والأدوات الشائعة الاستخدام
في مختبر الكيمياء العضوية

فرشة لغسيل الاواني الزجاجية

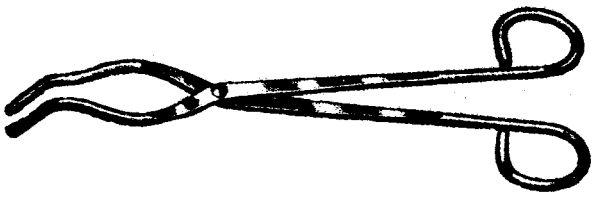


ميزان الكتروني

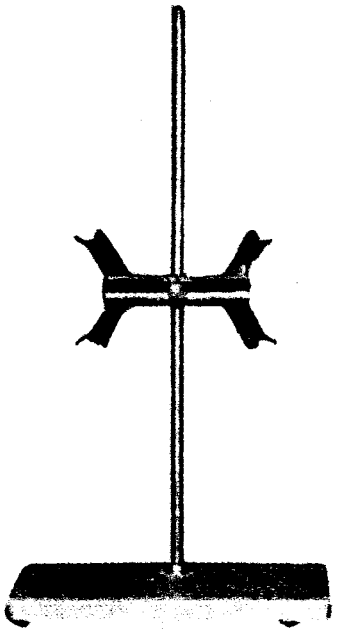


مقياس حرارة (تيرموميتر)

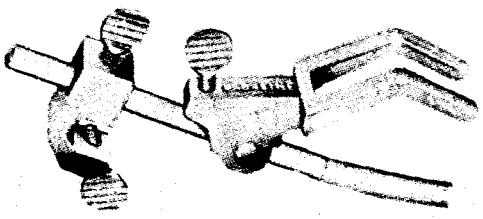
ماسك أنبوب اختبار



ملقاط

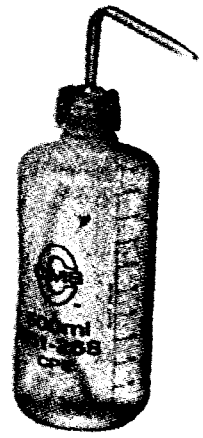


حامل

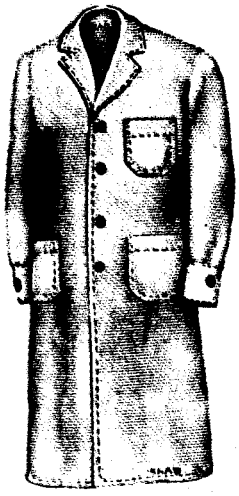


ماسك

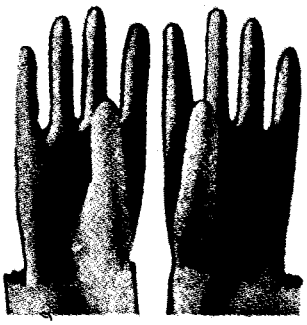
تابع شكل (١ ــ ١)
الأجهزة والأدوات الشائعة الاستخدام
في مختبر الكيمياء العضوية



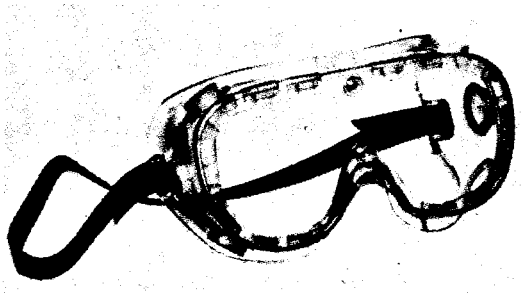
قارورة غسيل



بالطو المختبر



قفـاز



نظـارة

تابع شكل (١ ــ ١)
الأجهزة والأدوات الشائعة الاستخدام
في مختبر الكيمياء العضوية

١ ــ ٥ : أنموذج لكتابة التقريـر :

يسطر جدول على النحو التالي (جدول ١ ــ ١) في نهاية كل فترة عملية وتكتب فيه المعلومات من قبل الطالب. وذلك للتأكد من فهمه لما يعمله في المختبر ولحصوله على التفسير المناسب للنتائج.

اسـم التجربـة	المشاهـدة	النتيجـة
تقطيـر الأسيتون	؟	؟
اختبار الذائبية في الماء	يذوب في الماء	؟
إضافة البروم على الهكسين الحلقي	يختفي لون البروم	؟

١ ــ ٦ : أسئلــة :

س١ : بين مدى خطورة المواد التالية؟

(أ) الصوديوم (ب) البروم (جـ) الهكسان

(د) البنزين (هـ) الميثانول (و) الأسيتون

س٢: ماذا يجب أن تعمل في حالة تعرض الملابس أو الجسم إلى حمض الهيدروكلوريك المركز؟

س٣: هل تأخذ ذرة الكربون الشحنة السالبة أو الموجبة في المركبات التالية؟

(أ) CH_3F (ب) CH_3Na

(جـ) $(CH_3)_2S$ (د) $(CH_3)_3\ N$

س٤: رتب درجات غليان المركبات الآتية ترتيباً تصاعدياً. واذكر السبب؟

(أ) $HCHO$ (ب) $CH_3\ OH$ (جـ) $CH_3\ CH_3$

س٥ : رتب درجة ذائبية المركبات الآتية في الماء ترتيباً تصاعدياً. واذكر السبب؟

(أ) $CH_3\ COOH$ (ب) $CH_3\ CH_2$ - I (جـ) $CH_3\ O\ CH_3$

س٦: إذا كان لديك مادة سهلة التطاير فأيهما أفضل :

(أ) أن تضعها في كأس عادي.

(ب) أن تضعها في دورق مخروطي الشكل.

ولماذا؟

والآخر متحرك. وتستخدم لفصل المركبات ذات الإختلاف الواضح في القطبية.

وإذا ما تمت عملية الفصل بإحدى الطرق آنفة الذكر فإنه يمكن التأكد من نقاء المادة إذا كانت صلبة بإجراء درجة انصهارها. ودرجة الإنصهار هي درجة الحرارة التي يكون عندها صنفا المادة الصلب والسائل في حالة توازن بدون أي تغير في درجة الحرارة لهما. أي أنه عند درجة حرارة معينة تبدأ المادة الصلبة في الإنصهار ثم لا يحدث بعد ذلك أي تغير في درجة حرارة الصنفين حتى تنصهر المادة الصلبة تماماً. ودرجة الإنصهار لمادة هي درجة الحرارة التي يتساوى عندها الضغط البخاري للصنف السائل مع الضغط البخاري للصنف الصلب لهذه المادة. وتنخفض درجة الإنصهار للمادة النقية إذا كان بها شوائب نتيجة لإنخفاض الضغط البخاري للمادة المنصهرة بسبب وجود الشوائب.

أما إذا كانت المادة سائلة فإنه يمكن التأكد من نقائها بقياس درجة غليانها ومقارنتها بالعينة النقية. ودرجة الغليان هي الدرجة التي عندها يتساوى الضغط البخاري للمادة مع الضغط الجوي وبالتالي فإن أي شوائب أخرى موجودة في المادة ستغير الضغط البخاري للمادة وبالتالي تكون درجة غليانها متغيرة وغير ثابتة. أمَّا إذا كانت نقية فإنها تغلي عند درجة حرارة معينة وثابتة.

هذا ويمكن التأكد من نقاء المواد الصلبة والسائلة بشكل عام باستخدام الأجهزة الحديثة مثل أجهزة الفصل اللوني وأجهزة الطيف بالإضافة إلى الطرق التقليدية والتي سنتطرق لها في هذا الكتاب.

٢ ــ ٢ : إعادة البلورة :

يتم اختيار المذيب المناسب الذي لا يتفاعل مع المادة الصلبة المراد تنقيتها والذي يذيبها عند درجة حرارة مرتفعة ولا يذيبها عند درجات الحرارة العادية، وبذلك تترسب المادة عندما يبرد المحلول. وغالباً ما يستخدم الفحم النباتي أثناء عملية البلورة ليمتز الشوائب الملونة.

تجربة (بلورة حمض بنزويك) :

زن حوالي ١٫٥ جم من حمض بنزويك، وضعه في دورق مخروطي *conical flask* سعته ١٠٠ مل. بعد ذلك أضف ٣٥ مل ماء مقطر

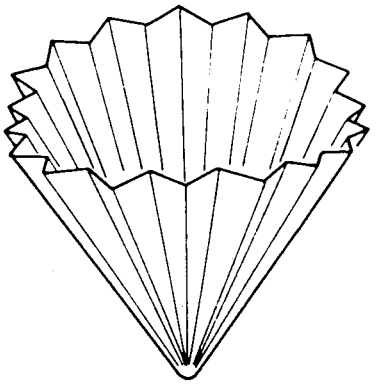
وقليلاً من الفحم النباتي وخرزتا غليان، ثم سخن الدورق حتى غليان الماء باستخدام موقد بنزن مع تحريك الدورق حتى ذوبان الحمض. رشح المحلول الساخن للتخلص من الفحم النباتي وأية شوائب أخرى غير ذائبة،وذلك باستخدام ورقة ترشيح ذات طيات (شكل ٢ ــ ١) في قمع ترشيح مع ملاحظة الإسراع بعملية الترشيح هذه حتى لا يترسب أي من بلورات الحمض على ورقة الترشيح ولتفادي ذلك يستخدم قمع ترشيح ساخن. دع الراشح يبرد حتى تنفصل بلورات الحمض (يمكن استخدام حمام ثلجي للتأكد من أن جميع بلورات الحمض قد انفصلت من المذيب). بعد ذلك رشح بلورات الحمض باستخدام قمع بخنر (شكل ٢ ــ ٢)، يوضع في قمع بخنر ورقة ترشيح لها نفس مساحة قاع القمع ثم تلصق في القاع باستخدام قليل من المذيب المستخدم للبلورة). خذ بلورات الحمض وضعها في جفنة وجففها بوضعها في غرفة سحب الغازات لمدة يوم أو في مجفف يحتوي على مادة مجففة للماء مثل كلوريد الكالسيوم. بعد ذلك قس درجة انصهار الحمض النقي وقارنها بدرجة انصهار الحمض قبل البلورة (كلما أزدادت الشوائب كلما انخفضت درجة الإنصهار) وكذلك عين وزن بلورات الحمض النقية واحسب النسبة المئوية للشوائب الموجودة في الحمض.

تجربة «بلورة الأسبرين» :

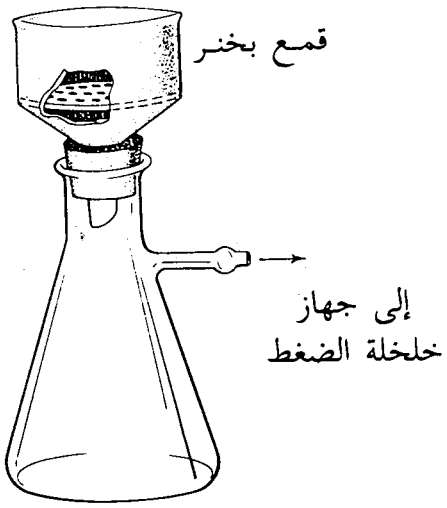
يتم بلورة الأسبرين باتباع نفس الخطوات السابقة مع استخدام الايثانول كمذيب بدل الماء وبذلك يستخدم الحمام المائي للتسخين بدلاً من موقد بنزن لأن الإيثانول يشتعل (انظر ص ٩٠).

تجربة «بلورة الأسيتانيليد» :

إتبع نفس الخطوات السابقة لبلورة حمض البنزويك وذلك باستخدام الماء كمذيب مناسب للبلورة. يمكن إعادة البلورة مرة أخرى للتأكد من نقاء المادة.



شكل (٢ ــ ١)
ورقة ترشيح ذات طيات



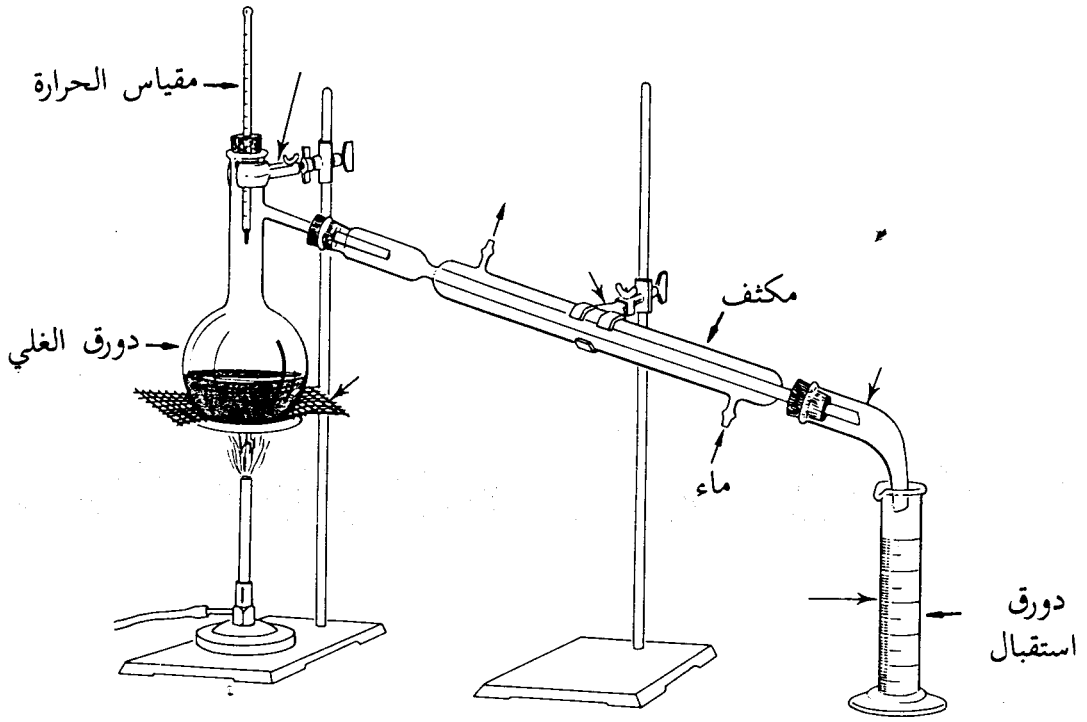
شكل (٢ ــ ٢)
الترشيح تحت ضغط مخلخل
باستخدام قمع بخنر

٢ ــ ٣ : التقطيـر :

في حين أن إعادة البلورة تستخدم لتنقية المواد الصلبة، فإن التقطير يستخدم لتنقية المواد السائلة. ويتم تقطير المادة العضوية عندما نصل إلى درجة غليانها. ودرجة الغليان هي الدرجة التي عندها يتساوى الضغط البخاري للمادة مع الضغط السائد (الجوي) وبالتالي يغلي السائل في دورق التبخير ويتبخر ويتم جمعه في دورق الاستقبال بعد تكثيفه عن طريق مروره على مكثف يحوله من الحالة البخارية إلى الحالة السائلة حيث أن المكثف يحتوي على غلاف خارجي يمر فيه ماء بارد لتكثيف البخار الساخن. ويتم قياس درجة الغليان باستخدام مقياس حرارة Thermometer مثبت على الوصلة adapter المثبتة على دورق الغلي كما يتضح من شكل ٢ ــ ٣.

توجد أربع طرق مختلفة لتقطير المركبات العضوية :

١ ــ التقطير البسيط : ويستخدم لتقطير المواد العضوية النقية نسبياً والتي تغلي عند درجات حرارة منخفضة (أقل من ٢٠٠°م) ولا تتفكك قبل الوصول لدرجة الغليان. والشكل ٢ ــ ٣ يوضح مكونات جهاز التقطير البسيط. ويتم التقطير عند الضغط الجوي.

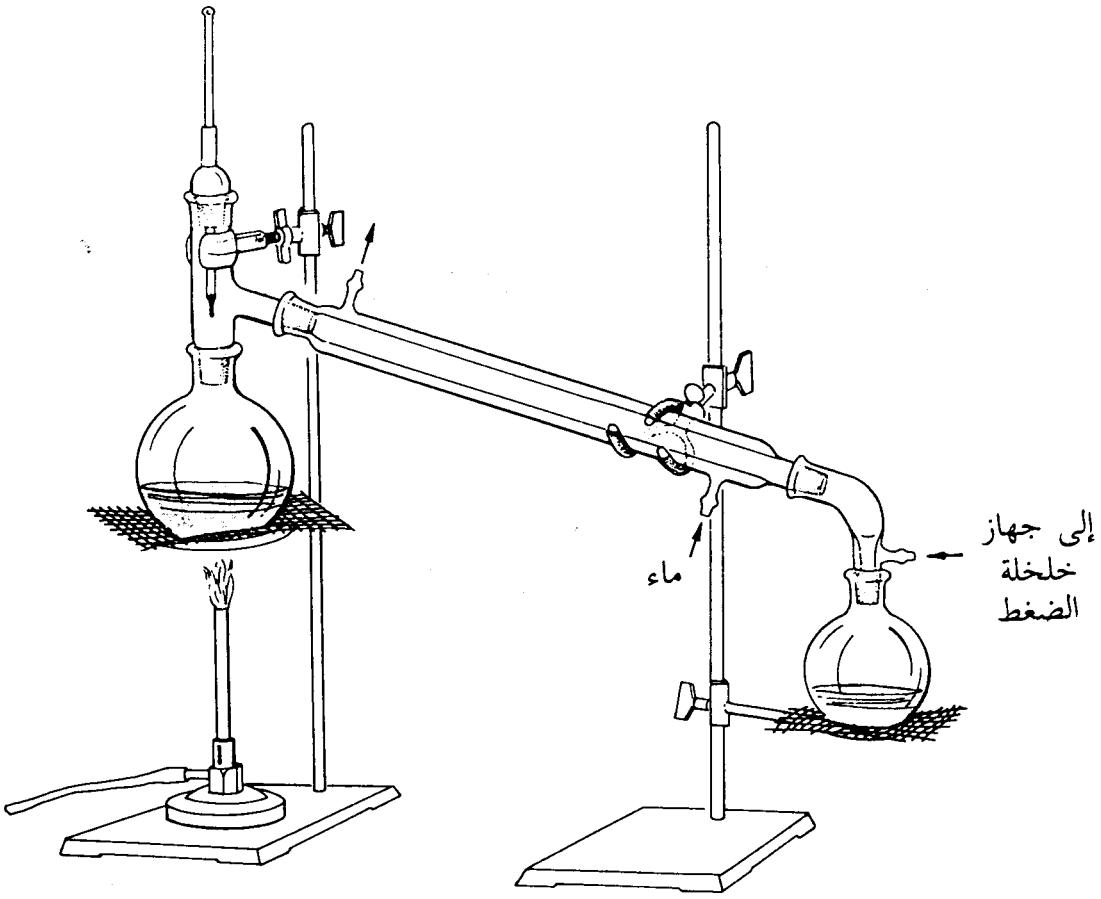


شكل (٢ ــ ٣) جهاز التقطير البسيط

تجربـــة :

ركب الجهاز الموضح أعلاه (شكل ٢ ــ ٣) لتقطير الاسيتون. ضع ٥٠ مل من الأسيتون في دورق الغلي الذي سعته ١٠٠ مل ثم ضع ثلاث خرزات غلي. يوصل الدورق بوصلة لها فتحتان رأسية وأفقية. يوصل بالفتحة الرأسية مقياس حرارة ويوصل بالفتحة الأفقية مكثف يتصل في النهاية بدورق استقبال. مرر الماء في الغلاف الخارجي للمكثف ثم ابدأ بغليان دورق الغلي باستخدام حمام مائي أو حمام زيتي أو سخان كهربائي (لاتستخدم اللهب المباشر لتفادي حدوث اشتعال)، سجل ملاحظاتك عند بدء الغليان ونزول الأسيتون في دورق الاستقبال ولاحظ درجة الغليان التي يسجلها مقياس الحرارة.

٢ ــ التقطير تحت ضغط مخلخل (التقطير في الفراغ) : ويستخدم في حالة تقطير المواد التي تغلي عند درجات غليان عالية أو التي تتفكك قبل الوصول إلى درجة الغليان. والجهاز المستخدم (شكل ٢ ــ ٤) يشبه جهاز التقطير البسيط فيما عدا اتصاله بجهاز آخر لسحب الهواء وخلخلة الضغط، وبالتالي يصبح الضغط البخاري للمادة عند درجة حرارة منخفضة مساوياً للضغط السائد

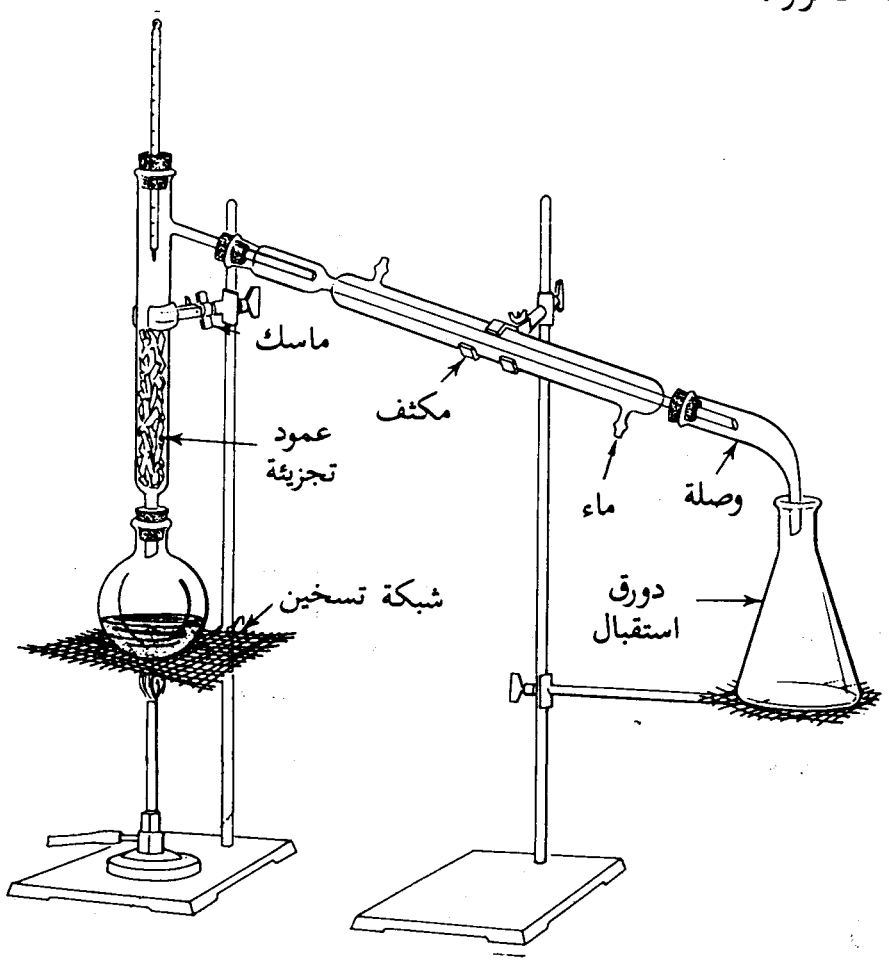


شكل (٢ ــ ٤) جهاز التقطير تحت ضغط مخلخل

(الجوي)، أي أن المادة تغلي عند درجات حرارة منخفضة.

٣ ــ التقطير البخاري : سبق وأن عرفنا أن درجة الغليان هي الدرجة التي يتساوى فيها الضغط البخاري للمادة مع الضغط السائد (الضغط الجوي). يستفاد من هذه الظاهرة في تقطير بعض المواد التي لا تذوب في الماء ولا تتفاعل معه حيث يضاف الماء إلى المادة وبالتالي فإن الضغط البخاري للماء يضاف إلى الضغط البخاري للمادة مما يسهل ويسرع عملية تقطيرها عند درجات حرارة أقل من ١٠٠°م وهي درجة غليان الماء. وتستخدم هذه الطريقة في تقطير بعض المواد ذات درجات الغليان المرتفعة أو التي تتفكك قبل أن تصل لدرجة الغليان. وجهاز التقطير البخاري لا يختلف عن جهاز التقطير البسيط إلاَّ بإضافة الماء أو البخار إلى دورق الغلي. وكمثال على التقطير البخاري هو تقطير بروموبنزين (يغلي عند ١٥٦°م) بينما يغلي في وجود الماء عند ٩٥,٥°م.

٤ ــ التقطير التجزئي : يستخدم في حالة وجود شوائب كثيرة في المادة المراد تقطيرها أو في حالة وجود مزيج شبه متساوي من مادتين أو أكثر. ويختلف جهاز التقطير التجزئي عن البسيط باحتوائه على عمود تجزيئة متصل بدورق الغلي (شكل ٢ ــ ٥). ويستفاد من عمود التجزيئة هذا لإتاحة فرصة أكبر لفصل مكونات الخليط حيث يبدأ غليان المادة الأقل درجة غليان ويتم استقبالها في دورق الاستقبال، ويتم ارتفاع درجة الغليان تدريجياً وكلما زادت درجة الغليان كلما زادت كمية المادة الأعلى درجة غليان في مصاحبتها للمادة الأقل درجة غليان حتى ترتفع درجة الحرارة إلى حد تنتهي فيه المادة الأقل درجة غليان ويبدأ تقطير المادة الأعلى درجة غليان بصورة نقية. أي أن هناك ثلاث أجزاء رئيسية. الجزء الأول يمثل المادة النقية الأقل درجة غليان والجزء الأخير المادة النقية الأعلى درجة غليان وفي الجزء الوسط توجد المادتان مختلطتين مع بعضهما بنسب مختلفة حسب درجة الحرارة.



شكل (٢ ــ ٥) جهاز التقطير التجزئي

تجربة :

افصل الكحول الإيثيلي عن الماء (ص ٩١).

٢ ــ ٤ : الاستخلاص بالمذيبات :

تعتمد فكرة الإستخلاص بالمذيبات على الذائبية والتي هي الأخرى تعتمد على الروابط الكيميائية للجزيئات العضوية. فمثلاً نجد أن المركب ذا الروابط الأيونية يذوب في الماء والمذيبات العالية القطبية بينما يذوب المركب ذو الروابط التساهمية غير القطبية في المذيبات غير القطبية. وكلما زادت قطبية الروابط التساهمية كلما كان المركب يميل إلى الذوبان في الماء والمذيبات القطبية الأخرى. وتزداد ذائبية المركب العضوي في الماء كلما زاد عدد المجموعات الفعالة القطبية وتقل الذائبية في الماء كلما زاد طول السلسلة الهيدروكربونية غير القطبية (انظر ص ١٤). فمثلاً الكحول الإيثيلي يذوب بأي نسبة في الماء بينما التولوين لا يذوب في الماء وعلى هذا الأساس يمكن فصلهما (استخلاصهما). وكذلك يذوب سكر الجلوكوز في الماء بينما لا يذوب الهبتانول.

وتستعمل عملية الإستخلاص بالمذيبات في فصل المنتجات الطبيعية من مصادرها الطبيعية مثل إستخلاص الكافين من الشاي أو القهوة. وكذلك تستعمل هذه الطريقة في إستخلاص المركب العضوي المطلوب من نواتج التفاعل الجانبية خاصة غير العضوية بعد نهاية التفاعل الكيميائي حيث أن معظم المركبات غير العضوية هي مركبات أيونية تذوب في الطبقة المائية بينما المركب العضوي يذوب في طبقة المذيب العضوي المستخدم وهكذا يتم فصلهما، لأن الطبقة المائية لا تمتزج مع طبقة المذيب العضوي حيث يستخدم قمع فصل لهذا الغرض. وفي الغالب تكون الطبقة المائية هي الطبقة السفلى وطبقة المذيب العضوي هي الطبقة العليا لأن معظم المذيبات العضوية أقل كثافة من الماء فيما عدا بعض الهاليدات العضوية مثل كلوريد الميثلين والكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون حيث يطفو الماء فوقها.

ومن الاستخدامات الأخرى للإستخلاص هو فصل المركبات العضوية القاعدية (مثل الأمينات) أو الحمضية (مثل الحموض الكربوكسيلية والفينولات) بصورة نقية. ويستخدم لهذا الغرض إضافة حموض غير عضوية (معدنية) لتتفاعل مع القواعد

العضوية (الأمينات) وبالتالي تعطي أملاحاً تذوب في الماء مما يسهل فصل الأمينات على صورة أملاح عن الشوائب العضوية الأخرى. بينما يمكن فصل الحموض أو الفينولات عن الشوائب العضوية الأخرى بمعاملتها بالقواعد حيث تعطي أملاحاً تذوب في الماء تاركة الشوائب العضوية الأخرى في طبقة المذيب العضوي. يمكن بعد ذلك ترجيع أملاح الأمينات إلى أمينات حرة بمعاملة هذه الأملاح بحمض غير عضوي. كما يمكن إعادة تكوين الحموض العضوية والفينولات من أملاحها بمعاملتها بالقاعدة غير العضوية وذلك بعد فصل الشوائب العضوية. والمعادلات التالية توضح ذلك.

$$R\,NH_2 + HCl \xrightarrow{\text{ماء + مذيب عضوي}} \overset{+}{R}NH_3\,Cl^-$$

أمين (يذوب في طبقة المذيب العضوي) — حمض غير عضوي — ملح الأمين (يذوب في طبقة الماء)

$$\overset{+}{R}NH_3\,Cl^- + NaOH \xrightarrow{\text{ماء + مذيب عضوي}} RNH_2 + NaCl + H_2O$$

ملح (يذوب في طبقة الماء) — أمين (يذوب في طبقة المذيب العضوي ويترسب في الماء إذا كان صلباً)

$$RCOOH + Na\,OH \xrightarrow{\text{ماء + مذيب عضوي}} RCOO^-Na^+ + H_2O$$

حمض كربوكسيلي (يذوب في طبقة المذيب العضوي) — ملح الحمض (يذوب في طبقة الماء)

$$RCOO^-Na^+ + HCl \xrightarrow{\text{ماء + مذيب عضوي}} RCOOH + NaCl$$

(يذوب في طبقة المذيب العضوي ويترسب في الماء إذا كان صلباً)

تضاف في بعض الأحيان بعض المجففات لطبقة المذيب العضوي التي تحتوي على المركب المراد تنقيته وذلك بعد فصله من طبقة الماء. والغرض من إضافة هذه المجففات هو التخلص من أي أثر بسيط للماء في المذيب العضوي. ثم يتم التخلص من المجففات بترشيحها حيث أنها لا تذوب في المذيب العضوي. ومن المجففات الشائعة الاستخدام كل من كبريتات الصوديوم وكبريتات الكالسيوم وكبريتات المغنسيوم وكلوريد الكالسيوم.

تجـربـة : «فصل الكافين من الشاي أو القهوة».

تفصل باستخدام الماء والكلوروفورم (انظر الفصل الخامس، ص ٩٥).

تجـربـة : «فصل حمض بنزويك وميتا – نيتروأنيلين» :

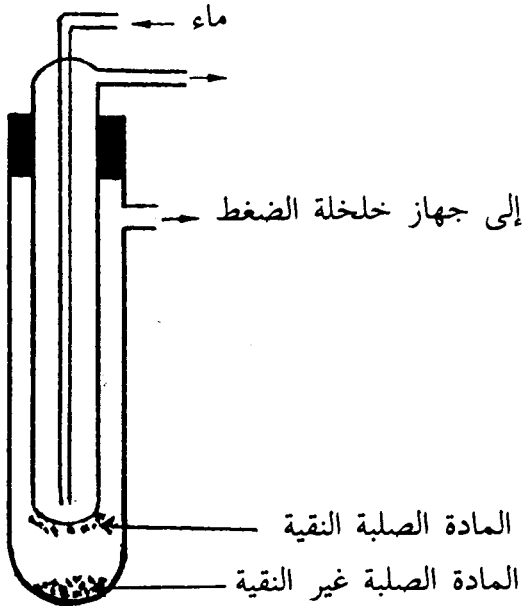
ضع ٣ جم من مخلوط يتكون من حمض بنزويك وميتا ــ نيتروأنيلين في قمع فصل سعته ١٠٠ مل يحتوي على ٣٠ مل كلوروفورم. ضع في قمع الفصل ١٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠٪) ورج محتويات القمع جيداً لمدة سبع دقائق حتى يكتمل التفاعل بين هيدروكسيد الصوديوم وحمض البنزويك وبذلك يتكون ملح الحمض الذي يذوب في الطبقة المائية بينما تحتوي طبقة الكلوروفورم على الأمين، لابد أثناء الرج من قلب القمع وفتح صمامه من وقت لآخر للتخلص من أي غازات متجمعة بالداخل نتيجة الحرارة أو التفاعل. بعد ذلك افتح صمام قمع الفصل واجمع الطبقة المائية (الطبقة العلوية في قمع الفصل) في كأس سعته ١٠٠ مل. حمَّض الماء الموجود بالكأس بإضافة عدة قطرات من حمض الهيدروكلوريك المركز بالتدريج حتى يتكون راسب واضح. رشح الراسب باستعمال قمع بخنر. انقل الراسب إلى جفنة وضعه في غرفة سحب الغازات لكي يجف. وفي اليوم التالي زن الراسب وقس درجة الإنصهار وقارنها بدرجة إنصهار الحمض أو الأمين النقيين.

أما بالنسبة لطبقة الكلوروفورم فضعها مرة ثانية في قمع الفصل. أضف إليها ٣٠ مل من حمض الهيدروكلوريك (١٠٪). رج

محتويات القمع جيداً لمدة خمس دقائق ثم اترك القمع يستقر ثم افصل الطبقة المائية وضعها في كأس سعته ١٠٠ مل. أضف إلى الكأس المحتوى على الطبقة المائية ٢٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (٢٠٪) وبذلك يتكون راسب. رشح الراسب باستعمال قمع بخنر. انقل الراسب إلى جفنة وضعه في غرفة سحب الغازات لكي يجف. وفي اليوم التالي زن الراسب وقس درجة الإنصهار وقارنها بدرجة انصهار الحمض أو الأمين النقيين. بعد معرفة الحمض والأمين من مقارنة درجة الإنصهار، عين النسبة المئوية لكل منهما في المخلوط.

٢ ــ ٥ : التسامي :

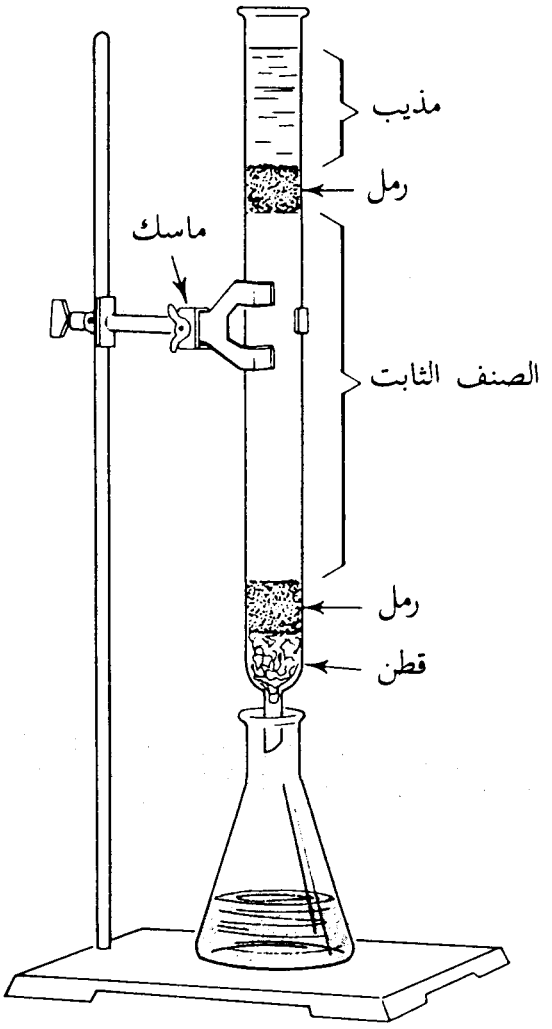
التسامي يشبه التقطير، إلاَّ أنه يحدث تحول للمادة الصلبة إلى بخار بدون المرور على الحالة السائلة ثم يحدث تكثيف للبخار إلى الحالة الصلبة. وتحدث هذه العملية غالباً تحت ضغط مخلخل (شكل ٢ ــ٦). وتستخدم هذه الطريقة لتنقية عدد محدود من المركبات التي تتميز بقوى تجاذب بلورية ضعيفة وبضغط بخاري عال عند درجة حرارة أقل من درجة انصهارها، مثل اليود والكافين وغيرهما.



شكل ٢ ــ ٦ جهاز التسامي

٢ ــ ٦ : الفصــل اللونــي :

بالرغم من تنوع طرق الفصل اللوني مثل طريقة العمود (شكل ٢ ــ ٧)، طريقة الطبقة الرفيعة، طريقة الورق إلا أن مبدأها واحد. يذاب الخليط في المذيب المناسب (الصنف المتحرك) ويمرر على الصنف الثابت قد يكون عموداً أو شريطاً من الورق أو غيره. والصنف المتحرك قد يكون مادة سائلة أو غاز. وعندما يكون الصنف الثابت مادة صلبة مثل الألومينا أو السليكا فإنه يطلق على هذه العملية بالأدمصاص. والمركبات المدمصة يمكن تحريكها على الصنف الثابت بواسطة مذيبات مختلفة، ويكون التدرج في العادة من مذيبات غير قطبية أولاً ثم مذيبات قطبية.



شكل (٢ ــ ٧) عمود كروماتوجرافي

ففي حالة كروماتوجرافي العمود يتم وضع الصنف الثابت (مثل مادة سليكاجل) في عمود (سحاحة) ثم يوضع في العمود محلول المواد المراد فصلها، حيث يتم امتزاز جزيئات هذه المواد على سطح الصنف الثابت. ثم يضاف مذيب مناسب (الصنف المتحرك) إلى العمود كي يتم فصل محلول المواد حسب قطبيتها. حيث تنفصل المادة غير القطبية أولاً، ويتم استقبالها في دورق استقبال مع المذيب المضاف. ولكي تنفصل المادة الأكثر قطبية فلا بد من استخدام مذيب قطبي. وفي العادة يستخدم خليط من مذيبين، أحدهما قطبي والآخر غير قطبي ويتم في كل مرة زيادة كمية المذيب القطبي حتى تخرج جميع المواد من العمود بعد انفصالها عن بعضها البعض.

إن أنواع الكروماتوجرافي الأخرى تعتمد على نفس المبدأ حيث يتم تحرك المادة غير القطبية بصورة أسرع من المادة القطبية وبالتالي يتم فصل المواد على أساس من معرفة قطبيتها.

٢ ــ ٧ أسئلة :

س١ : رتب قطبية جزيئات المذيبات الآتية ترتيباً تصاعدياً :

(أ) الإيثانول (ب) الهكسان

(جـ) رابع كلوريد الكربون (د) الكلوروفورم

س٢ : هل يمكن إعادة بلورة المواد التالية. ولماذا؟

(أ) الإيثانول (ب) الميثان

(جـ) البنزالدهيد (د) الأسيتوفينون

س٣ : أي من طرق التقطير يصلح لتقطير المواد التالية :

(أ) الميثانول (ب) البترول الخام

(جـ) الجليسيرالدهيد

س٤ : أي المركبات الآتية يعتبر حمضياً وأيها يعتبر قاعدياً أو متعادلاً :

(أ) البيريدين (ب) الفينول

(جـ) البنزين (د) حمض الخل

س٥ : أي المركبات الآتية يذوب في الماء. ولماذا؟

(أ) الإيثانول (ب) حمض الخل

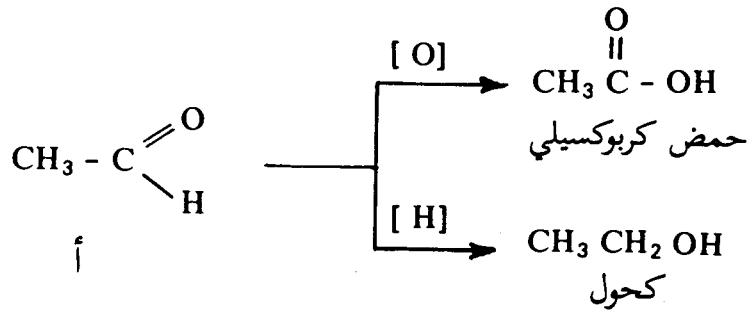
(جـ) الكلوروفورم (د) الهكسان

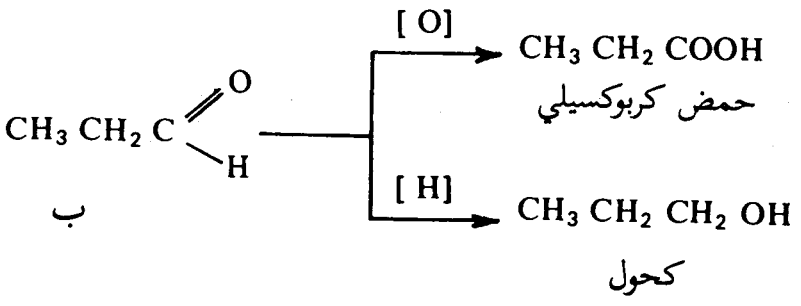
س٦ : اقترح خطوات تجربة الإستخلاص بالمذيبات لفصل بنزوات الميثل (إستر) من الأنيلين.

٣ الفصل الثالث : الكشف عن المجموعات الفعالة في المركبات العضوية

٣ ــ ١ : مقدمة :

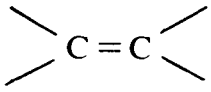
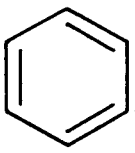
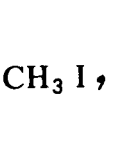
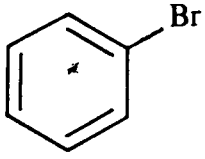
يطلق لفظ المجموعة الفعالة Functional Group على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب. فعلى سبيل المثال فإن المركبين أ، ب المحتويين على مجموعة CHO المميزة للألدهيدات لهما صفات وخواص كيميائية متشابهة وكل واحد منهما يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي كما في التفاعلات التالية :



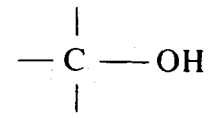
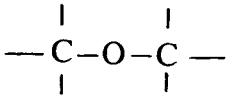
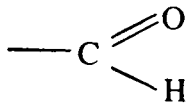
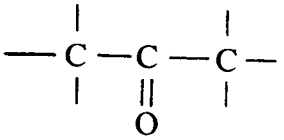
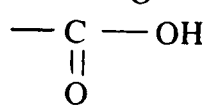
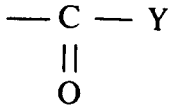
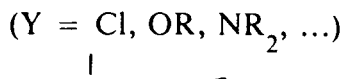
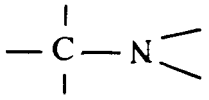
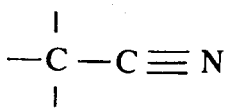
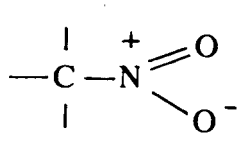
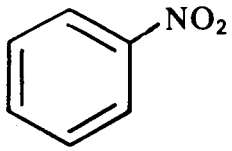
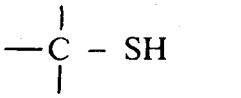


وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبين فإنهما يعطيان نواتج متشابهة نظراً لوجود مجموعة الألدهيد (- CHO) المشتركة في تركيبهما بغض النظر عن بقية الجزيء. وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي، ووفقاً لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة. وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعة فعالة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية وكذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذه المركبات. ولذلك فإننا سندرس كيف نتعرف عملياً على هذه المجموعات الفعالة وبالطرق التقليدية عن طريق معرفة تفاعلات كل مجموعة فعالة على حدة. هذا ولن نتطرق للطرق الآلية مثل طيف الأشعة تحت الحمراء IR وطيف الطنين النووي المغناطيسي NMR وغيرها لأن ذلك يخرج عن مستوى الطلبة المعد لهم هذا الكتاب.

جدول ٣ ــ ١ : المجموعات الفعالة :

الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة	اسم المجموعة الفعالة	أمثلة
	الألكينات	$H_2C = CH_2$
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$-C \equiv C-$	الألكاينات	$H - C \equiv C - H$
	الهاليدات العضوية	

تابع جدول ٣ ــ ١ :

الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة	اسم المجموعة الفعالة	أمثلة
	الكحولات	$CH_3\,CH_2\,OH$
	الايثرات	$CH_3 - O - CH_3$
	الألدهيدات	$CH_3\,CHO$
	الكيتونات	$CH_3\,COCH_3$
	الحموض الكربوكسيلية	$HCOOH$
	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	$CH_3\,\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}\!-\!OCH_3$
		$(Y = Cl, OR, NR_2, \ldots)$
	الأمينات	$CH_3\,NH_2\,, CH_3\,\overset{CH_3}{\underset{\|}{N}}H$
	النيتريلات	$CH_3\,CN$.
	مركبات نيترو	$CH_3\,NO_2$, 
	الثيولات	CH_3SH

٣ ــ ٢ : الهيدروكربونات :

تسمى المركبات التي تحتوي على عنصر الكربون والهيدروجين فقط بالهيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية). وتقسم بناء على تركيبها وخواصها الكيميائية إلى ثلاثة أقسام :

١ ــ **الهيدروكربونات المشبعة** : وتعرف بالألكانات Alkanes (الاسم القديم بارافينات Paraffins) وهي التي ترتبط بروابط أحادية فقط، أي أن ذرات الكربون ترتبط بأربع ذرات أخرى سواء ذرات هيدروجين أو ذرات كربون. وتنقسم إلى قسمين :

(أ) مركبات هيدروكربونية مشبعة مفتوحة (ألكانات مفتوحة): لهذه المركبات الصيغة العامة C_nH_{2n+2}، وأبسط هذه المركبات هو الميثان.

(ب) مركبات هيدروكربونية مشبعة حلقية (ألكانات حلقية)، وتأخذ الصيغة العامة C_nH_{2n}.

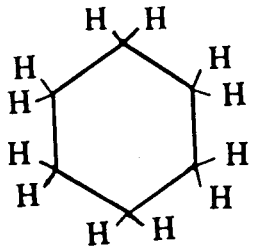
٢ ــ **الهيدروكربونات غير المشبعة** : وهي التي يكون فيها روابط ثنائية أو ثلاثية بين ذرات الكربون. وتنقسم إلى قسمين :

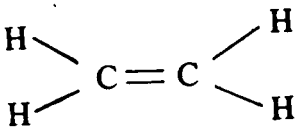
(أ) الألكينات Alkenes، وهي التي توجد فيها رابطة ثنائية بين ذرتي كربون.

(ب) الألكاينات Alkynes، وتحوي رابطة ثلاثية بين ذرتي كربون.

كما تجدر الإشارة إلى أن النوع الأول والثاني (الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة) تسمى مركبات أليفاتية. وقد تكون مركبات مفتوحة أو حلقية.

٣ ــ **الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية)** : هي مركبات هيدروكربونية غير مشبعة. ولكنها تختلف عن النوع الثاني في كونها مركبات حلقية ذات روابط ثنائية متبادلة، ولها صفات مختلفة عن صفات مركبات القسم الثاني.





ايثلين
Ethylene

هيدروكربون غير مشبع
(الكين)

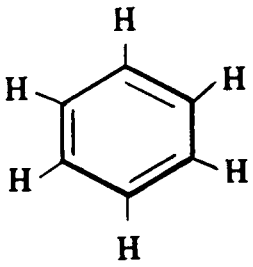
هكسان حلقي
Cyclohexane

هيدروكربون مشبع حلقي
(الكان حلقي)

$CH_3\,CH_2\,CH_3$ ،

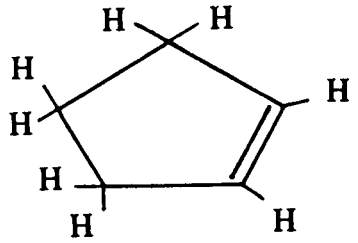
بروبان
Propane

هيدروكربون مشبع مفتوح
(الكان)



بنزين
Benzene

هيدروكربون أروماتي
(لاحظ الروابط
الثنائية متبادلة)



بنتين حلقي
Cyclopentene

هيدروكربون غير مشبع حلقي
(ألكين حلقي)

$H-C\equiv C-H$ ،

اسيتيلين
Acetylene

هيدروكربون غير مشبع
(ألكاين)

تعتبر الهيدروكربونات مركبات غير قطبية حيث أنها تتكون من الكربون والهيدروجين فقط. لذلك نتوقع ان تلك المركبات لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء. كما نتوقع أن تكون درجة غليانها وانصهارها منخفضة. وقد وجد بالفعل أن الهيدروكربونات الأولى التي تتكون من ذرة إلى أربع ذرات كربون عبارة عن غازات، أما الهيدروكربونات المكونة من خمس إلى سبع عشرة ذرة كربون فهي سائلة. والمركبات العليا (أعلى من C_{17}) مواد صلبة. وتجدر الإشارة إلى أن درجة الغليان والانصهار تزداد كلما زاد عدد ذرات الكربون وتقل كلما زاد التفرع في السلسلة الأساسية لذرات الكربون. تمتاز الهيدروكربونات بانخفاض كثافتها. وبالرغم من أن الكثافة تزداد بزيادة عدد ذرات الكربون إلا أنها تبقى دائماً أقل من الواحد وبالتالي فإنها جميعاً أقل كثافة من الماء.

يمكن التعرف على الهيدروكربونات بالطرق التالية :

١ ــ الذائبيـة : سبق وأن عرفنا أن الهيدروكربونات لا تذوب بأي نسبة في الماء ولا تتأثر بالمحلول الحمضي أو القاعدي.

تجـربـة :

ضع ٠,١ مل (٠,١ جم) من الهكسان في أنبوب اختبار وأضف ٢ مل من الماء ثم رج الأنبوب ولاحظ الذائبية.

٢ ــ الحـرق : تحترق الهيدروكربونات الأليفاتية معطية لهباً أزرقاً مصفراً مخلفة دخاناً خفيفاً، أماً الهيدروكربونات الأروماتية فإنها تحترق معطية لهباً أصفراً مخلفة دخاناً أسوداً كثيفاً. وحرق الهيدروكربونات يتم بتفاعلها مع كمية زائدة من الأكسجين حيث يتكون ثاني أكسيد الكربون والماء وكمية كبيرة من الطاقة (حرارة الإحتراق ΔH)، لذلك تستخدم الهيدروكربونات وخاصة الألكانات كوقود. ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية :

$$CH_3\,CH_2\,CH_3 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4\,H_2O + 530.6\ \text{K cal.}$$

$$\therefore \Delta H = -530.6\ \text{K cal./mole}$$

تجـربـة :

ضع عدة قطرات من البنزين في جفنة وأحرقها ولاحظ الدخان ولون اللهب، أعد التجربة مع الهكسان ولاحظ الفرق.

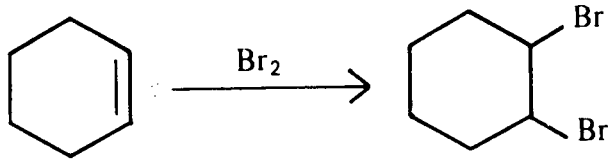
٣ ــ تفاعل الهيدروكربونات مع البروم : الألكانات مركبات غير نشطة كيميائياً وتخضع لتفاعلات محدودة جداً. فهي لا تتفاعل مع البروم في الظلام ولكنها تتفاعل معه ببطء في الضوء حيث يقوم الضوء بشطر جزيء البروم عن طريق تكوين جذور حرة ويتم استبدال ذرة الهيدروجين بذرة بروم. أماً الألكينات والألكاينات فإنها تتفاعل مع البروم بسرعة بدون الحاجة إلى وجود الضوء حيث يتم إضافة جزيء بروم إلى طرفي الرابطة المضاعفة أماً الهيدروكربونات الأروماتية فإنها تتفاعل مع البروم ببطء ويلزم للتفاعل وجود عامل مساعد مثل أيونات الحديد، ويتم التفاعل باستبدال إحدى ذرات هيدروجين الحلقة الأروماتية بذرة بروم. وهذا ما يميز الهيدروكربونات

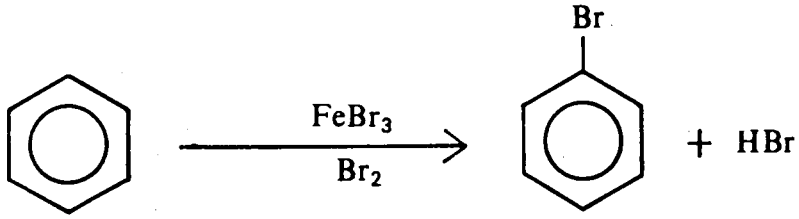
الأروماتية على الألكينات حيث أن الرابطة الثنائية في المركبات الأروماتية لاموضعية وهي على شكل سحابة الكترونية تقع فوق وأسفل الحلقة الأروماتية.

يمكن الاستدلال على حدوث تفاعل مع البروم من اختفاء لونه الأحمر البرتقالي.

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء}]{Br_2} CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\,CH_3 + HBr$$

عديم اللون





تجـربة (*) :

خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في الأنبوب رقم (١) ١ مل من الهكسان وفي الأنبوب رقم (٢) ٠,٥ مل من الهكسين الحلقي، وفي الأنبوب رقم (٣) ١ مل من البنزين، أضف إلى كل من الأنابيب الثلاثة عدة قطرات من البروم(*) في رابع كلوريدالكربون. لاحظ لون البروم هل يختفي في أيٍّ من الأنابيب الثلاثة أم لا. بعد ذلك عرض الأنبوب رقم (١) لضوء الشمس لمدة ٢٠ دقيقة ولاحظ لون البروم. في هذه الأثناء أضف على الأنبوب رقم (٣) كمية قليلة من برادة الحديد أو كلوريد الحديديك ثم ضع الأنبوب في حمام مائي دافيء (٥٠°م) لمدة ٢٠ دقيقة ولاحظ لون البروم.

(*) البروم سائل سريع التبخر وهو لا يشتعل ولكنه سام جداً ويؤثر على الجلد والعينين والجهاز التنفسي. لذلك يجب وضعه واستعماله في غرفة خزانة الغازات.

٤ ــ تفاعل الهيدروكربونات مع برمنجنات البوتاسيوم (اختبار باير) : تحت الظروف العادية لا تتفاعل الألكانات أو الهيدروكربونات العطرية مع محلول برمنجنات البوتاسيوم. أماً الألكينات والألكاينات فإنها تتفاعل مع البرمنجنات بسرعة حيث يختفي لون البرمنجنات الأرجواني ويترسب ثاني أكسيد المنجنيز البني. والتفاعل عبارة عن أكسدة حيث تتأكسد الألكينات إلى جليكولات وتتأكسد الألكاينات إلى ألدهيدات أو كيتونات. تجدر الإشارة هنا إلى أن كل من الألدهيدات والفينولات يعطي نتيجة إيجابية مع اختبار باير.

$$R_2C=CR_2 \xrightarrow{KMnO_4/H_2O} \underset{OH\ OH}{\overset{R}{\overset{R}{\diagdown}}\!\!\diagup C-C\!\!\overset{R}{\overset{R}{\diagdown}}} + MnO_2 + KOH$$

$$CH_3CH_2CH_2C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H_2O} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + MnO_2 + KOH$$

تجـربـة :

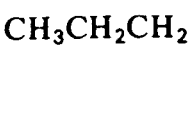
خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في الأنبوب رقم (١) ٠,٥ مل من الهكسان وفي الأنبوب رقم (٢) ٠,٥ مل من الهكسين الحلقي، وفي الأنبوب رقم (٣) ٠,٥ مل من البنزين. أضف إلى كل من الأنابيب الثلاثة عدة قطرات من محلول برمنجانات البوتاسيوم (١٪). رج الأنابيب الثلاثة جيداً ثم لاحظ لون البرمنجانات في الأنابيب الثلاثة.

٣ ــ ٣ : الهاليدات العضوية :

الهاليدات العضوية مركبات تتصل ذرة كربون فيها أو أكثر بذرة هالوجين أو أكثر. وقد تكون هاليدات ألكيلية عندما تتصل ذرة الهالوجين بمجموعة ألكيلية كما أنها تصنف كهاليدات أروماتية عندما تتصل ذرة الهالوجين بمجموعة أريلية. هذا وتجدر الإشارة إلى أن الهاليدات الأروماتية تختلف عن الهاليدات الألكيلية من ناحية طرق التحضير والتفاعلات خصوصاً فيما يتعلق بالنشاط الكيميائي حيث أن

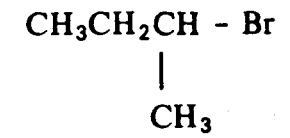
الهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً بكثير عن الهاليدات الألكيلية تجاه التفاعلات المختلفة.

الصفات الفيزيائية للهاليدات العضوية تتشابه سواء كانت أروماتية أو أليفاتية، وبسبب الوزن الجزيئي العالي للهالوجينات نجد أن درجة غليانها أعلى من الهيدروكربونات المماثلة لها من ناحية عدد ذرات الكربون. كما أن درجة الغليان تزداد بزيادة الوزن الجزيئي للهالوجين وذلك في حالة الهاليدات المتماثلة في المجموعة الألكيلية أو الأريلية حيث أن يوديد الايثل يغلي عند ٧٢°م بينما يغلي بروميد الايثل عند ٣٨°م. وبالرغم من أن الهاليدات العضوية تعتبر مركبات قطبية، بسبب الفرق في السالبية الكهربائية بين الكربون والهالوجين، إلا أنها لا تذوب في الماء، ربما يعزي ذلك إلى عدم قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية قوية مع الماء، إلا أنها تذوب في المذيبات العضوية. وتتميز الهاليدات العضوية (خاصة التي فيها الهالوجين عبارة عن بروم أو يود أو عديد الكلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.



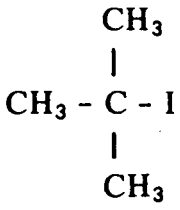
n-Butyl Chloride

1-Chlorobutane



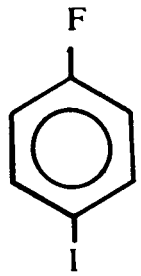
sec-Butyl bromide

2-Bromobutane



tert-Butyl iodide

2-Iodo-2-methylpropane



p-Fluoroiodobenzene

تجدر الإشارة إلى أن الإستبدال النيكليوفيلي يتم بصعوبة كبيرة جداً في حالة الهاليدات الأروماتية وكذلك هاليدات الفاينل Vinyl halides (والتي فيها ذرة الهالوجين مرتبطة مباشرة بذرة كربون الرابطة الثنائية). فمثلاً نجد أنه يمكن التعرف على الهاليدات الألكيلية بترسب هاليد الفضة عديم الذوبان وذلك عند تدفئة هذه

الهاليدات مع كاشف نترات الفضة الكحولية. ولكن لايتم هذا التفاعل مع الهاليدات الأروماتية أو مع هاليدات الفاينل.

$$R - X + Ag^+ \longrightarrow R^+ + Ag^+ X^- \downarrow$$

يمكن التعرف على الهاليدات العضوية بالطرق التالية :

١ ــ الذائبية : لا تذوب الهاليدات العضوية في الماء.

تجـربـة :

اجر التجربة ص ٤٦ مع رباعي كلوريد الكربون ولاحظ الذائبية. كذلك في حالة عدم الذوبان لاحظ أيهما أكثر كثافة الماء أو الهاليد العضوي.

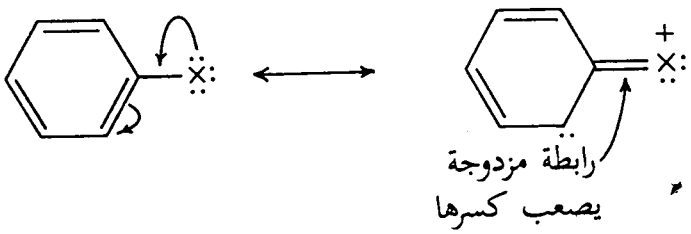
٢ ــ اختبار الكشف عن الهاليدات (كشف لاسين) : انظر الفصل الرابع ص ٨٣.

٣ ــ اختبار بالشتاين : تحترق الهاليدات العضوية بلهب أصفر ودخان كثيف مثلها مثل الهيدروكربونات الأروماتية، ويمكن تمييزها عن الهيدروكربونات الأروماتية بإجراء اختبار بالشتاين وهو عبارة عن حرق الهاليد على سلك نحاسي حيث يعطي لوناً أخضراً مزرقاً لهاليد النحاس.

تجـربـة :

ضع قطرة من كلوروبنزين على طرف سلك نحاسي نظيف ثم سخنه على موقد بنزن ولاحظ لون اللهب.

٤ ــ التفاعل مع نترات الفضـة : سبق وأن عرفنا أن الهاليدات الألكيلية تتفاعل مع نترات الفضة مكونة راسباً من هاليد الفضة لا يذوب في حمض النيتريك (لأن ذوبانه يدل على أنه ملح فضة لحمض عضوي). بينما لا يحدث مثل هذا التفاعل مع الهاليدات الأروماتية وذلك لثباتها وصعوبة كسر الرابطة بين الهالوجين والحلقة الأروماتية بسبب التأرجح بين أزواج الإلكترونات الحرة للهالوجين والكترونات باي في الحلقة الأروماتية.



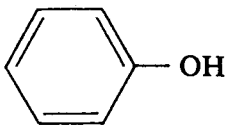
والهاليدات الألكيلية الثالثية وهاليدات الأليل والبنزيل تتفاعل بسرعة مع نترات الفضة أماً الثانوية فإنها تحتاج إلى تسخين أمَّا الأولية فلا تعطي نتيجة إيجابية إلاَّ بإضافة هيدروكسيد الصوديوم الذي يساعد على انفصال أيون الهاليد.

تجـربـة :

ضع ثلاث قطرات من كلوريد البنزيل في أنبوب اختبار وأضف عليها ٢ مل من نترات الفضة في إيثانول (٢٪) ولاحظ تكون راسب أبيض لا يذوب في حمض النيتريك. في حالة عدم تكون راسب أبيض سخن المحلول لمدة عشر دقائق وسجل ملاحظاتك وفي حالة عدم تكون راسب أضف ٢ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الكحولي ولاحظ النتيجة.

٣ ــ ٤ : الكحولات والفينولات :

تأخذ الكحولات الصيغة العامة R-OH حيث تكون مجموعة (-OH) مرتبطة بذرة كربون مشبعة (sp^3). كما أن R قد تحوي رابطة مضاعفة أو حلقة أروماتية أو مجموعات أخرى. ومجموعة (-OH) هي التي تحدد الخواص المشتركة في جميع الكحولات في حين أن اختلاف البنية التركيبية في R قد يؤدي إلى اختلاف بسيط في الخواص. وعندما تكون مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مباشرة إلى حلقة أروماتية، عندئذ تنشأ صفات أخرى لهذا المركب تختلف عن صفات مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بمجموعة ألكيلية. ويطلق على هذا المركب وأمثاله فينولات.



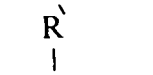
فينـول

RCH_2 - OH

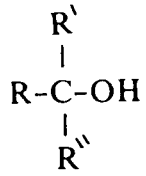
كحـول

وتصنف الكحولات، وفقاً لعدد ذرات الكربون المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل، إلى كحولات أولية وكحولات ثانوية وكحولات ثالثية.

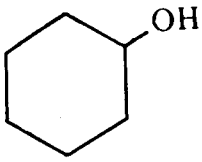
كحول أولى



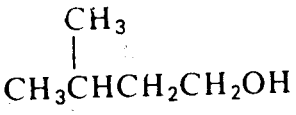
كحول ثانوى



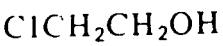
كحول ثالثى



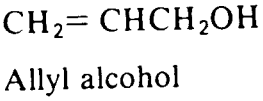
Cyclohexyl alcohol



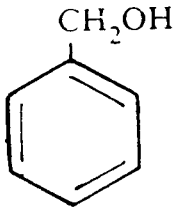
Isopentyl alcohol



β-Chloroethyl alcohol



Allyl alcohol



Benzyl alcohol

تتميز الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل بالقطبية ($O^{-\delta} - H^{+\delta}$). وتنعكس قطبية هذه الرابطة على الخواص الفيزيائية للكحولات. فعندما نقارن درجات غليان الكحولات مع درجات غليان الهيدروكربونات المقاربة لها في الأوزان الجزيئية، نجد أن الكحولات تغلي عند درجات أعلى بكثير. على سبيل المثال يغلي ١ — بروبانول (وزنه الجزيئي ٦٠) عند درجة ٩٧° م بينما نجد أن البيوتان النظامي (وزنه الجزيئي ٥٨) يغلي عند درجة الصفر المئوي.

لجزيئات الكحولات القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع بعضها البعض (ص ٢٠). وهذا الترابط الهيدروجيني هو السبب المباشر في ارتفاع درجات غليان الكحولات.

تذوب الكحولات البسيطة في الماء بأي نسبة وابتداء من الفرد الرابع غير المتفرع فإن الذائبية في الماء تقل تدريجياً بازدياد عدد ذرات الكربون في جزيء الكحول .

والفينولات مثلها مثل الكحولات في تكوين الروابط الهيدروجينية مع الماء وكذلك تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية مع نفسها ولكنها أقوى عند الفينولات منها في الكحولات بسبب الحمضية العالية نسبياً للفينولات، وهذا من شأنه أن يؤدي إلى ارتفاع درجات غليانها بالإضافة إلى زيادة درجة ذائبيتها في المذيبات القطبية. فمثلاً كحول سيكلوهكسانول يذوب في الماء بمعدل ٣,٦ جرام لكل ١٠٠ جرام من الماء بينما يذوب الفينول بمعدل أكبر (٩,٦ جم/١٠٠ جم ماء). وتزداد درجة ذائبية الفينولات بازدياد عدد مجموعات الهيدروكسيل.

والفينولات مواد صلبة عديمة اللون في حالتها النقية ولكنها أحياناً تظهر بلون وردي نظراً لسهولة أكسدتها إلى مواد عضوية ملونة.

يمكن التعرف على الكحولات والفينولات بالطرق التالية :

١ ــ الذائيبة : سبق وأن عرفنا سلوك كل من الكحولات والفينولات في الماء. كما سنعرف في الفقرة القادمة تأثير القاعدة مثل محلول هيدروكسيد الصوديوم على ذائبية كل من الكحولات والفينولات.

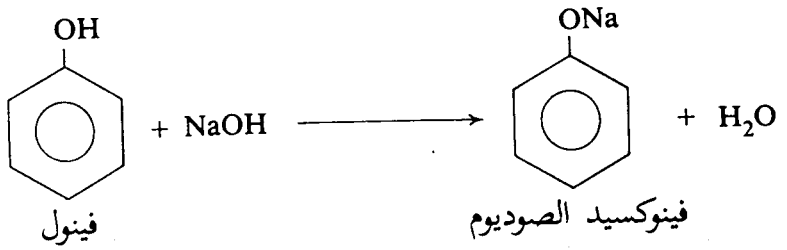
تجـربـة :

أجر اختبار الذائبية على كل من الفينول والكحول البيوتيلي وسجل ملاحظاتك. في حالة عدم ذوبانها أضف إلى كل منها ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠٪) ولاحظ النتيجة.

٢ ــ الحمضيـة : تتمتع الفينولات بحمضية أقوى من الكحولات، حيث يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع الفينولات وتعطي أملاح فينوكسيدات ذائبة في الماء، بينما لا يتفاعل مع الكحولات.

$$R\text{-}OH + NaOH \longrightarrow \text{لا يحدث تفاعل}$$

كحول



أمَّا معدن الصوديوم فإنه يتفاعل مع الفينولات وكذلك مع المركبات الضعيفة الحمضية مثل الماء والكحولات.

$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2\,Na^{+}\,\bar{O}H + H_2\uparrow$$

$$2\,ROH + 2Na \longrightarrow 2\,R\bar{O}Na^{+} + H_2\uparrow$$

هيدروجين الكوكسيد الصوديوم صوديوم كحول

وتتناسب حموضة الكحولات طردياً مع ثبات أيون الألكوكسيد، فأيون الميثوكسيد أكثر ثباتاً من الألكوكسيدات الأخرى ويعزى ذلك إلى تأثير مجموعات الألكيل المانحة حيث أنه من شأنها زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة الأكسجين التي تحمل الشحنة السالبة في أيون الألكوكسيد أثناء تكونه وهذا يجعل أيون الألكوكسيد الذي يحمل مجاميع ألكيلية كثيرة (3°) أقل ثباتاً من أيون الميثوكسيد لذلك فإن الكحول الميثيلي أقوى حموضة من أقرانه، لذا فإنه يتفاعل مع الصوديوم مثلاً بسرعة فائقة مقارنة بالكحول البيوتيلي الثالثي.

تجـربة(*) (تفاعل الكحولات مع معدن الصوديوم) :

خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في الأنبوب رقم (١) ١ مل من الكحول البيوتيلي العادي (الأولي)، وفي الأنبوب رقم (٢) ١ مل من الكحول البيوتيلي الثانوي، وفي الأنبوب رقم (٣) ١ مل من الكحول البيوتيلي الثالثي. ضع في كل من الأنابيب الثلاثة قطعة صغيرة من معدن الصوديوم(*) وقارن بين سرعة التفاعل في الأنابيب الثلاثة.

(*) انظر التحذير من الصوديوم ص ٨١.

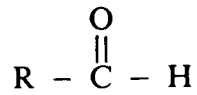
اللون الأحمر أو البنفسجي أو الأخضر عند معاملتها بمحلول كلوريد الحديديك المخفف حيث يتكون معقد مكون من الفينول والحديد.

تجـربـة :

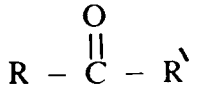
حضر محلول مخفف من الفينول في أنبوب اختبار بإذابة بلورات قليلة من الفينول في ٦ مل من الماء ثم أضف قطرة من محلول كلوريد الحديديك (١٪) إلى انبوب الاختبار ولاحظ اللون الناتج.

٣ ــ ٥ : الألدهيدات والكيتونات :

يتميز التركيب البنائي لكل من الألدهيد والكيتون بوجود مجموعة كربونيل C = O ، وترتبط ذرة كربون هذه المجموعة في الألدهيدات بذرة كربون أو ذرة هيدروجين من جهة وبذرة هيدروجين من جهة أخرى في حين أن مجموعة كربونيل الكيتونات ترتبط بذرتي كربون. وإذا ما ارتبطت ذرة كربون مجموعة الكربونيل في المركب الألدهيدي بمجموعة أليفاتية فإن الألدهيد يعتبر أليفاتي، في حين يوصف الألدهيد بأنه أروماتي عندما تكون ذرة كربون المجموعة الألدهيدية مرتبطة مباشرة بحلقة أروماتية. وبالمثل فإن الكيتون الأروماتي هو المركب الذي ترتبط فيه مجموعة أروماتية على الأقل بذرة كربون مجموعة الكربونيل. هذا ويوصف الكيتون بأنه كيتون متماثل إذا كانت المجموعتان متماثلتين، وغير متماثل إذا اختلفت المجموعتان.



ألدهيد



كيتون

تتمتع مجموعة الكربونيل بالصفة القطبية، ولذا فإن درجات غليان الأفراد الدنيا من الألدهيدات والكيتونات أعلى من درجات غليان المركبات الهيدروكربونية المماثلة في الوزن الجزيئي، ولكنها لا تزال أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة نظراً لعدم قدرة الألدهيدات والكيتونات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها. والأمثلة التالية توضح ذلك :

$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

بروبانال Propanal

د.غ = ٤٩°م

الوزن الجزيئي = ٥٨

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

بيوتان عادي n- butane

د.غ = صفر°م

الوزن الجزيئي = ٥٨

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

بروبانون (أسيتون) propanone (acetone)

د.غ = ٥٦°م

الوزن الجزيئي = ٥٨

$CH_3CH_2CH_2OH$

بروبانول n-propanal

د.غ = ٩٧°م

الوزن الجزيئي = ٦٠

ونتيجة للشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكربون فإن ذلك يعني أن ذرة الكربون هذه مهيأة للهجوم النيكلوفيلي. وبالفعل فإن من أهم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات هي تفاعلات إضافة نيكلوفيلية كما سنرى..

$$\delta + C = \ddot{O} : \delta -$$

يمكن التعرف على الألدهيدات والكيتونات بالطرق التالية :

١ ــ الذائبية : تذوب الألدهيدات والكيتونات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة في الماء، نظراً للرابطة الهيدروجينية التي تنشأ بين ذرة هيدروجين الماء وذرة أكسجين مجموعة الكربونيل. وتقل الذائبية في الماء كلما زاد عدد ذرات الكربون.

تجـربـة :

أجر اختبار الذائبية على كل من الأسيتون والبنزالدهيد والبنزوفينون في ثلاثة أنابيب اختبار كل على حدة وسجل ملاحظاتك.

٢ ــ كاشف تولينز : تتأكسد الألدهيدات بواسطة كاشف تولينز (محلول الفضة النشادري $Ag(NH_3)_2^+$) حيث يختزل أيون الفضة إلى الفضة المعدنية أي تنفصل على هيئة مرآة.

$$R\text{-}CHO + 2Ag(NH_3)_2^+OH^- \longrightarrow RCOO^- + 2\,Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

مرآة ملح الحمض
الفضة الكربوكسيلي

تجـربـة :

يحضر كاشف توليز أولاً من إضافة قطرتين من محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠٪) إلى أنبوب اختبار يحتوي ٢ مل من محلول نترات الفضة (٥٪) ثم تضاف الأمونيا المخففة (محلول ٢٪ هيدروكسيد الأمونيوم) قطرة قطرة مع رج أنبوب الإختبار حتى يذوب أكسيد الفضة المترسب. أضف عدة قطرات من البنزالدهيد إلى كاشف توليز الحديث التحضير ثم سخن الأنبوب لعدة دقائق باستخدام حمام مائي حتى ظهور مرآة فضية على جدار أنبوب الإختبار أو تكون راسب أسود من الفضة (يجب غسل الأنبوب بعد التجربة مباشرة لتفادي تكون مركبات نيتروجينية فضية متفجرة).

كرر التجربة مع الأسيتون. هل تحصل على نتيجة إيجابية؟.

٣ ــ محلول فهلنج : يتكون محلول فهلنج من كبريتات النحاس وطرطرات البوتاسيوم أو الصوديوم بنسبة ١ : ١ في محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٥٪). وتجربة محلول فهلنج تعتبر من التفاعلات التي يمكن استخدامها للكشف عن المجموعة الألدهيدية التي تتأكسد بواسطة هذا الكاشف إلى مجموعة حمض كربوكسيلي ويختزل أيون النحاس الثنائي إلى أحادي متحولاً إلى راسب أكسيد النحاسوز ذي اللون الأحمر المائل إلى البني.

$$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H + 2\,Cu^{++} + 5\,OH^- \longrightarrow RCOO^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

ولا تتأكسد الكيتونات بواسطة هذا الكاشف فيما عدا الكيتونات التي تحوي مجموعتي كربونيل متجاورة حيث تنفك الرابطة بين هاتين المجموعتين إثر الأكسدة.

تجـربة :

ضع ٢ مل من محلول فهلنج (حديث التحضير) في أنبوب اختبار ثم أضف عدة قطرات من البنزالدهيد. سخن أنبوب الإختبار لعدة دقائق باستخدام حمام مائي حتى يتغير لون المحلول من الأزرق إلى الأخضر ثم يتكون راسب بني.

كرر التجربة مع الأسيتون. هل تحصل على نتيجة إيجابية؟

٤ ــ كشف اليودوفورم : يمكن استخدامه للتعرف على الكيتونات التي تحوي مجموعة $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$. أما بالنسبة للألدهيدات فلا تخضع لهذا الكشف عدا الأسيتالدهيد، فهو الألدهيد الوحيد الذي يحوي مجموعة $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$. كذلك فإن الكحول الإيثيلي وكذلك الكحولات الثانوية المحتوية على مجموعة $CH_3-\dot{C}H-OH$ تعطي نتيجة إيجابية مع كشف اليودوفورم والسبب هو أن هذه الكحولات يمكن أكسدتها إلى أسيتالدهيد أو كيتونات تحوي مجموعة $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$. ويتم التعرف على المركبات السابقة الذكر بتكون راسب اصفر من اليودوفورم. ويمكن توضيح ذلك بالمعادلة التالية :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{I_2,\ Na^+OH^-} \left[\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CI_3\ \right] \xrightarrow[H_2O]{Na^+OH^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-N\overset{+}{a} + CHI_3$$

ايودوفورم

(راسب أصفر درجة انصهاره ١١٩ ــ ١٢١° م).

R = هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو مجموعة أروماتية.

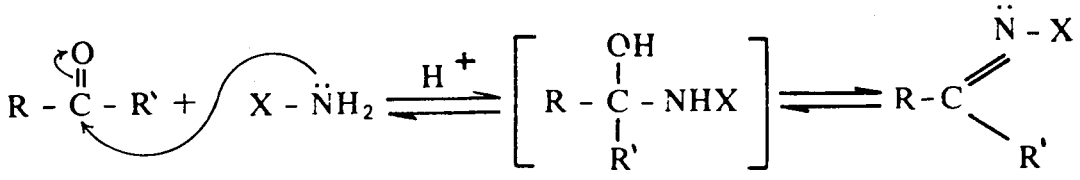
تجـربة :

ضع في أنبوب اختبار ٦ مل من الماء المقطر ثم أضف ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠٪). أضف إلى المحلول القاعدي عدة قطرات من الأسيتون ورج الأنبوب جيداً ثم أضف عدة قطرات من محلول اليود ويوديد البوتاسيوم حتى يتلون المحلول باللون البني المصفر. ضع الأنبوب في حمام مائي دافيء (٦٠° م) لعدة دقائق وفي

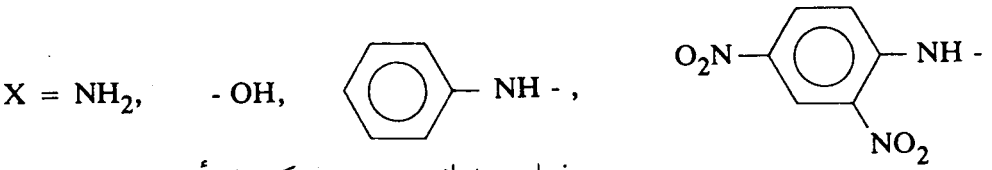
حالة اختفاء اللون البني المصفر أضف زيادة من محلول اليود ويوديد البوتاسيوم. بعد ذلك أبعد الأنبوب عن الحمام المائي وأضف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يختفي لون اليود البني المصفر ثم املأ أنبوب الاختبار بالماء وأتركه لمدة ٢٠ دقيقة حتى يترسب اليودوفورم.

كرر التجربة مع الكحول الإيثلي والهكسانون الحلقي. هل تحصل على نتيجة إيجابية؟.

٥ ــ مع مشتقات الأمونيا: تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع مشتقات الأمونيا مثل الهيدرازين وهيدروكسيل أمين و٤،٢ ثنائي نيتروفينل هيدرازين، وتتكون مشتقات صلبة. يعتمد على درجات انصهار هذه المشتقات لتحديد نوعية الألدهيد أو الكيتون. فمثلاً يتفاعل ٤،٢ ــ ثنائي نيتروفينل هيدرازين مع البنزالدهيد ليعطي مشتقاً يسمى هيدرازون تكون درجة انصهاره ٢٣٧°م ومع أسيتوفينون تكون ٢٥٠°م وهكذا.



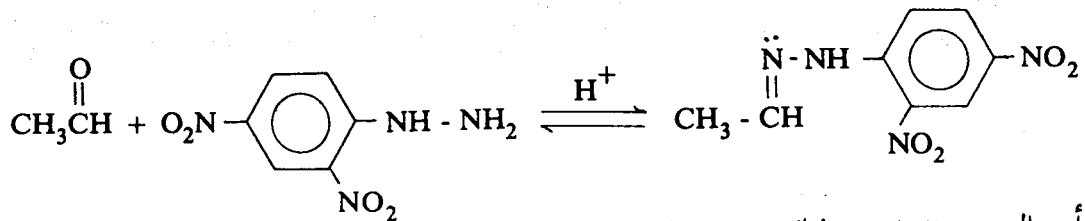
هيدرازين عديم الثبات هيدرازون



$X = NH_2$, $-OH$, $-NH-$,

هيدرازين هيدروكسيل أمين فينل هيدرازين

٤،٢ ثنائي نيتروفينل هيدرازين



أسيتالدهيد ٤،٢ ــ ثنائي نيتروفينل هيدرازون ٤،٢ ــ ثنائي نيتروهيدازين اسيتالدهيد

تجـربة :

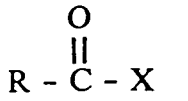
ضع ٥ مل من محلول ٤،٢ ــ ثنائي نيتروفينل هيدرازين (محلول

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

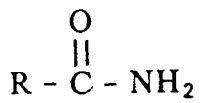
أيون الكربوكسلات — أيون الهيدرونيوم

$$K_a = \frac{[RCOO^-]\,[H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

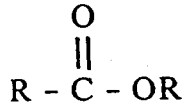
عند استبدال مجموعة OH- في مجموعة كربوكسيل الحمض بمجموعة أخرى ينشأ ما يعرف بمشتق الحمض. فإذا ما استبدلت مجموعة OH- بإحدى المجموعات: ذرة هالوجين، OR-، $-NH_2$، RCOO- يتكون هاليد الحمض أو استر أو أميد أو بلا ماء الحمض على التوالي.



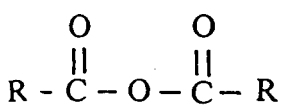
هاليد الحمض



أميد



استر



بلا ماء الحمض

يمكن التعرف على الحموض الكربوكسيلية بالطرق التالية :

١ ــ الذائبية : تذوب الحموض الأليفاتية البسيطة في الماء نظراً للقطبية العالية التي تتمتع بها مجموعة الكربوكسيل. وتقل خاصية الذوبان هذه بارتفاع الوزن الجزيئي. أما الحموض الأروماتية فهي قليلة الذوبان في الماء البارد، فمثلاً يذوب حمض بنزويك في الماء الساخن إلى حد ما، وهذه الخاصية صفة مميزة لكثير من الحموض الأروماتية فهي معتدلة الذوبان عادة في الماء الساخن.

تجـربـة :

أجر اختبار الذائبية على كل من حمض الخل وحمض البنزويك في أنبوبين مختلفين وسجل ملاحظاتك. اغمس ورقة عباد الشمس الزرقاء في كل من الأنبوبين ولاحظ لون ورقة عباد الشمس.

تجـربـة :

ضع حوالي ٠,٥ مل من الحمض الكربوكسيلي (٠,٥ جم إذا كان صلباً) في أنبوب اختبار ثم أضف ٤ مل من محلول بيكربونات الصوديوم. لاحظ ذوبان الحمض في المحلول مع حدوث فوران وذلك أثر تصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون.

٣ ــ تفاعلا محاليل أملاح الحموض الكربوكسيلية المتعادلة مع كلوريد الحديديك : يتم تحضير ملح الحمض المتعادل بإضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم قطرة قطرة إلى الحمض حتى يصبح قلوياً حيث يمكن معرفة ذلك باستخدام ورقة عباد الشمس ثم يتم غلي المحلول القلوي حتى تختفي رائحة الأمونيا وبالتالي يصبح محلول ملح الحمض متعادلاً. عند إضافة محلول كلوريد الحديديك المتعادل إلى محلول ملح الحمض المتعادل فان المحلول يتلون أو تنتج رواسب ملونة لكثير من أملاح الحموض الكربوكسيلية.

تجـربة :

ضع حوالي عدة قطرات من الحمض الكربوكسيلي (٠,١ جم إذا كان صلباً) في أنبوب اختبار ثم أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم بالتدريج حتى يصبح المحلول قلوياً (استخدام ورقة عباد الشمس). أغلي الأنبوب حتى تختفي رائحة الأمونيا. بعد ذلك أضف عدة قطرات من محلول كلوريد الحديديك المتعادل حيث ينتج الآتي :

١ ــ يتلون المحلول باللون الأصفر مع كل من أملاح الحموض التالية: حمض لاكتيك، حمض أكساليك، حمض طرطريك وحمض السيتريك.

٢ ــ يتلون المحلول باللون الأحمر في الحال وينتج راسب بني بعد الغليان مع كل من أملاح الحموض التالية: حمض الفورميك وحمض الخل وحمض الماليك.

٣ ــ يتلون المحلول باللون البنفسجي مع كل من أملاح الحموض التالية: حمض السلسياليك وحمض بارا ــ هيدروكسي البنزويك.

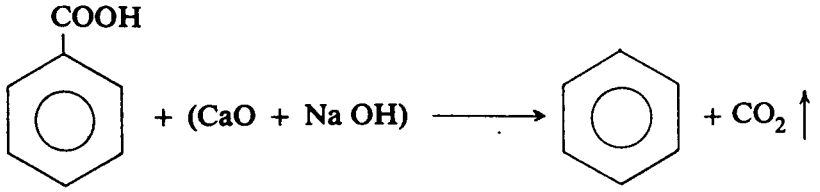
٤ ــ ينتج راسب أحمر لحمي مع كل من أملاح الحموض التالية: حمض

السكسنيك، حمض البنزويك، حمض السيناميك، حمض الفثاليك وحمض فينل أسيتيك.

هذا ويمكن قياس درجة انصهار الحموض الصلبة ومقارنتها بدرجات الإنصهار لهذه المركبات الموجودة في الكتب وجداول الخواص الفيزيائية للمركبات وذلك للتأكد من معرفة الحمض الكربوكسيلي المجهول (انظر ملحق الخواص الفيزيائية ص ٩٧).

٤ ــ تفاعل محاليل أملاح الحموض الكربوكسيلية المتعادلة مع كلوريد الكالسيوم : إن محلول كلوريد الحديديك المتعادل لا يعطي نتيجة واضحة مع كل من حمض أكساليك وحمض طرطريك. لذلك يمكن التأكد منهما باستخدام محلول كلوريد الكالسيوم. علماً بأن محلول كلوريد الكالسيوم لا يعطي نتيجة إيجابية مع الحموض الأخرى.

٥ ــ تفاعل الحموض مع جير الصودا: عند صهر الحمض أو ملحة مع جير الصودا soda lime فانه يتصاعد ثاني أكسيد الكربون حيث تنفصل المجموعة الكربوكسيلية ويبقى بقية الجزىء الذي يتصف بروائح مميزة تدل على الحمض خاصة في حالة الحموض الكربوكسيلية الأروماتية. فمثلاً حمض بنزويك يعطي رائحة البنزين بعد الصهر وحمض أنيسيك يعطي رائحة الأنيسول وحمض هكسانويك يعطي رائحة الهكسان وهكذا.



جير الصودا　　بنزين

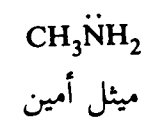
تجربة :

ضع خليطاً مكوناً من ٠,٥ جم من حمض السلسياليك و ٣ جم من جير الصودا في أنبوب احتراق أو أنبوب اختبار ثم غط الخليط بحوالي ١ جم من جير الصودا. سخن الخليط ثم لاحظ رائحة المادة المتصاعدة.

٣ ــ ٧ : الأمينـات :

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) بمجموعة (أو أكثر) قد تكون ألكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أورماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين والتي تحمل زوجاً من الالكترونات الحرة (غير مشاركة).

تقسم الأمينات إلى أمينات أولية primary amines وثانوية secondary وثالثية tertiary بناء على عدد ذرات الكربون المرتبطة مباشرة بذرة النيتروجين. حيث أن الأمين الأولي (1°) يحتوي على ذرة كربون واحدة مرتبطة بذرة النيتروجين، بينما ترتبط ذرة نيتروجين الأمين الثانوي (2°) بذرتي كربون. ويحتوي الأمين الثالثي (3°) على ثلاث ذرات كربون مرتبطة بذرة النيتروجين.

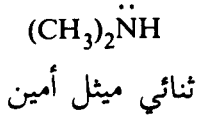


$CH_3\ddot{N}H_2$

ميثل أمين

Methylamine

(1°)

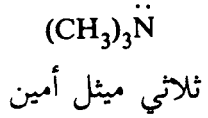


$(CH_3)_2\ddot{N}H$

ثنائي ميثل أمين

Dimethylamine

(2°)

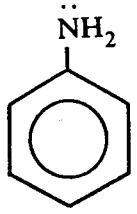


$(CH_3)_3\ddot{N}$

ثلاثي ميثل أمين

Trimethylamine

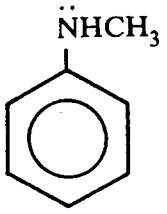
(3°)



أنيلين

Aniline

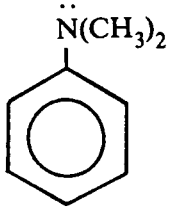
(1°)



ن ــ ميثل أنيلين

N-Methylaniline

(2°)



ن،ن ــ ثنائي ميثل أنيلين

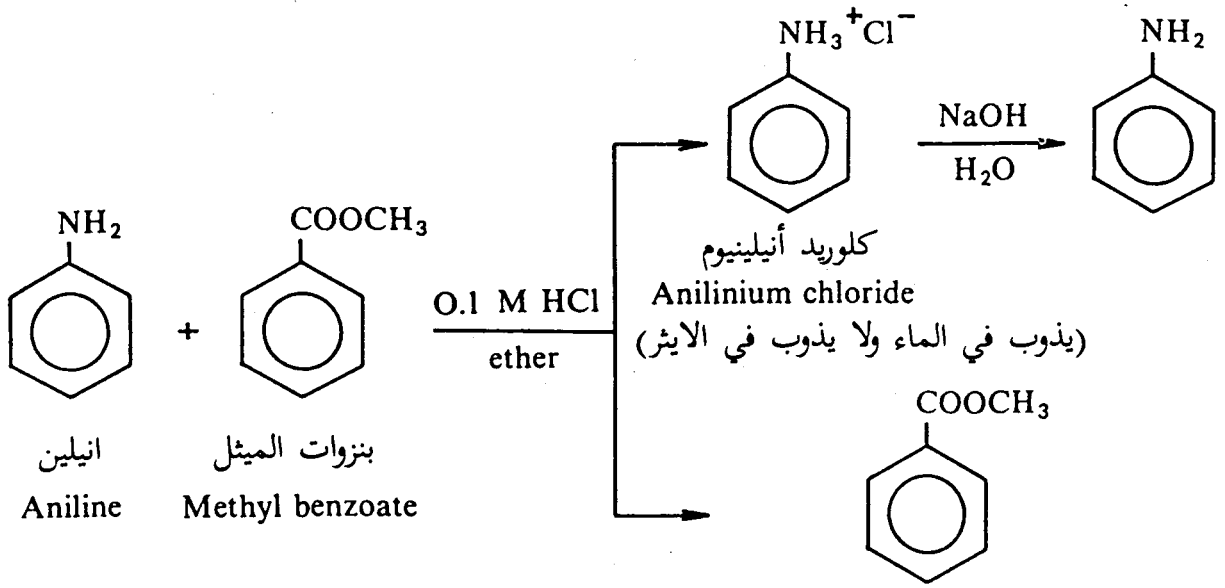
N,N-Dimethylaniline

(3°)

الأمينات مركبات قطبية، كما أن الأمينات الأولية والثنائية لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها. أما الأمينات الثالثية فيتعذر وجود روابط هيدروجينية فيها وذلك لعدم احتواء ذرة نيتروجينها (الذرة التي لها سالبية كهربية عالية نسبياً) على ذرة هيدروجين. والأمينات لها درجة غليان عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية والتي لها أوزان جزئية متقاربة، ولكن في نفس الوقت لها درجة غليان أخفض من الكحولات والفينولات والحموض الكربوكسيلية. وجميع الأمينات لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء ومع ذلك فإن الأمينات التي

تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون مثل الأنيلين لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكحولات والايثرات.

الأمينات الأروماتية وكذلك الأليفاتية تعتبر مركبات قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين التي تحمل زوجاً حراً من الالكترونات. وبالرغم من أنها قواعد ضعيفة مقارنة بهيدروكسيد الصوديوم مثلاً وهيدروكسيدات المعادن الأخرى، إلا أنها قواعد أقوى من الكحولات والماء. حيث أن جميع الأمينات سواء الذي يذوب منها والذي لا يذوب في الماء، سوف تتفاعل مع الحموض المعدنية لتعطي أملاحاً تذوب في الماء. هذه الخاصية تجعل من الممكن فصل الأمينات عن المركبات العضوية الأخرى القاعدية التي لا تذوب في الماء، وكمثال على ذلك فصل الأنيلين من بنزوات الميثل.



يمكن التعرف على الأمينات بالطرق التالية :

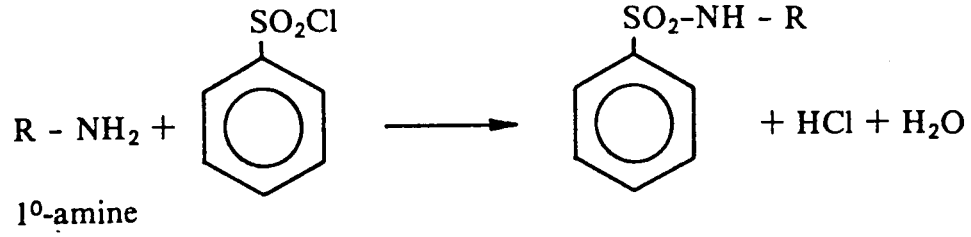
١ ــ الذائبية : سبق وأن عرفنا مدى ذائبية الأمينات في الماء وكذلك تأثير المحلول الحمضي على ذائبيتها.

تجـربـة :

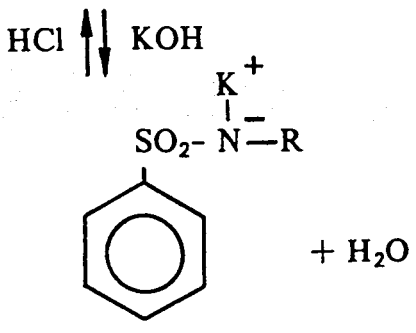
أجر اختبار الذائبية على الأمين وسجل ملاحظاتك. في حالة عدم

ذوبانه أضف ١ مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (١٠٪) ثم رج الأنبوب ولاحظ النتيجة.

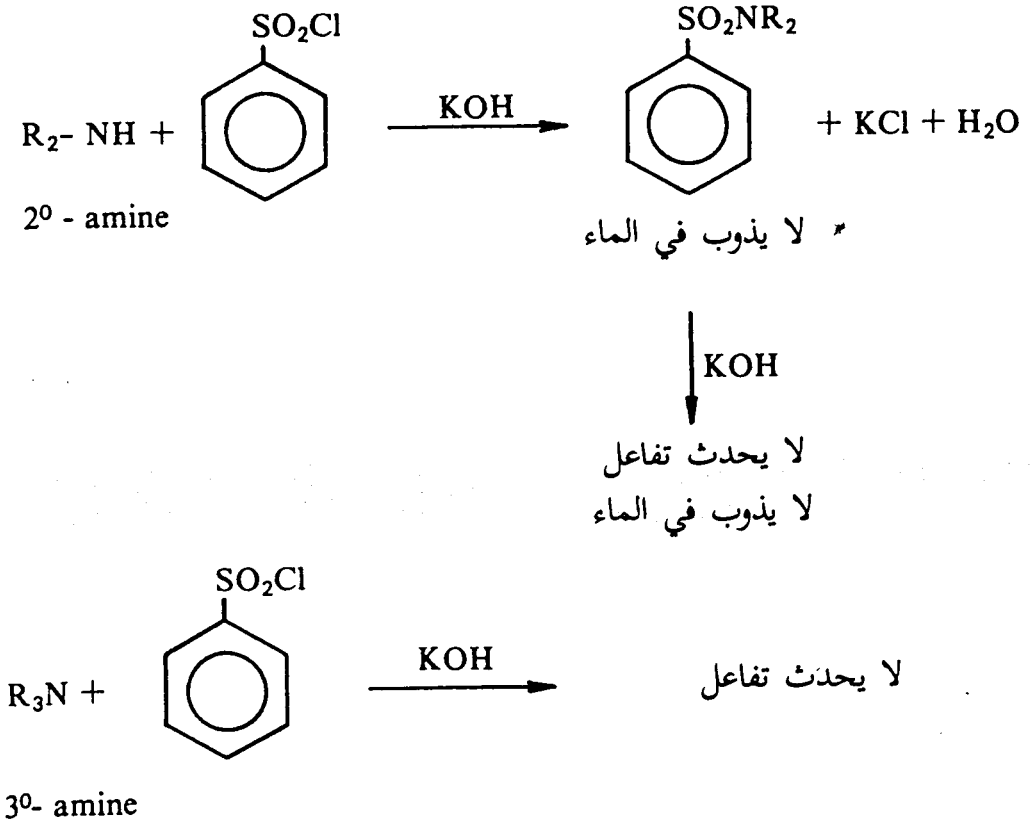
٢ ــ تفاعل هاينزبرغ : إن تفاعل كلوريد حمض السلفون مع الأمينات الأولية والثنائية الأليفاتية والأروماتية وعدم تفاعلها مع الأمينات الثلاثية يستخدم للتعرف على الأمينات والتفريق بينها ويسمى بتفاعل هاينزبرغ Hinsberg reaction. حيث أن السلفوناميد الناتج من تفاعل الأمينات الأولية مع كلوريد حمض السلفون يترسب في المحلول الحمضي ويذوب في المحلول القاعدي على شكل ملح وذلك لأن الأميد يحتوي على ذرة هيدروجين لها صفة حمضية نظراً لإرتباطها بذرة نيتروجين أميدية، بينما يترسب السلفوناميد الناتج من تفاعل الأمينات الثانوية في المحلول الحمضي ولا يذوب في المحلول القاعدي وذلك لأنه لا يحتوي على ذرة هيدروجين حمضية يمكن تفاعلها مع القلوي لتكون ملحاً ذائباً. أما الأمينات الثالثية فلا تتفاعل أساساً مع كلوريد حمض السلفون وبذلك لا تكون راسباً في الوسط الحمضي لهذا تشكل هذه التفاعلات طريقة جيدة لفصل الأمينات بعضها عن بعض والتعرف عليها.



لا يذوب في الماء



ملح يذوب في الماء



تجـربـة :

ضع عدة قطرات من الأمين (٠,١ جم إذا كان صلباً) في أنبوب اختبار وأضف ٧ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠٪) ثم أضف عدة قطرات من كلوريد بنزين سلفونيل. رج الأنبوب جيداً فإذا حدث تفاعل ولم يذب الناتج في الماء فهو أمين ثانوي وإذا ذاب في الماء فهو أمين أولي وإذا لم يحدث تفاعل فهو أمين ثالثي. حمض الخليط بإضافة حمض هيدروكلوريك مركز قطرة قطرة فإذا تكون راسب لا يذوب في الماء فهذا يؤكد بأنه أمين أولي، وإذا ذابت الطبقة العلوية فهذا يؤكد بإنه أمين ثالثي وإذا لم تذب فهو أمين ثانوي.

٣ ــ ٨ : الكربوهيدرات :

هي عبارة عن مجموعة مهمة من المركبات العضوية الموجودة في الطبيعة. وتنتشر بشكل كبير في النباتات، حيث تؤلف حوالي ٨٠٪ من الوزن الجاف للنبات. ومنها السليلوز، النشا، البكتينات والسكروز والجلوكوز. كما أن الجلوكوز عبارة عن مكون أساسي للدم، ويوجد على شكل جليكوجين في الكبد والعضلات

وذلك في الحيونات العليا. وبالإضافة للكربوهيدرات التي توجد في الطبيعة، فقد أمكن تحضير الكثير منها في المختبر. هذا ويمكن تعريف الكربوهيدرات على أنها ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل. وقد أطلق اسم الكربوهيدرات على مثل هذا النوع من المركبات نظراً لاحتوائها على نسبة الأكسجين والهيدروجين بنفس نسبة وجودها في الماء، حيث أن الكربوهيدرات لها الصيغة العامة $C_X(H_2O)_y$ إلا أنه يجب ملاحظة أن هناك بعض الكربوهيدرات لا تنطبق عليها هذه الصيغة العامة مثل الرافينوز $(C_6H_{12}O_5)_y$، كما أن هناك بعض المركبات لها الصيغة العامة السابقة، إلا أنها لا تعتبر كربوهيدرات مثل الفورمالدهيد HCHO وحمض الخل CH_3COOH هذا وتتكون الكربوهيدرات في النباتات الخضراء في وجود الضوء عن طريق اتحاد ثاني أكسيد الكربون مع الماء.

$$XCO_2 + YH_2O \xrightarrow{\text{ضوء}} C_x(H_2O)_y + O_2$$

تصنف الكربوهيدرات تبعاً لصيغتها الجزيئية إلى ثلاثة أصناف :

١ ــ أحادية التسكر Monosaccharides :

وهذا النوع لايمكن أن يتحلل إلى كربوهيدرات ذات أوزان جزئية أصغر من ذلك. ويحتوي الجزيء عادة على ثلاث إلى ثمان ذرات كربون. وأهمها الخماسية pentoses مثل الرايبوز والسداسية hexoses مثل الجلوكوز والفركتوز.

٢ ــ قليلة التسكر Oligosaccharides :

تعطي عند تحللها جزيئين إلى ثمانية أجزاء من الكربوهيدرات أحادية التسكر مثل السكروز وهو عبارة عن كربوهيدرات ثنائي التسكر مكون من جزيء فركتوز وجزيء جلوكوز ناقص جزيء ماء ومن الأمثلة على ثنائية التسكر هو كل من المالتوز واللاكتوز.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} 2\,C_6H_{12}O_6$$

ثنائي التسكر

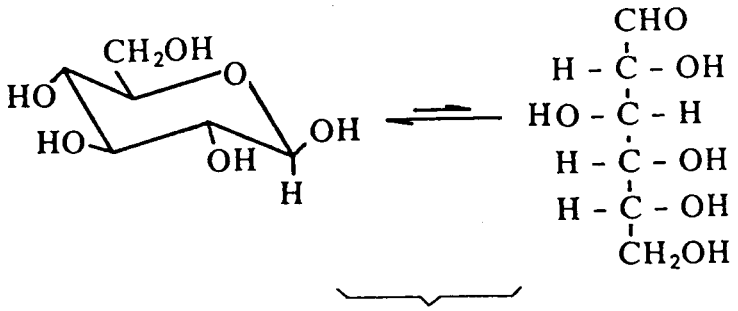
٣ ــ عديدة التسكر Polysaccharides :

وتعطي عند تحللها عدداً كبيراً من الكربوهيدرات أحادية التكسر. ومن الأمثلة عليها هو كل من النشا والسليلوز.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} n\,C_6H_{12}O_6$$

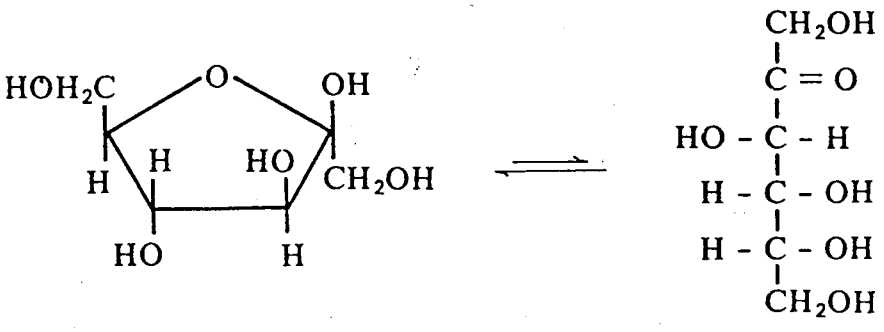
عديد التسكر

يمكن وصف أحادية التسكر على أساس عدد ذرات الكربون في السلسلة وطبيعة مجموعة الكربونيل فيما لو كانت على هيئة مجموعة الدهيدية أو كيتونية. لذلك يعتبر السكر الأحادي الدوز Aldose إذا احتوى على مجموعة الدهيدية، أما إذا كان المركب يحتوي على مجموعة كيتونية فيعرف باسم كيتوز Ketose.



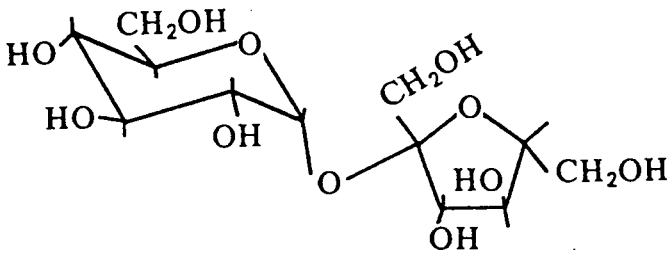
D-Glucose

D ــ جلوكـوز



D-Fructose

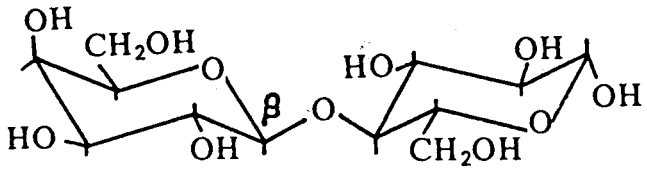
D - فركتــوز



فركتوز ـــــ جلوكوز

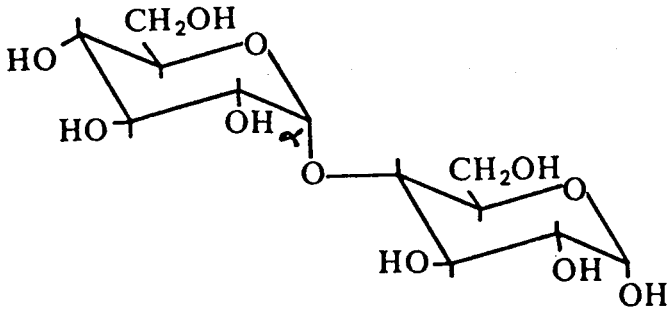
Sucrose

سكروز



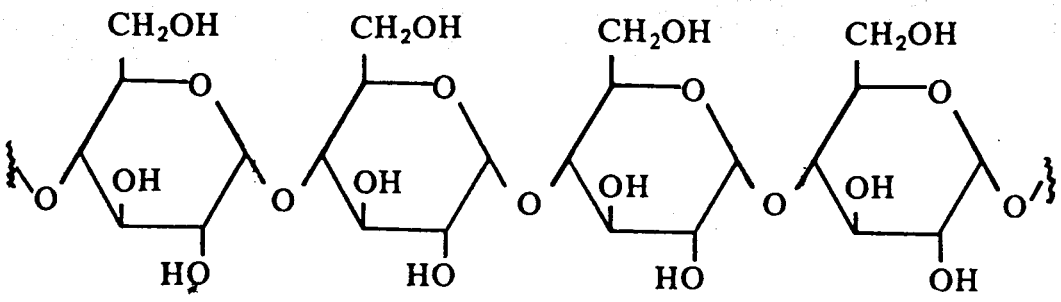
Lactose

لاكتوز



(+)-Maltose

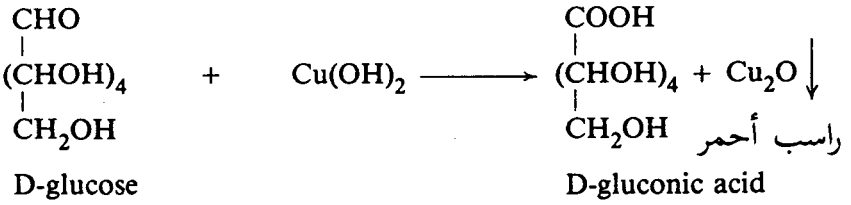
(+) - مالتوز



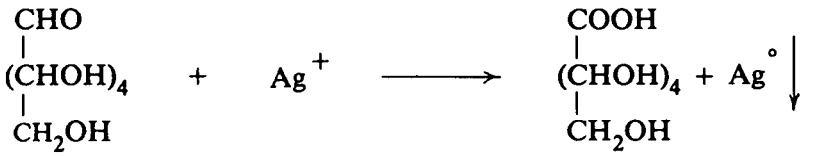
Starch

نشا

تتأكسد الكربوهيدرات إلى حموض، حيث أن الألدهيدات والكيتونات عديدة الهيدروكسيل تختلف عن التي لا تتوفر فيها مجموعة OH - وذلك في سهولة أكسدتها. وتختلف طبيعة ناتج الأكسدة باختلاف العامل المؤكسد. وعلى هذا فالألدوزات والكيتوزات تختزل محلول فهلنج وترسب منه أكسيد النحاسوز الأحمر ومن هنا تعرف بالكربوهيدرات المختزلة. وهي الكربوهيدرات التي تحتوي على ألفا ــ هيدروكسي ألدهيد أو ألفا ــ هيدروكسي كيتون حر أو وحدة هيمي أسيتال أو هيمي كيتال. وهذا بالطبع يشمل جميع الكربوهيدرات أحادية التسكر. أما الكربوهيدرات قليلة أو عديدة التسكر فإنه يمكن أن تكون كربوهيدرات مختزلة أو غير مختزلة وبمعنى آخر ممكن أن تختزل أو لا تختزل محاليل تولينز، بندكت وفهلنج Tollen's, Benedict and Fehling وتعرف الكربوهيدرات غير المختزلة بأنها تلك الكربوهيدرات التي تحتوي على وحدة أسيتال أو كيتال ومن الأمثلة عليها هو كل من السكروز والنشا. أمّا الكربوهيدرات المختزلة فهي تشمل كل من جميع الكربوهيدرات أحادية التسكر وكذلك اللاكتوز والمالتوز وغيرها.



كذلك فإن الكربوهيدرات أحادية التسكر لها القدرة على اختزال نترات الفضة النشادرية حيث ترسب الفضة على هيئة مرآة على جدار أنبوب الاختبار (اختبار تولينز، كما أشرنا سابقاً) وتتأكسد هي إلى حمض الجلوكونيك.



يمكن التعرف على الكربوهيدرات بالطرق التالية :

١ ــ **الذائبية** : نتيجة لوجود عدد كبير من مجموعات الهيدروكسيل القطبية،

نجد أن جميع الكربوهيدرات أحادية وقليلة التسكر تذوب في الماء والمذيبات القطبية الأخرى ولكنها لا تذوب في المذيبات غير القطبية. أماً الكربوهيدرات عديدة التسكر مثل النشا والسيليوز فإنه يصعب إذابتها في الماء بسبب كبر حجم الجزيء.

تجـربـة :

أجر اختبار الذائبية في الماء على كل من الجلوكوز والسكروز والنشا ولاحظ النتيجة.

٢ ــ الحرق : معظم الكربوهيدرات مواد صلبة بيضاء وتعطي عند حرقها رائحة السكر المحروق وبالتالي يمكن الاستفادة من ذلك في التعرف عليها.

تجـربـة :

ضع عدة بلورات من سكر القصب «السكروز» في جفنة. أحرق الجفنة على اللهب ولاحظ الرائحة الناتجة.
أعد التجربة مع الجلوكوز والفركتوز.

٣ ــ كاشف تولينز : سبق وأن عرفنا أن هذا الكاشف يعطي نتيجة إيجابية مع الألدهيدات والكربوهيدرات المختزلة.

تجـربة :

أجر اختبار تولينز (ص ٥٨) على كل من الجلوكوز والجالكتوز والسكروز ولاحظ النتيجة.

٤ ــ محلول فهلنج : سبق أن عرفنا أن هذا الكاشف يعطي نتيجة إيجابية مع الألدهيدات والكربوهيدرات المختزلة.

تجـربـة :

أجر اختبار فهلنج (ص ٥٩) على كل من الجلوكوز والجالكتوز والسكروز ولاحظ النتيجة.

٥ ــ كاشف موليش : هذا الكاشف على عكس محلول فهلنج وكاشف تولينز،

فهو يعطي نتيجة إيجابية مع جميع الكربوهيدرات المختزلة وغير المختزلة حيث يعطي لوناً بنفسجياً.

تجـربـة :

ضع ١ مل من محلول السكروز (٢٪) في انبوب اختبار ثم اضف ثلاث قطرات من كاشف موليش (الفا ــ نفثول مذاب في الكحول الإيثيلي). أضف على جدار الأنبوب ببطء ٥, مل من حمض الكبريتيك المركز. يلاحظ تكون حلقة بنفسجية عند التقاء طبقة محلول السكر بطبقة محلول الحمض. رج الأنبوب ولاحظ النتيجة.

٣ ــ ٥ أسئلة :

س١ : اذكر اسم المجموعة الفعالة لكل من المركبات التالية :

(أ) التولوين (ب) حمض البيكريك

(جـ) البنزوفينون (د) رباعي هيدروفيوران

س٢ : رتب درجة ذائبية المركبات التالية في الماء. ولماذا؟

(أ) الجلوكـوز (ب) التولوين

(جـ) حمض البنزويك (د) بروموبنزين

س٣ : ماهي نتيجة حرق المركبات التالية :

(أ) النفثالين (ب) الجالكتوز

(جـ) السايكلوهكسين (د) كلوروهبتان.

س٤ : أي المركبات التالية يعطي نتيجة إيجابية وأيها لا يعطي مع اختبار أيودوفورم. ولماذا؟

(أ) اسيتوفينون (ب) بروبانول

(جـ) .فورمالدهيد (د) بنتانون

(هـ) ٢ ــ بيوتانول.

س٥ : اكتب المعادلات الكيميائية لكل من :

(أ) تفاعل السايكلوهكسين مع محلول برمنجانات البوتاسيوم.

(ب) تفاعل الفينول مع الصوديوم.

(جـ) تفاعل البنزالدهيد مع ٤،٢ ثنائي نيتروفينل هيدرازين.

(د) تفاعل حمض سليسياليك مع هيدروكسيد الصوديوم.

(هـ) تفاعل الأنيلين مع كلوريد سلفونيل.

(و) تفاعل الفركتوز مع كاشف تولينز.

س٦ : أي المركبات التالية يعطي نتيجة إيجابية وأيها لا يعطي مع كاشف تولينز. ولماذا؟

(أ) الأسيتون (ب) الإيثانول
(جـ) الأسيتالدهيد (د) النشا
(هـ) المالتوز.

س٧ : مركب مجهول صلب درجة انصهاره ١٢٢°م يذوب في الماء جزئياً ويلون محلوله ورقة عباد الشمس باللون الأحمر ويعطي ملحه المتعادل مع كلوريد الحديديك راسباً أحمراً لحمياً. ما هو هذا المركب؟

س٨ : مركب مجهول صلب درجة انصهاره ٤٣°م لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم ويعطي لوناً بنفسجياً مع محلول كلوريد الحديديك. ما هو هذا المركب؟

٤ الفصل الرابع: الكشف عن العناصر في المركبات العضوية

٤ ــ ١ : مقدمة :

المركبات العضوية هي عبارة عن المركبات التي تحتوي على عنصر الكربون (الفحم). وإلى جانب عنصر الكربون الموجود بالطبع في التركيب البنائي لكل مركب عضوي فإن العناصر الموجودة ــ في الغالب ــ في المركب العضوي هي النيتروجين والكبريت والهيدروجين والأكسجين والفوسفور والهالوجينات والمعادن. وللكشف عن الكربون والهيدروجين تؤكسد المادة العضوية حيث يتحول الكربون إلى CO_2 الذي يمكن التعرف عليه بسهولة عند إمراره في محلول هيدروكسيد الكالسيوم. ويتأكسد الهيدروجين، إن وجد، إلى ماء يتكثف على جدار الأنبوب الذي يجرى فيه هذه التجربة. وتتم الأكسدة بتسخين المركب على أكسيد النحاسيك في أنبوب زجاجي.

$$C,H \xrightarrow{CuO\ /\Delta} CO_2 + H_2O$$

إلاَّ أن هذا الإختبار ليس ضرورياً على اعتبار أن جميع المركبات العضوية تحتوي على عنصر الكربون، كما أن الأغلبية العظمى منها تحتوي على عنصر الهيدروجين.

أما الهالوجينات والنيتروجين والكبريت فيمكن التعرف عليها وفقاً لكشف لاسين Lassaigne إذ يصهر المركب مع الصوديوم فيتحول النيتروجين إلى سيانيد الصوديوم

والكبريت إلى كبريتيد الصوديوم والهالوجين إلى هاليد الصوديوم.

$$\text{Organic compound (X, S, N)} \xrightarrow{Na\ /\ \Delta} Na^+ : X^-,\ S^{--},\ CN^-$$

المركب العضوي الذي يحتوي على الهالوجين أو الكبريت أو النيتروجين

أملاح الصوديوم

وحيث أن بعض المركبات العضوية سهلة التطاير فلن يكون لديها فرصة كافية للتفاعل مع الصوديوم لذلك يستحسن مع هذه المركبات إضافة الصودا الجيرية على أنبوب الإختبار الذي يحتوي على الصوديوم والمادة العضوية السهلة التطاير.

وعلى الرغم من أن اختبار لاسين (الصهر مع الصوديوم) يعتبر أفضل طريقة للكشف على العناصر إلاَّ أنه في بعض الأحيان لا يعطي نتائجاً إيجابية. فمثلاً قد لا يمكن الكشف عن عنصر النيتروجين في مركبات النيترو لأنها لا تتفاعل مع الصوديوم بسهولة وأحياناً قد يحدث انفجار مع هذه المركبات لذلك يفضل إستخدام المغنسيوم بدل الصوديوم مع هذه المركبات.

يمكن التخلص من الصوديوم الزائد في اختبار لاسين بإضافة كحول ميثيلي أو كحول إيثيلي لأن إضافة الماء مباشرة على زيادة من الصوديوم يؤدي إلى تفاعل عنيف ينتج عنه لهبٌ وقد يحدث انفجاراً وذلك يعتمد على كمية الصوديوم الزائدة. وبعد التخلص من الصوديوم الزائد باستخدام الكحول الذي يتفاعل مع الصوديوم بهدوء أكثر من الماء عندئذ يضاف الماء ويرشح حيث يحتوي الراشح على العناصر المطلوب الكشف عنها.

$$2\ Na + 2\ CH_3\ CH_2\ OH \longrightarrow 2\ CH_3\ CH_2\ ONa + H_2$$

وجميع أملاح الصوديوم هذه $(Na^+ : X^-, S^{--}, CN^-)$ يمكن التعرف عليها بواسطة طرق التحليل غير العضوية كما توضحه المعادلات التالية. علماً بأننا سنناقشها بمزيد من التفصيل عند إجراء التجارب.

$$Ag^+ + X^- \longrightarrow AgX$$ مادة صلبة

$$S^{--} \xrightarrow{H^+/Pb^{++}} PbS$$ مادة صلبة سوداء

$$^{-}CN \xrightarrow{Fe^{++}} Fe(CN)_6^{-4} \xrightarrow{Fe^{+++}} Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$ زرقة بروسيا

وليس هناك كشف محدداً للأكسجين بيد أن وجوده يمكن الاستدلال عليه من الصفات الكيميائية والفيزيائية للمركب. وإذا ما احتوى المركب العضوي على معدن فإنه يتخلف بعد تسخين هذا المركب (يحترق الجزء العضوي) راسب هو في الغالب أكسيد المعدن. وفي بعض الحالات قد يكون هو المعدن حراً.

٤ ــ ٢ : اختبار لاسين :

تجربة(*) :

ضع قطعة من الصوديوم بحجم حبة الشعير في أنبوب احتراق (أو أنبوب اختبار) جاف ثم سخن الأنبوب بواسطة لهب ضعيف حتى ينصهر الصوديوم. أبعد الأنبوب عن اللهب ثم أضف ٣٠ إلى ٥٠ مجم من المادة المراد تحليلها إذا كانت صلبة أو قطرتين إذا كانت المادة سائلة. سخن الأنبوب مرة ثانية على لهب ضعيف في البداية حتى اكتمال التفاعل بين المادة والصوديوم ثم سخن بشدة حتى يتحول لون قاع الأنبوب إلى اللون الأحمر. أترك الأنبوب يبرد ثم أضف قطرتين من الكحول الميثيلي أو الإيثيلي للتخلص من الصوديوم الزائد. أضف ٦ مل من الماء المقطر (الماء العادي يحتوي على هاليدات) وسخن الأنبوب مع الخدش والتقليب بقضيب زجاجي. أخيراً رشح الخليط وأجر على الرشاحة التجارب الآتية :

أولاً : الكشف عن النيتروجين (اختبار زرقة بروسيا) :

تجربة :

ضع حوالي ١,٥ مل من الرشاحة السابقة في أنبوب اختبار وأضف إليها قليلاً من بلورات كبريتات الحديدوز. سخن الأنبوب حتى

(*) يجب الحذر من استخدام معدن الصوديوم قبل بدء التجربة حيث أن الصوديوم يتأكسد في الهواء كما أنه يتفاعل مع الماء بشدة محدثاً لهباً وانفجاراً لذلك يخزن الصوديوم في الكيروسين بعيداً عن الرطوبة والأكسجين. وعند استعمال الصوديوم يجب التقاطه بالماسك وليس باليد. وفي حالة ملامسة الصوديوم لجسم الإنسان فإن أفضل طريقة هي إزالته وتنظيف الجلد تماماً منه ثم بعد ذلك غسل الجلد بالماء.

الغليان ثم دعه يبرد. بعد ذلك أضف عدة قطرات من حمض الكبريتيك المخفف حتى يذوب هيدروكسيد الحديدوز المترسب. عندئذ أضف عدة قطرات من محلول كلوريد الحديديك. إذا تكون لون أزرق في الأنبوب سواء في المحلول أو على شكل راسب فإن ذلك يدل على وجود أيون السيانيد وهذا يعني وجود النيتروجين في المركب المجهول.

ويمكن توضيح ذلك حسب المعادلات التالية :

$$C,N + Na \xrightarrow{\Delta} Na^{+}\bar{C}N$$

$$2\,Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

$$Fe\,SO_4 + 2\,Na\,OH \xrightarrow{\Delta} Fe(OH)_2 + Na_2\,SO_4$$

كبريتات الحديدوز

$$Fe(OH)_2 + 6Na^{+}\bar{C}N \xrightarrow{\Delta} Na_4\,Fe(CN)_6 + 2\,Na\,OH$$

هيدروكسيد الحديدوز — حديدو سيانيد الصوديوم — sodium ferrocyanide

$$3\,Na_4\,Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,NaCl$$

كلوريد الحديديك — زرقة بروسيا (أزرق داكن)

ثانياً : الكشف عن الكبريت :

تجـربـة :

ضع ١,٥ مل من الرشاحة السابقة في أنبوب اختبار وأضف عليها عدة قطرات من حمض الخل، يلي ذلك إضافة عدة قطرات من خلات الرصاص. إن ظهور راسب أسود من كبريتيد الرصاص يدل على وجود عنصر الكبريت في المركب المجهول.

$$Na_2S + (CH_3\,COO)_2\,Pb \xrightarrow{CH_3\,COOH} PbS\downarrow + CH_3\,COONa$$

كبريتيد الصوديوم — خلات الرصاص — كبريتيد الرصاص — خلات الصوديوم

ثالثاً : الكشف عن الهالوجين :

تجـربـة :

ضع ١,٥ مل من الرشاحة السابقة في أنبوب اختبار وأضف إليها عدة قطرات من حمض النيتريك المخفف. سخن الأنبوب حتى الغليان للتخلص من كبريتيد الهيدروجين وسيانيد الهيدروجين الناتجين من تفاعل حمض النيتريك وكبريتيد الصوديوم وسيانيد الصوديوم وذلك في حالة وجود الكبريت والنيتروجين في المركب المجهول. ثم أضف عدة قطرات من محلول نترات الفضة المخفف وسخن الأنبوب مرة ثانية بلطف.

إن ظهور راسب من هاليد الفضة يدل على وجود الهالوجين في المركب المجهول. فإذا كان لون الراسب أبيضاً يتحول بضوء الشمس إلى بنفسجي ويذوب في محلول هيدروكسيد الأمونيوم بسهولة فإن ذلك يدل على وجود عنصر الكلور. وإذا كان الراسب أصفراً يميل إلى البياض ويذوب في هيدروكسيد الأمونيوم بصعوبة فإن ذلك يدل على وجود البروم. أمّا إذا كان الراسب أصفراً ولا يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم فإن ذلك يدل على وجود عنصر اليود.

$$Na^+X^- + AgNO_3 \longrightarrow AgX\downarrow + NaNO_3$$

هاليد الصوديوم — نترات الفضة — هاليد الفضة (راسب) — نترات الصوديوم

التمييز بين البروم واليود :

ان التجربة السابقة للكشف عن الهالوجينات في بعض الأحيان، لا تعطي تمييزاً واضحاً بين المركبات التي تحتوي على يود أو على بروم. لذلك لابد من إجراء التجربة التالية في وجود ماء الكلور أو فوق أكسيد الهيدروجين.

تجـربـة :

ضع ٠,٥ مل من الرشاحة السابقة في أنبوب اختبار ثم أضف عليها عدة قطرات من حمض الكبريتيك المخفف و١ مل من

الكلوروفورم. أضف بعد ذلك قطرتين من ماء الكلور (حديث التحضير) أو أربع قطرات من محلول فوق أكسيد الهيدروجين المخفف (٣٪). رج الأنبوب فإذا ظهر لون بنفسجي فانه يدل على اليود واللون البني الفاتح يدل على البروم أمَّا الكلور فانه لا يعطي أي لون.

٥ الفصل الخامس : تحضير المركبات العضوية

٥ ــ ١ : مقدمة :

يتم الحصول على المركبات العضوية بإحدى طريقتين وذلك إمَّا بتحضيرها من مواد كيميائية أولية باستخدام طرق التحضير المختلفة أو بفصلها من المواد الطبيعية. هذا ويمكن الحصول على كثير من المركبات الكيميائية الطبيعية (التي توجد في الطبيعة) أو غير الطبيعية (التي لا توجد في الطبيعة) عن طريق التحضير امَّا ببناء جزيئات صغيرة للحصول على الناتج النهائي مثل تحضير عديد ميثل ميث أكريلات وتحضير الأسبرين، أو بتكسير مواد طبيعية عن طريق تفاعلات كيميائية مثل تحضير الكحول الإيثيلي عن طريق تخمر الكربوهيدرات، وكذلك تحضير الصابون من الزيوت والدهون. أمَّا الطريقة الثانية (طريقة الفصل من المواد الطبيعية) فتطبق للحصول على المركبات الكيميائية الطبيعية فقط، حيث أن هذه المركبات توجد أساساً في الطبيعة ويتم فصلها فقط من النبات أو الحيوان أو البيئة وكمثال على ذلك فصل الكافين من الشاي أو القهوة.

٥ ــ ٢ : تحضير عديد ميثل ميث أكريلات (البلمرة) :

تطلق كلمة بوليمر على الجزىء الضخم المكون من ارتباط بين عدد كبير من جزيئات أصغر مع بعضها البعض، وتسمى هذه الجزيئات الصغيرة مونومرات. توجد بعض البوليمرات في الطبيعة مثل النشا والسليلوز والحرير والمطاط الطبيعي وغيرها. وفي الوقت الحاضر يتوفر الكثير من البوليمرات التي أمكن تصنيعها (غير متوفرة في الطبيعة) مثل مواد البلاستيك والمطاط الصناعي والألياف الصناعية. تتكون

البوليمرات من سلاسل بها مئات أو آلاف من جزيئات المونومرات، قد تكون هذه من نفس النوع وقد تكون من نوعين مختلفين.

وقد ترتبط مونومرات من نفس النوع بالإضافة دون أن تفقد هذه المونومرات أي جزء منها. وقد يتم الحصول على البوليمرات بتكاثف جزيئين مختلفين من المونومرات مع فقدان جزىء ماء أو غيره من الجزيئات وذلك وفقاً لنوعي المونومرات المستخدمة.

ومن الأمثلة على البلمرة بالإضافة هو إنتاج عديد ميثل ميث أكريلات الذي يمكن تحضيره من بلمرة المونومر ميثل ميث أكريلات في وجود عامل حافز مثل فوق أكسيد بنزويل. حيث تحتاج بلمرة الايثلين أو مشتقاته (ميثل ميث أكريلات) إلى وجود كمية قليلة من مادة لازمة لبداية التفاعل أكثرها شيوعاً هي مواد فوق الأكسيد (البيرأكسيدات) والتي تعطي عند تكسرها جذوراً حرة Free Radicals (Rad·) تضاف هذه الجذور إلى الرابطة المضاعفة في جزىء الألكين معطية جذور حرة جديدة، ومن ثم يضاف الجذر الحر الجديد إلى جزىء آخر من الألكين لإعطاء جذر حر أطول سلسلة يضاف هو الأخير إلى جزىء الكيني جديد.. وهكذا، وأخيراً يمكن إنهاء التفاعل باتحاد جذرين حرين أي إيقاف تكوين الجذور الحرة.

$$RO - OR \longrightarrow 2\,RO^{\cdot}$$

فوق أكسيد — Peroxide

جذر حر — Free Radical (Rad·)

$$Rad^{\cdot} + CH_2 = \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \longrightarrow Rad - CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^{\cdot}}}}}$$

$$Rad - CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^{\cdot}}}}} + (CH_2 = \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}})_n \longrightarrow Rad - CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - (CH_2 \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}})_n$$

عديد ميثل ميث أكريلات

(بلاستيك)

$R = OCH_3$

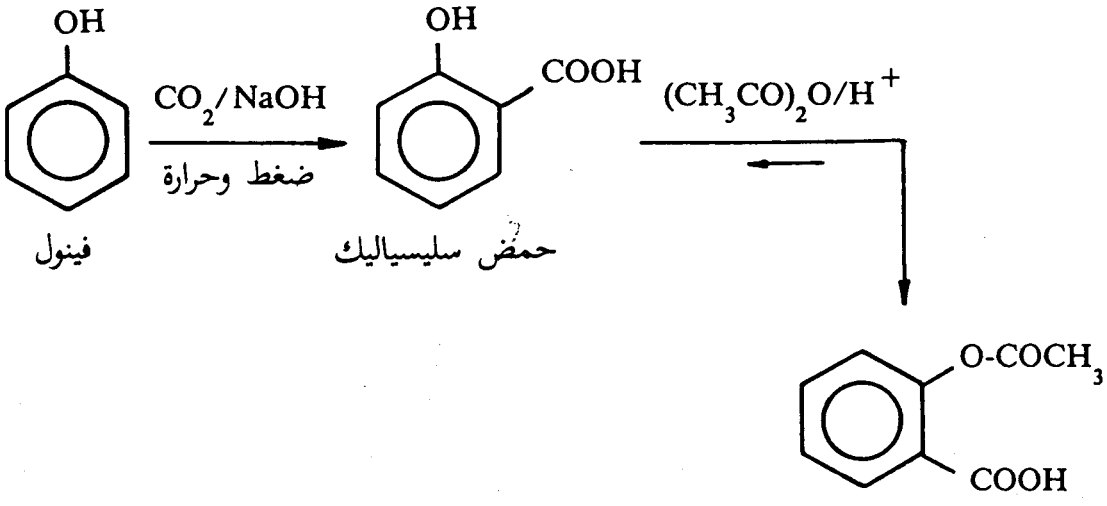
تجـربـة :

استخدم ثلاثة أنابيب اختبار وضع في كل منها حوالي ١ جم من ميثل ميثأكريلات *methyl methacrylate*. أضف على الأنبوب الأول كمية قليلة جداً من العامل الحافز فوق أكسيد بنزويل *benzoyl peroxide* وأضف على الأنبوب الثاني كمية قليلة جداً من الهيدروكينون (مادة مثبطة للتفاعل) بينما لا تضيف أي شيء للأنبوب الثالث. أغلق الأنابيب الثلاثة بسدادات من الفلين وعرضها لضوء الشمس لعدة أيام ولاحظ التغير الذي يحدث لها من وقت لآخر.

٥ ــ ٣ : تحضير الأسبرين :

الغالبية العظمى من الأدوية المستعملة ما هي إلاَّ مركبات كيميائية عضوية يتم الحصول عليها إمَّا من مصادر طبيعية أو تصنع من مواد كيميائية أولية. فمثلاً معظم المضادات الحيوية antibiotics تستخلص من بعض أنواع الطحالب أو البكتريا ومنها أنواع البنسلين المختلفة التي تقضي على البكتريا.

كما أن هناك عقاقير طبية أخرى يمكن تصنيعها كما ذكرنا من مواد أولية وكمثال على ذلك هو تصنيع الأسبرين الشائع الإستعمال ضد الصداع وارتفاع درجة الحرارة ونزلات البرد؛ والذي يتم تصنيعه من مواد أولية هي الفينول وثاني أكسيد الكربون وبلا ماء حمض الخل كما توضحه المعادلة الكيميائية التالية.



أسبرين
(حمض أسيتيل ساليسياليك)

تجـربـة :

ضع ٤ جم من حمض سليسياليك في دورق مخروطي سعته ١٠٠ مل ثم أضف ٨ مل بلا ماء حمض الخل و١,٥ مل من حمض الكبريتيك المركز ورج الدورق لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك أضف ٢٠ مل من الماء المثلج ورج الدورق لمدة خمس دقائق. يلاحظ بعد ذلك تكون راسب أبيض. رشح الراسب باستخدام قمع بخنر، ثم أغسل الراسب عدة مرات بالماء البارد. اترك الراسب لمدة يوم إلى أسبوع لكي يجف. ثم زن الناتج وأحسب النسبة المئوية لحاصل التجربة (الناتج) وقس درجة الإنصهار. بعد ذلك أعد بلورة الناتج باستخدام الكحول الإيثيلي وأترك الراسب يجف ثم قس درجة الإنصهار وقارنها بالقياس السابق.

$$\text{حساب النسبة المئوية للناتج} = \frac{\text{مولات الأسبرين الناتج}}{\text{مولات حمض ساليسيليك}} \times ١٠٠$$

$$\text{هذا ويمكن حساب عدد المولات} = \frac{\text{الـوزن}}{\text{الوزن الجزئي}}$$

٥ ــ ٤ : تحضير الكحول الايثيلي :

من المعروف أن انتاج الكحول الايثيلي عن طريق تخمر الكربوهيدرات هي أقدم طريقة كيميائية عرفها الإنسان. إلا أنه يمكن تصنيعه من المنتجات البتروكيميائية بعدة طرق لعل أهمها إضافة حمض الكبريتيك للأيثلين يلي ذلك تحلل السلفات الناتجة بواسطة الماء لينتج الكحول الايثيلي وحمض الكبريتيك.

$$3CH_2{=}CH_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \underbrace{CH_3CH_2OSO_3H + (CH_3CH_2O)_2SO_2}_{3\,H_2O} \longrightarrow 3CH_3CH_2OH + 2H_2SO_4$$

هذا وقد استبدلت بطريقة أخرى حديثة تعتمد على اضافة الماء مباشرة إلى الإيثلين في عدم وجود حمض الكبريتيك عند حرارة ٣٢٥°م وضغط ١٠٠٠ رطل /بوصة مربعة وفي وجود حمض الفسفوريك كعامل مساعد.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$

يستخدم الكحول الإيثيلي في تصنيع العديد من المركبات الكيميائية مثل الأسيتالدهيد، الايثل ايثر، جليكول ايثل ايثر وحمض الخل وأنواع مختلفة من الاسترات الايثيلية، كذلك يستخدم الكحول الايثيلي كمذيب في عدد من العمليات الكيميائية.

وفيما يلي تجربة توضح طريقة إنتاج الكحول الإيثيلي عن طريق تخمر الكربوهيدرات الذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية.

$$\underset{\text{سكروز}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{\text{خميرة}} \underset{\text{فركتوز}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{جلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{خميرة}} \underset{\text{كحول إيثيلي}}{4\,C_2H_5OH} + \underset{\text{ثاني أكسيد الكربون}}{4CO_2}\uparrow$$

تجدر الإشارة هنا إلى أنه بالإضافة إلى الكحول الإيثيلي فإن عملية التخمر هذه تنتج كميات قليلة جداً من الكحولات التي تحتوي على ثلاث وأربع وخمس ذرات كربون والتي يمكن فصل الكحول الإيثيلي عنها بالتقطير التجزئي.

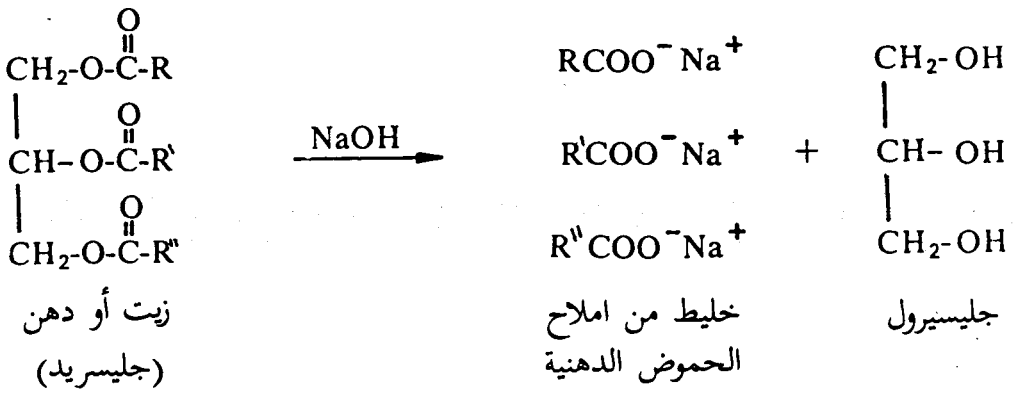
تجـربـة :

ضع ٨٠ جم من سكر القصب (السكروز *Sucrose*) في دورق سعته ١٠٠٠ مل ثم أضف ٧٠٠ مل من الماء و ٧٠ مل من محلول أملاح باستر (تتكون أملاح باستر من ٠,٢ جم فوسفات الكالسيوم و ٠,٢ جم كبريتات المغنسيوم و ١٠ جم طرطرات الأمونيوم في ٨٦٠ جم ماء، وهذا المحلول يساعد على نمو البكتريا وبالتالي على التخمر). ثم أضف حوالي ٢ جم من الخميرة (ملعقة كبيرة). بعد ذلك رج محتويات الدورق بشدة ثم أقفله بسداد مطاطي ينفذ منه انبوب لخروج غاز ثاني أكسيد الكربون، اترك الخليط عند درجة حرارة الغرفة لمدة

أسبوع إلى عشرة أيام وهي المدة اللازمة لإكمال عملية التخمر. ويمكن التأكد من إنتهاء التفاعل بغمر طرف الأنبوب النافذ من الدورق في كأس به ماء فإذا توقفت فقاقيع ثاني أكسيد الكربون فهذا دلالة على انتهاء التفاعل. بعد ذلك انقل الخليط الموجود في الدورق إلى دورق تقطير سعته ١٠٠٠ مل وذلك باستخدام مرشح لترشيح بعض الشوائب ثم ضع في دورق التقطير خرزات غليان. قطر حوالي ٢٥٠ مل باستخدام جهاز التقطير التجزئي (انظر الفصل الثاني). انقل القطارة الناتجة إلى دورق تقطير آخر سعته ٥٠٠ مل وأعد التقطير التجزئي مرة أخرى وأجمع الأجزاء التي تتقطر عند ٧٨ إلى ٨٢°م في دورق رقم ١، ثم اجمع الأجزاء التي تتقطر عند ٨٢ إلى ٨٩°م في دورق ثاني ثم اجمع الأجزاء التي تتقطر عند ٨٩ إلى ٩٥° في دورق ثالث. نجد أن الدورق الأول يحتوي على نسبة أكبر من الكحول الإيثيلي (تقريباً ٩٥٪) بينما نجد أن الدورق الثالث يحتوي على نسبة أكبر من الماء. جرب اختبار الأيودوفورم للكشف عن الكحول في الدوارق الثلاثة.

٥ ــ ٥ : تحضير الصابون :

إذا ما عوملت الجليسريدات (الزيوت والدهون) بالمحاليل القلوية (القاعدية) مثل هيدروكسيد الصوديوم، فانها تتحول إلى أملاح الحموض الدهنية المطابقة.



هذا وقد تكون الأملاح على هيئة خليط معقد من الأملاح الأمر الذي يعتمد على نوع الجليسريد، متماثل أو مختلط، ويعتمد أيضاً على نوع الجليسريدات المختلفة المؤلفة للدهن. وتستخدم هذه الأملاح لأغراض التنظيف (صابون) وعلى

الأخص أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم، ومن هنا نشأ مصطلح تصبن saponification الذي يطلق على عملية التحلل المائي للاسترات الطبيعية «الدهون والزيوت» بواسطة القلويات.

الصابون المستخدم في هذه الأيام ماهو إلا خليط من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لحموض دهنية طبيعية ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة، ولا يتوقف على نوع واحد من الجليسريدات ولكن يعتمد على نوع الدهن أو الزيت المستخدم في عملية التحلل. فأي نوع من أنواع الدهن أو الزيت لابد وأن يكون خليطاً من الجليسريدات مختلفة البناء. وهذه الأملاح تستخدم لأغراض التنظيف منذ فترة طويلة، إلا أن أملاح البوتاسيوم أكثر استخداماً إذ يطلق عليها الصابون الناعمsoft soap. أما ميكانيكية التنظيف بواسطة هذه الأملاح فتنتج عن عملية تداخل معقد من الماء نظراً للخاصية القطبية التي يتمتع بها جزىء الملح في طرفه الذي ينتهي بمجموعة الكربوكسيليت وعدم القطبية في طرفه الآخر (الجزء الهيدروكربوني) الذي لايبدي أي تداخل مع المذيب القطبي مثل الماء. ويعزى الفعل التنظيفي بواسطة الصابون، جزئياً، إلى الطريقة التي يعمل فيها على تخفيض التوتر السطحي للمحلول مما يسهل اختراق الألياف المراد تنظيفها. كما أنه عند وجود مواد زيتية في الماء تتكون طبقتان، وفي حالة وجود الصابون فإنه يتكون مستحلب من الزيت والماء يمكن إزالته من على السطح المراد تنظيفه بسهولة ويرجع ذلك إلى أن النهاية القطبية للصابون التي تذوب في الماء بينما تذوب النهاية غير القطبية في الزيت، ويؤدي التنافر بين الشحنات المتماثلة إلى عدم تجمع قطرات الزيت مع بعضها البعض وبالتالي يمكن إزالتها كما سبق.

إلا أن مساوىء، استخدام الصابون في عملية التنظيف هو اتحاده مع أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم الموجودة بالماء العسر الأمر الذي يعيق عملية التنظيف وذلك لتكون أملاح غير ذائبة في الماء. لهذا فقد تم اصطناع منظفات لا تنطبق عليها هذه الخاصية ويطلق عليها المنظفات الصناعية synthetic detergents.

تجـربـة :

ضع في دورق مخروطي ٣ جم من هيدروكسيد الصوديوم وأذبها في خليط مكون من ٧ مل من الماء و ١٢ مل من الكحول الإيثيلي، ثم

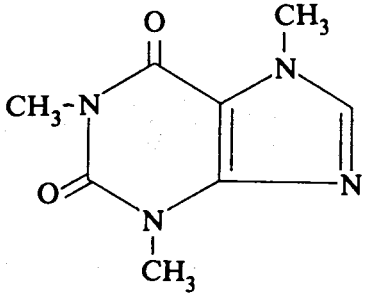
أضف ٦ جم من الزيت الصناعي. سخن الدورق فوق حمام مائي مع التحريك أحياناً لمدة ٤٠ دقيقة وهي المدة اللازمة لإنتهاء تفاعل الزيت مع القاعدة. بعد ذلك أضف إلى الدورق ٢٠ مل من الماء. حرك الخليط ثم اسكبه فوق ١٠٠ مل من محلول ملح الطعام (تركيزه ٣٠٪). حرك الخليط ثم اجمع راسب الصابون بواسطة قمع بخنر. ضع الراسب في كأس وسخنه فوق حمام مائي أو زيتي حتى ينصهر ثم أتركه يبرد تحصل بعد ذلك على الصابون.

٥ ــ ٦ : فصل الكافين من الشاي أو القهوة :

يوجد الكافين في الشاي والقهوة بتركيز عال نسبياً، كما يوجد بتركيز منخفض في بعض أنواع الشيكولاتة والكاكاو وبعض المشروبات الغازية مثل الكولا.

وهو مادة منبهة ومنشطة، حيث تنشط الجهاز العصبي المركزي مما ينشط الشخص ويزيح عنه أحياناً بعض الإرهاق والنوم. والكافين مركب قاعدي يحتوي على أربع ذرات نيتروجين ويصنف ضمن القلويدات التي تحتوي على مجموعة البيورين.

يتم فصل الكافين من الشاي أو القهوة باذابة الكافين الموجود فيها باستخدام الماء ثم يتم استخلاص الكافين من الماء باستخدام الكلوروفورم يلي ذلك تبخير الكلوروفورم ثم بلورة الراسب باستخدام الإيثانول. هذا ويمكن الحصول على كافين نقي بالتسامي.

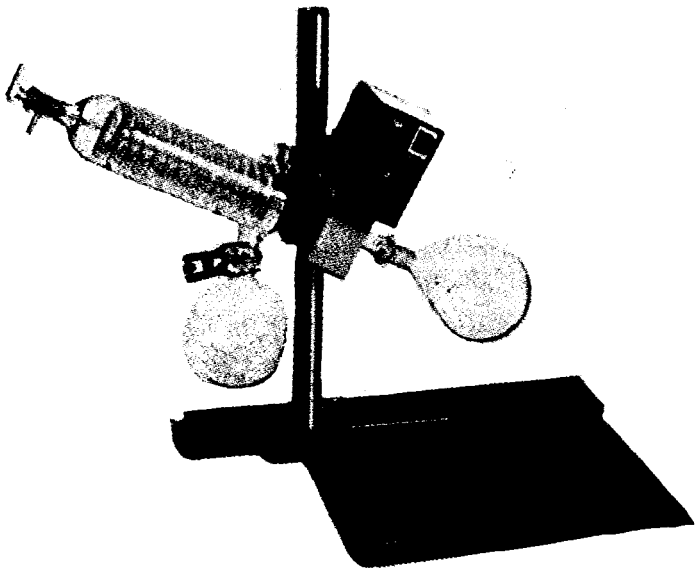


الكافين

تجـربـة :

ضع حوالي ١٠ جم من أوراق الشاي أو بودرة القهوة في دورق

مخروطي الشكل سعته ٢٥٠ مل ثم أضف ١٠٠ مل من الماء المقطر و ١٠ جم من كربونات الكالسيوم. سخن الدورق حتى غليان الماء لمدة ٢٥ دقيقة مع تحريك الخليط بقضيب زجاجي. رشح الخليط باستخدام قمع بخنر. ضع الراشح الذي يحتوي على الماء والكافين ومواد أخرى في قمع فصل سعته ٢٥٠ مل وأضف إلى الراشح ٨٠ مل من الكلوروفورم. أغلق قمع الفصل ثم رج الخليط جيداً لمدة خمس دقائق. بعد ذلك دع قمع الفصل يستقر لكي تنفصل طبقة الكلوروفورم (الطبقة السفلية) التي تحتوي على الكافين من طبقة الماء (الطبقة العلوية). أفتح صمام قمع الفصل وأجمع طبقة الكلوروفورم في كأس سعته ١٥٠ مل. بخر الكلوروفورم حتى الجفاف باستخدام حمام مائي في غرفة سحب الغازات (الكلوروفورم مادة سامة ومخدرة) أو باستخدام المبخر الدوار *rotary evaporator*. اجمع البلورات الناتجة وأعد بلورتها باستخدام الكحول الايثيلي (٩٥٪) حيث يذوب الكافين في الكحول الساخن وتنفصل البلورات عند التبريد. رشح البلورات باستخدام قمع بخنر ثم أغسل الراسب بحوالي ٥ مل من الكحول الإيثيلي. ضع البلورات في جفنة وأتركها في غرفة سحب الغازات لمدة يوم حتى تجف. عين درجة إنصهار البلورات وقارنها بدرجة إنصهار الكافين النقي وهي ٢٣٨° ثم زنها وأحسب النسبة المئوية لوجود الكافين في الشاي المستخدم أو القهوة المستخدمة.



(شكل ٥ ــ ١)
جهاز المبخر الدوار

٥ ــ ٧ : أسئلــة :

س١ : هل تتوقع أن يؤثر محلول الصابون على ورقة عباد الشمس. ولماذا؟

س٢ : أي المركبات التالية يصلح بأن يستخدم كصابون.

(أ) $CH_3\,COO^-Na^+$ (ب) $CH_3(CH_2)_6\,CH_3$

(جـ) $CH_3\,(CH_2)_{12}\,COO^-Na^+$ (د) $CH_3\,(CH_2)_{12}\,CH_2O^-Na^+$

س٣ : بالنظر إلى تركيب الكافين هل يبدو أسهل الحصول عليه بتحضيره من مواد أولية أو فصله من المنتجات الطبيعية. ولماذا؟

س٤ : أكتب المعادلات الكيميائية للتفاعلات التالية :

(أ) بلمرة كلوريد الفاينل ($CH_2 = CHCl$) في وجود فوق الأكسيد.

(ب) حمض سليسياليك مع هيدروكسيد الصوديوم.

(جـ) محول حمض الكبريتيك مع البروبين.

(د) خلات الصوديوم مع محلول حمض الكبريتيك المخفف.

(هـ) الكافين مع حمض الهيدروكلوريك.

ملحـق

الخواص الفيزيائية لبعض المركبات العضوية الشائعة

اسم المركب	درجة الانصهار(°م)	درجة الغليان (°م)	الذائبية في الماء (جم / ١٠٠ جم ماء)
ميثـان	ـ ١٨٣	ـ ١٦٢	لا يـذوب
بيوتـان عـادي	ـ ١٣٨	صفـر	لا يـذوب
بنتـان عـادي	ـ ١٣٠	٣٦	لا يـذوب
هكسـان عـادي	ـ ٩٥	٦٩	لا يـذوب
١ ـ بنتين	ـ	٣٠	لا يـذوب
١ ـ هكسين	ـ ١٣٨	٦٣,٥	لا يـذوب
١ ـ بنتاين	ـ ٩٨	٤٠	لا يـذوب
١ ـ هكساين	ـ ١٢٤	٧٢	لا يـذوب
هكسان حلقـي	٦,٥	٨١	لا يـذوب
بنـزين	٥,٥	٨٠	لا يـذوب
نفثـالين	٨٠	٢١٨	لا يـذوب
تولوين	ـ ٩٥	١١١	لا يـذوب
كلوريد الميثل	ـ	ـ ٤٢	قليل الذائبية
بروميد الميثل	ـ	٥	قليل الذائبية
أيوديد الميثل	ـ	٤٣	قليل الذائبية
فلوروبنزين	ـ ٤٥	٨٥	قليل الذائبية
كلورو بنزين	ـ ٤٥	١٣٢	قليل الذائبية
برومو بنزين	ـ ٣١	١٥٦	قليل الذائبية
ايودو بنزين	ـ ٣١	١٨٩	قليل الذائبية
ميثانول (كحول ميثيلي)	ـ ٩٧	٦٤,٥	∞
إيثانول (كحول إيثيلي)	ـ ١١٥	٧٨,٣	∞
بروبانول	ـ ١٢٦	٩٧	∞
بيوتانول	ـ ٩٠	١١٨	٧,٩
هكسانول	ـ ٥٢	١٥٦,٥	٠,٦

تابع ملحق الخواص الفيزيائية لبعض المركبات العضوية الشائعة

اسم المركب	درجة الانصهار(°م)	درجة الغليان (°م)	الذائبية في الماء (جم / ١٠٠ جم ماء)
هكسانول حلقي	٢٤	١٦١,٥	—
فينـــول	٤١	١٨٢	٩,٣
حمض بكريك	١٢٢	—	١,٤
(٢،٤،٦ــ ثلاثي نيتروفينول)			
هيدروكينون	١٧٣	٢٨٦	٨
(بارا ــ هيدروكسي فينول)			
ثنائي إيثل إيثر	ــ ١١٦	٣٤,٦	قليل الذائبية
أنيسول	ــ ٣٧	١٥٤	قليل الذائبيـة
فورمالدهيد	ــ ٩٢	ــ ٢١	كثير الذائبية
أسيتالدهيد	ــ ١٢١	٢٠	∞
بروبيونالدهيد	ــ ٨١	٤٩	١٦
بنزالدهيد	ــ ٢٦	١٧٨	٠,٣
سليسيالدهيد	٢	١٩٧	١,٧
(أرثو ــ هيدروكسي بنزالدهيد)			
أسيتون	ــ ٩٤	٥٦	∞
٢ ــ هكسانون	ــ ٣٥	١٥٠	٢
هكسانون حلقي	—	١٥٥	—
أسيتوفينون	٢١	٢٠٢	—
بنزوفينون	٤٨	٣٠٦	—
حمض فورميك	٨	١٠٠,٥	∞
حمض الخل	١٦,٦	١١٨	∞
حمض بروبيونيك	ــ ٢٢	١٤١	∞
حمض بيوتيريك	ــ ٦	١٦٤	∞
حمض فاليريك (حمض بنتانويك)	ــ٣٤	١٨٧	٣,٧
حمض فينل أسيتيك	٧٧	٢٦٦	١,٦٦

تابع ملحق الخواص الفيزيائية لبعض المركبات العضوية الشائعة

اسم المركب	درجة الانصهار(°م)	درجة الغليان (°م)	الذائبية في الماء (جم / ١٠٠ جم ماء)
حمض بنزويك	١٢٢	٢٥٠	٠,٣٤
حمض ساليسياليك	١٥٩	—	,٢٢
(حمض أرثو ــ هيدروكسي بنزويك)			
حمض بارا ــ هيدروكسي بنزويك	٢١٣	—	٠,٦٥
حمض أنيسيك	١٨٤	—	٠,٠٤
(حمض بارا ــ ميثوكسي بنزويك)			
حمض أكساليك	١٨٩	—	٩
حمض سكسنيك	١٨٥	—	٦
حمض ماليك	١٣٠,٥	—	٧٩
حمض فثاليك	٢٣١	—	٠,٧
حمض لاكتيك	١٨	—	—
حمض طرطريك (ميزو)	١٤٠	—	١٢٥
حمض سيتريك	١٠٠	—	—
حمض سيناميك	١٣٣	—	—
كلوريد أسيتيل	ــ ١١٢	٥١	—
بلا ماء حمض الخل	ــ ٧٣	١٤٠	—
أسيتاميد	٨٢	٢٢١	—
إيثل أسيتات (خلات الإيثل)	ــ ٨٤	٧٧	—
ميثل أمين	ــ ٩٢	ــ ٧,٥	كثير الذائبية
بروبيل أمين	ــ ٨٣	٤٩	∞
أنيلين	ــ ٦	١٨٤	٣,٧
ميثل أنيلين	ــ ٥٧	١٩٦	—
ثنائي ميثل أنيلين	٣	١٩٤	١,٤
جلوكوز (مائي)	٨٥ *	—	كثير الذائبية
فركتوز	١٠٤*	—	كثير الذائبية
سكروز	١٨٥*	—	كثير الذائبية

* درجة تفكك الكربوهيدرات.

المراجـــع

أولاً : العربيـــة :

١ ـــ محمد الحسن وحسن الحازمي، **أسس الكيمياء العضوية**، الطبعة الأولى، مكتبة الخريجي، الرياض، ١٤٠٦هـ.

٢ ـــ محمد الحسن، **الصناعات الكيميائية ومستقبلها في المملكة**، الطبعة الثانية، مكتبة الخريجي، الرياض، ١٤٠٧هـ.

٣ ـــ صالح إزمرلي وأحمد شوالي، **الكيمياء العضوية العملية المعاصرة لعلوم الحياة**، جدة، ١٤٠٧هـ.

٤ ـــ حسان أمين وحسن الحازمي، **الكيمياء العضوية العملية**، الجزء الأول، الطبعة الأولى، عمادة شؤون المكتبات، جامعة الملك سعود، الرياض ١٤٠٧هـ.

٥ ـــ عدلي العطار، **مذكرة الكيمياء العضوية العملية**، جامعة الملك سعود، الرياض ١٤٠٢هـ.

ثانياً : الاجنبيـــة :

6 - Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. and Perrin. D.R., Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, New York, 1982.

7 - Vogel's, A.I., Text Book of Practical Organic Chemistry, Fourth Edition, Longman, New York, 1978.

8 - Adams, R., Johnson, J.R. and Wilcox, Jr., C.F., Laboratory Experiments in Organic Chemistry, Sixth Edition, Macmillan, New York, 1968.

9 - Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Rodewald, L.B. and Wingrove, A.S., An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1969.

10 - Fieser, L.F. and Williamson, K.L., Organic Experiments, D.C. Heath and Company, Massachusetts, 1983.

11 - Dalton, D.R. and Yip, M.T., Organic Chemistry in the Laboratory, D. Van Nostrand Company, New York, 1979.

12 - Morrison, R.T., Boyd, R.N., Organic Chemistry, Third Edition, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1973.

13 - The Merck Index, Ninth Edition, Merck & Co., Inc., 1976.

الجـــدول

٨أ

* العناصر التي تقع على يمين الخط السميك تصنف على أنها لا معادن، والتي تقع على اليسار تصنف على أنها معادن.

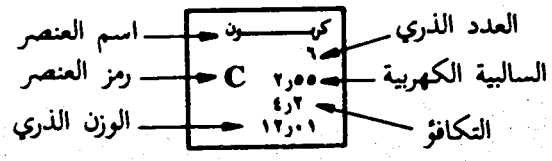
٣أ	٤أ	٥أ	٦أ	٧أ	هيليوم
					٢
					He
					—
					٤٫٠
بورون	كربون	نيتروجين	أكسجين	فلور	نيون
٥	٦	٧	٨	٩	١٠
B	C	N	O	F	Ne
٢٫٠٤	٢٫٥٥	٣٫٠٤	٣٫٤٤	٣٫٩٨	—
٣	٤٫٢	٥٫٤٫٣٫٢	٢	١	—
١٠٫٨	١٢٫٠١	١٤٫٠١	١٦٫٠	١٩٫٠	٢٠٫٢
الومنيوم	سيليكون	فوسفور	كبريت	كلور	أرجون
١٣	١٤	١٥	١٦	١٧	١٨
Al	Si	P	S	Cl	Ar
١٫٦١	١٫٩٠	٢٫١٩	٢٫٥٨	٣٫١٦	—
٣	٤	٥٫٤٫٣	٦٫٤٫٢	٧٫٥٫٣٫١	—
٢٦٫٩٨	٢٨٫١	٣١٫٠	٣٢٫١	٣٥٫٥	٣٩٫٩٥

٢ب	١ب						
خارصين	نحاس	نيكل	جاليوم	جرمانيون	زرنيخ	سيلينيوم	بروم	كريبتون
٣٠	٢٩	٢٨	٣١	٣٢	٣٣	٣٤	٣٥	٣٦
Zn	Cu	Ni	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
١٫٦٥	١٫٩٠	١٫٩١	١٫٨١	٢٫٠١	٢٫١٨	٢٫٥٥	٢٫٩٦	—
٢	٢٫١	٣٫٢	٣	٤	٥٫٣	٦٫٤٫٢	٥٫١	—
٦٥٫٤	٦٣٫٥	٥٨٫٧	٦٩٫٧	٧٢٫٦	٧٤٫٩٢	٧٩٫٠	٧٩٫٩	٨٣٫٨
كادميوم	إنديوم	قصدير	انتيمون	تيلوريوم	يود	زينون
٤٨	٤٩	٥٠	٥١	٥٢	٥٣	٥٤
Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
١٫٦٩	١٫٧٨	١٫٩٦	٢٫٠٥	٢٫١	٢٫٦٦	—
٢	٣	٤٫٢	٥٫٣	٦٫٤٫٢	٧٫٥٫١	—
١١٢٫٤	١١٤٫٨	١١٨٫٧	١٢١٫٧٥	١٢٧٫٦	١٢٦٫٩	١٣١٫٣
بلاديوم	فضة	كادميوم	إنديوم	قصدير	انتيمون	تيلوريوم	يود	زينون
٤٦	٤٧	٤٨	٤٩	٥٠	٥١	٥٢	٥٣	٥٤
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
٢٫٢٠	١٫٩٣	١٫٦٩	١٫٧٨	١٫٩٦	٢٫٠٥	٢٫١	٢٫٦٦	—
٤٫٢	١	٢	٣	٤٫٢	٥٫٣	٦٫٤٫٢	٧٫٥٫١	—
١٠٦٫٤	١٠٧٫٩	١١٢٫٤	١١٤٫٨	١١٨٫٧	١٢١٫٧٥	١٢٧٫٦	١٢٦٫٩	١٣١٫٣
بلاتين	ذهب	زئبق	ثاليوم	رصاص	بزموث	بولونيوم	استاتين	رادون
٧٨	٧٩	٨٠	٨١	٨٢	٨٣	٨٤	٨٥	٨٦
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
٢٫٢٨	٢٫٥٤	٢٫٠٠	٢٫٠٤	٢٫٣٣	٢٫٠٢	٢٫٠	٢٫٢	—
٤٫٢	٣٫١	٢٫١	٣٫١	٤٫٢	٥٫٣	٤٫٢	٧٫٥٫٣٫١	—
١٩٥٫١	١٩٧٫٠	٢٠٠٫٦	٢٠٤٫٤	٢٠٧٫٢	٢٠٩٫٠	(٢٠٩)	(٢١٠)	(٢٢٢)
١١٠	١١١	١١٢						

جادولينيوم	تربيوم	دسبروزيوم	هوليوم	اربيوم	ثوليوم	يتربيوم	لوتيتيوم
٦٤	٦٥	٦٦	٦٧	٦٨	٦٩	٧٠	٧١
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
١٫٢٠	١٫٢	١٫٢٢	١٫٢٣	١٫٢٤	١٫٢٥	١٫١	١٫٢٧
٣	٤٫٣	٣	٣	٣	٣٫٢	٣٫٢	٣
١٥٧٫٣	١٥٨٫٩	١٦٢٫٥	١٦٤٫٩	١٦٧٫٣	١٦٨٫٩	١٧٣٫٠	١٧٥٫٠
كوريوم	بركليوم	كاليفورنيوم	اينشتانيوم	فرميوم	مندليفيوم	نوبليوم	لورنسيوم
٩٦	٩٧	٩٨	٩٩	١٠٠	١٠١	١٠٢	١٠٣
Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
١٫٣	١٫٣	١٫٣	١٫٣	١٫٣	١٫٣	١٫٣	—
٣	٤٫٣	٣	—	—	—	—	—
(٢٤٧)	(٢٤٩)	(٢٥١)	(٢٥٤)	(٢٥٧)	(٢٥٨)	(٢٥٩)	(٢٦٠)

الـــدورى للعنـــاصر

** الأرقام التي بين قوسين تشير إلى الوزن الذري للنظير الأكثر استقراراً من العناصر المشعة.



دورة	مجموعة أ١	أ٢	٣ب	٤ب	٥ب	٦ب	٧ب	٨ب		
١	هيدروجين ١ H ٢٫٢٠ ١ ١٫٠٠٨									
٢	ليثيوم ٣ Li ٠٫٩٨ ١ ٦٫٩٤	بريليوم ٤ Be ١٫٥٧ ٢ ٩٫٠١								
٣	صوديوم ١١ Na ٠٫٩٣ ١ ٢٣٫٠	مجنيسيوم ١٢ Mg ١٫٣١ ٢ ٢٤٫٣								
٤	بوتاسيوم ١٩ K ٠٫٨٢ ١ ٣٩٫١	كالسيوم ٢٠ Ca ١٫٠٠ ٢ ٤٠٫١	سكانديوم ٢١ Sc ١٫٣٦ ٣ ٤٥٫٠	تيتانيوم ٢٢ Ti ١٫٥٤ ٣،٤ ٤٧٫٩	فانيديوم ٢٣ V ١٫٦٣ ٥،٤،٣،٢ ٥٠٫٩	كروم ٢٤ Cr ١٫٦٦ ٦،٣،٢ ٥٢٫٠	منجنيز ٢٥ Mn ١٫٥٥ ٧،٦،٤،٣،٢ ٥٤٫٩	حديد ٢٦ Fe ١٫٨٣ ٣،٢ ٥٥٫٨	كوبالت ٢٧ Co ١٫٨٨ ٣،٢ ٥٨٫٩	
٥	روبيديوم ٣٧ Rb ٠٫٨٢ ١ ٨٥٫٥	سترونشيوم ٣٨ Sr ٠٫٩٥ ٢ ٨٧٫٦	يتريوم ٣٩ Y ١٫٢٢ ٣ ٨٨٫٩	زركونيوم ٤٠ Zr ١٫٣٣ ٤ ٩١٫٢	نيوبيوم ٤١ Nb ١٫٦ ٥،٣ ٩٢٫٩	موليبدن ٤٢ Mo ٢٫١٦ ٦،٥،٤،٣،٢ ٩٥٫٩	تكنيتيوم ٤٣ Tc ١٫٩ ٧ (٩٨)	روثينيوم ٤٤ Ru ٢٫٢ ٨،٦،٤،٣،٢ ١٠١٫١	روديوم ٤٥ Rh ٢٫٢٨ ٤،٣،٢ ١٠٢٫٩	
٦	سيزيوم ٥٥ Cs ٠٫٧٩ ١ ١٣٢٫٩	باريوم ٥٦ Ba ٠٫٨٩ ٢ ١٣٧٫٣٣	لانثانوم ٥٧ La ١٫١٠ ٣ ١٣٨٫٩	هافنيوم ٧٢ Hf ١٫٣ ٤ ١٧٨٫٥	تانتالم ٧٣ Ta ١٫٥ ٥ ١٨٠٫٩	تنجستن ٧٤ W ٢٫٣٦ ٦،٥،٤،٣،٢ ١٨٣٫٩	رينيوم ٧٥ Re ١٫٩ ٧،٦،٤،٢،١ ١٨٦٫٢	أوزميوم ٧٦ Os ٢٫٢ ٨،٦،٤،٣،٢ ١٩٠٫٢	إريديوم ٧٧ Ir ٢٫٢٠ ٦،٤،٣،٢ ١٩٢٫٢	
٧	فرانشيوم ٨٧ Fr ٠٫٧ ١ (٢٢٣)	راديوم ٨٨ Ra ٠٫٩ ٢ ٢٢٦	أكتينيوم ٨٩ Ac ١٫١ ٣ ٢٢٧	يونيلكوديوم ١٠٤ Unq — — (٢٦١)	يونيلنتيوم ١٠٥ Unp — — (٢٦٢)	يونيلهكسيوم ١٠٦ Unh — — (٢٦٣)	١٠٧	١٠٨	١٠٩	

العناصر الانتقالية

٦ اللانثانيدات	سيريوم ٥٨ Ce ١٫١٢ ٤،٣ ١٤٠٫١	براسيوديميوم ٥٩ Pr ١٫١٣ ٤،٣ ١٤٠٫٩	نيوديميوم ٦٠ Nd ١٫١٤ ٣ ١٤٤٫٢	بروميثيوم ٦١ Pm ١٫١٣ ٣ (١٤٥)	ساماريوم ٦٢ Sm ١٫١٧ ٣،٢ ١٥٠٫٤	يوروبيوم ٦٣ Eu ١٫٢ ٣،٢ ١٥٢٫٠				
٧ الاكتينيدات	ثوريوم ٩٠ Th ١٫٣ ٤ ٢٣٢٫٠	بروتكتينيوم ٩١ Pa ١٫٥ ٥،٤ ٢٣١	يورانيوم ٩٢ U ١٫٣٨ ٦،٥،٤،٣ ٢٣٨٫٠	نبتونيوم ٩٣ Np ١٫٣٦ ٦،٥،٤،٣ ٢٣٧	بلوتونيوم ٩٤ Pu ١٫٢٨ ٦،٥،٤،٣ (٢٤٤)	أمريكيوم ٩٥ Am ١٫٣ ٦،٥،٤،٣ (٢٤٣)				

FARAZDAK
مطابع الفرزدق التجارية
تلفون: ٤٨٢٤٨٦٥ - ٤٨٢٤٩٨٣
الرياض