



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء عضوية 2

المحاضرة : الثالثة / عملي /

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

15

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الهاليدات العضوية

3-1. مقدمة

تشمل الهاليدات العضوية (المشتقات العضوية الهالوجينية) كلاً من هاليدات الألكيل والهاليدات العطرية (هاليدات الأريل)، وتعتبر جميعها مواد أولية مناسبة في الاصطناع العضوي.

تبدى الرابطة كربون- هالوجين في المشتقات الهالوجينية الأليفاتية فعالية كيميائية متنوعة، حيث تختلف الفعالية الكيميائية من مشتق إلى آخر. (يعتمد ذلك على نوعية ذرة الهالوجين إن كانت أولية أو ثانوية أو ثالثية وعلى طبيعة الهالوجين)، على العكس من الهاليدات العطرية ذات الفعالية القليلة نسبياً.

3-2. التعرف على خواص الكلوروفورم

ضع في أنبوب اختبار حوالي خمس قطرات من الماء و 5 قطرات من الكلوروفورم.

- تعرّف على رائحة الكلوروفورم. - هل يذوب الكلوروفورم في الماء ؟ .

- هل الكلوروفورم أكبر كثافة من الماء أم لا ؟

ضع قطرة واحدة من محلول اليود في يوديد البوتاسيوم في أنبوب اختبار ورجه جيداً. ماذا تلاحظ ؟

3-3. اختبار بلشتاين

بعد اختبار بلشتاين اختباراً أولياً وسريعاً للتأكد من وجود المركب الهالوجيني، ويجري الاختبار بالشكل الآتي :

سخن طرف سلك نحاسي على لهب عديم اللون، واستمر في التسخين حتى يعود اللهب عديم اللون من جديد . اترك السلك يبرد قليلاً ثم اغمسه في المركب الهالوجيني الموضوع في أنبوب اختبار (الكلوروفورم أو رباعي كلور الكربون أو أية مادة عضوية مطلوب اختبارها) ، ومن ثم سخن على اللهب مرة ثانية، إذا ظهر لهب أخضر فهذا دليل وجود الهالوجين في المركب العضوي، ويعود سبب ذلك إلى تشكل هالوجين النحاس الموافق $Cu X_2$ (شديد التطاير) المسبب لتلون الشعلة.

إن هذا الاختبار حساس جداً، ويمكن بواسطته كشف آثار من الهالوجين في المادة العضوية، أضف إلى ذلك أن بعض المركبات الآزوتية التي لا تحوي أي هالوجين (اليوريا، مشتقات البيريدين، الكينولين، ...) تلون اللهب أيضاً بالطريقة ذاتها، وأحياناً إذا كانت المادة السائلة سريعة التطاير فإنها تتبخّر قبل أن تجد الفرصة للتفاعل مع النحاس.

3-4. تفكيك الرابطة كربون - هالوجين:

من الممكن تفكيك الرابطة كربون - هالوجين (الكلوروفورم، اليودوفورم، أو رباعي كلور الكربون...) بالأسس كهيدروكسيد

الصوديوم. وذلك وفق التفاعل التالي:



خذ في أنبوب اختبار 1 سم³ من الكلوروفورم و 4 سم³ من محلول هيدروكسيد الصوديوم 30%. سخن الخليط بلطف حتى

ظهور طبقة واحدة. برد المزيج بوضع أنبوب الاختبار في الماء ومن ثم يقسم المحلول إلى قسمين:

- أضف للقسم الأول عدة قطرات من حمض الآزوت الممدد بحذر حتى تلون ورقة عباد الشمس باللون الأحمر، ثم أضف

بضع قطرات من نترات الفضة. ماذا يحدث ؟ اكتب معادلة التفاعل.

- أضف للقسم الثاني عدة قطرات من حمض الكبريت الممدد حتى يصبح المحلول حمضياً، وأضف بعد ذلك بضع قطرات

من محلول فوق منغنات البوتاسيوم، فتلاحظ زوال لون فوق المنغنات. ويدل ذلك على وجود حمض الفورميك الذي يتأكسد

بمحلول فوق منغنات البوتاسيوم ، متحولاً إلى غاز أول أكسيد الكربون والماء.

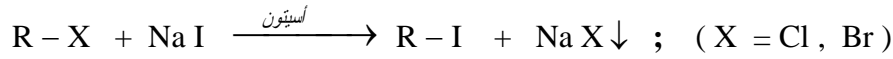
3-5. اختبار كاشف فهلنغ

خذ في أنبوب اختبار 0.5 سم³ من محلول فهلنغ A و 0.5 سم³ من محلول فهلنغ B ، أضف الآن 0.5 سم³ من الكلوروفورم ، سخن المحلول بلطف أولاً ثم حتى الغليان لمدة 3-4 دقائق مع التحريك المستمر. لاحظ زوال لون محلول فهلنغ وظهور لون أكسيد النحاس الأحمر (بيضاء).

أعد التجربة مع رباعي كلور الكربون، ماذا تلاحظ ؟ لا يتشكل أكسيد النحاس الأحمر مع رباعي كلور الكربون . (وبذلك يمكن تمييزه عن الكلوروفورم) .

3-6. اختبار يود الصوديوم في الأسيتون

خذ في أنبوب اختبار 1 سم³ من الكاشف (يود الصوديوم في الأسيتون) ، وأضف 3 قطرات من المشتق الهالوجيني المراد اختباره، ثم خضع المزيغ جيداً واتركه عند الدرجة العادية من الحرارة حوالي خمس دقائق. إذا لم يظهر راسب في نهاية المدة، سخن المحلول على حمام مائي (60 - 70 ° س) لمدة خمس عشرة دقيقة ، وراقب المزيغ المتفاعل في أثناء هذه الفترة ، ثم سجل الزمن في اللحظة التي يحدث فيها تفاعل إيجابي ، ويستدل على ذلك بتشكيل محلول قاتم ناتج عن ترسب هاليد الصوديوم .



يعد الكشف سلبياً من أجل العينة التي يبقى فيها المحلول شفافاً في نهاية فترة التسخين.

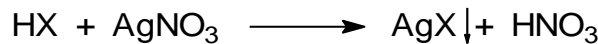
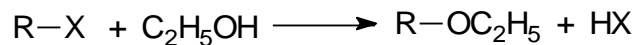
يحدث التفاعل عبر آلية تبادل SN² ، وتتسلسل فعالية المشتقات الهالوجينية الأليفاتية كما يلي: **المشتقات الأولية < المشتقات الثانوية < المشتقات الثالثية .**

تكون الهاليدات الأريلية (مثلاً) والهاليدات الفينيلية عديمة الفعالية في هذا النمط من التفاعلات، ما لم تكن منشطة بوجود مجموعات منشطة لمثل هذه التفاعلات (4،2 . ثنائي نيترو كلور البنزن) .

تحتاج كلوريدات الألكيل الثالثية إلى يوم أو أكثر ليحدث التفاعل، بينما تتفاعل الهاليدات الأليلية والبنزلية عند الدرجة العادية من الحرارة.

3-7. اختبار نترات الفضة

لا تتفاعل المشتقات الهالوجينية مع نترات الفضة بشكل واضح في وسط مائي ، لكنها تتفاعل في وسط من الإيثانول :



ضع في أنبوب اختبار 2 سم³ من محلول نترات الفضة في الإيثانول (0.1 مول) ، ثم أضف ثلاث قطرات من المركب الهالوجيني المطلوب اختباره . إذا لم يظهر راسب خلال خمس دقائق، سخن المحلول في حمام مائي (75 ° س) لمدة ثلاث دقائق .

أضف قطرتين من محلول حمض الأزوت الممدد إلى كل أنبوب اختبار يتشكل فيه راسب، إذا لم ينحل هذا الراسب فهو حتماً هاليد الفضة والتفاعل إيجابي، هذا وينبغي ملاحظة الزمن من بداية التفاعل حتى ظهور الراسب، إذ تتناقص فعالية المشتقات الهالوجينية في الترتيب التالي: **المشتقات الهالوجينية اليودية < المشتقات البرومية < المشتقات الكلورية** ، كما تتناقص فعالية المشتقات أحادية الهالوجين على النحو الآتي :

المشتقات الهالوجينية الثالثية < المشتقات الثانوية < المشتقات الأولية.

ينبغي تطبيق تسلسل هذه الفعالية بحدز، إذ يمكن أن يكون هناك بعض الاستثناءات، ولاحظ لون راسب هاليد الفضة الذي يترسب:

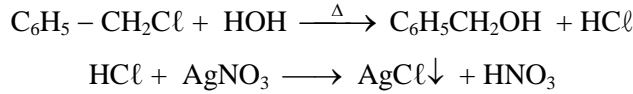
يود الفضة : أصفر زاهي ، بروم الفضة : أصفر فاتح ، كلور الفضة : أبيض .

3-8. خمول الهالوجين المرتبط بالحلقة العطرية

ضع في أنبوب اختبار 0.2 سم³ من كلور البنزن C_6H_5Cl و 1 سم³ من الماء ثم سخن المزيج حتى الغليان وأضف إلى المحلول الساخن 0.2 سم³ من محلول نترات الفضة 0.2 نظامي فلا يلاحظ ظهور راسب أبيض من كلوريد الفضة وهذا يدل على عدم وجود كلور شاردي ومن ثم على قوة الرابطة كربون - هالوجين، يجب الإشارة إلى أنه عند تبريد المحلول يظهر عكر يفسر ذلك بظهور قطرات من كلور البنزن نتيجة نقصان قابلية انحلاله في الماء ويزول هذا العكر إذا ما سخن المزيج ثانية.

3-9. فعالية الهالوجين المرتبط بالسلسلة الجانبية للحلقة العطرية

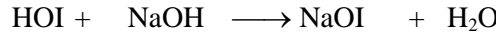
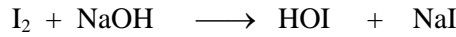
ضع في أنبوب اختبار 0.2 سم³ من كلور البنزيل $C_6H_5 - CH_2Cl$ و 1 سم³ من الماء المقطر سخن المزيج حتى الغليان ثم أضف إلى المحلول الساخن 0.2 سم³ من محلول نترات الفضة 0.2 نظامي ولاحظ ظهور راسب أبيض من كلور الفضة وفق المعادلات التالية:



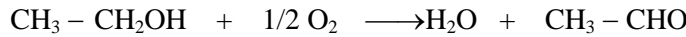
3-10. تحضير اليودوفورم من الكحول الإيتيلي

يُحضّر اليودوفورم من الكحول الإيتيلي وفق المخطط الآتي:

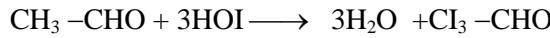
إيتانول ← أسيت أدهيد ← ثلاثي يود الأسيت أدهيد ← اليودوفورم + حمض النمل . ضع في أنبوب اختبار قطرة من الكحول الإيتيلي وثلاث قطرات من محلول اليود في يود البوتاسيوم ثم أضف قطرتين من محلول ماءات الصوديوم 10% ثم امزج جيداً ولاحظ بعد تدفئة المزيج المتفاعل (أحياناً تكفي حرارة اليد) ظهور عكر أصفر خفيف من اليودوفورم الذي يمتاز برائحة مميزة وثابتة . وذلك وفق التفاعلات الآتية :



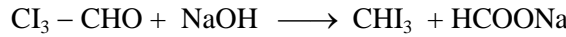
إذ يتشكل هيبويديت الصوديوم وهي مادة غير ثابتة تتفكك بسهولة معطية يود الصوديوم والأكسجين الذي يحول الكحول الإيتيلي بالأكسدة إلى أسيت أدهيد.



يستبدل هيدروجين الجذر الميثيلي في الأسيت الدهيد بسهولة بذرات اليود بتأثير حمض هيبويديت الصوديوم ويتكون ثلاثي يود الأسيت الدهيد :



وبتأثير ماءات الصوديوم في ثلاثي يود الأسيت الدهيد يحدث التفاعل الآتي:



لا يجوز تسخين مزيج اليود والكحول والقلوي حتى الغليان ، لأن اليودوفورم المتشكل يتفكك بتأثير القلوي ، لذلك إذا لاحظت بأن العكر المصفر يذوب ، يجب أن تضيف إلى المحلول الدافئ من 3-5 قطرات من محلول اليود ثم انتظر حوالي 3 دقائق حتى تبدأ البلورات بالتشكل . تستخدم هذه الطريقة للكشف عن الإيتانول .

أسئلة وتمارين

س1 : اكتب معادلة تفاعل كل من المركبات الآتية مع الكواشف المشار إليها :

أ) الكلوروفورم مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن، مبيناً المركب الوسيط في هذا التفاعل .

ب) الكلوروفورم مع كاشف فهلنغ . ج) حمض الفورميك مع محلول فوق منغات البوتاسيوم في وسط حمضي .

س2 : كيف يمكن التمييز بين: أ) كلور البنزن وكلور البنزيل . ب) $CHCl_3$ و CCl_4 .

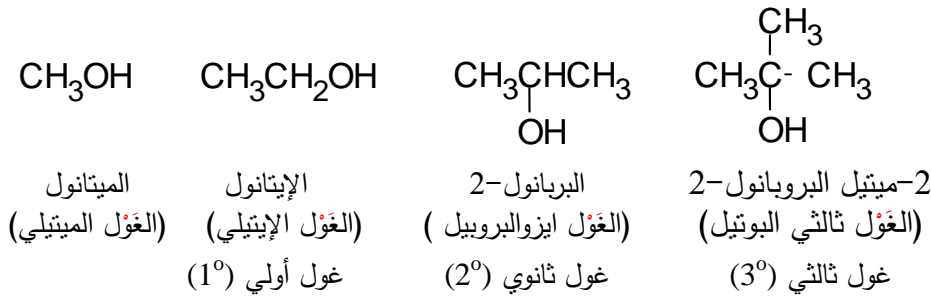
ج) بروم الإيتيل ويود الإيتيل . د) بروم ثلاثي البوتيل و ن-بروم البوتيل .

الأغوال والفينولات

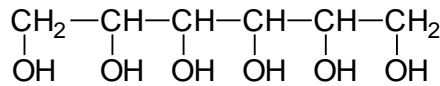
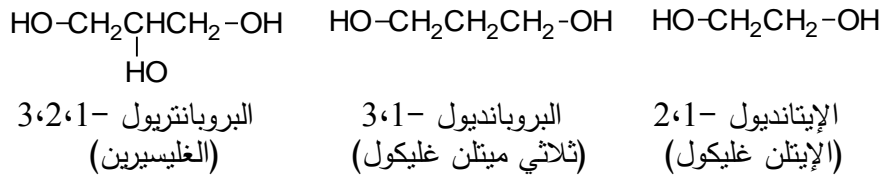
1-5. مقدمة

يعرف المركب العضوي الذي يحوي الزمرة الهيدروكسيلية (OH -) المرتبطة بذرة كربون مشبعة باسم الغول (الكحول) ، وتعد الأغوال مشتقات هيدروكسيلية للفحوم الهيدروجينية أو مشتقات ألكيلية للماء . إذا استبدلنا مجموعة ألكيلية بذرة هيدروجين واحدة في جزيء الماء يتشكل الغول (R - OH) ، وإذا استبدلنا مجموعتين ألكيلين بذرتي هيدروجين جزيء الماء فالناتج يكون من الإيترات (R - O - R') .

تصنف الأغوال وفق نمط ذرة الكربون المرتبطة بالزمرة الهيدروكسيلية (OH -) ، فهي إما أن تكون أغوال أولوية (1°) ، أو أغوال ثانوية (2°) ، أو أغوال ثالثية (3°) كما في المركبات التالية :



إذا احتوى المركب العضوي على مجموعتين هيدروكسيليتين فيسمى غول ثنائي الهيدروكسيل (ديول) ، أو غول ثلاثي الهيدروكسيل (تريول) إذا ارتبطت ثلاث مجموعات هيدروكسيلية بالسلسلة الكربونية، أما إذا احتوى المركب العضوي على أربع مجموعات هيدروكسيلية أو أكثر دعي بالغول متعدد الهيدروكسيل (البوليول) ، مثل السكار. .



Sorbitol السوربيتول

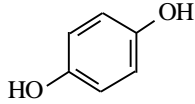
يتميز الغول الميتيلي (الميتانول) بأنه شديد السمية ، يؤثر في الجملة العصبية المركزية ويتلف الأعصاب ويحدث توتراً حاداً في سائل العمود الفقري وفروخاً في عصب الرؤية .

ينصف الغول ايزو البروبيلي (البروبانول - 2) بأنه أكثر سمية من الميتانول أو الإيتانول ، ويستخدم مذبياً ومانعاً لتجمد ، ويستخدم بوصفه مادة أولية في صناعات عدة .

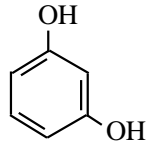
كما يتميز الإيتلن غليكول (الإيتانديول - 1، 2) أيضاً بأنه سام ، ويحدث أضراراً كبيرة في الكلي ، ويستخدم بشكل أساسي كمادة تمنع التجمد وكمذيب وكمادة مرطبة .

ليس للجليسيرين تأثيرات سمية ، وهو ذو طعم حلو ، ويستخدم بوصفه مذبياً ومادة مرطبة ويستخدم في بعض المنتجات الصيدلانية وفي تصنيع ثلاثي نترات الغليسيرين وفي تركيب الكريمات الجلدية .

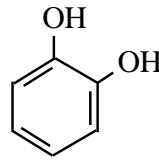
أما الفينولات فهي مركبات عطرية ترتبط فيها زمرة هيدروكسيلية (أو أكثر) مباشرة بالحلقة العطرية ، ويدعى أبسط حد في هذه الطائفة من المركبات بالفينول وفيما يلي صيغ بعض الفينولات وأسمائها الشائعة.



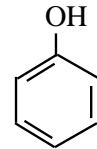
الهيدروكينون



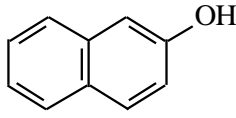
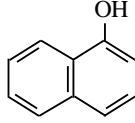
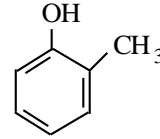
الريزورسينول



الكاتيكول



الفينول

النفثول . β النفثول . α 

اورتو . الكريزول

2-5. الخواص الفيزيائية للأغوال والفينولات

تستطيع جزيئات الأغوال (بفضل احتوائها على زمرة الهيدروكسيل) تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء ، لذا يمتزج الميثانول والإيثانول والبروبانول والغُول ثالتي البوتيل ومعظم الأغوال متعددة الزمرة الهيدروكسيلية بالماء ، هذا وتتحل بقية الأغوال في الماء قليلاً أو قد لا تتحل فيه وذلك بحسب عدد ذرات الكربون (الجدول في القسم النظري) . من الممكن القول . بشكل عام . إن كل زمرة هيدروكسيلية تجعل ثلاث أو أربع ذرات كربون تتحل بالماء .

تتصهر الأغوال وتغلي عند درجات حرارة أعلى بكثير من درجات انصهار وجليان الألكانات المقابلة والمركبات الأخرى المشابهة في الكتلة الجزيئية، ويعود سبب ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأغوال . راجع النظري جميع الفينولات صلبة ما عدا ميتا . الكرزول فهو سائل، وهي عديمة اللون عندما تكون نقية ولكنها تتلون قليلاً عندما تتأكسد بتأثير الوسط الخارجي (أكسجين الهواء) .

تمتلك الأغوال حموضة ضعيفة جداً ($pK_a = 15.5 - 19.0$) ، وتشبه تقريباً حموضة هيدروجين الماء ($pK_a = 15.7$) . بينما تتميز الفينولات بأنها أكثر حموضة من الأغوال (راجع القسم النظري) ، ومعظمها له تأثير مخرش للجلد لذا ينبغي الحذر عند استعمالها.

- تجربة عملية :

أ - ضع 1 سم³ من الميثانول في أنبوب اختبار، و 1 سم³ من الماء في أنبوب اختبار آخر، ثم أضف الميثانول إلى الماء تدريجياً ولاحظ ذوبانية الميثانول في الماء، توقف مباشرة في اللحظة التي يتوقف فيها الغُول عن الامتزاج مع الماء، إن حدث ذلك.

اختبر تأثير محلول الغُول في ورقة عباد الشمس، وذلك بوضع قطرة من المحلول على ورقة عباد الشمس الزرقاء أو الحمراء.

- أعد الاختبار السابق مع: الإيثانول، البروبانول-2، البنثانول-1 (الغُول الأميلي)، الغليسول (الغليسرين) .

- أعد اختبار ذوبانية الأغوال السابقة في رباعي كلور الكربون بالطريقة ذاتها، ورتب النتائج التي حصلت عليها في جدول مناسب.

ب - خذ بضع بلورات من الفينول الصلب وضعها في أنبوب اختبار نظيف وأضف إليها 2-3 سم³ من الماء ، واختبر تأثير المحلول على ورقة عباد الشمس الزرقاء، وسجل ما تلاحظ.

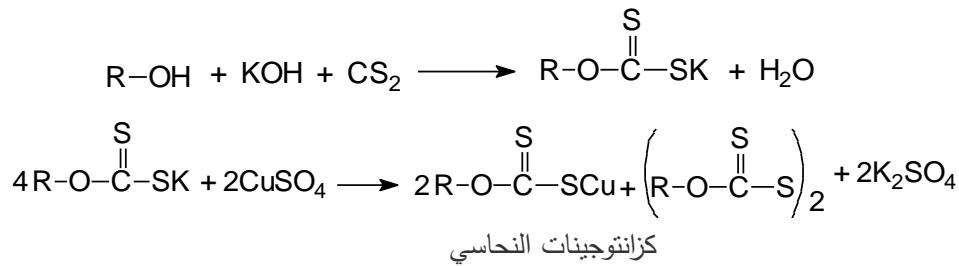
خضض الأنبوب جيداً فتلاحظ تشكل سائل مستحلب غير شفاف، أضف إلى الأنبوب بضع قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم 5 % ، ولاحظ تحول المستحلب إلى سائل شفاف الأمر الذي يدل على تفاعل الفينول مع هيدروكسيد الصوديوم، وتشكل فينوكسيد الصوديوم، التي تتحل في الماء جيداً.

3-5. أهم التفاعلات المميزة للأغوال

- تعطي الأغوال تفاعلاً إيجابياً بالاختبار الكزانتوجيني (ويعد كاشف عام للأغوال).
- تدخل الأغوال في تفاعل استبدال الهالوجينات بالزمرة الهيدروكسيلية (اختبار لوكاس).
- تتأكسد الأغوال الأولية إلى ألدهيدات ثم إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة ، وتتأكسد الأغوال الثانوية إلى الكيتونات الموافقة ، في حين لا تتأكسد الأغوال الثالثية (يمكن أكسدتها في شروط قاسية جداً تؤدي فصم الروابط كربون - كربون فيها)
- تتفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية وتعطي الاسترات الموافقة ، وكذلك تتفاعل مع 5،2-ثنائي كلورو بنزويل وتعطي استرات صلبة .
- تعطي الأغوال [CH₃-CH(OH)-R] اليودوفورم (الفقرة 4-11).

3-5-1. الاختبار الكزانتوجيني (اختبار عام) :

يعد الاختبار الكزانتوجيني أكثر التفاعلات حساسية في الكشف عن المجموعة OH- الغولية ، ولهذه الغاية تمزج المادة المطلوب اختبارها مع ثنائي كبريت الكربون ، ويضاف إليها حبة من البوتاس الكاوي KOH الصلب ، يسخن المزيج بلطف ، ثم يضاف إليه محلول كبريتات النحاس ، ففي حال وجود المجموعة OH- الكحولية يتلون المحلول بلون بني ناتج عن تشكل كزانتوجينات النحاسي ، وفي خلاف ذلك يكون اللون أزرق :



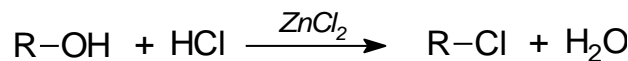
طريقة العمل :

امزج في أنبوب اختبار بحدود 1 سم³ من المادة المطلوب اختبارها (غول ما) مع 1 سم³ من ثنائي كبريت الكربون ، ثم أضف إليها بلورة من هيدروكسيد البوتاسيوم ، سخن بلطف على حمام مائي وأضف بعد ذلك تدريجياً بضع قطرات من محلول كبريتات النحاس ، فإذا تشكل لون بني فاتح فيكون نتيجة تشكل كزانتوجينات النحاسي (أي المادة المدروسة تحتوي على الزمرة الغولية) ، أعد الاختبار مع مادة أخرى لا تحتوي على زمرة هيدروكسيلية (وليكن الأسيتون) ،

3-5-2. التمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية :

أ (اختبار لوكاس (Lucas Test) - تفاعل الأغوال مع (HCl - ZnCl₂).

يمكن التمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية الذوابة في الماء، بالاعتماد على فعالية الزمرة الهيدروكسيلية في تفاعلات الأغوال مع حمض كلور الماء المركز وكلور الزنك.



تتفاعل الأغوال الثالثية مع حمض كلور الماء المركز وكلور الزنك (كاشف لوكاس) بسرعة معطية طبقة مميزة من كلور الألكيل الثالثي الموافق ، وتتفاعل الأغوال الثانوية لكن ببطء واضح ، في حين لا تتفاعل معه الأغوال الأولية في درجة الحرارة العادية ، أما للتمييز بين الأغوال الثانوية والثالثية فيستعمل حمض كلور الماء المركز لوحده في التفاعل ، في هذه الحالة تتفاعل الأغوال الثالثية أما الثانوية فلا تتفاعل أبداً .

طريقة العمل :

حضر محلول لوكاس (بخل من 1.6 غ من كلور الزنك الجاف في 1 مل من حمض كلور الماء المركز) . ثم برد المحلول . اقسم المحلول المحضر إلى ثلاثة أقسام في ثلاثة أنابيب اختبار . ثم أضف إلى المحلول الأول ثلاث قطرات من الإيتانول وأضف إلى أنبوب الثاني ثلاث قطرات من البروبانول -2 وإلى الثالث أيضاً ثلاث قطرات من الغول البوتيلي الثالثي ، خضض الأنابيب جيداً ، وراقب المزيج في كل منها ، تتحدد بداية التفاعل بظهور عكر في المحلول نتيجة تشكل المشتق الهالوجيني العضوي غير الذواب في الماء .

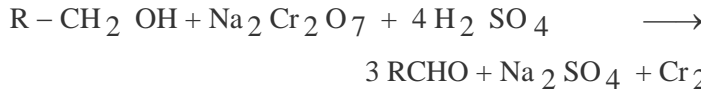
تتفاعل الأغوال الثالثية ، عادة ، مع كاشف لوكاس خلال 3-5 دقائق ، بينما تحتاج الأغوال الثانوية من 10 إلى 15 دقيقة للتفاعل مع الكاشف ، أما الاغوال الأولية فهي تتفاعل بعد 30 دقيقة أو أكثر في الشروط ذاتها .

للتمييز بين الأغوال الثالثية والثانوية أجر التفاعل السابق باستخدام حمض كلور الماء المركز دون استخدام كلور الزنك



أ (اختبار أكسدة الأغوال :

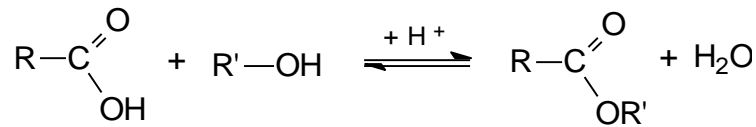
خذ في أنبوب اختبار 1 سم³ من محلول ثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم (2، 0 مول)، ثم أضف 1 سم³ من حمض الكبريت (3 مول) و 3 قطرات من الغول المدروس (10 مغ إذا كان صلباً) . إذا لم يحدث تفاعل الأكسدة سخن على حمام مائي مع التحريك حتى بداية تغير اللون إلى الأزرق المخضر (لون شاردة الكروم III) . تتأكسد الأغوال الأولية والثانوية بسهولة ، بينما لا تتأكسد الأغوال الثالثية في هذه الشروط، هذا وتتأكسد الألدهيدات (منتجات أكسدة الأغوال الأولية) مباشرة إلى الحموض الكربوكسيلية المقابلة .



- أجر الاختبار بداية مع الإيتانول أو البروبانول-2 (غول أولي أو ثانوي) .
وأعد التجربة مع غول ثالثي (وليكن غول ثالثي البوتيل) ، وسجل ملاحظاتك .

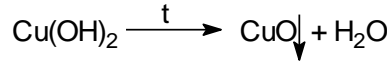
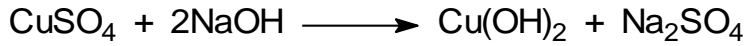
3-3-5. أسترة الأغوال :

تتفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية بوجود حمض قوي كحفاز ، فنتشكل الأستيرات المقابلة ويعرف هذا التفاعل باسم تفاعل الأسترة . وهو تفاعل عكوس ويتم وفق المعادلة العامة الآتية :



أ (أسترة الإيتانول وحمض الخل

ضع في أنبوب اختبار 1 سم³ من الإيتانول مع قطرات عدة من حمض الكبريت المركز بحذر شديد، ثم أضف 0.5 سم³ من حمض الخل الثلجي، وسخن بلطف على حمام مائي بدون أن يغلي المحلول. برّد بعد ذلك وأضف ببطء قليل من محلول كربونات الصوديوم حتى عدم حدوث فوران، وشم رائحة خلات الإيتيل، واكتب معادلة تفاعل الأسترة.



أعد التجربة حتى مرحلة تشكل هيدروكسيد النحاس (ظهور راسب أزرق هلامي)، وقبل مرحلة التسخين أضف ثلاث قطرات من الغليسيرين ، وحرك المحلول جيداً، ولاحظ ماذا يحدث للراسب، وهل يبقى لون المحلول كما هو ؟
سخن المحلول الناتج حتى الغليان، وتأكد من أن معقد الغليسيرين . شاردة النحاس - لا يتفكك بالتسخين. يستعمل المحلول القلوي لغليسيرات النحاس في المختبرات تحت اسم كاشف هاينس ، وذلك للكشف عن السكاكر (يستخدم للكشف عن السكر في البول) .

4-5. أهم التفاعلات المميزة للفينولات

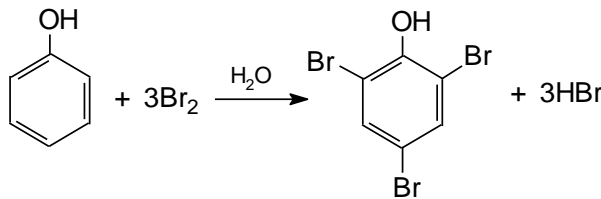
- تتفاعل الفينولات مع كلوريد الحديد FeCl_3 ، وتعطي ألواناً مميزة .
- تتفاعل الفينولات مع ماء البروم (بروم منحل في الماء) تعطي راسب أبيض أو أصفر .
- تتفاعل الفينولات مع حمض الفثاليك (أو مشتقاته) وتعطي الفثالينات .
- تتفاعل الفينولات مع محلول الديازونيوم في وسط قلوي وتعطي أصبغة الأزو .

1-4-5. الكشف بواسطة كلوريد الحديد FeCl_3 :

ضع بضع قطرات من محلول الفينول في أنبوب اختبار، وأضف قطرتين من محلول كلور الحديد III (0.1 مول محضر حديثاً) . ستلاحظ ظهور لون أحمر بنفسجي ، ويختفي هذا اللون عند إضافة قطرتين من حمض الخل أو أي حمض معدني .
يعد هذا التفاعل مميزاً للفينولات لأنها تعطي مع FeCl_3 معقدات ملونة لها الصيغة الشاردية $[\text{Fe}(\text{OAr})_6]^{-3}$ ، وفي الحقيقة ينتج اللون عن تشكل توازن بين مزيج من الشوارد المعقدة . يلاحظ أن الكاتيكول يعطي لوناً أخضر والريزورسينول لوناً بنفسجياً والهيدروكينون لوناً أخضر يتحول إلى الأصفر أما البيروغالول فيعطي معقداً أحمر اللون.

2-4-5. تفاعل الفينول مع البروم :

تتفاعل الحلقات العطرية المنشطة جداً (كالفينول أو الأنيلين) بسرعة مع الهالوجين دون استخدام وسيط، ولا يمكن في معظم الأحيان إيقاف التفاعل عند تشكل المشتق أحادي الهالوجين .



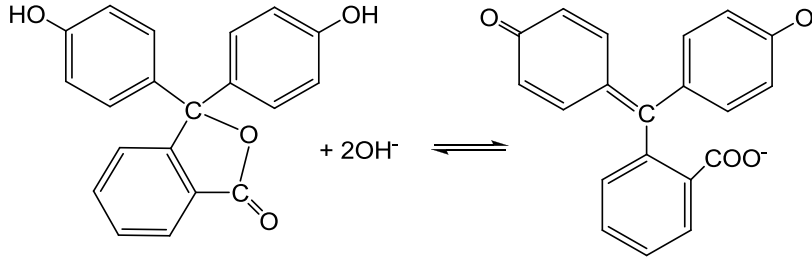
6،4،2- ثلاثي بروم الفينول (راسب أبيض)

طريقة العمل : خذ في أنبوب اختبار قليلاً من الفينول وأضف له الماء بالتدريج حتى تحصل على محلول شفاف هو محلول الفينول في الماء، ثم أضف إلى هذا المحلول ماء البروم (بروم منحل في الماء) المشبع قطرة قطرة، فتلاحظ زوال لون محلول البروم وتشكل راسب أبيض من 6،4،2- ثلاثي بروم الفينول. تدخل معظم الفينولات في تفاعل التبادل هذا.

3-4-5. التمييز بين الفينولات بتفاعلها مع حمض الفتاليك وتشكل الفتالينات :

ضع في أنبوب اختبار جاف 0.2 غ من المركب الفينولي (الفينول أو الريزورسينول أو النفтол-1 أو النفтол-2) مع 0.2 غ من بلاماء حمض الفتاليك (أو الحمض ذاته) ، ورطب بواسطة 2 قطرة من حمض الكبريت المركز ، ثم سخّن قليلاً ، برّد بعد ذلك ، وأضف زيادة من محلول NaOH 10% ، ولاحظ ماذا يحدث .

• مع الفينول: يظهر لون أحمر ، (لون محلول فينول الفتالين) :

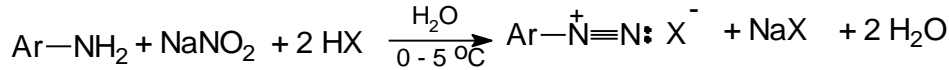


أحمر (في وسط قلوي) عديم اللون (في وسط حمضي أو معتدل)

- مع بارا- الكريزول : يظهر محلول ذو لون بنفسجي - مزرق .
- مع الكاتيكول : يظهر لون أزرق .
- مع الريزورسينول: يظهر محلول ذو لون أخضر لامع مشع (الفلورسئين (Fluorescein).
- مع الهيدروكينون : يظهر لون بنفسجي غامق .
- مع النفтол-1: يظهر لون أزرق .
- مع النفтол-2 : يظهر محلول لونه أخضر باهت مع فلورة طفيفة.

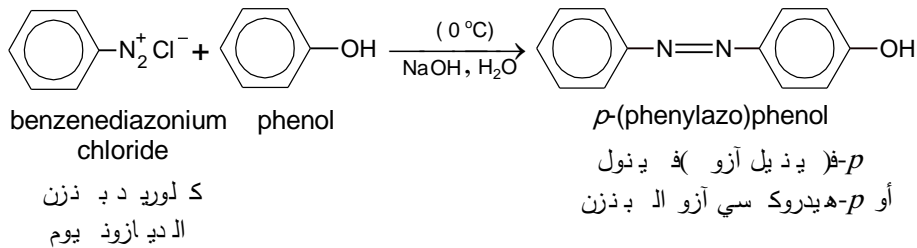
4-4-5. تحضير بارا-هيدروكسي آزو البنزن (صبغة الأزو)

يؤدي تأثير حمض الأزوتي على الأمينات العطرية الأولية بحضور الحموض القوية إلى تشكيل أملاح الديازونيوم :



ملح أرين الديازونيوم

تتميز أملاح الديازونيوم بأنها تعطي تفاعلات التزاوج مع المركبات العطرية الفعالة تجاه التبادل الإلكتروني العطري . إذ تعد شوارد اريل الديازونيوم من الكواشف الإلكترونية الضعيفة ، فهي تتفاعل مع المركبات العطرية ذات الفعالية الكبيرة مثل الفينولات والأمينات العطرية الثالثة وتعطي مركبات أزو ملونة ، حسب التفاعل العام :



طريقة العمل : حل 3-4 قطرات من الأنيلين المقطر حديثاً في 1 سم³ من حمض كلور الماء المركز في أنبوب اختبار نظيف ثم أضف إليها 3 سم³ من الجليد المجروش ، ثم أضف بضع قطرات من محلول 40% نترات الصوديوم . اسكب المتشكل (محلول كلور فينيل الديازونيوم) في أنبوب اختبار آخر يحوي 3-4 قطرات من الفينول السائل و 4-5 قطرات من محلول 15% هيدروكسيد الصوديوم ومبرد في حمام ثلجي ، فيتشكل على الفور راسب برتقالي اللون ويكون ذلك دليلاً على تشكل بارا هيدروكسي آزو البنزن . يمكن استبدال الفينول بالنفتول-2 وملاحظة الفرق في اللون المتشكل .

أسئلة وتمارين

- س1 : ما كمية الماء اللازمة لإذابة 3 سم³ من البنتانول-1 .
- س2 : اكتب معادلة التفاعل المعبرة عن العبارات الصحيحة فقط الآتية :
- أ) يتفاعل الإيتانول مع محلول هيدروكسيد الصوديوم .
- ب) يتفاعل الفينول مع محلول هيدروكسيد الصوديوم .
- ج) يتفاعل البروبانول-2 مع محلول اليود في يوديد البوتاسيوم بوجود محلول NaOH.
- د) يتفاعل البروبانول-1 مع محلول اليود في يوديد البوتاسيوم بوجود محلول NaOH.
- هـ) يتفاعل البروبانول-1 مع حمض كلور الماء .
- س3 : اكتب معادلة التفاعل المعبرة عن إضافة يود الميثيل إلى محلول فينوكسيد الصوديوم .
- س4 ما هي التفاعلات التي تستطيع بواسطتها التمييز بين الغول الميثيلي والغول الايتيلي والغليسيرين ؟ .
- س5 : اكتب معادلة تفاعل الغول الايزواميلي مع حمض الخل بوجود حمض الكبريت .
- س6 : كيف تستطيع التفريق بين البروبانول -2 وغول ثالثي البوتيل باستخدام تفاعل لوكاس ؟ اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة .
- س7: لديك محلول مجهول ، كيف تتأكد من وجود الفينول في هذا المحلول ؟ .
- س8 : ما هي الألوان التي تحصل عليها عند إضافة محلول كلوريد الحديد إلى المركبات الآتية :
- الفينول الريزورسينول
- الهيدروكينون البيروغالول
- س9 : ماهو المركب الأكثر فعالية من المركبات الآتية مع الكاشف المشار إليه ، علل السبب واكتب معادلة التفاعل :
- أ) حلقي الهكسانول أو الفينول أو الهكسان مع CS₂، بوجود البوتاس الكاوي .
- ب) حلقي الهكسانول أو الفينول أو البنزن مع ماء البروم .
- ج) البروبانول-2 أو 2- ميثيل البروبانول-2 أو الفينول مع حمض الكروميك .
- د) الإيتانول غليكول أو الغليسيرين أو الفينول مع كبريتات البوتاسيوم الهيدروجينية والتسخين .

الألدهيدات و الكيتونات

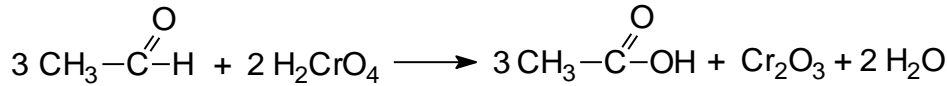
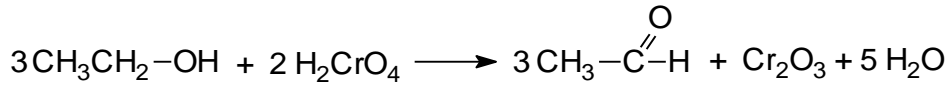
1-6. مقدمة

تتميز الألدهيدات والكيتونات عن المركبات التي درسناها سابقاً بوجود مجموعة الكربونيل >C=O (الزمرة الكربونيلية)، وللتمييز بين الألدهيدات والكيتونات من حيث التركيب الكيميائي نجد أن ذرة كربون الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات ترتبط برابطتين إحداهما بذرة هيدروجين ، والأخرى إما بذرة هيدروجين ثانية (في حالة الفورم ألدهيد فقط) أو ذرة كربون ، وبذلك تكون الصيغة العامة للألدهيدات R-CHO ، إذ تعبر R عن ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو عطرية . بينما في حالة الكيتونات ترتبط ذرة كربون الزمرة الكربونيلية بذرتين من الكربون ، من ثم تأخذ الكيتونات الصيغة العامة R-C(O)-R' حيث تعبر كل من R ، R' ، وقد تكون R مطابقة لـ R' أو تختلف عنها .

2-6. خواص الألدهيدات والكيتونات

يعد الفورم ألدهيد H-CHO أبسط مركب في سلسلة المركبات الكربونيلية، وهو غاز عند الدرجة العادية من الحرارة، وينحل في الماء إلى درجة كبيرة (يعرف محلول الفورم ألدهيد في الماء 40 % مع 15 % ميثانول بالفورمالين) ، أما الأسيت ألدهيد CH_3CHO فهو سائل ذو درجة غليان منخفضة 21°س ، ويستعمل على شكل محلول مائي .

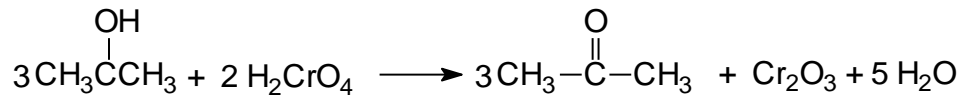
تحضر الألدهيدات والكيتونات عن طريقة أكسدة الأغوال الأولية والثانوية بواسطة العوامل المؤكسدة الشائعة مثل محلول فوق منغنات البوتاسيوم (KMnO_4) أو حمض الكروم (H_2CrO_4) ، تتحول الأغوال الأولية بالأكسدة إلى الألدهيدات التي تتأكسد بدورها ، إذا بقيت في وسط التفاعل ، إلى الحموض الكربوكسيلية .



حمض الخل

تغلي الألدهيدات عادة عند درجات حرارة أقل من درجة غليان الأغوال المقابلة أو الحموض الكربوكسيلية التي تنتج عنها . لذا يمكن أن تفصل هذه المركبات من وسط التفاعل بالتقطير عند تشكلها .

تتأكسد الأغوال الثانوية متحوّلة إلى الكيتونات المقابلة ، وفق المعادلة العامة الآتية :

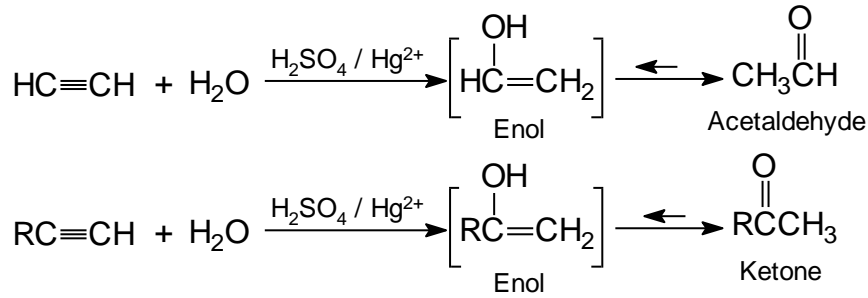


البروبانول-2

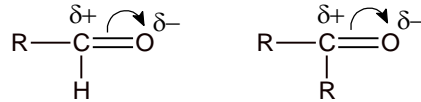
الأسيتون

ينوقف التفاعل عند مرحلة تشكل الكيتون ، فالكيتونات صعبة التأكسد حتى في شروط قاسية وتتم بفصم الروابط كربون - كربون .

أما الأغوال الثالثية فلا تتأكسد (أو يمكن أكسدها في شروط قاسية جداً مع فصم الروابط كربون - كربون فيها) . يمكن تحضير الأسيت ألدهيد والكيتونات بإضافة الماء إلى الأستيلينات ، بوجود كبريتات الزئبق وحمض الكبريت :



تعد الألدهيدات والكيوتونات مركبات شديدة القطبية ، لأن ذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل أكثر كهربية من ذرة الكربون، وبالتالي فهي تجذب الإلكترونات الرابطة π الأكثر حركية في الرابطة الثنائية $\text{C} = \text{O}$.



الكيوتونات أقل فعالية كيميائية من الألدهيدات لأن المجموعة الألكيلية تملك فعلاً تحريضياً دافعاً للإلكترونات (فعلاً تحريضياً موجباً +I) ، فهي تدفع الإلكترونات باتجاه ذرة كربون المجموعة الكربونيلية، ويؤدي ذلك إلى إنقاص الشحنة الموجبة ($\delta+$) على ذرة الكربون في هذه المجموعة، من ثم تقلل من قطبية مجموعة الكربونيل $\text{C} = \text{O}$ ، إضافة إلى ذلك تكون الإعاقة الفراغية في منتج الضم رباعي الوجوه ، أكبر في حالة الكيوتونات منها في حالة الألدهيدات .

تتأكسد الألدهيدات بسهولة ليس بتأثير المؤكسدات القوية مثل حمض الكروم فحسب ، وإنما تتأكسد أيضاً بالمؤكسدات الضعيفة مثل شاردة الفضة ، وشاردة النحاس ، أما الكيوتونات فلا تتأكسد في هذه الشروط نهائياً ، مع أنها تتأكسد في شروط تفاعلية قاسية جداً من الحرارة وفي حضور وسائط مختلفة. لذلك يمكن بسهولة تمييز الألدهيدات عن الكيوتونات بتفاعلات الأكسدة.

تتفاعل الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات والكيوتونات بسهولة مع 4،2 . ثنائي نتروفينيل الهيدرازين بوجود حمض كوسيط، ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن هذه الزمرة الوظيفية الكربونيلية لأن هذه المشتقات تكون صلبة عادة وعديمة الانحلال.

ويمكن تلخيص التفاعلات العامة للألدهيدات بالآتي :

- تدخل بتفاعل ضم مع بييسلفيت الصوديوم في المحلول المائي .
- تعطي لونا بنفسجي مع كاشف شيف .
- تعطي الأوكسيمات ، ومشتقات الفينيل هيدرازون .
- تعطي مرآة فضة مع نترات الفضة النشارية .
- ترجع كاشف فهلنغ .

وتلخيص التفاعلات العامة للكيوتونات بالآتي :

- لا ترجع الكيوتونات محلول فهلنغ أوتولان .
- تعطي الكيوتونات الحاوية $\text{CH}_3\text{CO}-$ تفاعل الهالوفورم .
- تدخل بتفاعل ضم مع بييسلفيت الصوديوم في المحلول المائي .
- تعطي الكيوتونات لونا أحمر مع محلول نترو بروسيد الصوديوم $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3-6. الكشف عن الزمرة الكربونيلية بالتفاعل مع 4،2- ثنائي نتروفينيل الهيدرازين:

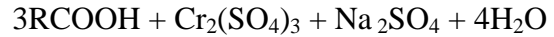
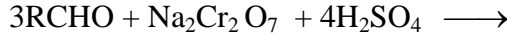
تعد هذه الطريقة من أفضل الطرائق للكشف عن الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات والكيوتونات ، وتعطي الهيدرازونات الموافقة (راسب أصفر أو برتقالي أو أحمر، وذلك حسب طبيعة المركب الكربونيلي) :

المركبات الكربونيلية من جديد .

طريقة العمل : ضع على زجاجة ساعة قطرة من محلول مشبع لببسفيت الصوديوم، ثم أضف قطرة من الأسيتون وحرك بواسطة قضيب زجاجي ، يلاحظ ظهور راسب بلوري ، وهو منتج ضم الأسيتون إلى ببسفيت الصوديوم.

6-6. التمييز بين الأدهيدات والكيونات بالأكسدة بواسطة ثاني كرومات الصوديوم بوسط حمضي :

تتأكسد الأدهيدات بواسطة ثاني كرومات الصوديوم بينما الكيونات تقاوم هذا التفاعل، لذا يعتبر هذا الاختبار للتمييز بين الأدهيدات والكيونات



خذ في أنبوب اختبار 1 سم³ من محلول ثاني كرومات الصوديوم (0.2 مول) و 1 سم³ من حمض الكبريت (5 مول) ، ثم أضف ثلاث قطرات من المركب المجهول (كيتون أو أدهيد) . رج الأنبوب حوالي 3-4 دقائق ، ولاحظ حدوث أو عدم حدوث تفاعل الأكسدة . ومن دلائل حدوث الأكسدة ارتفاع درجة حرارة المحلول أو تغير اللون . يجب رج الأنبوب بشكل جيد في حالة المركبات عديمة الذوبان في الماء . تتأكسد أغلب الأدهيدات خلال الزمن المذكور سابقاً بينما تحتاج بعضها إلى فترة من 4-5 دقائق .

لا تتأكسد الكيونات في الظروف المذكورة حيث تبقى دون أن يحصل فيها تبديل . تتأكسد أغلب الأدهيدات العطرية بصعوبة أكثر من الأدهيدات الأليفاتية .

اختبر الأستون أو أي كيتون آخر ولاحظ إذا كان يتأكسد خلال خمس دقائق أم لا .

7-6. الكشف عن الأدهيدات باستخدام كاشف شيف :

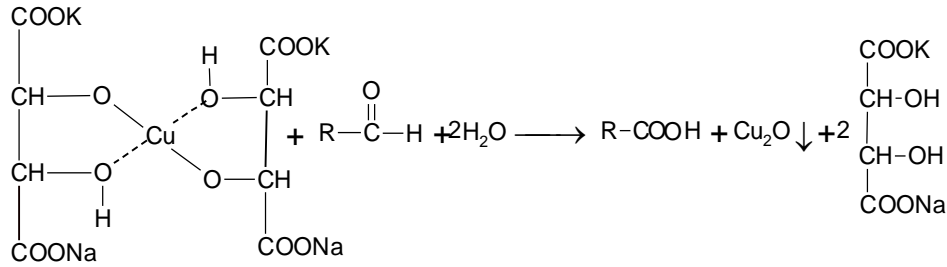
إن كاشف شيف حساس للأدهيدات ، ويتلون بالقلويات والأملاح القلوية للحمض العضوية باللون الأحمر نتيجة اتحادها مع ثاني أكسيد الكبريت الموجود في المحلول .

طريقة العمل : ضع 1 سم³ من كاشف شيف في أنبوب اختبار مع 1 سم³ من محلول الأدهيد المدروس (الفورم أدهيد ، الاسيت أدهيد أو حتى الأسيتون من الكيونات) فيتحول لون الكاشف إلى لون زهري إذ تعيد الأدهيدات لكاشف شيف (محلول صبغة الفوكسين المزال لونها بغاز الكبريتي ، يتلون الكاشف في حالة الأسيتون ببطء شديد) .

8-6. الكشف عن الأدهيدات باستخدام كاشف فهلنغ :

تُرجع الأدهيدات الأليفاتية شاردة النحاس⁺ Cu⁺ في محلول فهلنغ إلى شاردة النحاسي⁺ Cu⁺ التي تترسب على شكل أكسيد النحاس Cu₂O الأحمر الآجري ، أما الأدهيدات العطرية فلا تتأكسد بالكاشف بسهولة لأنها لا تتحلل بالماء .

يحضر محلول فهلنغ عادة قبل بدء التجربة مباشرة ، حيث يمزج محلول فهلنغ A (محلول كبريتات النحاس) مع محلول فهلنغ B (محلول ملح طرطرات الصوديوم والبيوتاسيوم مع هيدروكسيد الصوديوم) ، فيتشكل هيدروكسيد النحاس وهو راسب أزرق ينحل في محلول طرطرات الصوديوم والبيوتاسيوم .

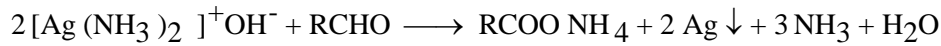


طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار نظيف حوالي 2 سم³ من محلول فهلنغ المحضر حديثاً (1:1 من A , B) ، ثم أضف قطرتين من الفورم ألدهيد (الأسيت ألدهيد أو هيدرات الكلورال) . وسخن بلطف على حمام مائي ، ماذا تلاحظ ؟.

6-9. الكشف عن الألدهيدات باستخدام كاشف تولان :

ترجع جميع الألدهيدات محلول أكسيد الفضة النشاردي (كاشف تولان) إلى الفضة المعدنية، وتتأكسد هي بدورها. تتوضع الفضة المترسبة من التفاعل على جدران أنبوب التفاعل على شكل مرآة لامعة (المرآة الفضية).

طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار نظيف 2 سم³ من محلول نترات الفضة 5 % ، وأضف إليه قطرة واحدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف، ثم أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم 10% قطرة قطرة مع التحريك حتى ينحل راسب أكسيد الفضة الذي تشكل في البداية (احذر صب زيادة من محلول النشارد).

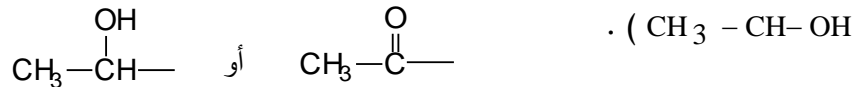


أضف الآن قطرتين من محلول الألدهيد (الفورم ألدهيد ، الأسيت ألدهيد أو البنز ألدهيد)، ثم سخن بلطف على حمام مائي فتلاحظ تشكل مرآة من الفضة على جدران الأنبوب، ويجب خضخضة الأنبوب من فترة لأخرى أثناء التسخين بحيث لا يغلي المحلول .

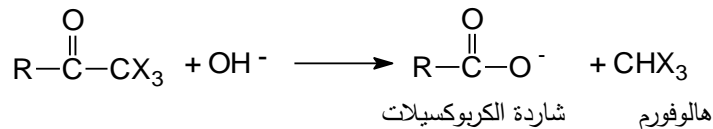
6-10. اختبار تشكيل اليودوفورم :

يميز هذا التفاعل الكيتونات الميثيلية والأسيت ألدهيد ،

كما أن التفاعل إيجابي مع المركبات التي تتحول في شروط التفاعل إلى مركبات تحوي المجموعة المشار إليها (الإيتانول والأغوال الثانوية) أي التي تحوي المجموعة



حيث R = هيدروجين أو ألكيل أو أريل ؛ X = هالوجين



طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار 0.5 سم³ من الأسيتون مع 1 سم³ ماء، وأضف 5-6 سم³ من محلول اليود في يود البوتاسيوم. أضف الآن محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% قطرة . قطرة ، فتلاحظ زوال اللون وتشكل راسب أصفر.

الحموض الكربوكسيلية والاسترات

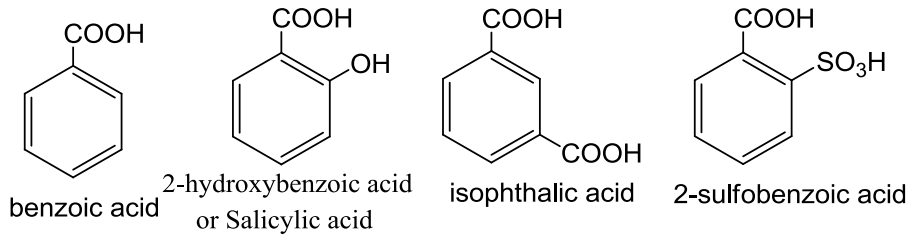
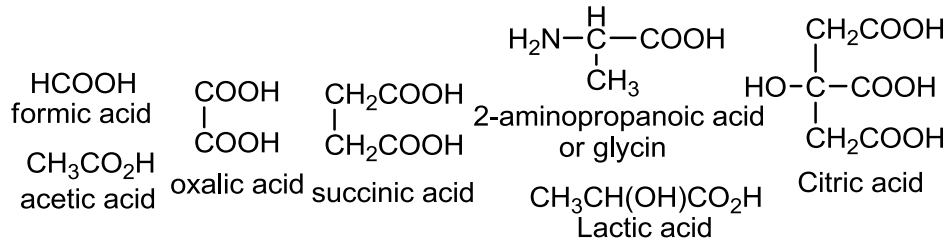
7-1. مقدمة :

تدعى المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة كربونيل [-C(=O)-] مرتبطة مع مجموعة هيدروكسيل (-OH) على شكل مجموعة وظيفية مشتركة [-C(=O)-OH] الحموض الكربوكسيلية ، وتدعى المجموعة الوظيفية بمجموعة الكربوكسيل ويرمز لها اختصاراً بـ CO₂H - أو -COOH.

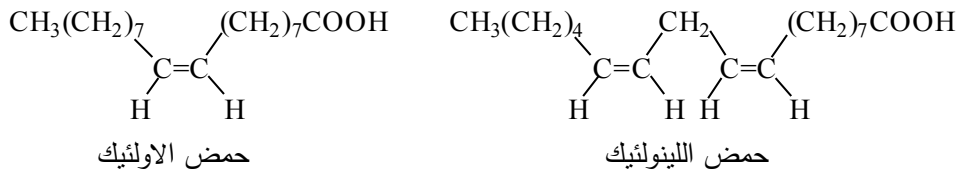
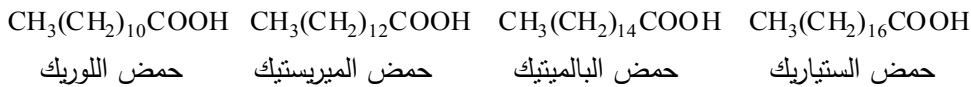
تشتق الحموض الكربوكسيلية أحادية الوظيفة من الفحوم الهيدروجينية باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة كربوكسيل، من ثم تكون صيغتها العامة RCO₂H.

تتواجد مجموعة الكربوكسيل عادة بطرف السلسلة وتكون R إما ذرة هيدروجين أو جذر الكيلي . أما الحموض الكربوكسيلية العطرية فتكون مجموعة الكربوكسيل فيها مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية، وبالتالي تكون صيغتها العامة Ar-COOH.

تصنف الحموض الكربوكسيلية بأحادية أو ثنائية أو ثلاثية الزمرة الكربوكسيلية ، وأيضاً بحسب الزمرة الوظيفية المرافقة (الحموض الهيدروكسيلية أو الحموض الأمينية مثلاً) :



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



2-7. خواص الحموض الكربوكسيلية :

تعرف الحموض الكربوكسيلية بأسماء شائعة مشتقة ، تدل على مصدرها. يحوي الجدول 1-7 صيغ بعض الحموض الكربوكسيلية وأسمائها الشائعة وبعض خواصها الفيزيائية والجدير بالذكر أن الأسماء الشائعة لهذه الحموض تستخدم في معظم الأحيان ، ويشترك منها بعض أسماء المركبات الأخرى ، لذا ينبغي أن تحفظ بشكل جيد ، (انظر الجدول 2-7) .

تمتلك الحموض الكربوكسيلية درجات غليان وانصهار أعلى من درجات غليان وانصهار المركبات المشابهة في الكتلة الجزيئية، ويرجع سبب ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية والتي تتميز بأنها أقوى من الروابط الهيدروجينية الموجودة في الأغوال .

تعمل الروابط الهيدروجينية أيضاً على ارتفاع انحلالية بعض الحموض الكربوكسيلية في الماء، ومع ذلك تنخفض هذه الخاصية حتى تنعدم مع ازدياد الكتلة الجزيئية (القسم النظري) .

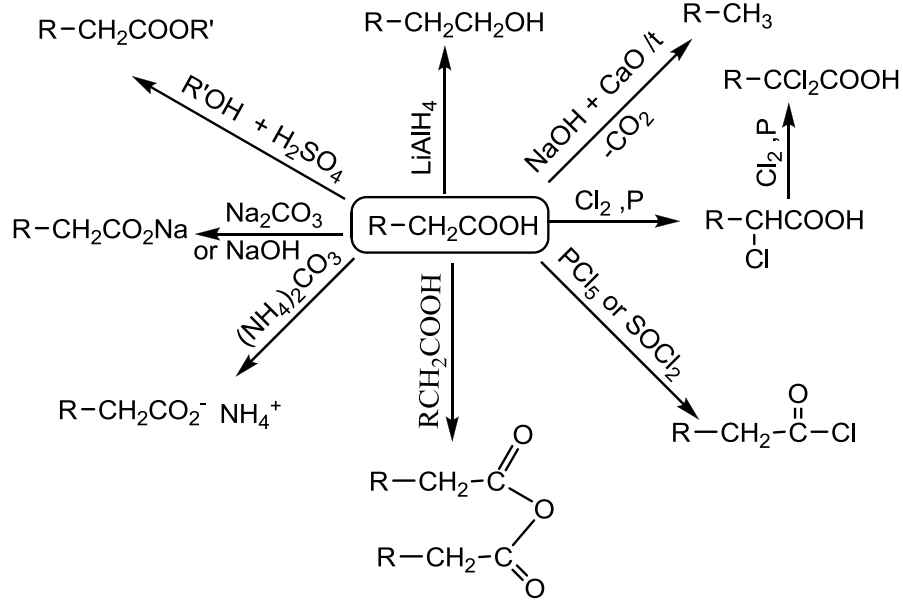
لقد فصلت معظم الحموض الكربوكسيلية الشائعة قديماً من منابعها الطبيعية ذات الأصل الحيواني والنباتي ، خصوصاً المواد الدسمة ، وأعطى كل حمض من الحموض اسماً يدل على مصدره الطبيعي قبل أن تعرف البنية الكيميائية لهذه الحموض

عدد ذرات الكربون	التسمية الشائعة (غير المنهجية)	التسمية النظامية (اليوباك)
1	حمض النمل أو الفورميك	الميتانويك
2	حمض الخل أو الأستيك	الإيتانويك
3	حمض البروبيونيك	البروبانويك
4	حمض الزبدة أو البيوتريك	البوتانويك
5	حمض القالبريك	البنتانويك
6	حمض الكابرونيك	الهكسانويك
8	حمض الكابريليك	الأوكتانويك
10	حمض الكابريك	الديكانويك
12	حمض الغار أو اللوريك	الدوديكانويك
14	حمض الميريستيك	التتراديكانويك
16	حمض النخل أو البالميستيك	الهكساديكانويك
18	حمض الشمع أو الستياريك	الأوكتاديكانويك

تعد الحموض الكربوكسيلية حموضاً ضعيفة حيث يبلغ ثابت تشردها في الماء $Ka = 10^{-4} - 10^{-5}$ ($pK_a = 4 - 5$) ، وهي أقوى من حمض الكربون ، من ثم فهي قادرة على طرده من أملاحه . تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع المعادن القلوية والقلوية الترابية محررة الهيدروجين ومشكلة الملح الموافق، كما تتحلل الحموض الكربوكسيلية عموماً في المحاليل القلوية مشكلة أملاحاً، وتتميز بذلك عن الفينولات التي تتفاعل أيضاً مع القلويات (NaOH) لكنها (أي الفينولات) غير قادرة على طرد حمض الكربون من أملاحه (مثل ثاني كربونات الصوديوم $NaHCO_3$) . الأمر الذي يسمح باستخدام هذا التفاعل للتمييز بين هذين الصنفين (الفينولات - والحموض الكربوكسيلية) من المركبات العضوية.

تخضع مجموعة الكربوكسيل في الحموض الكربوكسيلية لتفاعلات أخرى مثل نزع CO_2 أو H_2O .

تتشكل الاسترات من تفاعل تكاثف حمض كربوكسيلي مع عَوَل ما، والاسترات عديمة اللون، وأغلب الحدود الأولى منها تكون سائلة في الدرجة العادية من الحرارة . ويبين المخطط الآتي بعض التفاعلات الكيميائية التي تخضع لها الحموض الكربوكسيلية.



3-7. حموضة الحموض الكربوكسيلية

ضع قطرتين من حمض الخل الثلجي في أنبوب اختبار مع 2 سم³ من الماء، ولاحظ رائحة محلول حمض الخل، ثم اختبر حموضة المحلول بواسطة ورقة عباد الشمس الزرقاء، واكتب معادلة تشارد حمض الخل في المحلول المائي.

ضع 0.5 غ من بلورات خلات الصوديوم في كأس زجاجية صغيرة، وأضف إليها 2 سم³ من الماء، ثم اختبر حموضة المحلول الناتج بورقة عباد الشمس...، ماذا تعني هذه النتائج بالنسبة لحموضة حمض الخل ؟ .

أضف بحدز 1 سم³ من حمض الكبريت المركز إلى محلول خلات الصوديوم، وسخن المزيج بلطف، ولاحظ ما يحدث، ثم اكتب معادلة التفاعل .

4-7. تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع ثاني كربونات الصوديوم NaHCO₃ :

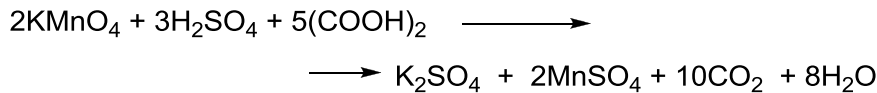
أضف قطرات عدة من محلول حمض كربوكسيلي (حمض الخل ، حمض الأكساليك أو حمض السيتريك) إلى أنبوب اختبار يحوي 1 سم³ من محلول مشبع من ثاني كربونات الصوديوم NaHCO₃ ، ولاحظ مباشرة الفوران الذي يحدث بسبب انطلاق ثاني أكسيد الكربون، هذا ويمكن الاستدلال على هذا الغاز بتقريب ورقة عباد الشمس الزرقاء المبللة بالماء. اكتب معادلة التفاعل.

5-7. تفكك حمض النمل بتسخينه مع حمض الكبريت المركز :

سخن بلطف مزيج من 1 سم³ من حمض النمل (أو 0.5 غ من أحد أملاحه) مع 1 سم³ من حمض الكبريت المركز فينطلق غاز (أول أكسيد الكربون) ، يتم التأكد من الغاز المنطلق بإشعاله ، إذ إنه يعطي لهباً أزرق ينزل داخل الأنبوب .

6-7. أكسدة حمض النمل ، حمض الأكساليك :

ضع في أنبوب اختبار بضع بلورات من حمض الأكساليك (حمض الحماض) و 1 سم³ من الماء وقطرتين من حمض الكبريت المركز، وسخن المحلول بهدوء ثم أضف محلول فوق منغنيات البوتاسيوم قطرة . قطرة ، فيزول لون محلول البرمنغنات :

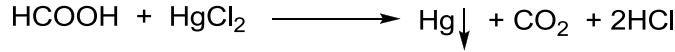


أعد التجربة مستبدلاً حمض الأكساليك بحمض النمل ، تلاحظ النتيجة ذاتها، أما عند استخدام حمض الخل فلا يحدث اي

تغيير .

7-7. إرجاع حمض النمل بكلور الزئبق

أضف بضع قطرات من محلول كلور الزئبق إلى أنبوب اختبار يحوي 0.5 سم³ من محلول حمض الفورميك (أو محلول الفورمات) ، وسخنه بلطف فيتشكل راسب أبيض من كلور الزئبق I (لا ينحل في محلول ممدد من حمض كلور الماء ، وفي بعض الأحيان يتم الإرجاع ليعطي الزئبق Hg الذي يظهر على شكل راسب رمادي) .



افصل الراسب المتشكل وحاول أن تحله بحمض كلور الماء الممدد، سجل ملاحظاتك . كرر التجربة مع حمض الخل، ماذا تلاحظ ؟ وماهي استنتاجاتك ؟ .

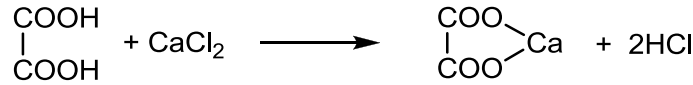
7-8. التمييز بين حمض النمل وحمض الخل باستخدام نترات الفضة :

خذ في أنبوب اختبار ثلاث قطرات من محلول معتدل لحمض النمل³ وثلاث قطرات من محلول نترات الفضة ، ولاحظ تشكل راسب أبيض (فورمات الفضة) ، يتحول إلى الأسود ببطء على البارد ويسرعة إذا سخن المحلول (يرجع ببطء إلى معدن الفضة) .

أعد التجربة مع محلول معتدل لحمض الخل، فيتشكل راسب أبيض (خلات الفضة) لا يتغير لونه مع الزمن.

7-9. تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع كلور الكالسيوم :

أضف قطرات عدة من محلول كلور الكالسيوم إلى أنبوب اختبار يحوي قطرات عدة من محلول معتدل لحمض الأكساليك ، فيترسب راسب أبيض (أكسالات الكالسيوم) ، لا ينحل في حمض الخل ، ولكنه ينحل في حمض كلور الماء الممدد .



أجر التفاعل مرة ثانية مع محلول معتدل لحمض الطرطر، ثم حك جدران الأنبوب الداخلية بواسطة قضيب زجاجي ، وانتظر قليلاً فيترسب راسب أبيض (إذا كان محلول حمض الطرطر مركزاً يتشكل الراسب مباشرة) من طرطرات الكالسيوم التي تتحلل في حمض الخل ، اكتب معادلة التفاعل.

أعد التفاعل مرة ثالثة مع محلول معتدل لحمض السيتريك، لا يحدث الترسيب إلا بعد الغليان ، لذلك سخن أنبوب الاختبار حتى يغلي المحلول قليلاً، فيتشكل راسب من سيترات الكالسيوم لا ينحل في حمض الخل.

كرّر التفاعل مرة رابعة مع محلول معتدل لحمض السكسينيك ، لا تترسب سكسينات الكالسيوم إلا بعد الغليان، وهي تتحلل في حمض الخل.

7-10. أسترة الحموض الكربوكسيلية :

ضع 1 سم³ من حمض الخل الثلجي و 1 سم³ من العوّال الأميلي في أنبوب اختبار، ثم أضف قطرات عدة من حمض الكبريت المركز، وسخن بلطف على حمام مائي ، ثم برد المحلول وأضف ببطء قليلاً من محلول Na₂CO₃ حتى عدم حدوث فوران . شم رائحة خلات الأميل المميزة ، واكتب معادلة التفاعل.

7-12. اختبار اليودوفورم :

خذ 0.5 سم³ من حمض اللاكتيك في أنبوب اختبار، ثم أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% حتى يصبح المحلول قلوبياً. أضف بعد ذلك 4 سم³ من محلول اليود في يودد اليوتاسيوم 10%، و 10 سم³ من محلول هيبوكلوريت الصوديوم ، ثم خضض محتويات أنبوب الاختبار جيداً فيترسب راسب أصفر . (راجع الفقرة 6-10) واكتب معادلة التفاعل .

³ تحضير محلول معتدل لحمض كربوكسيلي : ينبغي تحضير محلول معتدل للحموض الكربوكسيلية حين اجراء اختبارات مميزة لها ، ويتم ذلك بإضافة محلول النشادر المائي إلى محلول الحمض ، حتى يصبح المحلول معتدلاً أو قلوبياً قليلاً ، ثم يسخن المزيج الناتج لطرّد النشادر الزائدة .

7-13. تفاعل الحموض العطرية مع كلور الحديد III :

ضع بلورات عدة من حمض البنزويك في أنبوب اختبار، وكمية ماثلة تقريباً في أنبوب اختبار آخر، ثم أضف 3 سم³ من الماء إلى الأنبوب الأول، و3 سم³ من محلول NaOH (6 مول) إلى الأنبوب الثاني، خضع كلا الأنبوبين ولاحظ ما يحدث، ثم فسّر ذلك.

أضف قطرات عدة من محلول كلور الحديد III إلى أنبوب اختبار يحوي 1 سم³ من محلول معتدل لحمض البنزويك (أضف قليلاً من الإيتانول لزيادة ذوبانية حمض البنزويك أثناء تحضير محلول هذا الحمض) ، فتلاحظ ظهور راسب لونه لحمي .

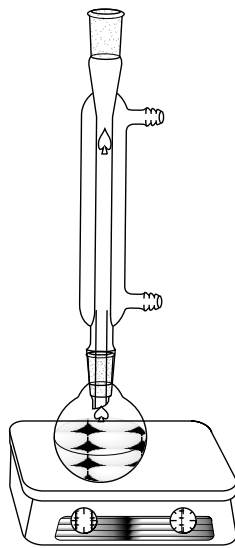
أعد الاختبار مستبدلاً محلول حمض الساليسيليك المعتدل بمحلول حمض البنزويك ، فتلاحظ ظهور لون بنفسجي . واكتب معادلات التفاعلات الحاصلة السابقة .

7-14. تفاعل الحموض العطرية مع نترات الفضة :

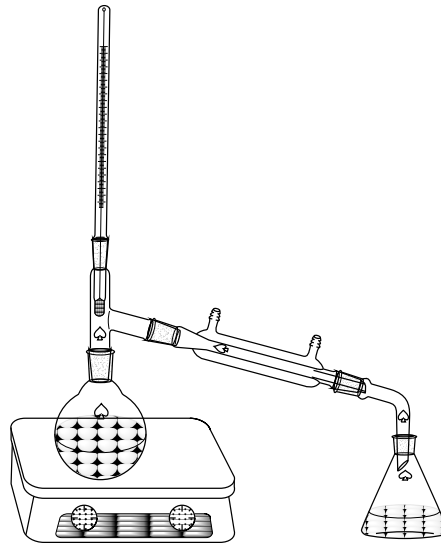
أضف عدة قطرات من محلول نترات الفضة إلى أنبوب اختبار يحوي قليلاً من محلول معتدل لحمض البنزويك (أو حمض الساليسيليك) . لاحظ حدوث راسب (بنزونات الفضة أو سالييلات الفضة) مباشرة وهو يذوب في الماء الغالي ويترسب بالتبريد .

7-15. حلمة الأستيرات :

يؤخذ 10 سم³ من الأستير في دورق مخروطي (سعته 100 مل) مع 10 سم³ من محلول هيدروكسيد الصوديوم 30 % . يوضع مكثف مائي مرتد (الشكل 7-1) بعد أن يوضع فيها عدة قطع من منظمات الغليان . أمرر الماء في المكثف المرتد ، وسخن المزيج بحيث ترتد الأبخرة من منتصف المكثف على الأكثر على الدورق بسرعة مناسبة. استمر في التسخين لمدة 15 دقيقة .



الشكل 1-7



الشكل 2-7

انزع المكثف بعد ذلك وأعد توصيله مع الدورق المخروطي بواسطة أنبوب زجاجي كما في الشكل 7-2 . سخن المزيج التفاعل من جديد حيث يتقطر الغول (الميتانول أو الإيتانول) ثم أوقف عملية التقطير . تتكون القطارة بالطبع من محلول مائي للغول . اختبر الغول الموجود في القطارة :

- الإيتانول (اختبار الأيودوفورم) فيما إذا كان الأستير هو خلات الإيتيل أو بنزوات الإيتيل .

- الميتانول (سالييلات الميتيل) فيما لو كان الأستير هو سالييلات الميتيل .

يتضمن السائل المتبقي في دورق تفاعل الحلمهة محلول قلوي لملاح الصوديوم لأحد الحموض التالية : حمض الخل ، حمض البنزويك أو حمض الساليسيليك . من الممكن تحديد الحمض الموجود بالطريقة التالية :

خذ 1 سم³ من المحلول في أنبوب اختبار ، ثم أضف إليه حمض الكبريت الممدد حتى يصبح المحلول حمضياً (اختبره بواسطة ورقة عباد الشمس الزرقاء) . سخن هذا المحلول قليلاً فيتححر الحمض العضوي من الملح . أجر اختباراً مميزاً لهذا الحمض .

حمض الخل : له رائحة مميزة ويمكن اختباره بواسطة محلول نترات الفضة أو كلور الزئبق فيما إذا كان الأستير هو خلات الإيثيل .

إذا لم يكن الحمض هو حمض الخل يجب أن يترسب راسب أبيض (حمض البنزويك أو حمض الساليسيليك) عند تبريد المحلول اختبر وجود أحد الحمضين بغية تحديد الأستير المتفاعل .

أسئلة وتمارين

- س1 : علل ارتفاع درجة غليان الحموض الكربوكسيلية مقارنة مع الأغوال ؟ .
- س2 : ما هو الكاشف المميز للحموض الكربوكسيلية ؟ اكتب معادلة التفاعل .
- س3 : ما هي الحموض التي يمكنك التعرف عليها عند إضافة كلور الكالسيوم على محاليلها المعتدلة ؟ وكيف تستطيع التفريق بينها ؟ اكتب معادلات التفاعلات .
- س4 : ما هي الحموض التي يمكنك التعرف عليها عند إضافة نترات الفضة على محاليلها المعتدلة ؟ وكيف تستطيع التفريق بينها ؟ اكتب معادلات التفاعلات .
- س5: لديك محلول حمضي ، كيف تختبر وجود حمض اللاكتيك أو الفثاليك في هذا المحلول ؟ اكتب معادلات التفاعلات .
- س6: اكتب معادلة حلمهة الأسبرين (أسيتيل حمض الساليسيليك) ، وحلمهة سالييلات الميثيل .
- س7 : ما هي الحموض الهيدروكسيلية ؟ ، وما هي الحموض الأمينية ؟ .

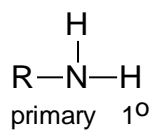
الأميدات والأمينات

1-8. مقدمة

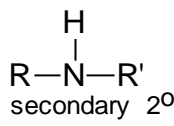
تشتق الأميدات من الحموض الكربوكسيلية الموافقة باستبدال زمرة الهيدروكسيل في الزمرة الكربوكسيلية بزمرة أمينية ، أي تمتلك الزمرة الوظيفية CO-NH_2 -

تكون معظم الأميدات البسيطة صلبة في درجة حرارة الغرفة لذلك تستخدم الأميدات البسيطة لتمييز الحموض الكربوكسيلية ، حيث يحول الحمض المجهول إلى الأמיד الموافق ثم تحدد درجة انصهار الأخير ويستدل بواسطتها على الحمض الأصلي . وعند تسخين الأميدات مع محلول ماءات الصوديوم ينطلق النشادر .

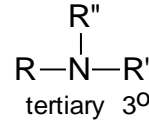
تشتق الأمينات من النشادر بعد إبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بجذر الكيلي أو أربلي أو أكثر ، وتصنف الأمينات إلى أولية وثانوية وثالثية ، وذلك تبعاً لعدد المتبادلات المرتبطة مباشرة بذرة الأزوت .



أمين ثالثي

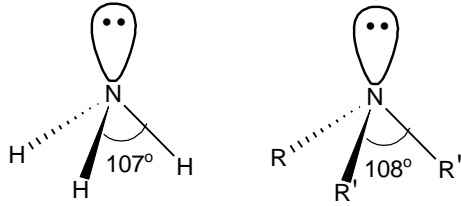


أمين ثانوي



أمين أولي

تشبه ذرة الأزوت في معظم الأمينات ذرة الأزوت في النشادر، وتملك تهجيناً قريباً من التهجين SP^3 الرباعي الوجوه :



أن وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الأزوت يمنحها صفتين هما الصفة الأساسية والصفة المحبة للنوى (الصفة النكليوفيلية) .

تكون الصفة الأساسية عند الأمينات الأليفاتية أكبر مما هي عليه عند النشادر وذلك لأن المجموعة R دافعة للإلكترونات من ثم فإن الأمينات الأليفاتية أكثر أساسية من النشادر .

أما الأمينات العطرية فهي أقل أساسية من النشادر، إذ يشارك الزوج الإلكتروني الحر لذرة الأزوت في حالة المركبات العطرية بحادثة الطنين مع الإلكترونات π في الحلقة العطرية، مما يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية في الحلقة العطرية ، من ثم فإن المجموعة NH_2 - تنشط تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية وتوجه المتبادلات اللاحقة إلى المواقع أورثو و بارا .

يمكن أن نميز في الأمينات الأولية والثانوية الروابط الهيدروجينية ($\text{N} - \text{H} \dots \text{N}$) ، ولكنها أضعف من الروابط الهيدروجينية التي تقابلها في الأغوال ($\text{O} - \text{H} \dots$) فالأزوت أقل كهربية من الأكسجين . ولهذا تكون درجات غليان الأمينات أقل من درجة غليان الأغوال المقابلة ، ولكنها أعلى من درجات غليان الألكانات ذات الكتلة الجزيئية القريبة . أما الأمينات الثالثية ، حيث لا يوجد روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، فإن لها درجة غليان أعلى بقليل من درجات غليان الهيدروكربونات المقابلة ، ولكنها أقل من درجة غليان الأمينات الثانوية والأولية ذات الكتلة الجزيئية ذاتها .

2-8. حلمة الأميدات في وسط قلوي :

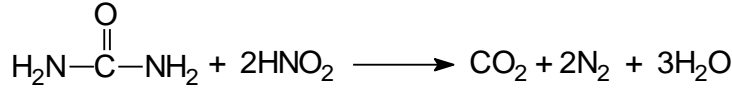
ضع في أنبوب اختبار عدة بلورات من الأמיד (الأسييت أמיד أو البنزأמיד) مع 3 سم³ من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) . سخن قعر الأنبوب بلطف، وبنفس الوقت ضع على فوهة الأنبوب ورقة حمراء من عباد الشمس المبللة بالماء ولاحظ التغير في لونها . أو قرب قضيباً زجاجياً مبللاً بحمض كلور الماء المركز .

حاول الكشف عن شاردة الحمض المتشكلة بواسطة كلور الحديد ، ظهر لون أحمر مصفر يدل على تشكل خلات الحديد $Fe(OOC-CH_3)_3$ وظهور راسب لونه لحمي يدل على تشكل بنزوات الحديد القلوية (راجع الفقرة 7-13) .

3-8. تفاعلات اليوريا (البولة)

1-3-8. تأكسد اليوريا :

تتفكك البولة بفضل بعض المؤكسدات كحمض الآزوتي وتحت الكلوريت وتحت البروميت مشكلة الماء وغاز ثاني أكسيد الكربون بالإضافة لغاز الآزوت.



طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار نظيف بلورات عدة من اليوريا وأضف إليها 3 سم³ من حمض كلور الماء الممدد ، ثم أضف 3 سم³ من محلول نترات الصوديوم 5% المحضر مسبقاً ، ولاحظ الفوران الشديد الذي يحدث نتيجة انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون والآزوت. تعرف على ثاني أكسيد الكربون بواسطة ورقة عباد الشمس الزرقاء المبللة بالماء . اكتب المعادلة الإجمالية للتفاعل .

2-3-8. تفاعل تشكل نترات اليوريا :

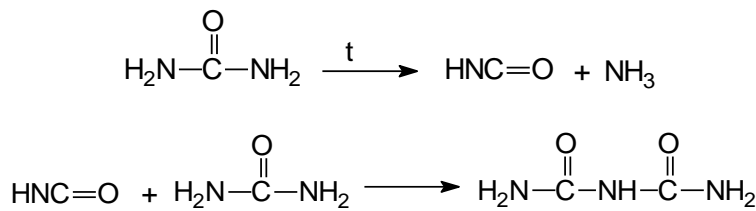
خذ في أنبوب اختبار نظيف عدة بلورات من اليوريا وأضف إليها قطرات عدة من الماء وبعد الذوبان الكامل لليوريا أضف عدة قطرات من حمض الآزوت المركز فيترسب راسب أبيض من نترات اليوريا $[CO(NH_2)_2.HNO_3]$ (ينصهر في الدرجة 163 ° س) .

3-3-8. تفاعل تشكل أملاحات (حمضات) اليوريا :

خذ في أنبوب اختبار نظيف بلورات عدة من اليوريا وأضف إليها قطرات عدة من الماء وبعد الذوبان الكامل لليوريا أضف قطرات عدة من محلول مائي مركز لحمض الأوكساليك فيترسب راسب أبيض من أملاحات اليوريا $[2CO(NH_2)_2.H_2C_2O_4]$ (تنصهر في الدرجة 171 ° س المرافق للتفكك) . اكتب معادلة التفاعل .

4-3-8. تشكيل البوريت وتفاعله :

تفقد جزيئتان من البولة بفعل الحرارة جزيئة غاز نشادر معطية البوريت :



البوريت

يعطي البوريت مع كبريتات النحاس ألواناً تتغير من الوردية إلى البنفسجية مارة بالأزرق ، ومرسبة أخيراً هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$.

طريقة العمل : ضع عدة بلورات من اليوريا في أنبوب اختبار جاف ، سخن بلطف شديد لحين انصهار اليوريا . تابع التسخين قليلاً حتى تتصلب المادة من جديد فجأة ، (استدل على انطلاق غاز النشادر) .

يُكشف عن البوريت وذلك بنويانه بـ 5 سم³ من الماء ثم إضافة نقطتين من محلول كبريتات النحاس (1%) وأخيراً إضافة نقطتين من محلول ماءات الصوديوم (10%) فيتلون المحلول باللون الوردية فالأزرق ومن ثم البنفسجية ويترسب هيدروكسيد النحاس في آخر الأمر دليل على وجود البوريت .

8-4. تفاعلات الأمينات :

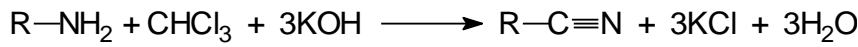
8-4-1. التفاعل مع نتروروبوسيد الصوديوم $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

اختبار ريميني Rimini's test (اختبار خاص بالأمينات الأولية) :

ضع في أنبوب اختبار نظيف قطرات عدة من أمين أولي، وأضف إليه 1 سم³ من الأستون وقطرتين من محلول مائي لنتروروبوسيد الصوديوم تركيز 1% المحضر حديثاً، ولاحظ ظهور اللون البنفسجي خلال دقيقة واحدة وهذا دليل على وجود الأمين الأولي .

8-4-2. التفاعل مع الكلوروفورم وتشكل أيزونتريل (اختبار الأمينات الأولية) :

يعطي تفاعل الأمينات الأولية مع الكلوروفورم بوجود ماءات الصوديوم أو البوتاسيوم مركب الإيزونتريل ذو الرائحة الكريهة حسب التفاعل التالي:



طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار نظيف وجاف 1 سم³ من الأمين الأولي ثم أضف إليه 1 سم³ من الكلوروفورم و 2 سم³ من ماءات البوتاسيوم. سخن الأنبوب على حمام مائي ولاحظ خروج رائحة كريهة دلالة على تشكل مركب إيزوسيانيد.

8-4-3. اختبار سيمون Simon's test (اختبار خاص بالأمينات الثانوية):

ضع في أنبوب اختبار نظيف 1 سم³ من الأمين الثانوي و 3 سم³ من الماء، ثم أضف 1 سم³ من الأسيت الدهيد وقطرة من محلول نتروروبوسيد الصوديوم تركيز 1% فتلاحظ خلال خمس دقائق ظهور اللون الأزرق الذي يتحول بعد ذلك إلى الأزرق المائل للخضرة ثم إلى اللون الأصفر الشاحب وهذا دليل على وجود الأمين الثانوي.

8-4-4. التمييز بين الأمينات الأولية والثانوية والثالثية بتفاعلها مع حمض الآزوتي HNO_2 :

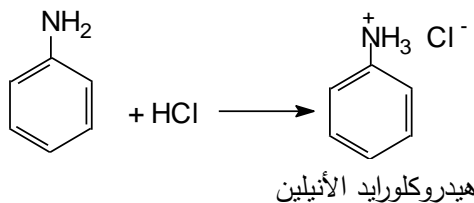
ضع في أنبوب اختبار نظيف وجاف 1 سم³ من الأمين وأضف إليها 3 سم³ من حمض كلور الماء المركز. برد المزيج وأضف إليه 1 سم³ من الماء المقطر، ثم بَرِّده ثانية على حمام ثلجي حتى الدرجة صفر مئوية ثم أضف إليه محلول نترتريت الصوديوم قطرة قطرة بحيث تحافظ على درجة الحرارة صفر مئوية (محلول نترتريت الصوديوم يحضر مسبقاً بحيث يكون 1 جرام من نترتريت الصوديوم في 5 سم³ ماء) .

يترك المزيج لمدة خمس دقائق فإذا انطلق غاز عديم اللون على شكل فقاعات داخل الأنبوب عند درجات منخفضة من الحرارة فهذا يشير إلى وجود الأمين الأولي. أما إذا تشكلت طبقة زيتية بلون أخضر برتقالي فهذا يدل على أن الأمين ثانوي، أما الأمينات الثالثية فلا تتفاعل مع حمض الآزوتي مطلقاً.

8-5. الخواص الكيميائية للأنيلين :

8-5-1. تشكيل الأملاح :

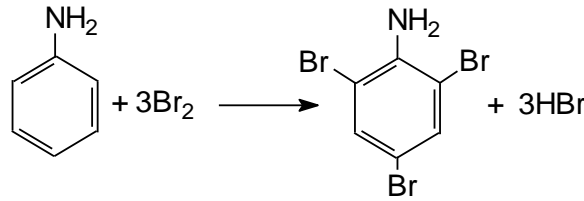
يعد الأنيلين أساساً عضوياً فهو يتفاعل مع الحموض ويشكل أملاحاً. فعند تفاعل الأنيلين مع حمض كلور الماء ينتج ملح هيدروكلورايد الأنيلين ومع حمض الكبريت يتشكل ملح كبريتات الأنيلين.



طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار نظيف 1 سم³ من الأنيلين وأضف إليه 2 سم³ من الماء ولاحظ تشكل طبقتين . أضف نقاطاً عدة من حمض كلور الماء إلى المزيج السابق ولاحظ اختفاء الطبقتين وذلك نتيجة تشكل ملح هيدروكلورايد الأنيلين الذي يذوب في الماء. أضف إلى المحلول السابق نقاطاً عدة من ماءات الصوديوم (تأكد من قلوية الوسط بواسطة ورقة عباد الشمس) ولاحظ انفصال المزيج إلى طبقتين من جديد. سجّل ملاحظاتك.

8-5-2. تفاعل الأنيلين مع ماء البروم :

ضع في أنبوب اختبار نظيف 2 سم³ من هيدروكلورايد الأنيلين وأضف إليه 2 سم³ من الماء المقطر وخض الأنبوب جيداً، ثم أضف إليه كمية زائدة من ماء البروم . لاحظ فوراً تشكل راسب أبيض مائل للاصفرار وهو 2 ، 4 ، 6 - ثلاثي برومو الأنيلين.

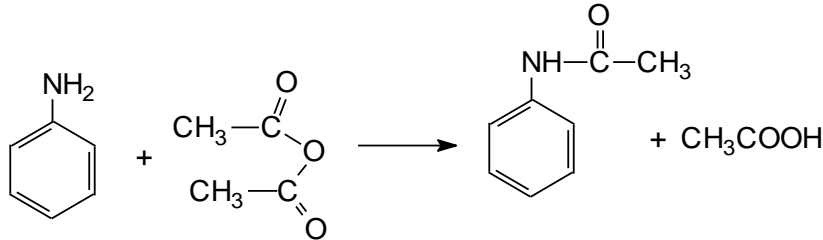


8-5-3. تفاعل الأكسدة :

ضع في أنبوب اختبار بضع قطرات من الأنيلين وأضف إليها 1 سم³ من حمض الكبريت الممدد. أضف إلى المزيج قطرتين من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم فيظهر لون أخضر غامق (إذا لم يظهر اللون الأخضر سخن تسخيناً لطيفاً) كيف تفسر هذه النتيجة؟ ما هو رقم الأكسدة ولون شاردة الكرومات قبل التفاعل وبعد التفاعل؟.

8-5-4. تفاعل الأستلة :

يتفاعل الأنيلين مع بلا ماء حمض الخل ليعطي راسباً أبيضاً مصفراً من الأستيت أنيليد.



طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار نظيف 1 سم³ من الأنيلين وأضف إليها 1 سم³ من بلا ماء حمض الخل ، سخن المزيج تسخيناً لطيفاً ثم برد محتويات الأنبوب تحت صنوبر الماء ثم أضف إليها 1 سم³ من الماء وخض محتويات الأنبوب جيداً ولاحظ تشكل راسب أبيض مصفر من الأستيت أنيليد الذي يمكن إعادة بلورته وذلك بواسطة الماء أو بواسطة مزيج مؤلف من الإيثانول والماء.

8-5-5. تشكيل ملح الديازونيوم :

ضع في أنبوب اختبار قطرة من الأنيلين ، ثم أضف إليها 6 قطرات من محلول 10% من حمض HCl ، برد المحلول الناتج بواسطة الماء والتلج ، ثم أضف إلى المحلول الناتج مع التحريك الجيد 6-8 قطرات من محلول 5% نترات الصوديوم وقطعة صغيرة من الثلج (تتم إضافة نترات الصوديوم قطرة قطرة) ، ضع قطرة من المحلول على ورقة يود النشاء فإذا لم تترق أضف قطرتين من محلول 5% NaNO₂ امزج جيداً ثم أعد الاختبار باستخدام ورقة يود النشاء فإذا ظهر لون أزرق

ثابت فإن ذلك دليل على انتهاء تفاعل الديأزة وقد تشكل ملح كلور فينيل الديازونيوم ، احتفظ بهذا المحلول للتجربة التالية (وراجع الفقرة 4-4-5) لكتابة معادلة التفاعل .

8-5-6. تحضير بارا-هيدروكسي آزو البنزن (صبغة الأزو)

ضع في أنبوب اختبار 3-4 قطرات من الفينول السائل و 4-5 قطرات من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم حتى تمام انحلال الفينول ، أضف قطرة من المحلول الحاصل إلى محلول كلور فنيل الديازونيوم الذي تم الحصول عليه من التجربة السابقة فيلاحظ ظهور تلون أحمر بنفسجي ويكون ذلك دليلاً على تشكل بارا هيدروكسي آزو بنزن. اكتب معادلة التفاعل ، يمكن استبدال الفينول بالنفتول-2 .

أسئلة وتمارين

- س1 : ما هو الكاشف المميز للزمرة الأميدية ؟ ، اكتب معادلة التفاعل .
- س2 : كيف تستطيع التفريق بين الالاسيت أميد والبنزأמיד ؟. اكتب معادلات التفاعلات .
- س3 : اكتب معادلة تفاعل اليوريا مع كل من حمض الأزوت المركز ومحلول حمض الأوكساليك المركز .
- س4 : اكتب صبغة الأمينات التالية ورتبها وفق تناقص قلويتها . ثنائي ميثيل أمين ، الأنيلين ، النشادر ، ميثيل أمين ، ثلاثي ميثيل أمين . واكتب معادلة تفاعل الميثيل أمين مع حمض كلور الماء وسم الناتج المتشكل .
- س5 : ما سبب عدم الحاجة إلى أحد حموض لويس في تفاعل الأنيلين مع البروم .
- س6 : ما هو الناتج المتشكل عند معالجة الأسيت أنيليد مع ماء البروم (اكتب معادلة التفاعل).
- س7 : اكتب معادلة حلمهة الناتج المتشكل في السؤال السابق .
- س8 : اكتب المعادلات اللازمة لتحضير صبغة الأزو من الأنيلين والفينول .
- س9 : ماذا تعني الزمرة الكروموفورية Chromophor ، والزمرة الأوكسوكرومية Auxochrom ، حدد هاتين الزمرتين في صباغ بارا هيدروكسي آزو بنزن .



مكتبة
A to Z