جامعة الكوفة - كلية العلوم

قسم الكيمياء

تجارب في الكيمياء العضوية

تأليف

م.م أسعد هاشم عنيد

م.م حيدر مصطفى كمال

م. نهى سلمان صالح

م.م أحمد حسون مجيد

الطبعة الاولى 2015 م

المقدمة

يحتوي هذا الكتاب على مجموعة من التجارب العملية في الكيمياء العضوية لقسم الكيمياء لطلبة المرحلة الجامعية، حيث يشمل الكتاب عشرون تجربة تنوعت مواضيعها بين كيمياء المركبات الاروماتية المتجانسة و تحضير املاح الديازونيوم و تفاعلاتها و ايضا تفاعل الاسترة و مجموعة من التكاثفات تشمل آيون الكاربأنيون و كذلك تحضير مركبات ذات فعالية فسيولوجية و اخيراً عزل منتجات طبيعية من مصادرها.

المؤلفون

الفهرس

التسلسل	الموضوع	الصفحة
1	نيترة الهيدروكاربونات الاروماتية تحضير النايتروبنزين	1
2	اختزال مركبات النايترو تحضير الانيلين	4
3	استلة الامينات الاروماتية تحضير الاسيتانيليد	6
4	التحلل المائي للاسيتانيليد تحضيرمشتق الانيلين	9
5	دستزة الامينات الاروماتية تحضير املاح الديازونيوم	10
6	تفاعل الازدواج لاملاح الديازونيوم تحضير اصباغ الآزو	14
7	التحلل المائي لاملاح الديازونيوم تحضير الفينول	15
8	تفاعل ساندماير تحضير الكلوروبنزين	20
9	سلفنة الامينات الاروماتية تحضير حامض السلفانيليك	24
10	استرة حامض البنزويك تحضير الاثيل بنزوات	26
11	اكسدة التولوين تحضير حامض البنزويك	28
12	تفاعل كانيزارو تحويل البنزالديهايد الى حامض البنزويك و الكحول البنزيلي	30
13	تكاثف الدول تحضير الداي بنزال اسيتون	33
14	تكاثف كليزن تحضير الاثيل اسيتو اسيتات	35
15	تكاثف بيركن تحضير حامض السينامك	37
16	قواعد شف تحضير احد مركبات الإيمينات	40
17	تحضير مركبات ذات فعالية فسيولوجية تحضير (حامض استيل سالسليك) الاسبرين	42
18	استلة الكلوكوز تحضير خامس خلات الكلوكوز	44
19	التحلل المائي القاعدي للدهون تحضير الصابون	46
20	المنتجات الطبيعية عزل الكافائين من الشاي	47

تعليمات السلامة بالمختبر الكيميائي

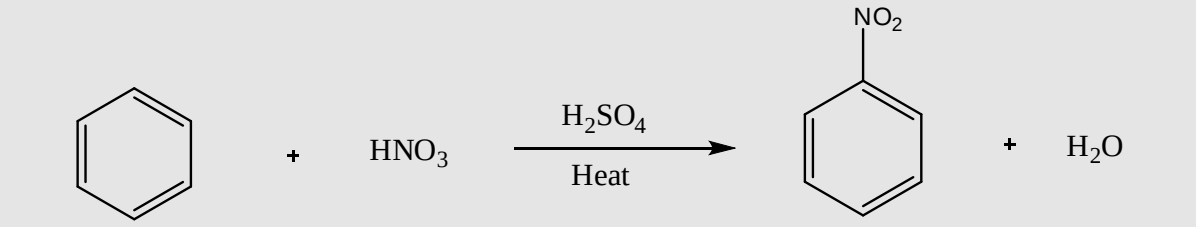
1) يجب مراعاة نظافة المختبر والأدوات المستخدمة به.
2) يجب عدم إلقاء المواد الكيماوية بالأحواض إلا بعد تخفيفها ، ولا يجوز نهائيا إلقاء قطع أو قشور الصوديوم في الأحواض.
3) يجب أن تكون الأرضيات وكذلك أسطح الطاولات من مواد مقاومة للحريق والمواد الكيماوية وسهلة التنظيف .
4) يجب غسل الأواني التي بها بقايا مواد سريعة الاشتعال بعد انتهاء العمل بها .
5) يجب عدم تخزين الكيماويات أو عينات المواد المراد حفظها داخل المختبر إلا بأقل قدر ممكن ولحاجة العمل فقط.
6) يجب عدم حفظ السوائل السريعة التبخر إلا في الثلاجات ويجب الانتباه عند تغطية زجاجات الكيماويات.
7) يجب وضع إناء مملوء بالرمل تحت القناني التي لا يوجد سبيل آخر لحمايتها ، واعلم أن استخدام الرمال والتراب لامتصاص الأحماض المنسكبة على الأرض من الوسائل الآمنة من وجهة نظر السلامة.
8) عند تسخين مواد سريعة الاشتعال يجب استخدام حمام مائي .
9) لا تحاول أن تدخل بقوة أنبوبة في سدادة فلين أو مطاط ، بلل الزجاج بالماء أو الزيت أولاً لان ذلك يسهل ألي حد كبير هذه العملية.
10) يجب تداول المواد الخطرة حسب الأسس العلمية ، وكمثال عند تخفيف حمض الكبريتيك فأن الحمض يضاف للماء ولا يضاف الماء إليه .
11) يجب عدم استخدام المواد الخطرة كالفوسفور إلا تحت الإشراف الفعلي لمسئول المختبر ، ومراعاة حفظ الفوسفور الأبيض والأصفر تحت سطح الماء لمنع اشتعالها تلقائياً حيث إنها تشتعل بمجرد تعرضها للهواء .
12) يجب أن يكون بكل مختبر أكثر من مخرج ويفضل أن تكون الأبواب من النوع المفصلي التي تفتح للداخل والخارج.
13) يجب أن يتأكد محضر المختبر من فصل الكهرباء وإغلاق الغاز والماء عند انتهاء العمل بالمختبر يومياً ما لم يكن هناك أجهزة تلزمها الكهرباء باستمرار مثل الثلاجات أو أجهزة تكييف الهواء لظروف معينة.
14) يجب على محضر المختبر إجراء التفتيش الدوري على توصيلات الغاز والمياه والمجاري والكهرباء للتأكد من سلامتها والإبلاغ عن أي خلل بها فور اكتشافه.
15) يجب على محضر المختبر التأكد من توفير التهوية المناسبة والإضاءة المناسبة بالمختبر.
16) يجب التأكد من أن غرفة الغازات (غرفة التجارب) محكمة الغلق لمنع تسرب الغازات الضارة منها أثناء إجراء التجارب الخطرة وان تكون مزودة بمروحة سحب مناسبة.

التجربة الأولى: نيترة الهيدروكاربونات الاروماتية Nitration of Aromatic Hydrocarbons

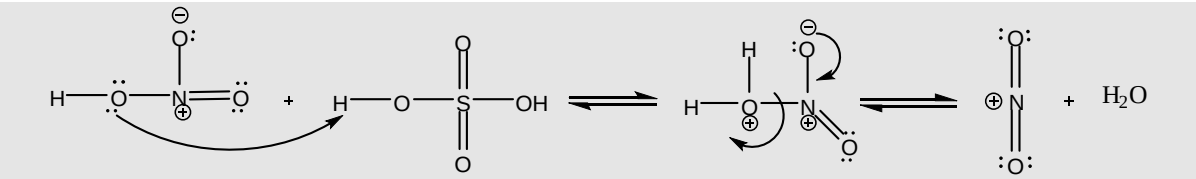
الغرض من التجربة: تحضير النيتروبنزين Preparation of Nitrobenzene

الجزء النظري

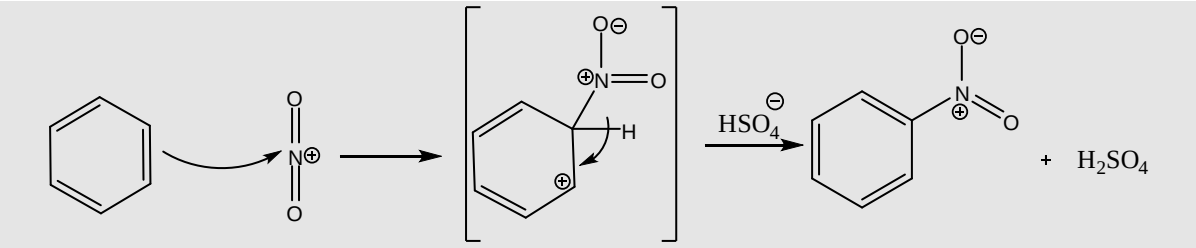
يحضر النيتروبنزين من تفاعل حامض النتريك المركز مع البنزين بوجود حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد اذ يرتبط نتروجين مجموعة النترو بكاربون الحلقة الاروماتية.



يعمل حامض الكبريتيك على تجهيز وسط حامضي وتحويل حامض النتريك إلى النترونيوم $\overset{\oplus}{NO_2}$ شديد الفعالية والذي يكون هو العامل الحقيقي في النيترة.

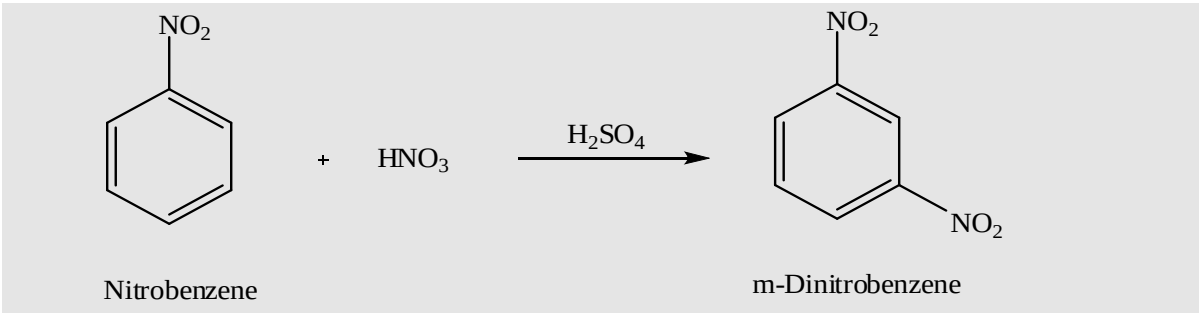


ان ميكانيكية الإحلال في الحلقة الاروماتية تشمل هجوم الكاشف الالكتروفيلي (ايون النترونيوم) على الحلقة الاروماتية والتي تعد كاشفا نبوكليوفيليا , لتعطي ايون الكاربونيوم حيث ينتقل منه بروتون إلى ايون البيكبريتات التي تكون هي المادة الأقوى قاعدية في مزيج التفاعل.

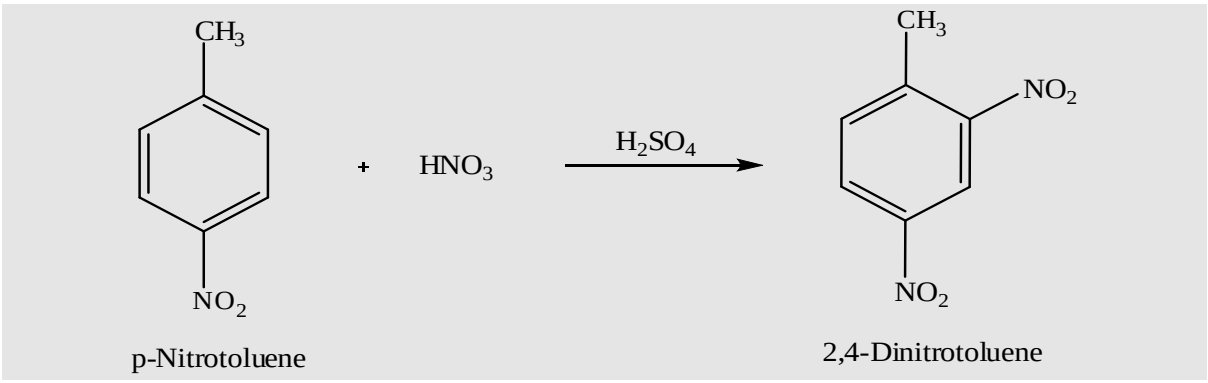


Sigma Complex

إن المواد التي لا يحدث فيها نيترة بسهولة بمزيج حامضي النتريك وحامض الكبريتيك المركزين يمكن أن تزداد شدة التفاعل باستعمال حامض الكبريتيك الداخن (المحتوي أكثر من 60% ثالث اوكسيد الكبريت) أو بحامض النتريك الداخن , لذلك يتحول النيتروبنزين بواسطة مزيج من حامض النتريك الداخن وحامض الكبريتيك المركز إلى (الميتا- داي نتروبنزين m-Dinitrobenzene) بمنتوج حوالي 90% مع كميات قليلة من ايزومرات الاورثو والبارا , والأخير يمكن التخلص منه وحذفه بإعادة بلورة المنتوج في مذيب مناسب.



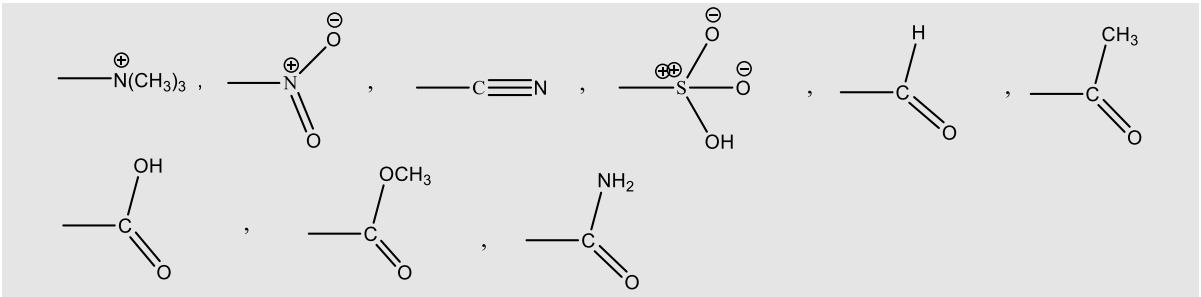
كذلك يمكن تحويل البارا- نتروتولوين الى 4,2- داي نتروتولوين :



إن مجموعة النترو (NO_2—) هي مجموعة غير مشبعة وتحتوي ذرة النتروجين شحنة موجبة, بينما تكون مجموعة الهيدروكسيل (OH—) مشبعة, فمجموعة النترو الموجهة نحو الميتا تجعل التعويض أكثر صعوبة أي تقلل من نشاط الحلقة الاروماتية. أما مجموعة الهيدروكسيل الموجهة نحو مواقع الاورثو والبارا تسهل التعويض وتؤدي إلى تنشيط الحلقة الاروماتية.

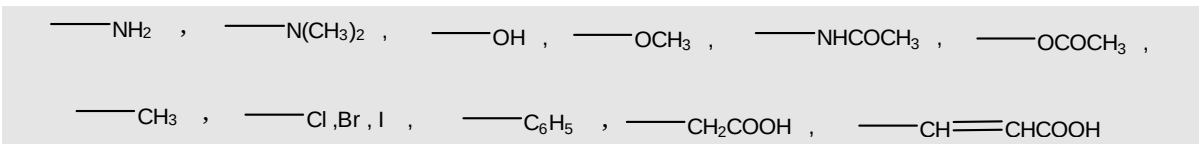
المجاميع الموجهة نحو الميتا:

تشمل تلك المجاميع التي تكون فيها الذرة المرتبطة بالحلقة الاروماتية مباشرة موجبة الشحنة أو غير مشبعة تماما وهي:



المجاميع الموجهة نحو الاورثو والبارا:

وتشمل تلك المجاميع المشبعة أو التي تكون غير مشبعة نوعا ما في المنطقة التي ترتبط بالحلقة وهي:



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري 250ml , مكثف عاكس , محرار , قمع فصل , حمام مائي , دورق مخروطي , بيكر.

بنزين , حامض النتريك المركز, حامض الكبريتيك المركز , بيكربونات الصوديوم , كلوريد الكالسيوم اللامائي.

طريقة العمل Procedure

1) **ضع 21ml حامض النتريك المركز في دورق دائري سعة 250ml ,وأضف بعده دفعات مع التحريك 25ml من حامض الكبريتيك المركز.**
2) **دع المزيج يبرد خلال الدفعات بغمر الدورق في الماء البارد , ضع محرارا في مزيج الحامض.**
3) **أضف 17.5ml من البنزين بدفعات (3-2)ml لكل دفعة , رج محتويات الدورق جيدا لمزجها تماما بعد كل إضافة من البنزين, لا تدع درجة حرارة المزيج تصل فوق $55C^o$ (اغمر الدورق عند الضرورة في الماء البارد).**
4) **بعد إتمام إضافة البنزين رتب مكثفا عاكسا إلى الدورق وسخن حمام مائي درجة حرارته $60C^o$ (لا تدع درجة الحرارة ترتفع أكثر) لمدة (45-40)min ارفع الدورق بين فترة وأخرى من الحمام المائي ورجه بشدة .**
5) **أضف خليط التفاعل إلى 150ml من الماء البارد في بيكر , حرك المزيج لغسل النيتروبنزين , ثم اترك المزيج ليركد. (ناقش؟)**
6) **اسحب طبقة المائية العلوية وانقل السائل المتبقي إلى قمع فصل ثم استقبل الطبقة السفلية للنتروبنزين وأهمل الطبقة العلوية المائية.**
7) **أضف ماء جديد إلى النيتروبنزين في قمع الفصل لغسله مرة أخرى وحرك الخليط , كرر الغسيل مرتين , ارمي طبقة الماء العلوية.**
8) **اعد النيتروبنزين إلى قمع الفصل ورجه بشدة مع حوالي 50ml من محلول بيكاربونات الصوديوم المخفف للتفاعل مع الحوامض الزائدة.**
9) **نسحب طبقة النيتروبنزين إلى دورق مخروطي وجفف باستخدام كلوريد الكالسيوم اللامائي $CaCl_2$, رشح النيتروبنزين وقطر بجهاز تقطير البخاري , ثم اجمع الجزء المتقطر عند درجة C^o(211-206).**

ملاحظة:

النيتروبنزين (وكثير من المركبات العضوية السائلة المحتوية على النتروجين) هو سام نوعا ما وأبخرته يجب أن لا يسمح لها بالانتشار في جو المختبر , فيجب ان تغمر نهاية المكثف جيدا في دورق الاستلام , والنيتروبنزين أيضا سام عن طريق الجلد وعند سقوطه على الجلد يجب إزالته بالغسل بكمية قليلة من الكحول المثيلي ثم بالصابون والماء الساخن.

اسئلة للمناقشة

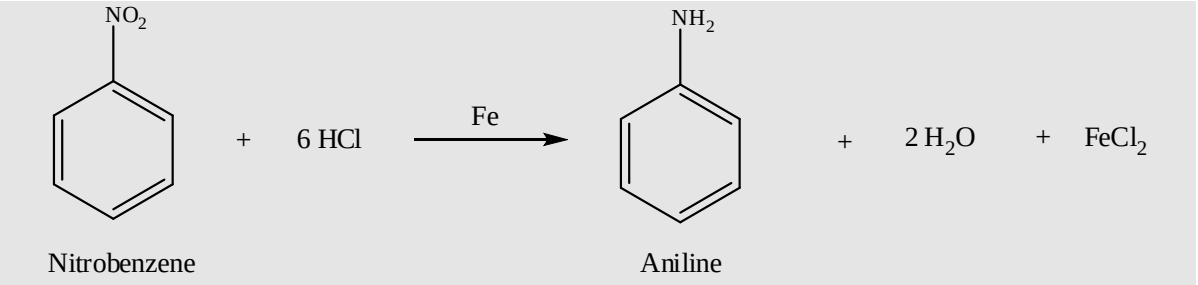
1) ما هي عملية النيترة؟
2) ما هو دور حامض H_2SO_4 في التفاعل ؟
3) ما هي صفات ايون النترونيوم؟
4) عند إجراء التفاعل يجب خفض درجة الحرارة عند $50\ C^o$ ؟
5) ما هي فائدة المكثف العاكس في التجربة؟
6) ما هو تهجين ذرة النتروجين في ايون النترونيوم NO_2^+ ؟

التجربة الثانية : اختزال مركبات النترو Reduction of Nitro Compounds

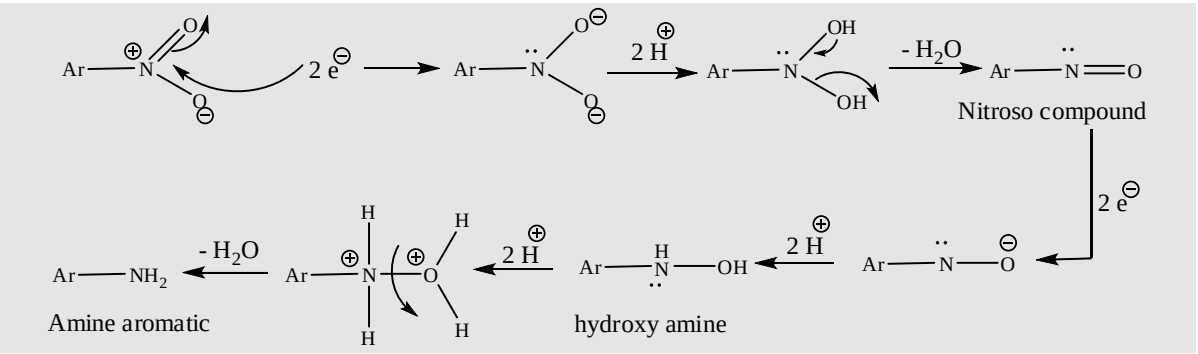
الغرض من التجربة : تحضير الانيلين Preparation of Aniline

الجزء النظري

يحضر الانيلين عن طريق اختزال النيتروبنزين بوجود حامض HCl المركز و احد الفلزات وهي الحديد Fe أو القصدير Sn أو الخارصين Zn حيث يتم اختزال النيتروبنزين عن طريق تحويل العنصر الفلزي إلى ايونات وتحرير الالكترونات التي تضاف الى مجموعة النترو $-NO_2$ فتتحول إلى جذر حر ايوني.



يمكن تمثيل خطوات الاختزال كالاتي:



من ميكانيكية التفاعل يمكن ان ندرك ان عملية تحضير الانيلين تتم بخطوتين وهي :

1) إضافة إلكترون
2) إضافة البروتون

إن اختزال مجموعة النترو هي من التفاعلات المعقدة وتمر بعدة مراحل كما يتم فصل المواد الوسطية تحت ظروف معينة ولكنها في النهاية تؤدي إلى الاختزال التام لمجموعة النترو وتحويلها إلى مجموعة الامين $-NH_2$.

يعتبر الانيلين من قواعد لويس لأنه يحتوي مزدوج الكتروني على النتروجين وترتبط ذرة النتروجين مباشرة بالحلقة .

إن الانيلين من المواد السامة جدا وهو سائل عديم اللون ولكنه يتأكسد مباشرة بالهواء الجوي ويصبح مادة سوداء اللون مائلة إلى الاحمرار وغير قطبية تكون أواصر هيدروجينية فيما بينها ولهذا لها درجات غليان عالية ولكنها اقل درجة غليان من الكحولات والأحماض الكاربوكسلية .

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري سعة 500ml , مكثف عاكس ,ورق ترشيح , بيكر سعة 250 ml , قمع فصل.

برادة حديد أو صفائح الزنك أو القصدير , أسيتون , نتروبنزين, حامض HCl المركز , هيدروكسيد الصوديوم , كلوريد الصوديوم , أيثر .

طريقة العمل Procedure

1) ضع 30g من برادة الحديد او القصدير في بيكر وأضف إليها 15ml من الأسيتون للتنظيف , رج الخليط لبضع دقائق.
2) انقل الأسيتون إلى دورق أخر وجفف البرادة بواسطة أوراق ترشيح أو باستعمال فرن واطئ الحرارة.
3) أضف البرادة الجافة إلى دورق دائري سعة 500ml وأضف إليها 15ml من النتروبنزين.
4) ثبت مكثفا عاكسا على الدورق دون أن تمرر الماء فيه.
5) انقل 75ml من حامض HCl المركز وصب حوالي 15ml في كل مرة من هذا الحامض خلال المكثف ثم رج الدورق . يصب المزيج ساخنا ثم يصبح التفاعل شديدا وعندما يغلي المحلول بشدة اخفض شدة التفاعل بغمر الدورق في الماء البارد.
6) بعد إضافة كل الحامض وبعد انتهاء التفاعل السريع , سخن المزيج على حمام مائي لمدة (30-60) دقيقة أي حتى تختفي رائحة النتروبنزين.
7) برد مزيج التفاعل إلى درجة حرارة المختبر وأضف تدريجيا محلولا مكونا من 50g هيدروكسيد الصوديوم في 75ml من الماء , ما فائدة NaOH؟
8) اربط الدورق إلى جهاز تقطير البخاري.
9) أضف إلى مزيج الانيلين والماء الناتج من التقطير البخاري 25g من كلوريد الصوديوم NaCl في قمع فصل , ما فائدة NaCl؟
10) أضف 25ml من الايثر , رج ثم افصل وكرر عملية الفصل.
11) بخر الايثر ثم قطر الانيلين باستخدام اللهب المباشر أو الحمام الهوائي واجمع المتقطر بين C^{o}(180-184).

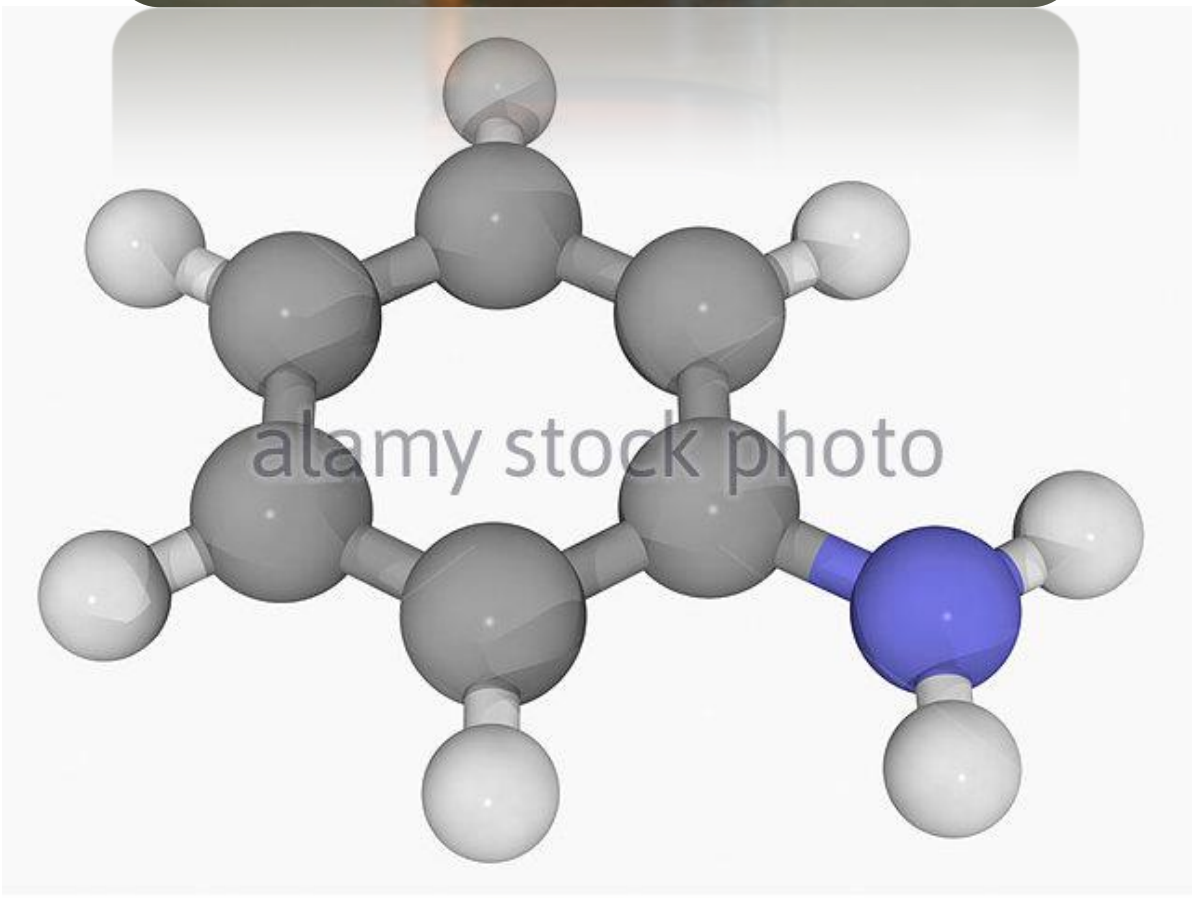
أسئلة للمناقشة

1) ما هي صفات الانيلين؟
2) ما هي أهم تفاعلات الانيلين؟
3) عرف عملية الاختزال؟
4) اكتب معادلة أكسدة الانيلين بالهواء الجوي.
5) يعتبر الانيلين من قواعد لويس.
6) وضح تأثير المجاميع الساحبة و المجاميع الدافعة على قاعدية الانيلين؟
7) يتم إضافة النيتروبنزين إلى القصدير أو برادة الحديد قبل إضافة حامض HCl؟
8) إضافة محلول مركز من NaOH ببطء مع رج الخليط باستمرار.

9) يتم إضافة كلوريد الصوديوم إلى مزيج الانيلين والماء الناتج من التقطير البخاري.

10) كيف يتم حماية حلقة الانيلين من الاكسدة؟

11) أيهما أكثر قاعدية الأمين الاروماتي او الأمين الاليفاتي مع بيان السبب؟

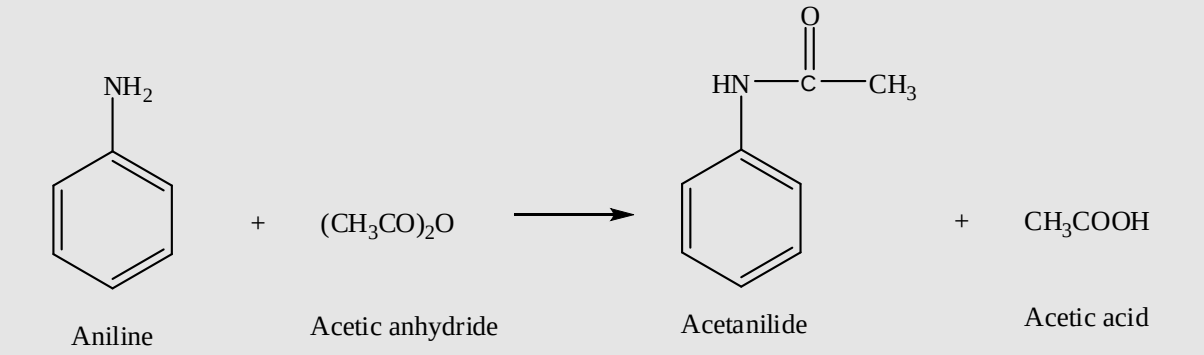


التجربة الثالثة : استلة الامينات الاروماتية Acetylation of Aromatic Amines

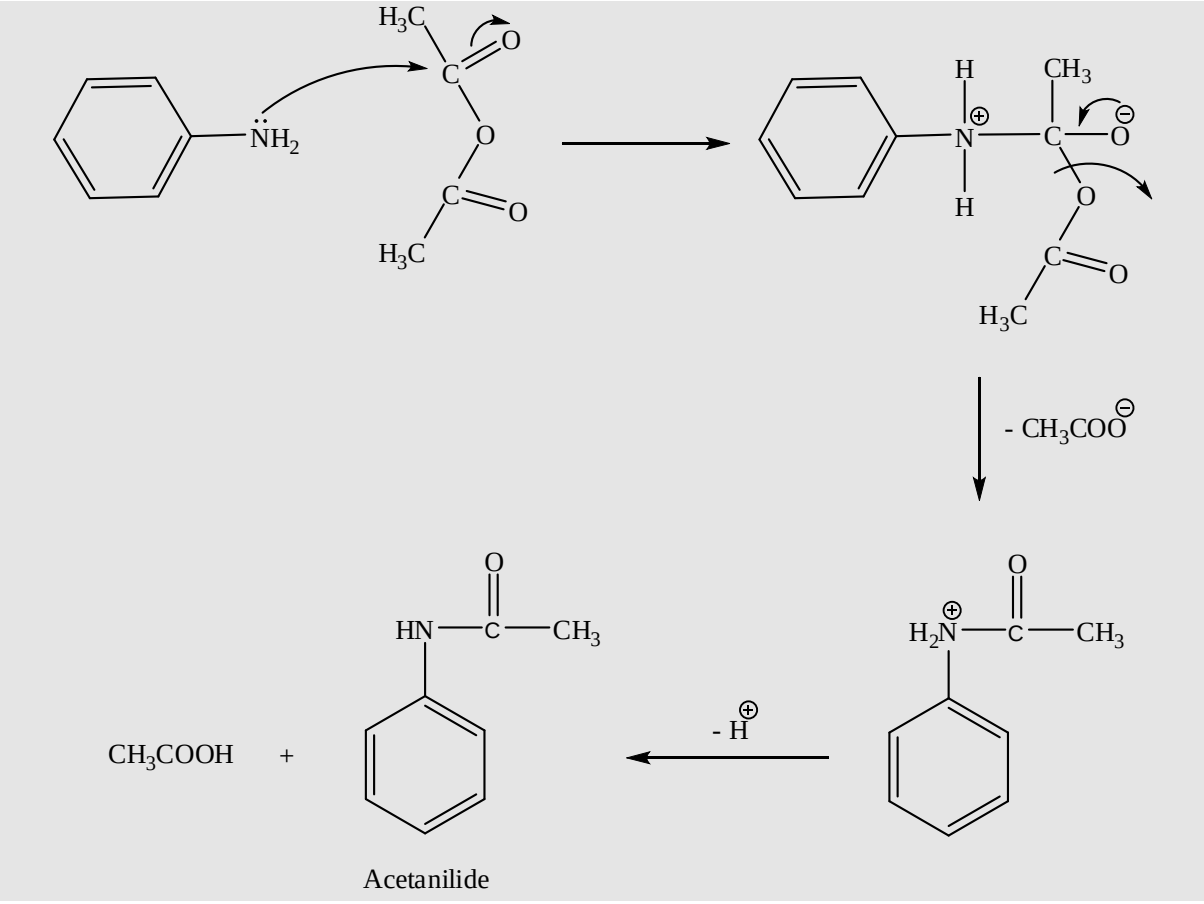
الغرض من التجربة : تحضير الاسيتانيليد Preparation of Acetanilide

الجزء النظري

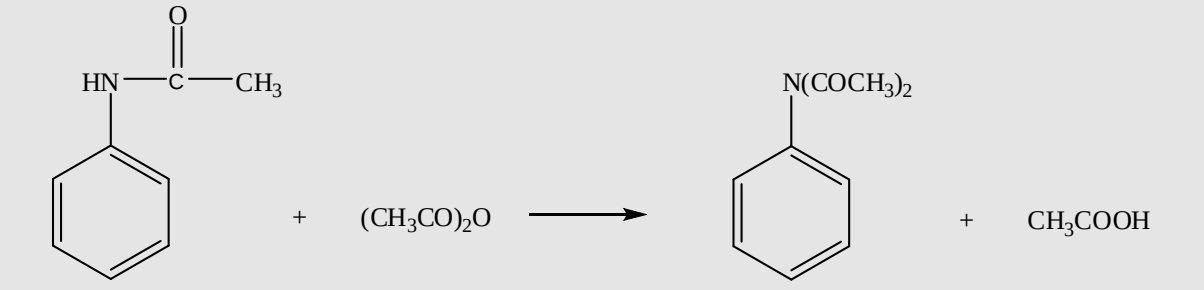
إن مشتق الاستيل للأمينات الاروماتية يحضر إما باستعمال انهدريد الخليك أو حامض الخليك أو مزيج منهما . وتتفاعل الأمينات الأولية مباشرة بالتسخين مع انهدريد الخليك لتعطي أولا مشتق الاستيل الأحادي:



يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل كالأتي:

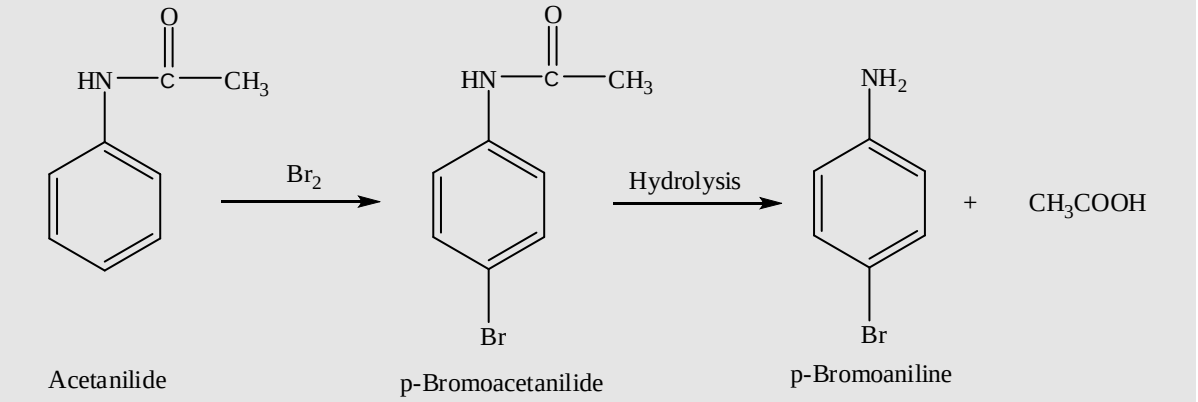


عند استمرار التسخين واستعمال كميات زائدة من انهيدريد الخليك يتكون مشتق الاستيل الثنائي:



في الغالب تكون مشتقات الاستيل الثنائية غير ثابتة بوجود الماء فتتحلل مائيا إلى مركبات الاستيل الأحادية (أو مزيج من مشتقات الاستيل الأحادية و الثنائية) لذلك عند إعادة بلورتها نحصل على مشتق الاستيل الأحادي عادة.

إن مركبات أحادية التعويض الأولية لا يمكن تحضيرها بسهولة بفعل كاشف معين مباشرة مثلا تفاعل البروم مع الانيلين يعطي 2,4,6-tribromoaniline , ولكن عند حماية مجموعة الأمين كما في الاسيتانيليد حيث يكون البارا- برومو اسيتانيليد هو الناتج الرئيسي أما الكميات الضئيلة من ايزومر الاورثو فيمكن إزالتها بسهولة عند إعادة البلورة للناتج .



ملاحظة:

الناتج من الاسيتانيليد النقي يكون عديم اللون درجة انصهاره 113 $^{\circ}$C .

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري , مكثف عاكس, بيكر , قمع بخنر , ورق ترشيح.

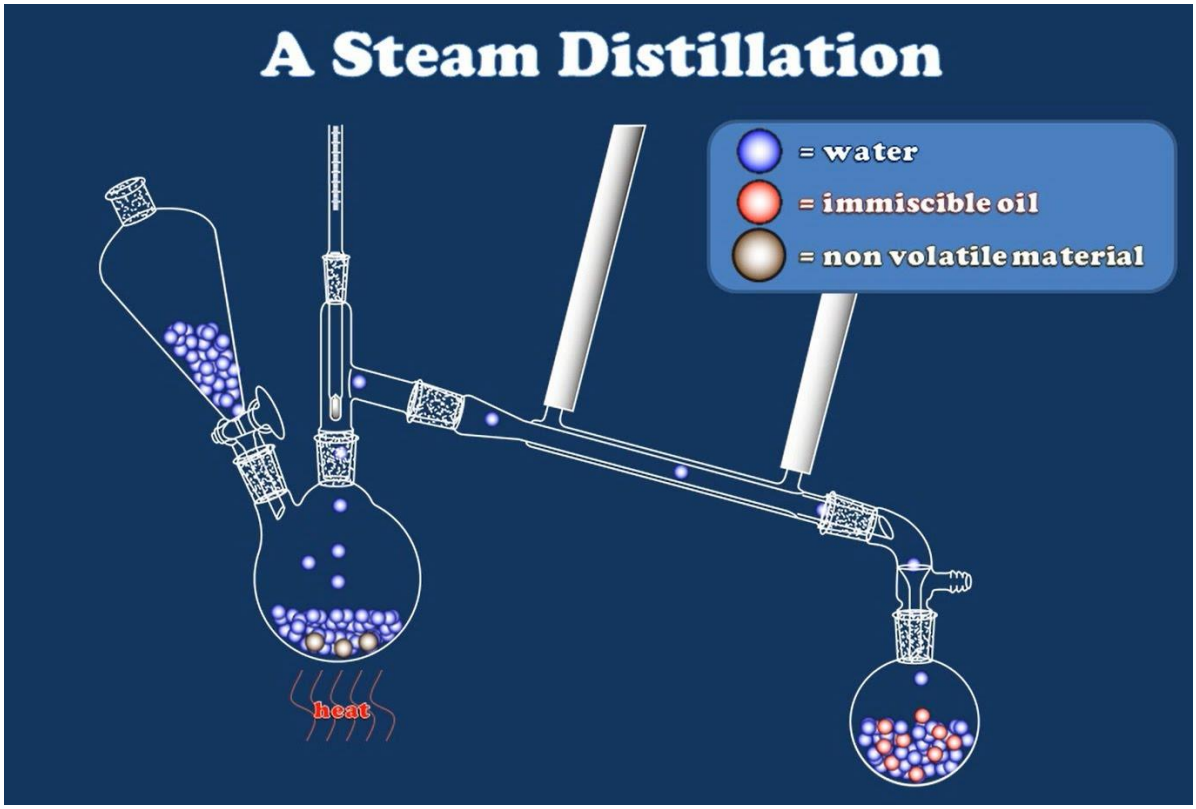
أنيلين , انهيدريد الخليك , حامض الخليك الثلجي , هيدروكسيد الصوديوم.

طريقة العمل Procedure

1) ضع في دورق دائري 3ml من الانيلين وأضف إليه 5ml من انهيدريد الخليك و 5ml من حامض الخليك الثلجي.
2) ثبت مكثف عاكس ثم اغلي المحلول لمدة 10min .
3) برد محتويات الدورق ثم أضفها إلى بيكر يحتوي على 30ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم مع الرج الخليط . ما فائدة NaOH ؟
4) رشح بلورات الاستيانيليد باستخدام قمع بخنر , ثم اعد بلورته باستعمال 50ml من الماء المقطر.

أسئلة للمناقشة

1) ما هي عملية الاستلة , ثم وضح طرق إجراء عملية الاستلة؟
2) الاسيتانيليد يكون اقل فعالية نحو التعويض الالكتروفيلي مقارنة مع الأمينات المماثلة؟
3) ما هي أهم تفاعلات الاسيتانيليد؟
4) عند تفاعل الاسيتانيليد مع البروم يعطي بارا برومو اسيتانيليد؟
5) ما الفرق بين حامض الخليك الثلجي وحامض الخليك الاعتيادي وكيف نميز بينهما؟
6) ما فائدة حامض الخليك الثلجي في تحضير الاسيتانيليد؟

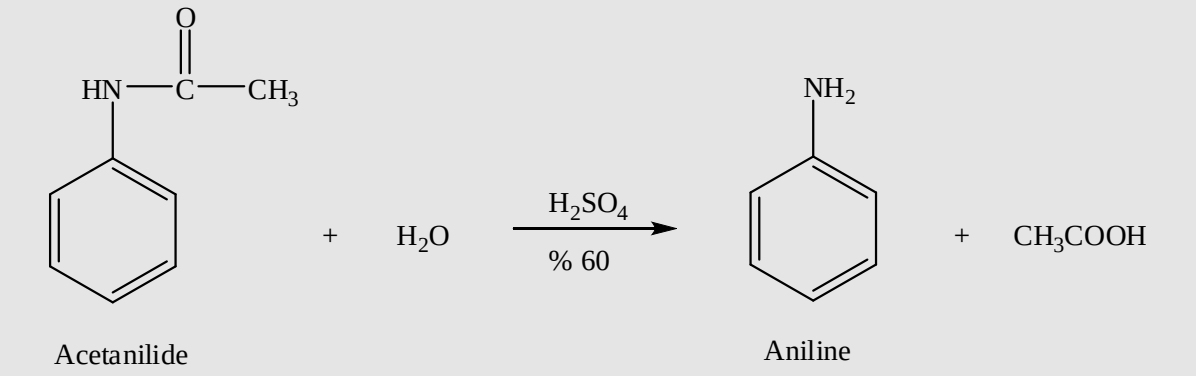


التجربة الرابعة: التحلل المائي للاسيتانيليد Hydrolysis of Acetanilide

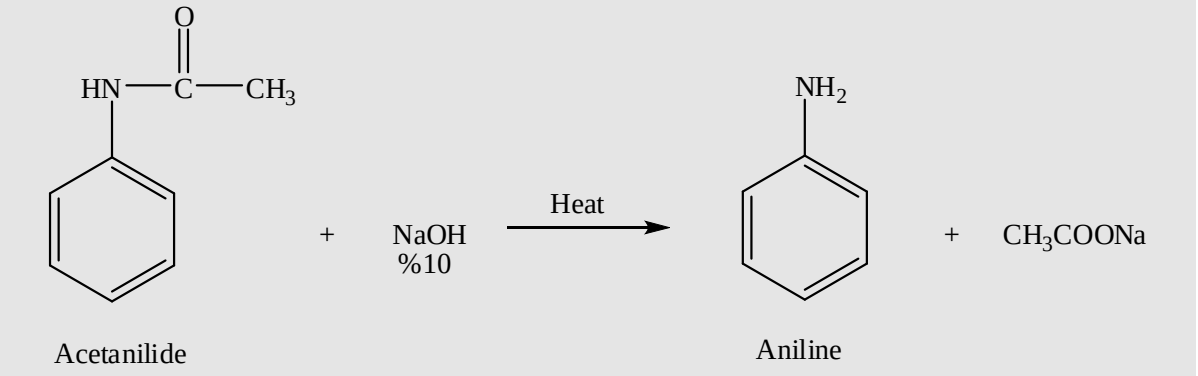
الغرض من التجربة: تحضير الانيلين Preparation of Aniline

الجزء النظري

يتحلل الاسيتانيليد في الماء بوجود H2SO4 (60%) ليعطي الانيلين وحامض الخليك.



كما يمكن أن يتحلل الاسيتانيليد في الوسط القاعدي كما في المعادلة التالية:



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

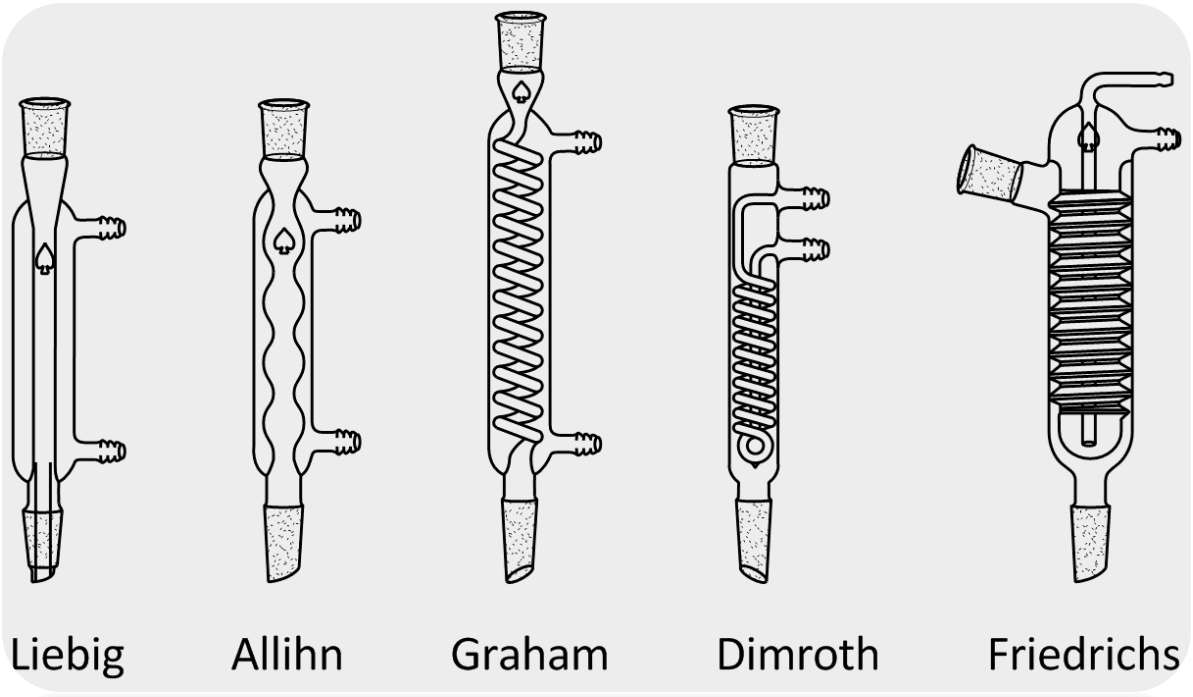
انبوبة اختبار , مصدر تسخين , الاسيتانيليد , هيدروكسيد الصوديوم , ورقة عباد الشمس الحمراء.

طريقة العمل Procedure

1) **ضع 0.5g من الاسيتانيليد في أنبوبة اختبار.**
2) **أضف 4ml من هيدروكسيد الصوديوم 10% الى الانبوبة .**
3) **سخن المزيج إلى درجة الغليان.**
4) **لاحظ رائحة الغاز المتحرر وافحص الغاز بوضع قطعة من ورقة عباد الشمس الحمراء الرطبة ولاحظ تغير لون الورقة.**

أسئلة للمناقشة

1) إلى أي لون تتغير ورقة عباد الشمس ولماذا؟
2) اكتب ميكانيكية التفاعل؟



التجربة الخامسة : دسترة الأمينات الاروماتية Diazotization of Amines Aromatic

الغرض من التجربة: تحضير أملاح الدايزونيوم Preparation of Diazonium Salts

الجزء النظري

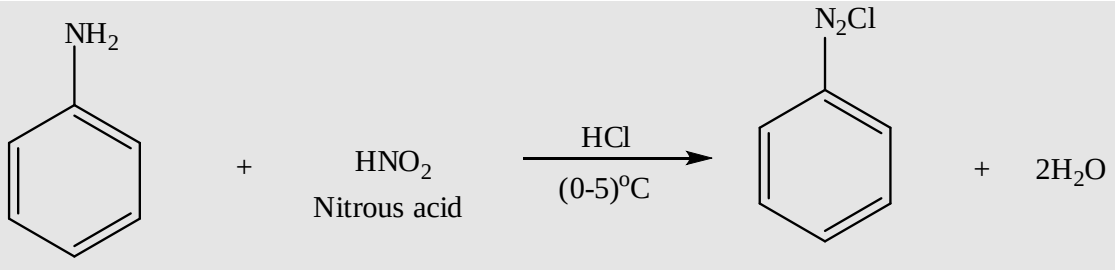
تتفاعل كل أصناف الأمينات الاليفاتية والاروماتية مع حامض النتروز في ظروف حامضية خاصة ودرجات حرارية واطئة لتعطي نواتج مختلفة حسب نوع الأمين.

الحامض المستعمل HNO_2 مركب غير مستقر يحضرا آنيا إثناء الاستعمال من تفاعل نتريت الصوديوم مع أي حامض معدني مثل HCl وكما في المعادلة التالية:

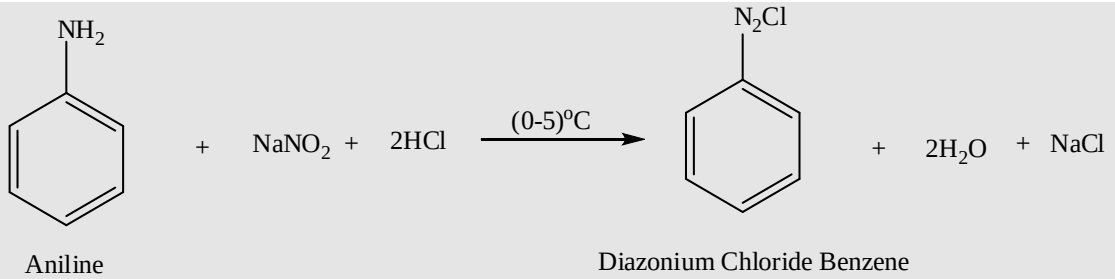
$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow \underset{\text{Nitrous acid}}{HNO_2} + NaCl$$

عند تفاعل الأمين الاروماتي الأولي مثل الانيلين مع حامض النتروز البارد وفي محلول حامض HCl كعامل مساعد تعطي كلوريد الدايزونيوم اريل أو كلوريد الدايزونيوم بنزين.

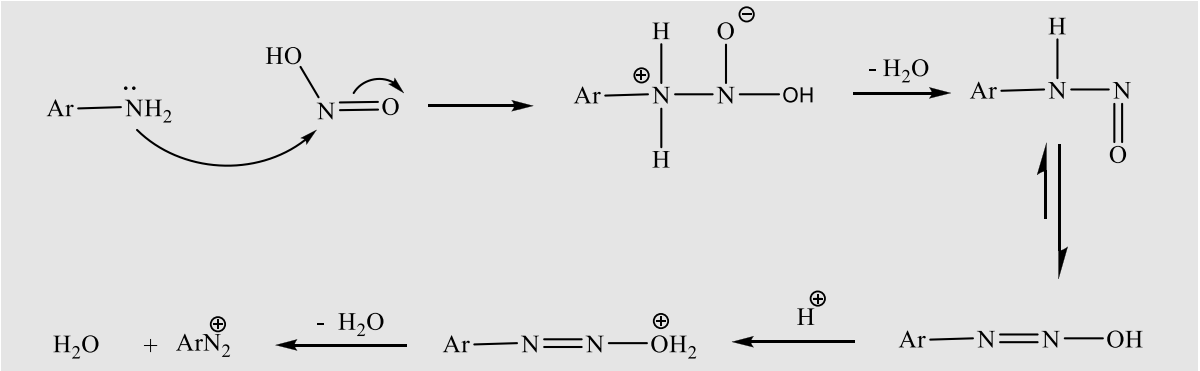
هذه المركبات فعالة جدا لذلك يجب إجراء التفاعل مع التبريد عند الظروف الصفر المئوي تقريبا:



والمعادلة العامة:



يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل كالأتي :



إن أملاح الدايزونيوم الاليفاتية RN_2Cl فعالة أكثر من أملاح الدايزونيوم الاروماتية بحيث تكون غير مستقرة حتى في الظروف الباردة , لماذا؟

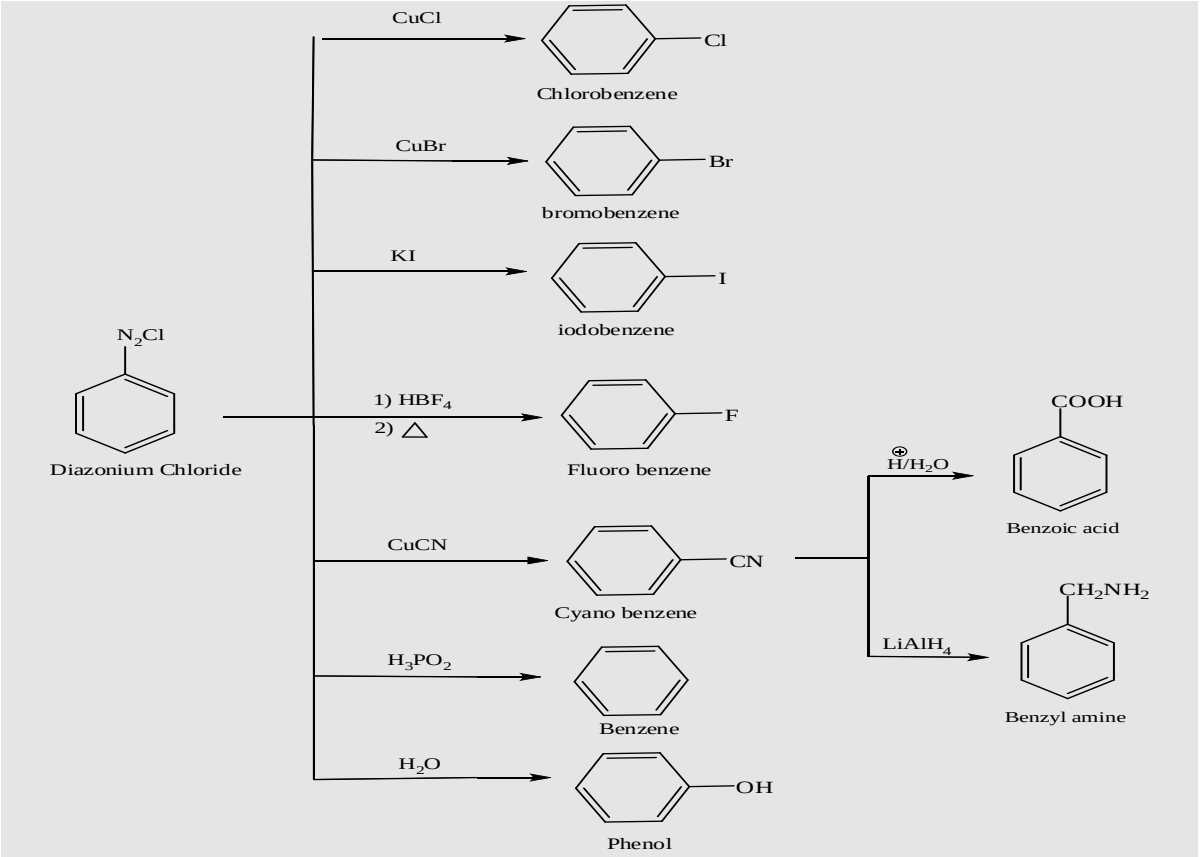
بصورة عامة أملاح الدايزونيوم الاليفاتية تكون غير ثابتة تتحول إلى الكحولات المقابلة والى مركبات مختلفة حسب نوع الأمين الاليفاتي المستخدم لذلك فهي ليست لها أي فائدة صناعية وذلك لتحللها السريع وتفككها.

تفاعلات أملاح الدايزونيوم:

هي على نوعين:

1) تفاعلات الاستبدال Substitution Reaction:

هي تفاعلات استبدال نيوكلوفيلية تستبدل مجموعة الدايزونيوم بنيوكلوفيل مختلف , وهي مبينة بالمخطط التالي:



2) تفاعلات الازدواج Coupling Reaction :

عند إضافة الفينولات أو الأمينات الاروماتية إلى محلول متعادل أو قلوي من أملاح الدايزونيوم يحدث تفاعل ازدواج مع الاحتفاظ بالنتروجين , والنواتج هي مركبات ازو هي تحتوي على مجموعة ازو ($N{=}{=}N$) مركبات الازو ملونة والكثير منها يمكن استخدامه كأصباغ.

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

بيكر , دورق مخروطي , اسطوانة مدرجة , محرار

أنيلين , نتريت الصوديوم , حامض HCl المركز , مسحوق الثلج.

طريقة العمل Procedure

1) أذب 2ml من الانيلين في مزيج من 7ml حامض HCl المركز مع 7ml من الماء في دورق مخروطي.
2) ضع محرارا في المحلول واغمر الدورق في حمام من مسحوق الثلج, برد مع التحريك حتى تصبح درجة الحرارة تحت 5^oC .
3) أذب 1.6g من نتريت الصوديوم في 8ml من الماء وبرد المحلول بغمره في الحمام الثلجي.
4) أضف محلول نتريت الصوديوم بعدة دفعات (2-1ml لكل دفعة) إلى محلول هيدروكسيد الانيلين البارد وحرك بالمحرار , تتحرر حرارة نتيجة التفاعل ويجب أن لا ترتفع درجة الحرارة فوق $5\ ^oC$ (أضف بضعة غرامات من الثلج إلى مزيج التفاعل عند الضرورة)؟
5) احتفظ بالمحلول إلى التجربة القادمة (يحفظ عند صفر مئوي في حمام ثلجي).

أسئلة للمناقشة

1) ما هي صفات أملاح الدايزونيوم؟
2) تكون أملاح الدايزونيوم الاليفاتية فعالة أكثر من الاروماتية حتى في الظروف الباردة؟
3) يعد تفاعل أملاح الدايزونيوم من أهم تفاعلات الكشف عن الأمينات الاروماتية الأولية؟
4) أيهما أكثر تحولا إلى أملاح الدايزونيوم الأمينات الاليفاتية الأولية أو الأمينات الاروماتية الأولية؟
5) لماذا يحضر حامض النتروز HNO_2 بصورة آنية؟
6) اكتب ناتج عملية النترزة Nitrozation لكل من الأمينات التالية:

a) N-methylaniline
b) Diisopropylamine
c) Ethylamine
d) Tripropylamine
e) 2-Bromo-4-methylaniline

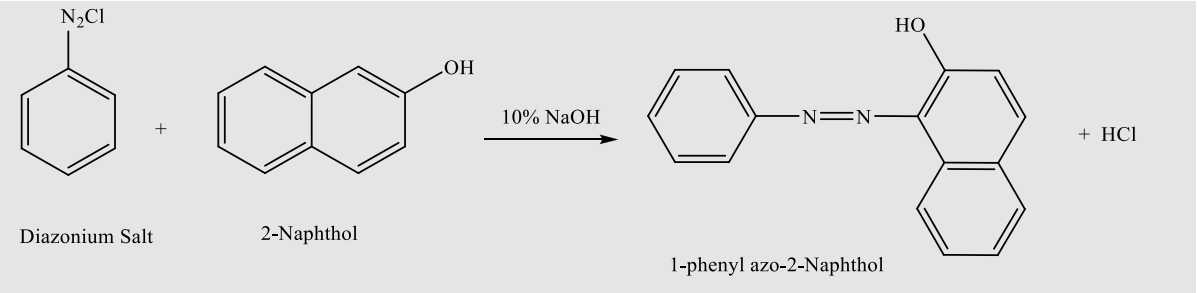
7) إن أمينات الاروماتية الأولية هي الوحيدة التي تكون أملاح الدايزونيوم؟
8) لماذا يجب أن يتم تحضير أملاح الدايزونيوم في درجة الصفر المئوي؟
9) ماذا يحدث عند تسخين بنزين دايزونيوم كلوريد مع الماء ؟ اكتب معادلة التفاعل؟

التجربة السادسة : تفاعلات الازدواج لأملاح الدايزونيوم Coupling Reaction of Diazonium Salts

الغرض من التجربة : تحضير أصباغ الازو Preparation of Azo Dyes

الجزء النظري

يتم تحضير صبغة الازو بعد تحضير ملح الدايزونيوم عن طريق تفاعلات الازدواج وتعتبر من التفاعلات المهمة لأنها يتم الكشف فيها عن الأمينات الاروماتية الأولية , وينتج صبغة الازو من تفاعل أملاح الدايزونيوم مع مجموعة اروماتية تحوي مجاميع دافعة مثل –OH , $-NH_2$, –NHR , $-NR_2$, الخ, قابلة للاستبدال لتكوين مركبات الازو Azo Dyes أي يكون التفاعل على شكل نواتين مرتبطة بمجموعة الازو ($N{=}N$) تمتاز بأنها مواد مستقرة غير فعالة يمكن الحصول عليها بألوان متعددة اعتمادا على المجموعة المرتبطة بالنواتين.



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

بيكر , دورق مخروطي , اسطوانة مدرجة , محرار, قمع بخنر

2-نفثول , هيدروكسيد الصوديوم , محلول ملح الدايزونيوم المحضر.

طريقة العمل Procedure

1) حضر محلول مكون من 0.1g من 2-نفثول مذاب في 2ml من هيدروكسيد الصوديوم 10% المخفف بـ 5ml من الماء , برد المحلول إلى درجة 5^oC أضف بضعة غرامات من جريش الثلج إلى مزيج التفاعل عند الضرورة.
2) حرك محلول النفثول بشدة , ثم أضف 2ml من محلول ملح الدايزونيوم المحضر من التجربة السابقة
3) بعد ذلك تنفصل بلورات حمراء اللون وهي (1-فنيل ازو-2-نفثول).
4) ضع المحلول النهائي في حمام ثلجي لمدة (15min) لكي يستقر المحلول.
5) رشح باستخدام قمع بخنر واغسل البلورات بالماء.

أسئلة للمناقشة

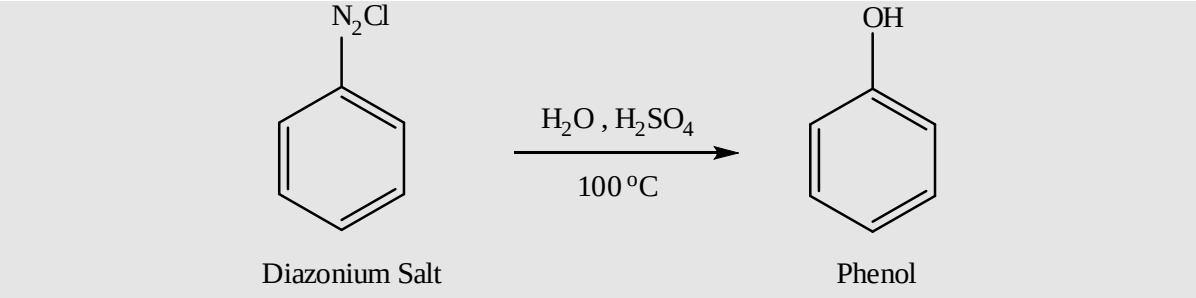
1) اكتب ميكانيكية التفاعل؟
2) ما فائدة استخدام NaOH في تحضير صبغة الازو؟
3) يمكن الحصول على أصباغ الازو بألوان متعددة؟

التجربة السابعة : التحلل المائي لملح الدايزونيوم Hydrolysis of Diazonium Salt

الغرض من التجربة : تحضير الفينول Preparation of Phenol

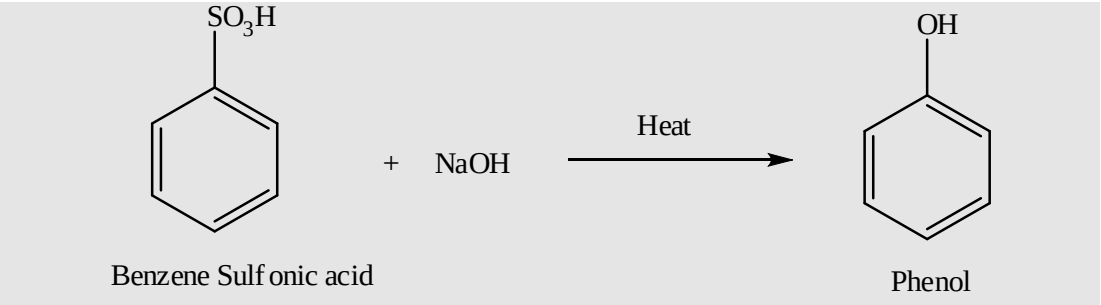
الجزء النظري

يحضر الفينول مختبريا من تحلل المائي لملح الدايزونيوم وحسب المعادلة التالية:

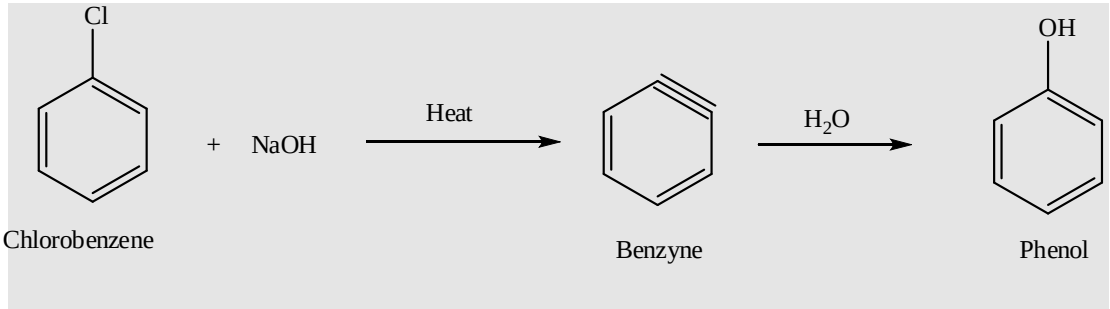


تعتبر هذه الطريقة من أهم الطرق لتحضير الفينول لكن هناك طرق أخرى لتحضيره وهي طرق صناعية منها:

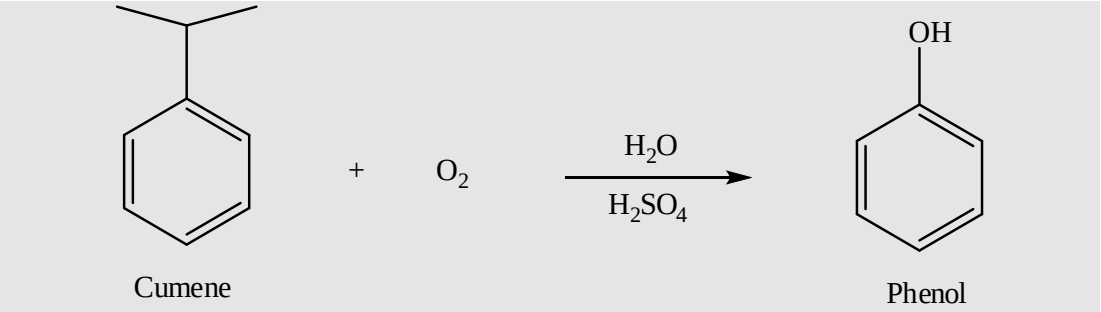
1) التحلل القاعدي لحامض بنزين سلفونك:



2) التحلل القاعدي لكلوروبنزين:

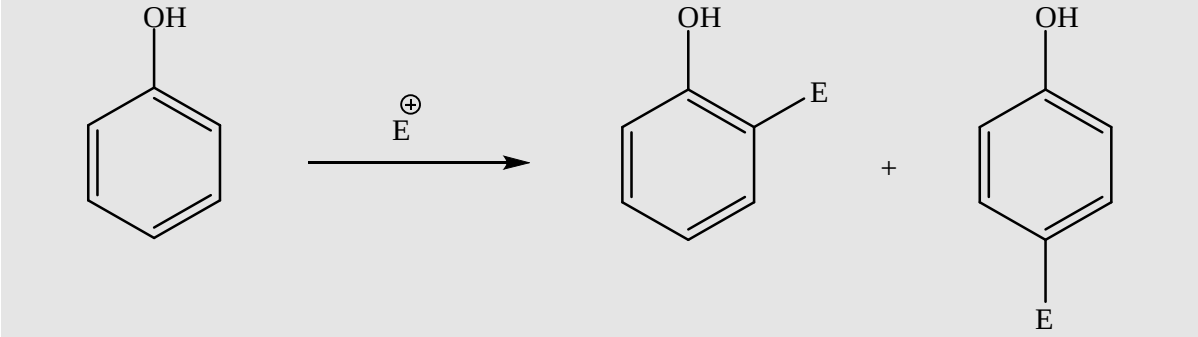


3) أكسدة حامضية للكيومين:



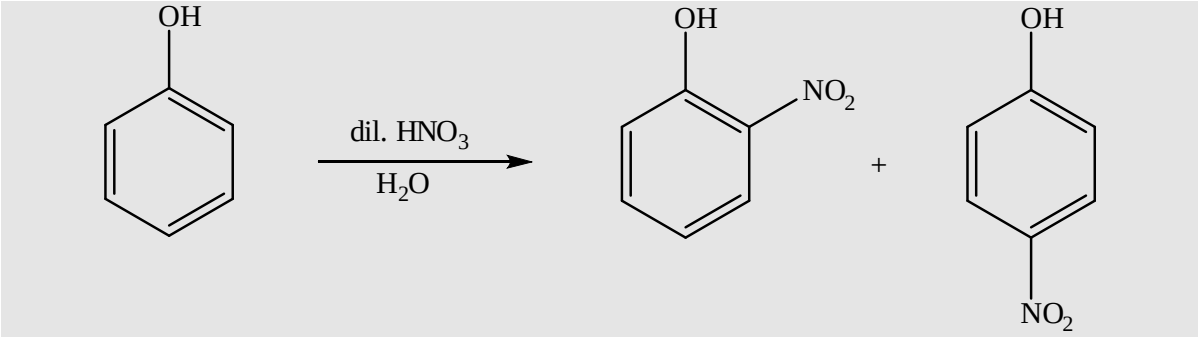
تفاعلات الفينول Reactions of Phenol

يعاني الفينول تعويض الكتروفيلي على الحلقة الاروماتية:

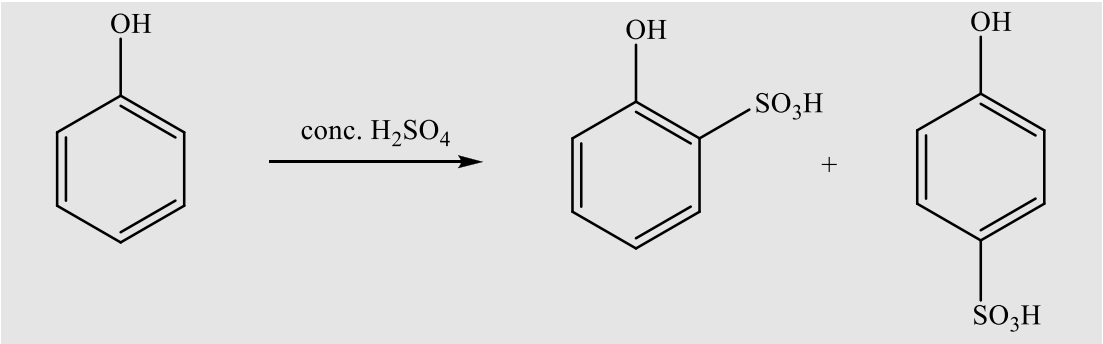


ومن هذه التفاعلات:

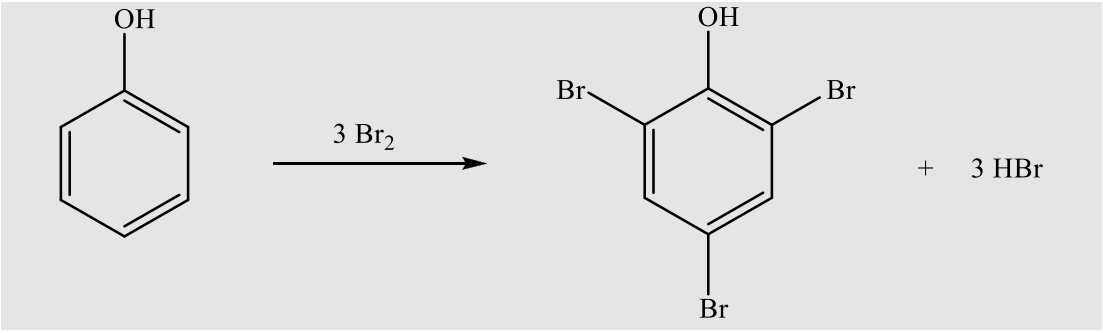
1) النيترة Nitration:



2) السلفنة Sulfonation:

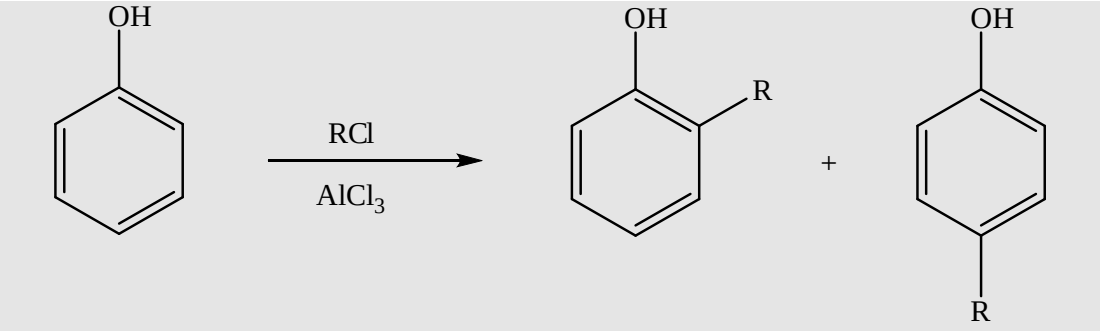


3) الهلجنة Halogenation:



4) تفاعل فريدل-كرافتس Fridel-Crafts: يشمل

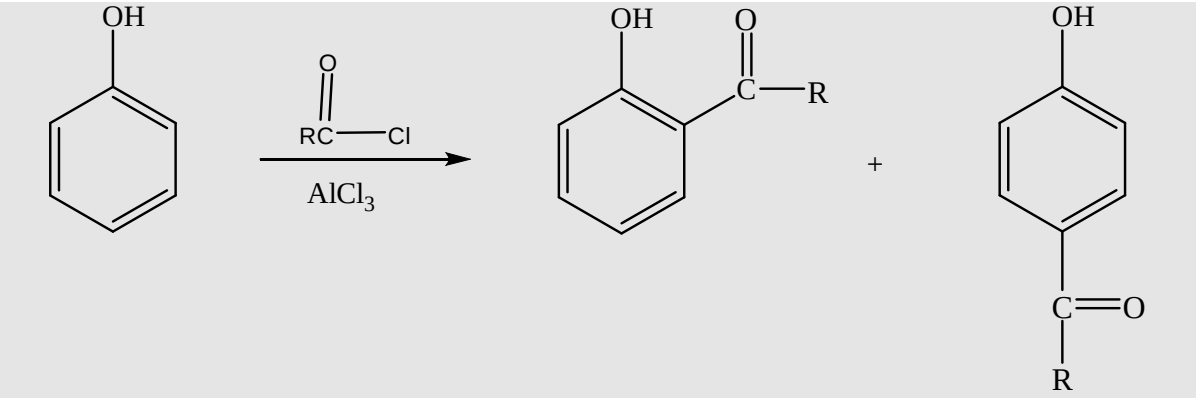
أ) الالكلة Alkylation:



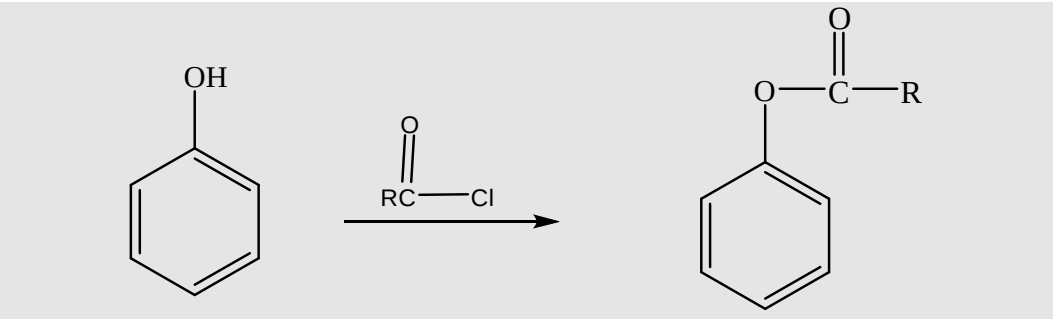
ب) الاسيلة Acylation:

يشمل تفاعل الاسيلة للفينول نوعين:

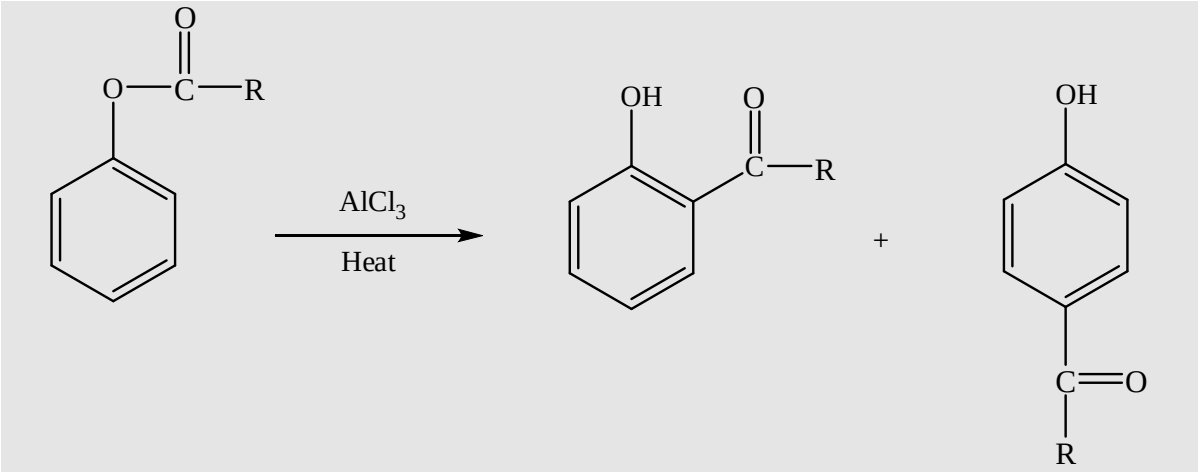
1) C-acylation : تفاعل الكتروفيلي على الحلقة الاروماتية وهو من تفاعلات فريدل-كرافتس.



2) O-acylation: وهو تفاعل نيوكلوفيلي استبدال مجموعة الاسيل بهيدروجين مجموعة الهيدروكسيل وهو من تفاعلات الاسترة Esterifaction.

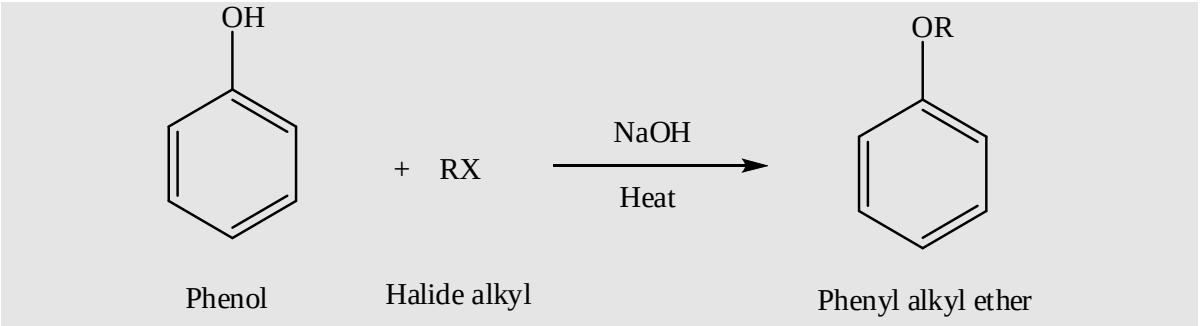


يمكن معاملة الناتج بحامض لويس $AlCl_3$ والحصول على مجموعة اسيل معوضة على الحلقة الاروماتية كما في المعادلة التالية:



هذا التفاعل يسمى بإعادة ترتيب فريز Fries Rearrangement.

يتفاعل الفينول مع هاليد الالكيل في وسط قاعدي ليعطي الايثرات وهذا التفاعل يسمى Williamson Reaction:



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

بيكر , دورق مخروطي , اسطوانة مدرجة , محرار, مسخن كهربائي.

انيلين , نتريت الصوديوم , حامض HCl المركز , مسحوق الثلج , كلوريد الحديديك.

طريقة العمل Procedure

1) **حضر ملح الدايزونيوم مستخدما طريقة العمل التجربة السابقة .**
2) **خذ 3ml من ملح الدايزونيوم وضعه في دورق مخروطي ثم ارفع درجة الحرارة فوق $10^{o}C$ حيث يتحول الملح إلى فينول.**
3) **ضع بعض بلورات الفينول في 2ml من الماء المقطر وأضف إليها كلوريد الحديديك سوف ينتج لون ارجواني دلالة على وجود الفينول.**

أسئلة للمناقشة

1) اكتب ميكانيكية التحلل المائي لملح الدايزونيوم؟
2) اكتب ميكانيكية أكسدة الكيومين؟
3) ما سبب ظهور اللون عند إضافة كلوريد الحديديك إلى الفينول؟
4) على الرغم من تشابه الكبير بين الكحولات والفينولات إلا أن حامضية الفينولات أكثر من الكحولات؟
5) اكتب ميكانيكية إعادة ترتيب فريز Fries Rearrangement ؟
6) ما تأثير المجاميع الساحبة والدافعة على حامضية الفينول؟
7) الفينولات لا تذوب في محلول بيكاربونات الصوديوم $NaHCO_3$ ؟
8) اكتب ميكانيكية تفاعلات المسماة Name Reaction التالية؟

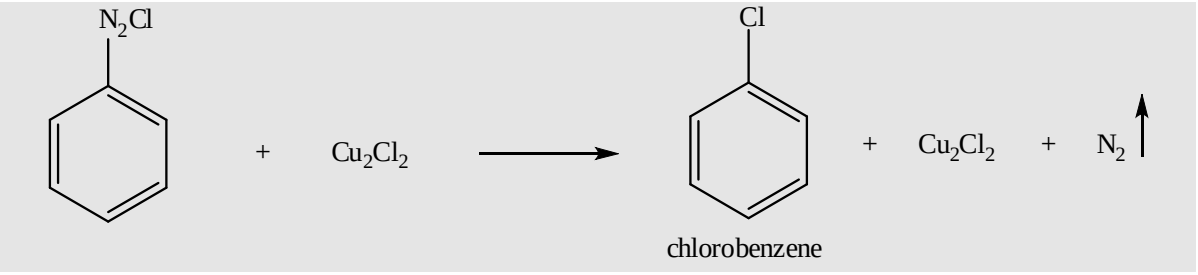
a) **Reimer-Tiemann Reaction**
b) **Kolbe-Schmidt Reaction**
c) **Williamson Reaction**

التجربة الثامنة: تفاعل ساندماير Sandmeyer's Reaction

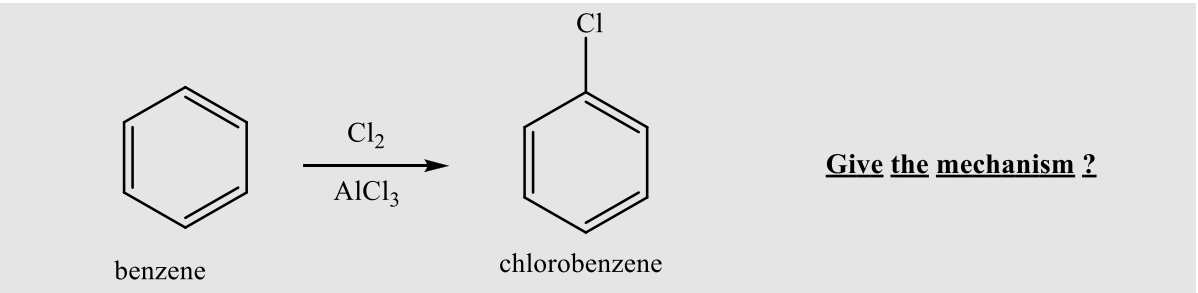
الغرض من التجربة: تحضير الكلوروبنزين Preparation of Chlorobenzene

الجزء النظري

يحضر الكلوروبنزين من تفاعل ملح الدايزونيوم مع كلوريد النحاسوز Cu_2Cl_2 وحسب المعادلة التالية:



و يحضر صناعيا من الهلجنة المباشرة للبنزين بوجود حامض لويس $AlCl_3$.



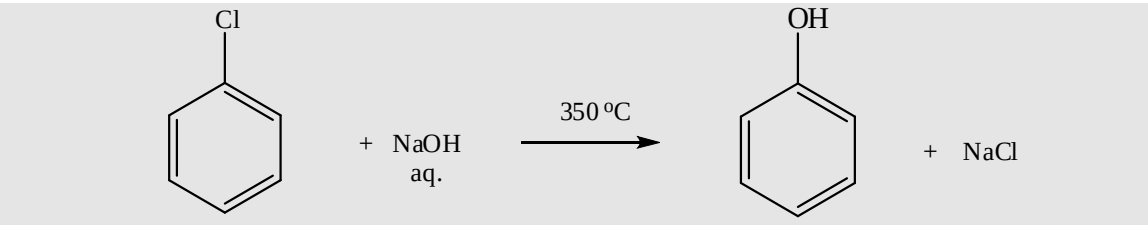
من خواصه الفيزيائية لا تذوب في الماء إلا انه يذوب في المذيبات العضوية يشابه هاليدات الالكيل في كثير من الصفات الفيزيائية إلا في خواصه الكيميائية وخاصة تفاعلاته اتجاه التعويض النيوكلوفيلي إذ أن هاليدات الالكيل أكثر فعالية من هاليدات الاريل تجاه التعويض النيوكليوفيلي.

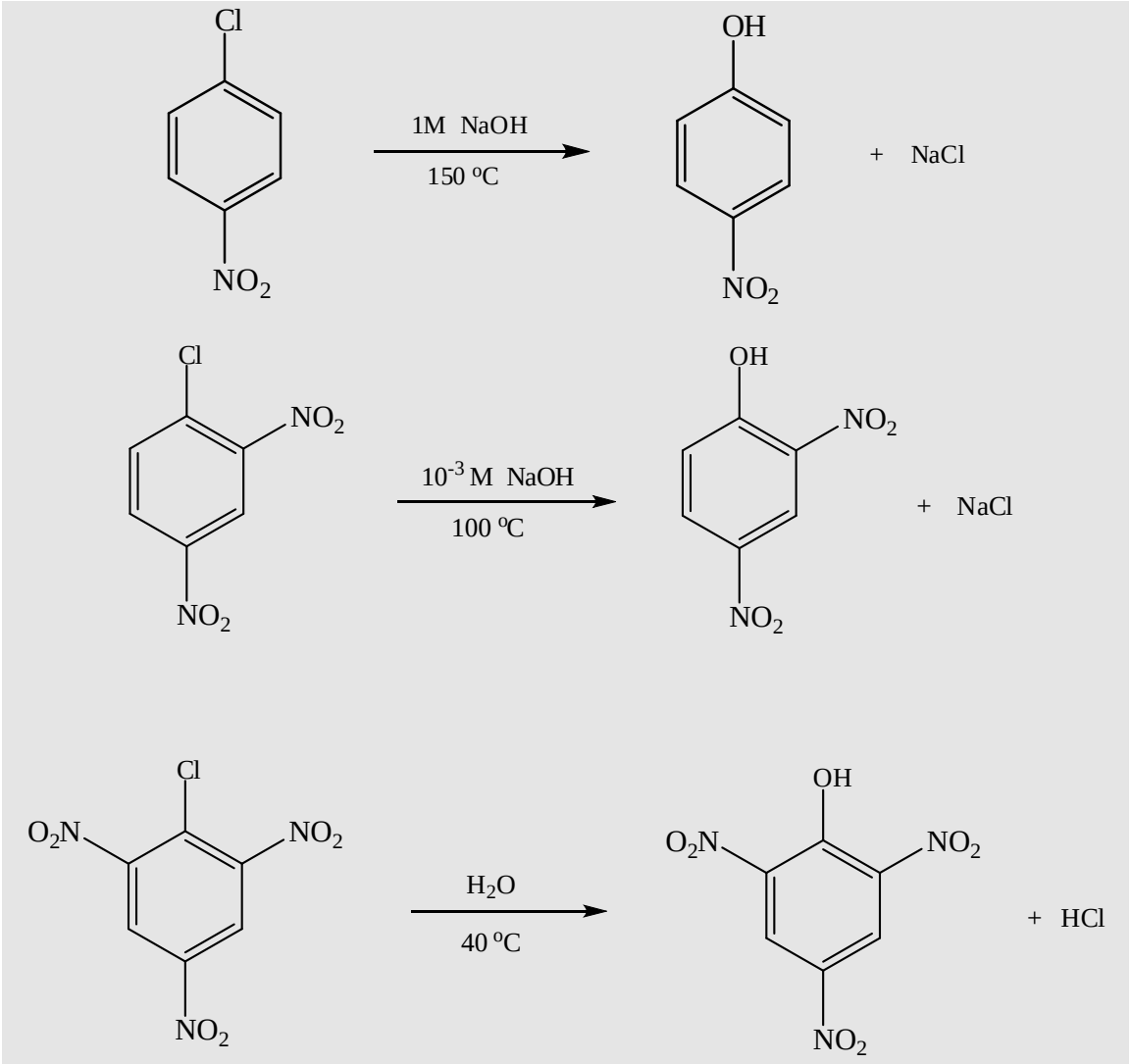
تفاعلات الكلوروبنزين Reactions of Chlorobenzene

1) الاستبدال النيوكلوفيلي Nucleophilic Substitution

الثباتية العالية للمزدوج الالكتروني في هاليد الاريل و وجود الرنين يؤدي إلى الاستقرار العالية لهذه الهاليدات إذ أنها لا تستطيع إزاحة الهالوجين بسهولة لكونه قد يتصل بلحظة رنين معينة مع المزدوج الالكتروني ترتبط أكثر بالحلقة.

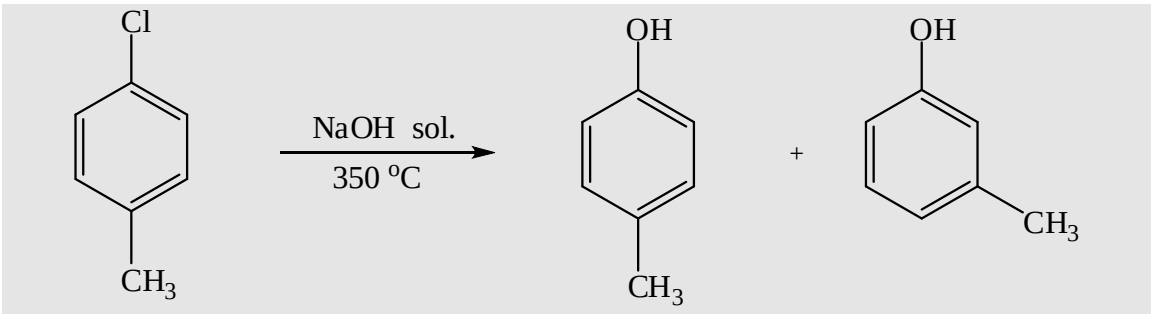
الاستبدال النيوكليوفيلي للكلوروبنزين يحتاج إلى حرارة عالية وتقل تبعا لوجود مجاميع ساحبة على الحلقة.

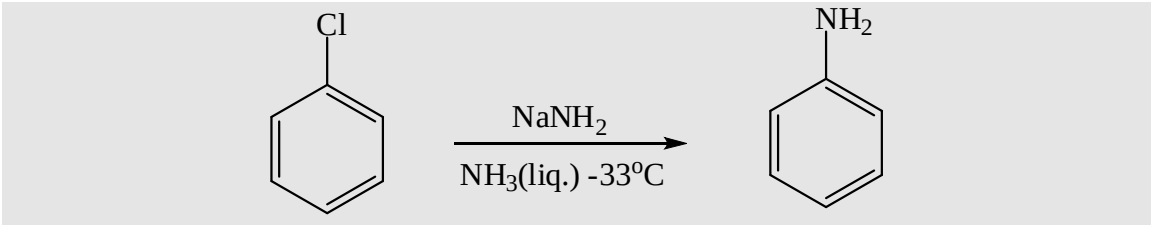


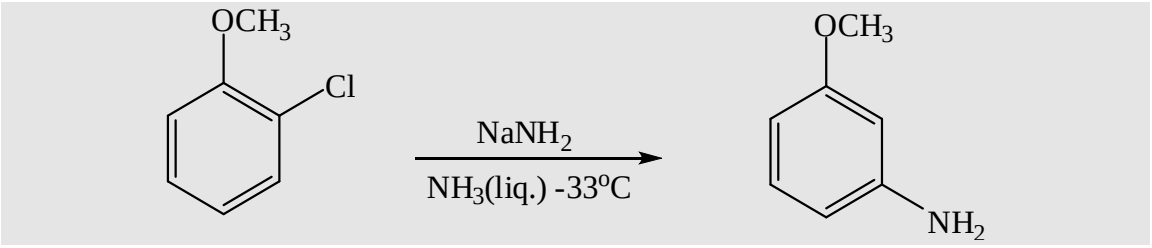


2) الإزاحة: Substitution

تعاني هاليدات الاريل تفاعل إزاحة بوجود قاعدة قوية كما في الأمثلة التالية:







الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

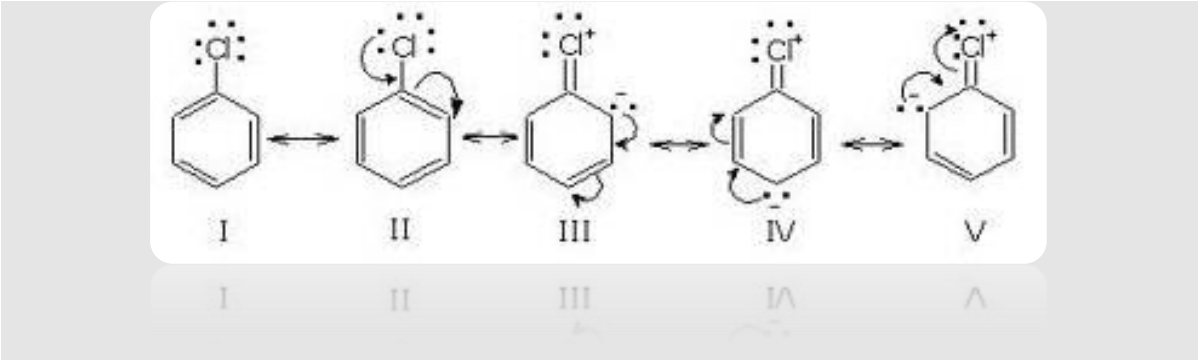
دورق مخروطي , محرار , اسطوانة مدرجة , بيكر , مسخن كهربائي ,مكثف عاكس , ماصة , دورق دائري انيلين , نتريت الصوديوم , حامض HCl المركز , كبريتات النحاسيك المائية , كلوريد الصوديوم , باي سلفات الصوديوم , كلوريد الكالسيوم اللامائي.

طريقة العمل Procedure

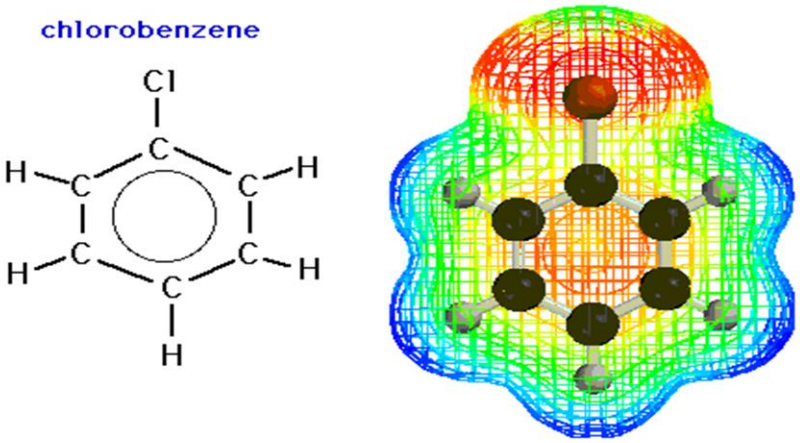
1) **حضر محلول ملح كلوريد الدايزونيوم ويحفظ في درجة حرارة (0-5)°C ثم انقل المحلول إلى دورق دائري سعة 50 ml .**
2) **حضر محلول كلوريد النحاسوز (يذاب 1g من كبريتات النحاسيك المائية مع 1g من كلوريد الصوديوم في 15ml من الماء المقطر مع تسخين الخليط جيدا).**
3) **أضف إلى المحلول المتكون 1.6g من باي سلفات الصوديوم.**
4) **برد المحلول بوضع الدورق في حمام ثلجي الى ان تصل الحرارة 10 °C نلاحظ تبلور كلوريد النحاسوز.**
5) **انقل المحلول إلى دورق أخر واحتفظ بالبلورات بالدورق الأصلي اغسل بلورات كلوريد النحاسوز بـ 5ml من الماء المقطر المذاب فيه قليل من الباي سلفات الصوديوم.**
6) **تخلص من ماء الغسيل و احتفظ بالبلورات.**
7) **أذب البلورات في 6ml من حامض HCl المركز.**
8) **ثبت مكثف عاكس فوق الدورق الحاوي على كلوريد النحاسوز المذاب في الحامض وسخن المحلول باستعمال حمام مائي حتى تصل درجة الحمام إلى 80°C .**
9) **اسحب الحمام المائي وحرك محلول التفاعل بقوة وأضف إليه محلول كلوريد الدايزونيوم ببطء 0.5ml في كل مرة من خلال أعلى المكثف.**
10) **بعد إضافة كل ملح الدايزونيوم ارجع الحمام المائي وسخن لدرجة 80°C لمدة 15 min لإكمال التفاعل.**
11) **افصل كلوروبنزين وذلك بتقطيره بالبخار , ثم افصل طبقة الكلوروبنزين (الطبقة السفلى) وتجفف باستعمال مادة مجففة مثل كلوريد الكالسيوم اللامائي.**

أسئلة للمناقشة

1) اكتب ميكانيكية التفاعل؟
2) تكون هاليدات الالكيل أكثر فعالية من هاليدات الاريل اتجاه التعويض النيوكلوفيلي؟
3) هاليدات الاريل لا تستطيع إزاحة الهالوجين بسهولة على العكس من هاليدات الالكيل؟
4) تزداد قابلية هاليدات الاريل تجاه التفاعلات النيوكلوفيلية بوجود المجاميع الساحبة؟
5) كيف يتم التميز بين هاليدات الالكيل وهاليدات الاريل ؟
6) ما فائدة إضافة باي سلفات الصوديوم في تحضير الكلوروبنزين؟



Resonance form of chlorobenzene



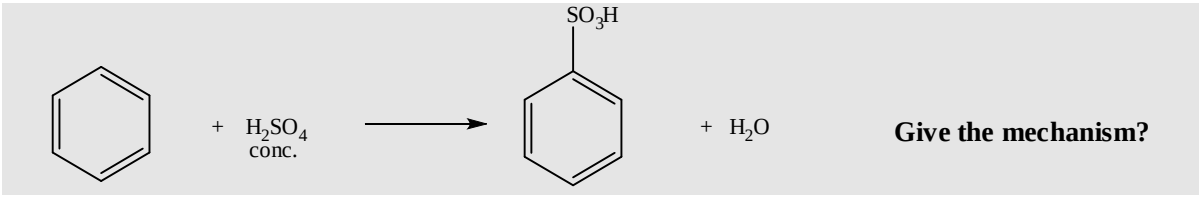
Electrostatic map of chlorobenzene

التجربة التاسعة: سلفنة الأمينات الاروماتية Sulfonation of Aromatic Amines

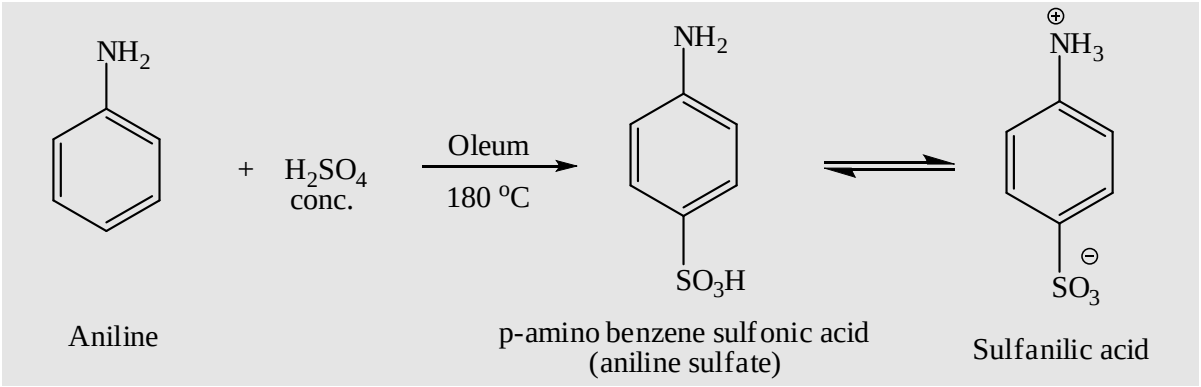
الغرض من التجربة : تحضير حامض السلفانيلك Preparation of Sulfanilic acid

الجزء النظري

تتم سلفنة المركبات الاروماتية بصورة عامة باستعمال حامض الكبريتيك المركز أو حامض الكبريتيك الداخن .إذ يكون الجزء الفعال في عملية السلفنة هي مجموعة $-SO_3$ وهي من المجاميع الساحبة الباحثة عن الالكترونات القوية جدا حيث توجه نحو الموقع ميتا .



في هذه التجربة يتم سلفنة الأمينات الاروماتية مثل (الانيلين) إذ يتم التفاعل بواسطة الانيلين مع حامض الكبريتيك المركز بوجود حامض الكبريتيك الداخن.



يتكون حامض السلفانيلك في الحالة الأيونية كما يلاحظ بالمعادلة وهو مادة قطبية تحتوي شحنتين (سالبة وموجبة) هذا النوع من المركبات يسمى (Zwitter Ion) ويسمى أيضا (dipolar ثنائي الشحنة).

يلاحظ أن حامض السلفانيلك في الحالة الأيونية غير ذائب أحيانا وان ليس له درجة انصهار ثابتة , واهم صفاته انه لا يذوب في الماء ولا في المذيبات العضوية ولا في المحاليل الحامضية. ويعتبر ايون ثنائي القطب يتحلل الحامض بدرجة $(300\text{-}280)^oC$.

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري, دورق مخروطي , مكثف عاكس, قمع ترشيح, ورق ترشيح , مسخن كهربائي , اسطوانة مدرجة , بيكر, ماصة , حمام زيتي.

انيلين , حامض الكبريتيك المركز , حامض الكبريتيك الداخن, جريش الثلج.

طريقة العمل Procedure

1) ضع 4ml من حامض H_2SO_4 المركز إلى 2ml من الانيلين في دورق مخروطي.
2) أضف 4ml من حامض H_2SO_4 الداخن إلى الخليط ثم سخن لمدة 30min وذلك باستخدام حمام زيتي درجة حرارته 180^oC.
3) برد المحلول بشكل تام وأضف إليه ببطء 50ml من الماء المثلج مع رج الخليط باستمرار.
4) يترك المزيج لمدة 5min حيث يتبلور حامض السلفانيلك .
5) رشح الناتج ويعاد بلورته باستعمال اقل كمية من الماء.

أسئلة للمناقشة

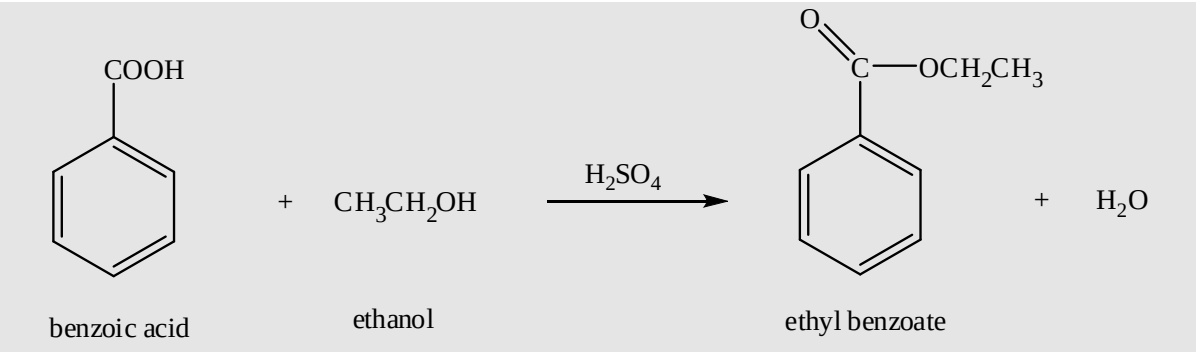
1) اكتب ميكانيكية التفاعل؟
2) ما سبب حامضية المركب الناتج بالتجربة؟
3) ما هي خواص حامض السلفانيلك؟
4) يسمى حامض السلفانيلك بـ (Zwitter Ion)؟
5) في تفاعل سلفنة الانيلين نلاحظ توجيه التفاعل نحو البارا. لماذا؟
6) من صفات حامض السلفانيلك غير ذائب في الماء,كيف نجعله ذائبا في الماء؟
7) ما هو دور حامض الكبريتيك الداخن في التجربة؟
8) لماذا نستخدم حمام زيتي في تحضير حامض السلفانيلك؟
9) حامض السلفانيلك ليس له درجة انصهار ثابتة؟
10) ما فائدة إضافة الماء المثلج في تحضير حامض السلفانيلك؟

التجربة العاشرة: استرة حامض البنزويك Esterification of Benzoic acid

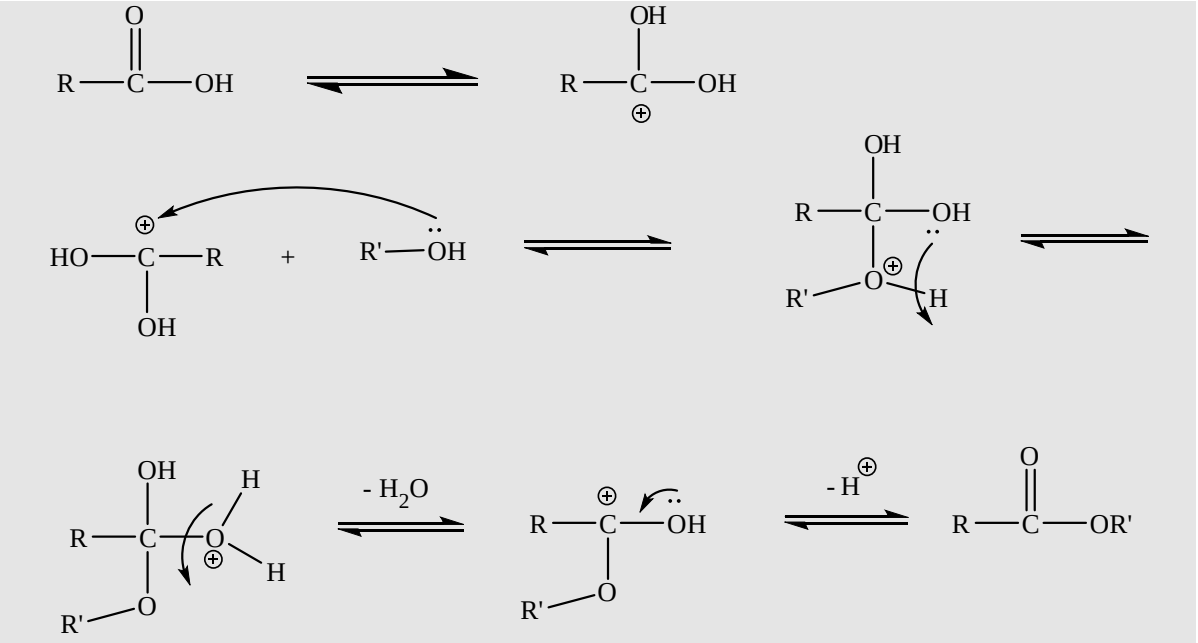
الغرض من التجربة : تحضير بنزوات الاثيل Preparation of Ethylbenzoate

الجزء النظري

يحضر بنزوات الاثيل من تفاعل حامض البنزويك مع الكحول الايثانول بوجود حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد, تعتبر هذه الطريقة إحدى الطرق المستعملة في تحضير الاسترات . وحسب المعادلة التالية:



ويمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل كالأتي:



هنالك ثلاث طرق شائعة لتحضير الاسترات:

1) Fischer-Speir process : تعتمد هذه الطريقة على تحرير غاز كلوريد الهيدروجين الجاف خلال محلول من الحامض العضوي والكحول.
2) تفاعل الحامض العضوي مع مادة Diazomethane وهذه الطريقة خاصة جدا لتحضير استر الميثان.
3) طريقة كلوريد الحامض مع الكحول ليعطي الاستر وهي الطريقة الشائعة لتحضير الاستر لأنها طريقة بسيطة وسريعة لان كلوريد الحامض فعال جدا.

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري , مكثف عاكس , قمع فصل , بيكر , ماصة , دورق مخروطي , ورق ترشيح.

حامض البنزويك , ايثانول , حامض الكبريتيك المركز , كاربونات الصوديوم , ايثر , كلوريد الكالسيوم اللامائي.

طريقة العمل Procedure

1) ضع 2.5g من حامض البنزويك في دورق دائري مناسب وأضف إليه 13ml من الايثانول محتويا على 0.25 ml من حامض H_2SO_4 المركز وبدرجة حرارة 50^oC تقريبا.
2) ثبت مكثف عاكس فوق الدورق ثم صعد الخليط لمدة 40ml وذلك باستعمال حمام مائي.
3) بعد الانتهاء من التصعيد حور جهاز التقطير ليتم تقطير الكحول الغير متفاعل.
4) ما تبقى في الدورق بعد تقطير الكحول هو بنزوات الاثيل الغير نقية. انقل بنزوات الاثيل إلى قمع الفصل ويضاف إليها 25ml من الماء و5ml من الايثر . رج الخليط بقوة ثم اترك الناتج لينفصل.
5) اسحب الطبقة المائية السفلى وضعها في إناء ثم اسحب طبقة الايثر الحاوية على استر.
6) ارجع الطبقة المائية مرة أخرى إلى قمع الفصل وأضف إليها 25ml من الايثر لسحب كمية الاستر المتبقية . أهمل الطبقة المائية.
7) أضف 25ml من كاربونات الصوديوم المخففة إلى المزيج في قمع الفصل ثم رج المزيج بقوة مع فتح الصنبور بين حين وأخر.
8) اسحب طبقة كاربونات الصوديوم السفلى ثم تهمل.
9) اسحب طبقة الايثر الحاوية على الاستر وتوضع في دورق مخروطي وأضف إليها كلوريد الكالسيوم اللامائي وتترك لمدة نصف ساعة ثم يرشح المحلول حيث يؤخذ الراشح ويقطر الاستر النقي.
10) يحفظ الايثر المتقطر ثم قطر الاستر ويجمع بدرجة $(213-210)^oC$.

أسئلة للمناقشة

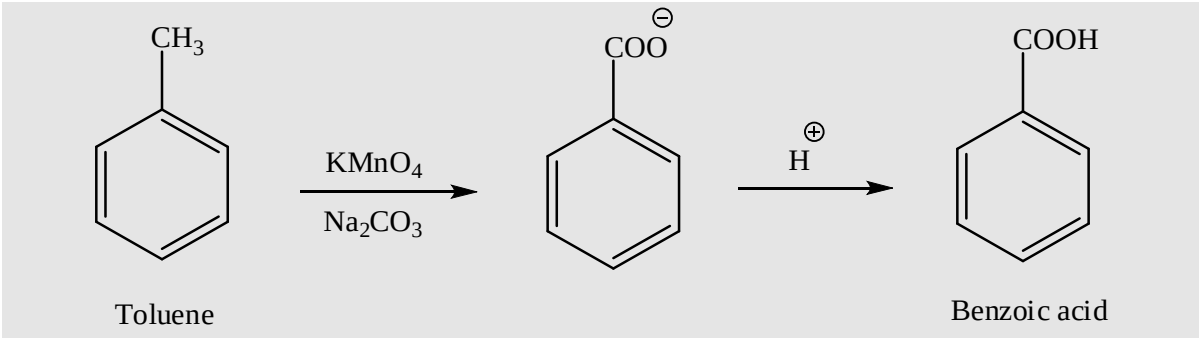
1) ما هي صفات الاسترات؟
2) أذكر بعض طرق تحضير حامض البنزويك؟
3) ما هي تفاعلات الاسترات؟
4) ما دور حامض الكبريتيك المركز عند أجراء عملية الاسترة؟
5) لماذا يستخدم حامض H_2SO_4 مركز وليس مخفف؟
6) ما فائدة إضافة كاربونات الصوديوم في التجربة؟

التجربة الحادية عشر : أكسدة التولوين Oxidation of Toluene

الغرض من التجربة: تحضير حامض البنزويك Preparation of Benzoic acid

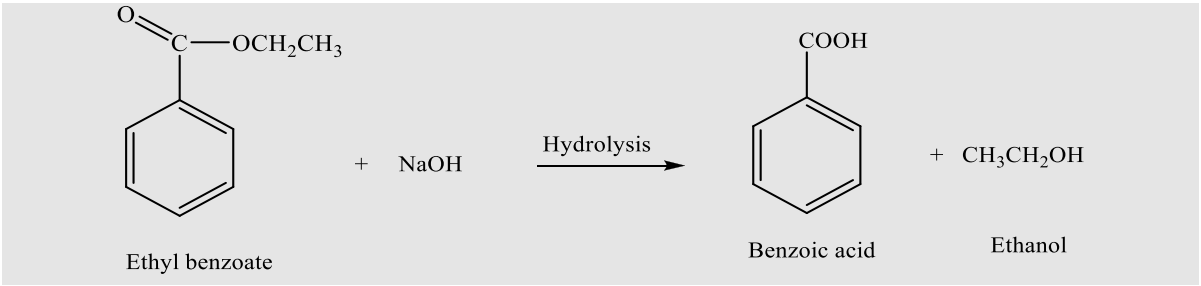
الجزء النظري

يمكن أكسدة المركبات الاروماتية المحتوية على مجاميع الكيل جانبية بمحلول البرمنكنات في وسط قاعدي إلى الحوامض المقابلة, وتكون النواتج عادة معقولة مع المركبات المحتوية على مجموعة جانبية واحدة مثلا : (التوليوين او اثيل بنزين ⟵ حلمض البنزويك , نتروتوليوين ⟵ حامض النتروبنزويك) وكذلك المركبات المحتوية على مجموعتين جانبيتين مثلا (اورثو- زايلين ⟵ حامض الفثاليك) وقد استعمل أيضا حامض النتريك في الأكسدة بدلا من البرمنكنات.

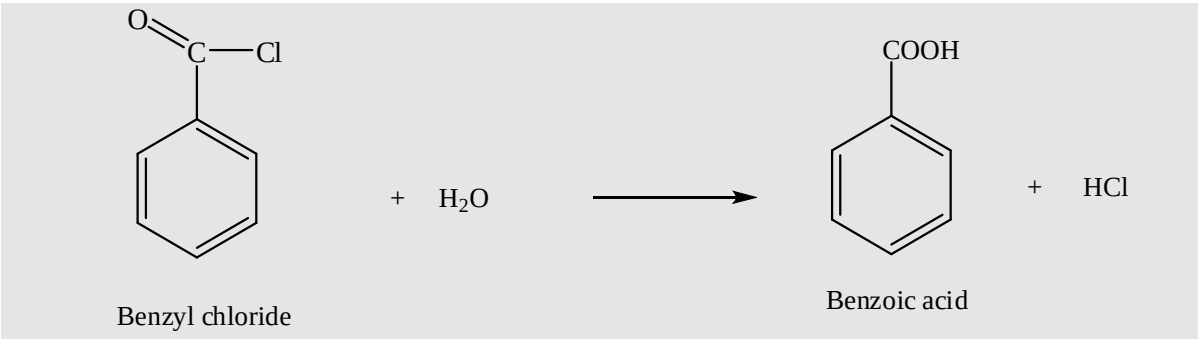


هناك طرق أخرى لتحضير حامض البنزويك منها:

1) التحلل المائي لبنزوات الاثيل في وسط قاعدي



2) تفاعل كلوريد الحامض العضوي مع الماء



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري , مكثف عاكس , قمع , بيكر , مصدر تسخين, دورق مخروطي , ورق ترشيح.

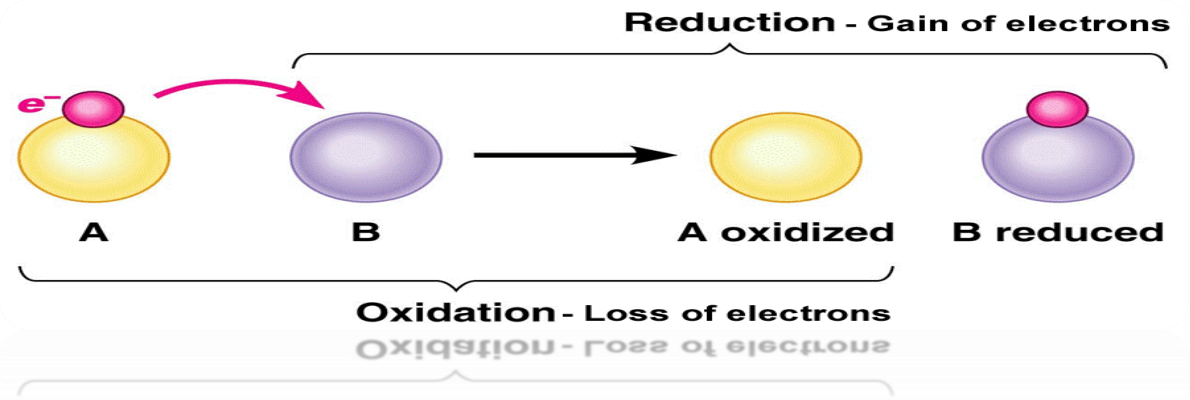
توليوين , كاربونات الصوديوم , برمنكنات البوتاسيوم , حامض الكبريتيك المخفف , بيكبريتيت الصوديوم.

طريقة العمل Procedure

1) ضع في دورق دائري 1ml من التوليوين مع (80 – 75)ml من الماء المغلي المحتوي 0.5g من كاربونات الصوديوم.
2) ادخل ببطء إلى الدورق 4g من برمنكنات البوتاسيوم المسحوقة جيدا.
3) سخن تحت المكثف العاكس حتى يختفي اللون البنفسجي للبرمنكنات (1-4) ساعة.
4) اترك المزيج ليبرد ثم حمض بحذر بحامض الكبريتيك المخفف.
5) سخن المزيج تحت المكثف العاكس لمدة (30)min أخرى ثم برد, تزال الزيادة من ثاني اوكسيد المنغنيز بإضافة كمية قليلة من بيكبريتيت الصوديوم.
6) رشح الحامض المترسب ثم اعد بلورته مع مذيب مناسب مثلا الكحول مع الماء.

أسئلة للمناقشة

1) كيف يمكن أكسدة المكبات الاروماتية المحتوية على مجاميع الكيل الجانبية؟
2) لماذا نحمض بحامض الكبريتيك المخفف إثناء التجربة؟
3) كيف نزيل الزيادة من ثاني اوكسيد المنغنيز؟
4) اكتب ميكانيكية التحلل المائي لبنزوات الاثيل في الوسط القاعدي ؟
5) ما هي طرق تحضير الحوامض الكاربوكسيلية؟
6) ما هي الخواص الفيزيائية والكيميائية للحوامض الكاربوكسيلية ؟
7) الحوامض الكاربوكسيلية تغلي بدرجات حرارية أعلى من تلك التي تغلي بها الكحولات ذات الوزن الجزيئي المماثل, علل ذلك؟



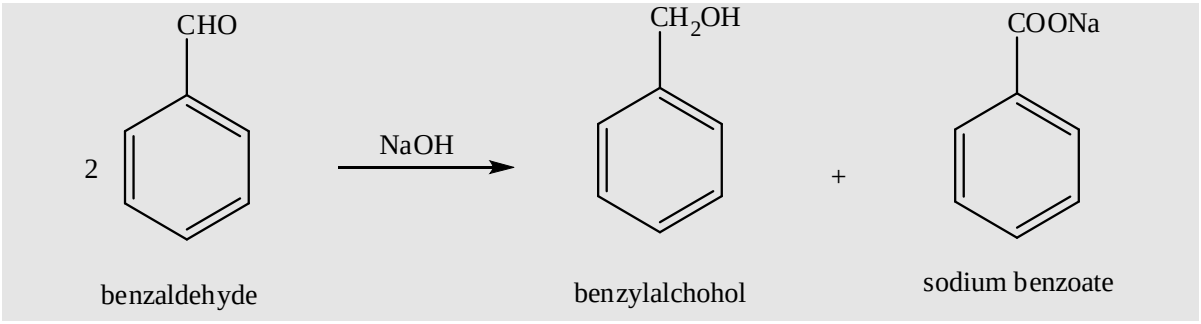
التجربة الثانية عشر : تفاعل كانيزارو Cannizzaro Reaction

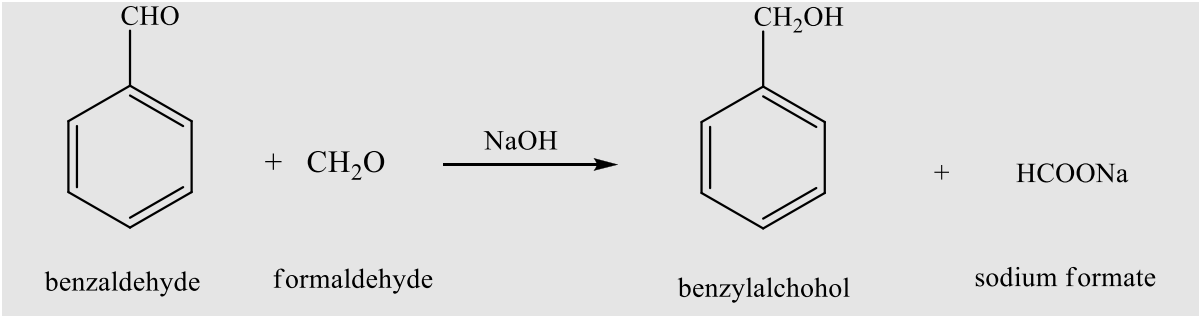
الغرض من التجربة: تحويل البنز الديهايد الى حامض البنزويك والكحول البنزيلي

Conversion of benzaldehyde to benzoic acid and benzylalcohol

الجزء النظري

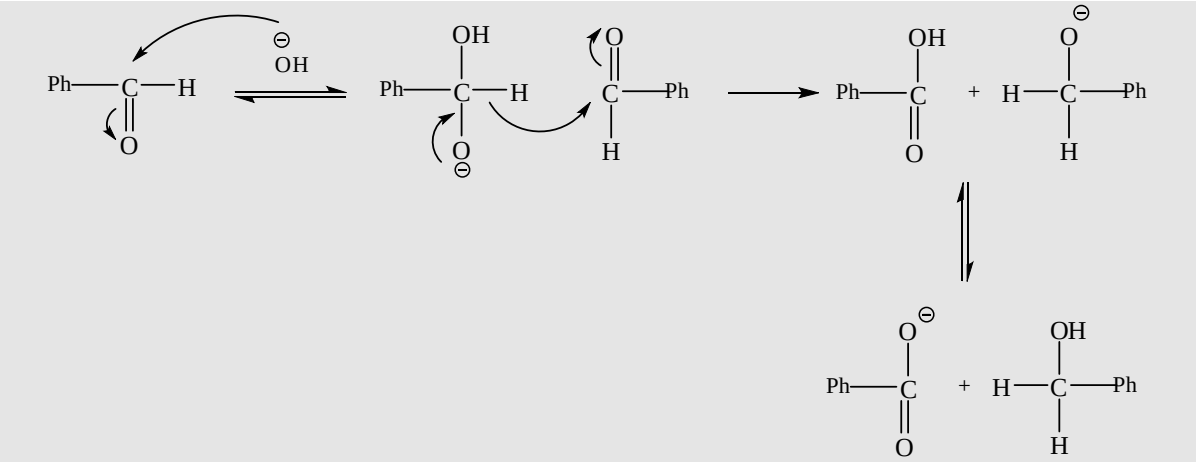
تتفاعل الالديهيدات الاروماتية مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم لتعطي الكحول والحامض المقابلين. فمثلا يتحول البنزالديهيد إلى مزيج من الكحول البنزيلي وحامض البنزويك بوجود هيدروكسيد الصوديوم.





إن التفاعل الذي يختزل فيه الالديهايد بالفورمالديهايد ليعطي الكحول المقابل يعرف بتفاعل (كانيزارو ذو الطريقين **(Crossed Cannizzaro.**

يمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالشكل الأتي:



هناك ملاحظات مهمة بالنسبة لتفاعل كانزارو:

1) الالديهايدات المتفاعلة يجب أن لا تحتوي ذرة هيدروجين على ذرة الكاربون المجاورة للكاربونيل والالديهيدات التي تصلح للتفاعل هي: الفورمالديهيد , الالديهيدات الاروماتية , الالديهايدات الاليفاتية المعوضة في الموقع الفا. حيث ان الالديهايدات الاليفاتية غير المعوضة في المجموعة يحدث فيها تكاثف الالدول وليس تفاعل كانزارو.
2) عند إجراء تفاعل كانزارو بوجود الماء الثقيل فالناتج النهائي لا يحتوي هيدروجين ثقيل وهذا يدل على أن ميكانيكية التفاعل تشمل انتقال ايون الهيدريد وليس البروتون.

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

قنينة كواشف, بيكر, قمع فصل , حمام مائي, جهاز ترشيح.

هيدروكسيد الصوديوم, بنزالديهايد, ايثر, بيكبريتيت الصوديوم, كاربونات الصوديوم,كبريتات الصوديوم اللامائية, حامض الهيدروكلوريك المركز,ثلج.

طريقة العمل Procedure

1) يذاب هيدروكسيد الصوديوم 1.5g بالماء 2ml ويبرد المحلول إلى درجة حرارة المختبر ثم ينقل إلى قنينة كواشف ويضاف البنزالديهيد 1.5ml مع الرج الشديد ويترك المحلول إلى المختبر القادم (بضعة أيام).
2) بعد ذلك يضاف الماء 4ml لإذابة المادة الصلبة(بنزوات الصوديوم) ثم يصب المحلول الناتج في قمع الفصل وتغسل القنينة بالايثر 1.5ml , ويضاف محلول الغسيل الى محتويات قمع الفصل ثم تفصل الطبقتين جيدا.
*الطبقة العضوية (طبقة الايثر) تحتوي على الكحول البنزيلي والطبقة المائية تحتوي على بنزوات الصوديوم.
3) تغسل الطبقة العضوية في قمع الفصل بمحلول بيكبريتيت الصوديوم وذلك لإزالة البنزالديهايد غير المتفاعل على هيئة ملح معقد غير ذائب في الايثر وذائب في الماء.

4) تفصل الطبقة المائية المحتوية على ملح , ثم تغسل الطبقة الايثرية (العضوية) بمحلول كاربونات الصوديوم10% لإزالة ما تبقى من بيكبريتيت الصوديوم ,ثم اغسل بالماء1.5ml,جفف الطبقة الايثرية بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية, نبخر الايثر بحمام مائي درجة حرارته $50^{o}C$ وقطر المادة الرقيقة من الكحول البنزيلي ثم اجمع بين ^{o}C (200-206).

5) انقل الطبقة المائية إلى بيكر يحتوي خليطا من (الثلج 4g وحامض الهيدروكلوريك المركز20ml والماء2ml مع التحريك).

6) رشح المادة الصلبة تحت الضغط المخلخل, اعد تنقية حامض البنزويك مع الماء الساخن.

أسئلة للمناقشة

1) ما هي الالديهايدات التي تصلح لتفاعل كانزارو ولماذا؟

2) كيف تثبت أن ميكانيكية التفاعل تشمل انتقال ايون الهيدريد وليس البروتون؟

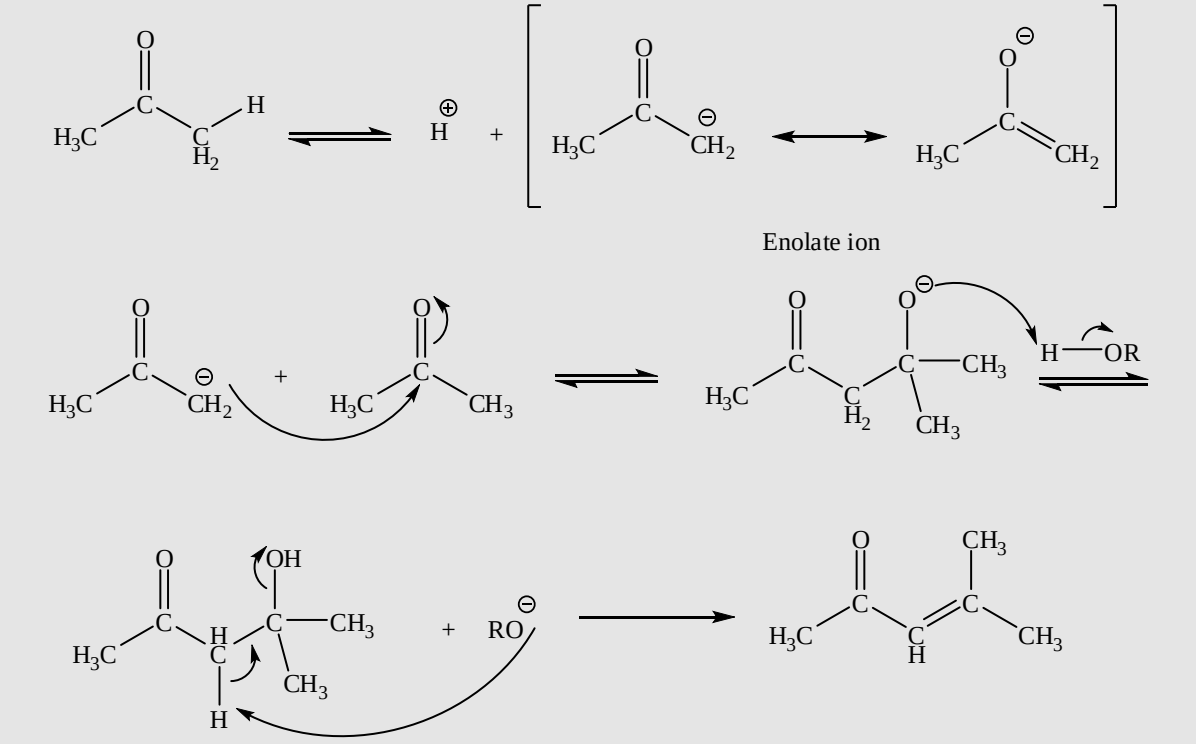
3) لماذا تغسل الطبقة العضوية في قمع الفصل بمحلول بيكبريتيت الصوديوم؟ اذكر معادلة التفاعل.

التجربة الثالثة عشر: تكاثف الالدول Aldol Condensation

الغرض من التجربة: تحضير داي بنزال اسيتون Preparation of Dibenzalacetone

الجزء النظري

تحت تأثير قاعدة مخففة أو حامض مخفف فان جزيئتين من الالديهايد أو الكيتون يمكن أن يتحدا ليكون بيتا-هيدروكسي الديهايد أو بيتا-هيدروكسي كيتون.



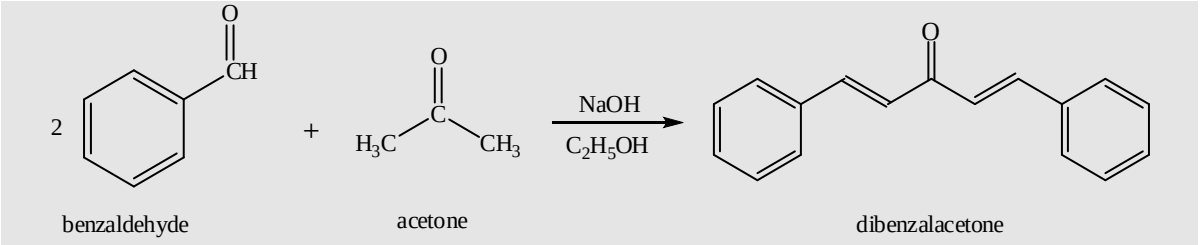
α,β-unsaturated compound

إن الناتج يمكن الحصول عليه عن طريق الإضافة لأحد الجزيئتين من الالديهيد (أو الكيتون) إلى الجزيئة الأخرى حيث إن الفا- كاربون من الجزيئة الأولى تهاجم مجموعة الكاربونيل من الجزيئة الثانية.

ملاحظة:

إذا لم يحتوي الالديهيد أو الكيتون الداخل في التفاعل على الفا- هيدروجين α-hydrogen فان تفاعل ألدول لا يمكن أن يحدث.

ان تفاعل الالديهيد مع الكيتون بوجود قاعدة مثل NaOH هذا التفاعل يسمى تفاعل الالدول ذو الطريقين Crossed Aldol Condensation.



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري , بيكر , قمع , دورق مخروطي , ورق ترشيح , بنزالديهيد , اسيتون , ايثانول , NaOH.

طريقة العمل Procedure

1) **ضع 5.5ml من البنزالديهيد النقي مع2.5ml من الاسيتون ثم اضف خليط من (هيدوكسيد الصوديوم 5g مذاب في 50ml من الماء و40ml من الايثانول) في دورق دائري.**
2) **حرك مزيج التفاعل لمدة 30min في درجة حرارة الغرفة.**
3) **رشح الناتج تحت ضغط مخلخل ثم اغسل الناتج بـ 100 ml من الماء المقطر لإزالة ما تبقى من هيدروكسيد الصوديوم.**
4) **اعد بلورة الناتج باستعمال 10 ml من الايثانول لكل 4g من الناتج.**

أسئلة للمناقشة

1) **اكتب ميكانيكية التفاعل؟**
2) **ما هي النواتج الجانبية المتوقعة في هذا التفاعل , و هل يمكن ازالتها؟**
3) **اكتب الايزومرات الهندسية المحتملة للمركب الناتج, ما هو الايزومر المتوقع الأكثر استقرارا ولماذا؟**

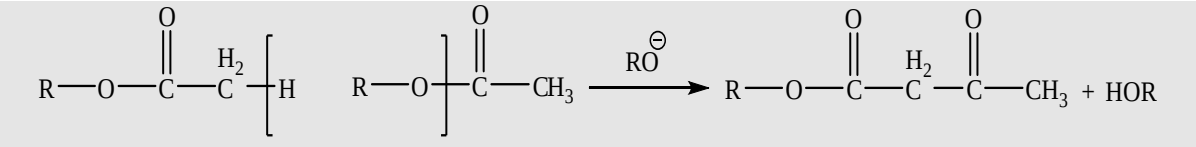
التجربة الرابعة عشر: تكاثف كليزن Claisen Condensation

الغرض من التجربة: تحضير اثيل اسيتو اسيتات Preparation of ethylacetoacetate

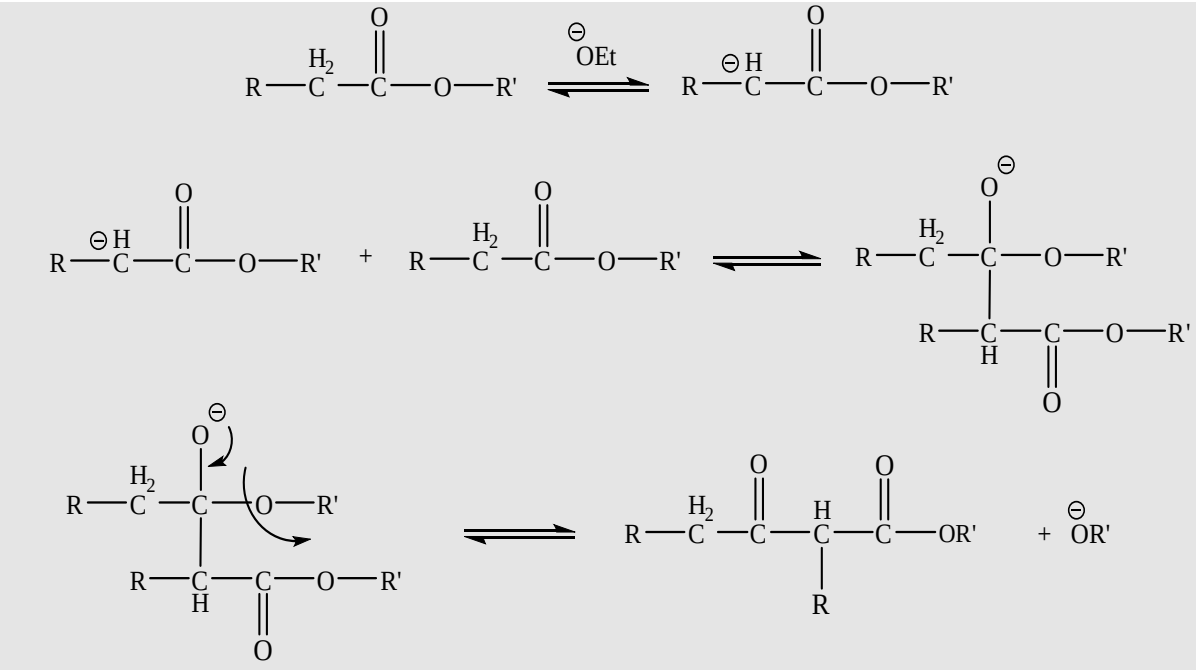
الجزء النظري

التفاعل يحدث في الاسترات مع مركبات تحتوي مجموعة مثيلين فعالة (الاسترات ,الالديهايدات , الكيتونات, النتريلات) بوجود عامل مساعد قاعدي.

تحضر اثيل اسيتواسيتات بتكاثف جزيئتين من خلات الاثيل بوجود ايثوكسيد الصوديوم.



يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل كالأتي:



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

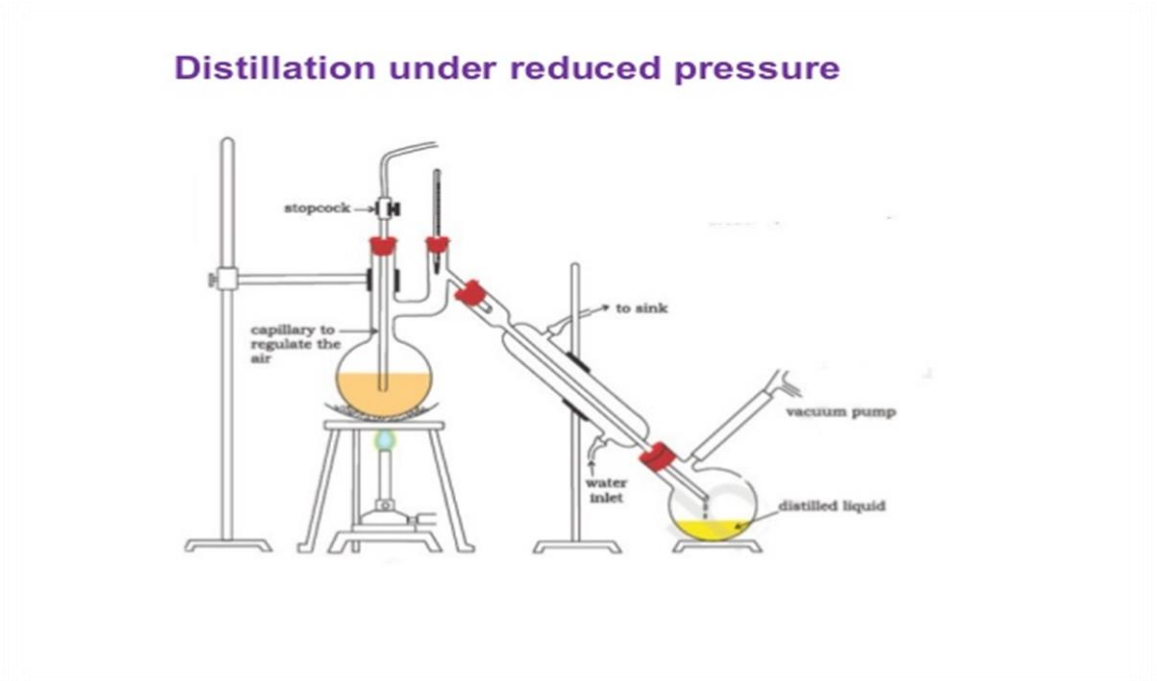
دورق دائري, مكثف, بيكر, حمام مائي, فلز الصوديوم , خلات الاثيل, حامض الخليك ,NaCl, كبريتات المغنسيوم اللامائية.

طريقة العمل Procedure

1) ضع في دورق دائري مزود بمكثف 28ml من خلات الاثيل الجافة مع 2.5g من الصوديوم.
2) سخن الدورق فوق حمام مائي حتى يبدأ التفاعل وحالما يبدأ التفاعل سوف يستمر بشدة وربما تحتاج إلى تبريد الدورق لتحاشي فقدان كمية من خلات الاثيل خلال المكثف.
3) استمر بالتسخين حتى يذوب الصوديوم تماما (حوالي ساعة ونصف) .
4) برد المحلول البني الناتج واجعله حامضيا قليلا بالنسبة لورق عباد الشمس 13ml من حامض الخليك 50% , شبع السائل بملح الطعام.
5) افصل الطبقة العلوية من الاستر وجففها بكبريتات المغنسيوم اللامائية .
6) قطر تحت الضغط المخلخل واجمع الاثيل اسيتواسيتات عند درجة $(80\text{-}78)^{o}C$ 18 mm/.

أسئلة للمناقشة

1) اكتب أنواع تكاثف كليزن؟
2) ما فائدة المكثف في التجربة؟
3) لماذا نجعل المحلول الناتج حامضيا؟
4) لماذا نقطر المحلول الناتج تحت ضغط مخلخل ؟ ارسم جهاز التقطير تحت ضغط المخلخل مبينا أجزاءه؟

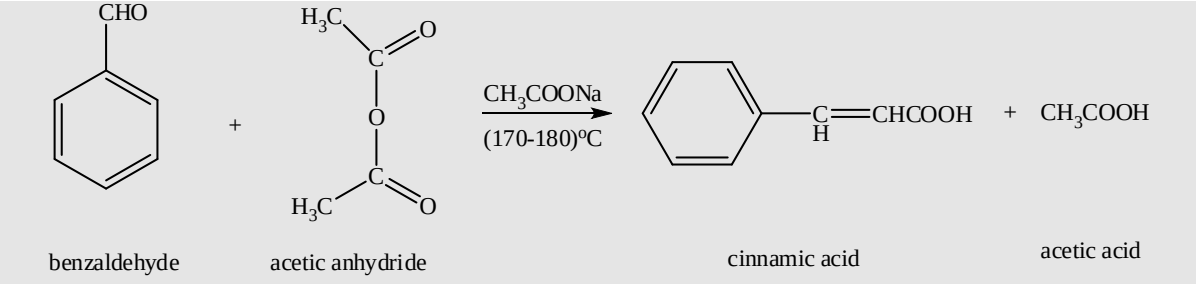


التجربة الخامسة عشر: تكاثف بيركن Perkin Condensation

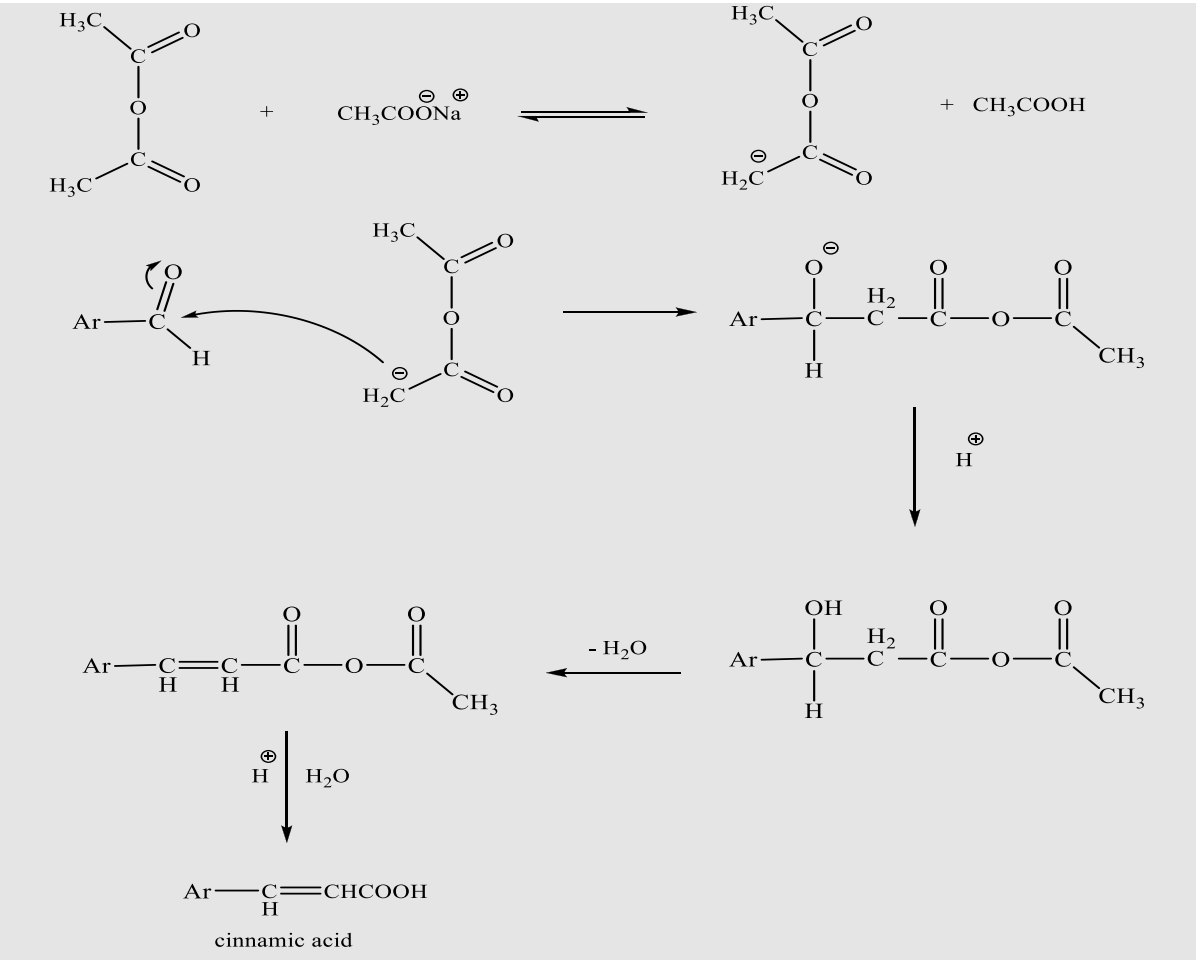
الغرض من التجربة : تحضير حامض السينامك Preparation of Cinnamic acid

الجزء النظرى

تكاثف لالديهايدات الاروماتية مع انهيدريدات الحوامض بوجود ملح القلوي للحامض الكاربوكسيلي نفسه والذي يعمل كقاعدة, حيث يعطي الحوامض الكاربوكسيلية غير المشبعة في الموقع الفا وبيتا يعرف هذا التفاعل بتفاعل بيركن. حامض السينامك يحضر بواسطة تفاعل بيركن, حيث يسخن البنزالديهيد مع انهيدريد حامض الخليك بوجود خلات الصوديوم.



ويتبع التفاعل الميكانيكية التالية:



ملاحظات

1) عند زيادة التسخين و وجود أثار البريدين تزداد نسبة الناتج كما في بعض الحالات عند استعمال ملح البوتاسيوم بدلا من ملح الصوديوم للحامض الكاربوكسيلي.
2) من الممكن استعمال قلويات أخرى (الامينات المختلفة مثلا $(Et)_3N$ triethylamine أو الأملاح اللاعضوية مثلا كاربونات البوتاسيوم).
3) إن ايزومرات (trans ,cis) ممكن أن تتكون حول الآصرة المزدوجة في حامض السينامك , تفاعل بيركن يعطي فقط شكل الترانس trans المستقر درجة انصهاره 133^oC أما شكل cis درجة انصهاره $68\ ^oC$ فانه يتكون ولكن غير مستقر وبسهولة يتحول إلى شكل trans.

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري , مكثف هوائي , حمام رملي , جهاز تقطير , جهاز ترشيح

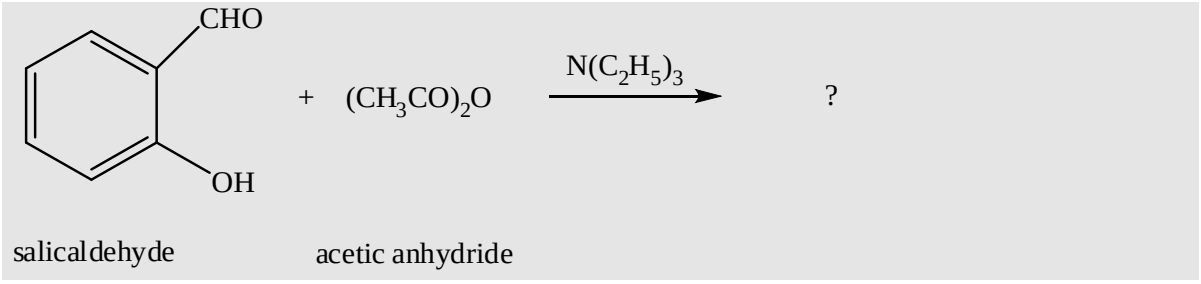
بنزالديهايد , انهيدريد الخليك , خلات الصوديوم أو البوتاسيوم , أنبوبة كلوريد الكالسيوم , بيكاربونات الكالسيوم , بيكاربونات الصوديوم , حامض HCl المركز , ماء بارد.

طريقة العمل Procedure

1) ضع 1.5 ml من البنزالديهيد و 2.5 ml من انهيدريد الخليك مع 1g من خلات الصوديوم أو البوتاسيوم المصهورة حديثا والمستخدمة جيدا في دورق دائري مزود بمكثف هوائي يحمل أنبوبة كلوريد الكالسيوم (أنبوبة واقية من الرطوبة).
2) امزج محتويات الدورق جيدا وسخن مزيج التفاعل على حمام رملي عند درجة $160\ ^oC$ لمدة ساعة ثم عند $(180\text{-}170)^oC$ لمدة ثلاث ساعات.
3) صب المزيج وهو ساخن $(100\text{-}80)^oC$ في حوالي 20ml من الماء في دورق دائري لاستخدامه في التقطير البخاري.
4) اغمر دورق التفاعل في كمية قليلة من الماء الساخن ثم أضف مع الرج الشديد محلولا مشبعا من بيكاربونات الصوديوم حتى تتحول ورقة عباد الشمس من الأحمر إلى الأزرق.
5) قطر المحلول بالبخار حتى يتقطر جميع البنزالديهيد غير المتفاعل وتحصل على متقطر رائق.
6) برد المحلول المتبقي ورشح تحت الضغط المخلخل للتخلص من النواتج الثانوية الراتنجية ثم حمض الراشح بإضافة حامض HCl المركز ببطء مع الرج الشديد حتى ينقطع تحرر غاز ثاني اوكسيد الكاربون.
7) عندما يبرد المحلول رشح حامض السينامك بالترشيح تحت ضغط مخلخل , ثم اغسل بالماء البارد وجففه جيدا.
8) اعد بلورته بواسطة ماء ساخن أو بواسطة مزيج من ثلاث حجوم من الماء وحجم واحد من الكحول.

أسئلة للمناقشة

1) ما هو سبب إضافة حامض HCl المركز؟
2) ما المقصود بتفاعل بيركن ؟ أعطي مثال على هذا التفاعل .
3) عند إضافة حامض HCl المركز تظهر فقاعات من CO_2 لماذا؟ اذكر المعادلة لهذا التفاعل.
4) أعطي ناتج وميكانيكية التفاعل الأتي؟



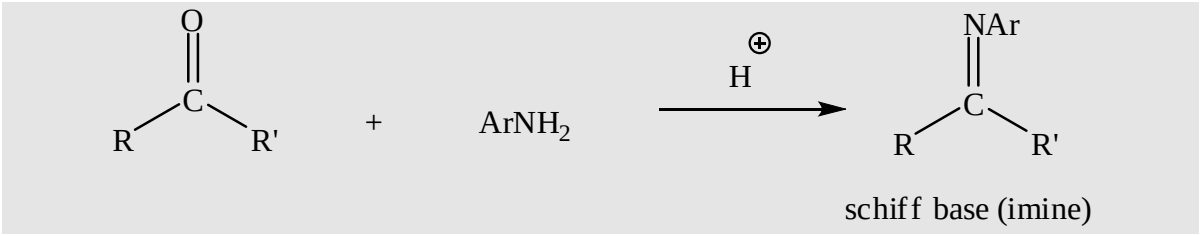
التجربة السادسة عشر: قواعد شف Schiff bases

الغرض من التجربة : تحضير احد مركبات الايمين (قواعد شف)

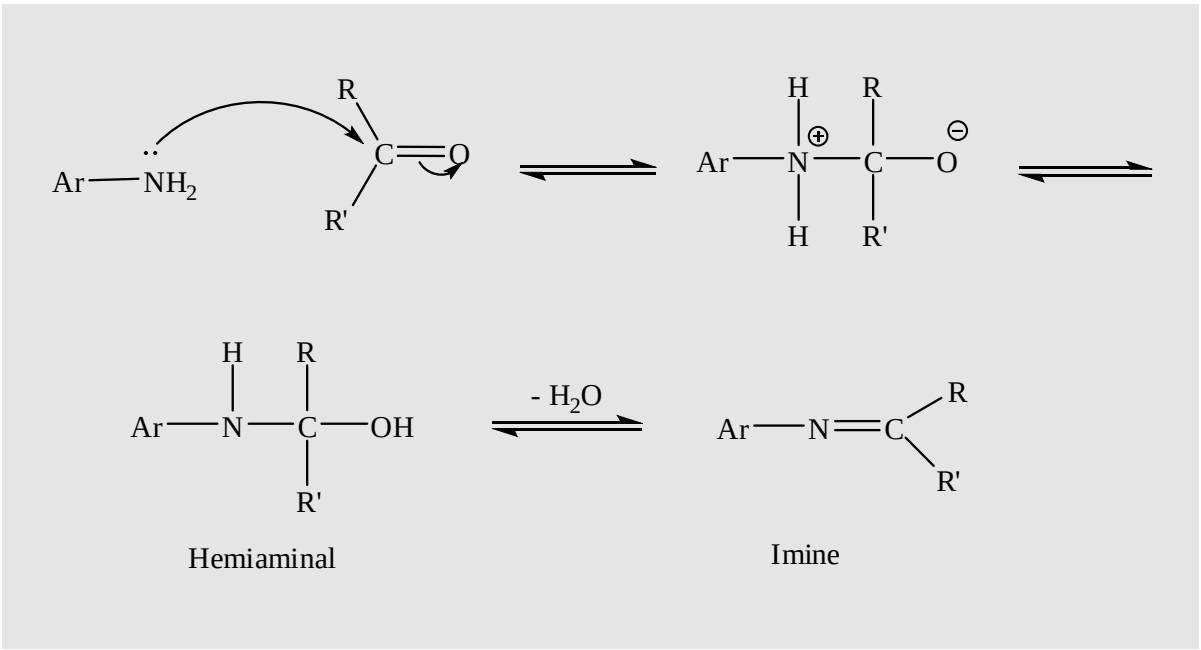
Preparation of an Imine (Schiff base)

الجزء النظري

سميت قاعدة شف Schiff base وذلك نسبة للكيميائي الالماني (هوغو شيف) حيث قام بتحضير مركبات الايمين Imine وذلك عن طريق مفاعلة الأمينات الاليفاتية او الاروماتية الأولية مع مركبات حاوية على مجموعة كاربونيل . والصيغة العامة لقواعد شف (الايمينات) هي كالأتي R'–N=CH–R حيث إن مجموعة الايمين (N=CH) تكون فيها ذرة النتروجين مرتبطة بأريل أو الكيل ولكن ليس بذرة هيدروجين.



يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل كالأتي:



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري , قمع , ورق ترشيح , بيكر.

ايثانول مطلق, حامض الخليك الثلجي , انيلين , احد مشتقات البنزالديهيد.

طريقة العمل Procedure

1) **ضع في دورق دائري سعة 100 ml تقريبا 0.01 mol من مشتق البنزالديهيد مع 25ml من الايثانول المطلق.**
2) **رج الدورق جيدا ويضاف اليه 5 قطرات من حامض الخليك الثلجي. ثم حرك المزيج لذوبان مشتق البنزالديهيد .**
3) **أضف إليه 0.01 mol من الانيلين ثم استمر بالتحريك لمجانسة المواد لمدة ساعة تقريبا حيث سوف يظهر راسب .**
4) **رشح الراسب وجفف ثم اعد بلورته بالايثانول المطلق.**

أسئلة للمناقشة

1) **ما هي قواعد شف وكيف تتكون؟**
2) **أعطي تفاعلات قواعد شف؟**
3) **ما هي استخدامات قواعد شف؟**
4) **لماذا يتم استخدام الكحول المطلق في التجربة ؟**

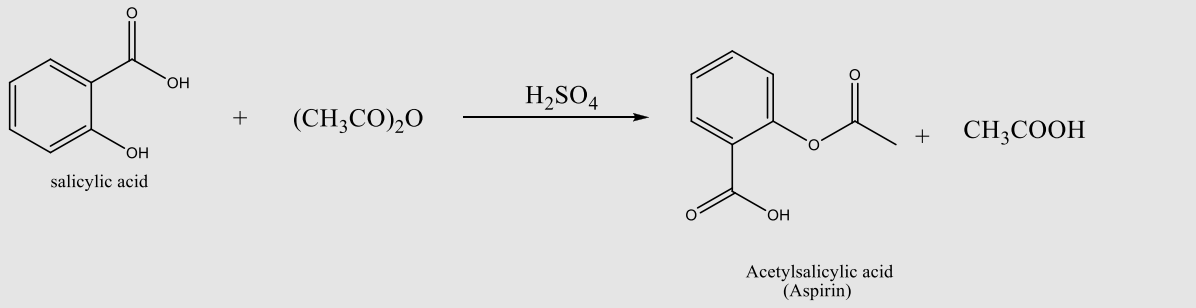
التجربة السابعة عشر: تحضير مركبات ذات فعالية فسيولوجية

الغرض من التجربة : تحضير (حامض استيل سالسليك) الاسبرين

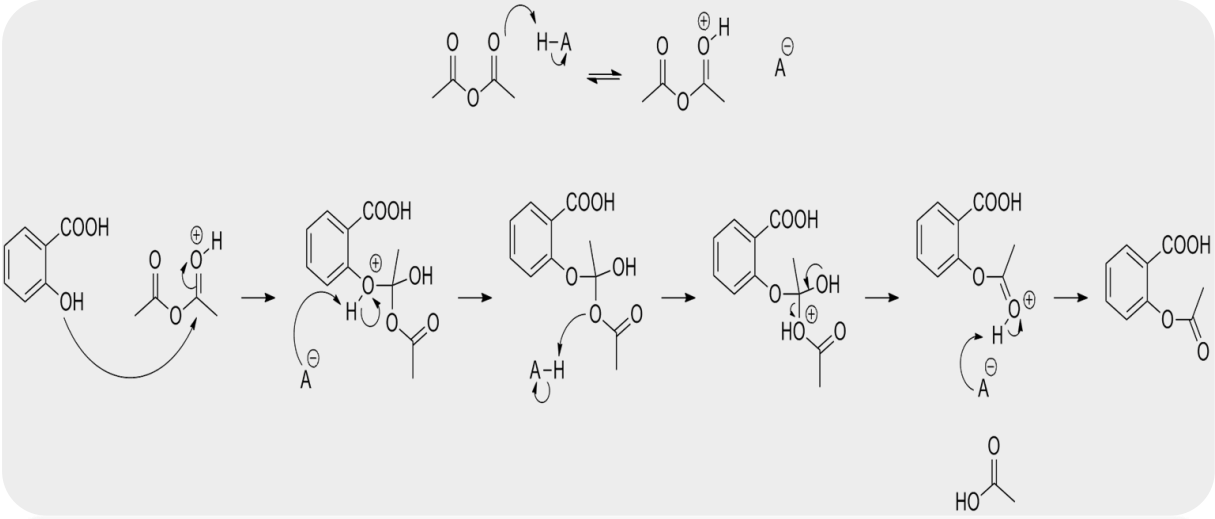
الجزء النظري

ان الفينولات لايمكن استلتها بسهولة في المحيط المائي كما في الامينات ، و تجري الاستلة مباشرةً مع انهيدريد الخليك بوجود كمية قليلة من حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد و ان حامض السالسليك (حامض اورثو هيدروكسي بنزويك) عند استلته يعطي حامض استيل سالسليك (الاسبرين)

يمكن تمثيل معادلة التفاعل كالاتي :



كما و يمكن توضيح ميكانيكية التفاعل كما يلي :



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق مخروطي ، اسطوانة مدرجة ، محرك زجاجي ، بيكر ، قمع بخنر ، محرار

حامض السالسليك ، انهيدريد الخليك ، حامض الكبريتيك المركز ، ماء مقطر ، حامض الخليك ، ايثانول

طريقة العمل Procedure

1) ضع(10 غم) من حامض السالسليك مع (15 غم ، 14مل) انهيدريد الخليك في دورق مخروطي صغير
2) اضف (5) قطرات من حامض الكبريتيك المركز و حرك الدورق لمزج محتوياته جيداً
3) سخن بلطف فوق حمام مائي بين (50-60) $^{\circ}$م مع التحريك لمدة (15) دقيقة
4) دع المزيج يبرد مع الرج بين فترة واخرى
5) اضف (150مل) من الماء و حرك جيداً ، ثم رشح تحت الضغط المخلخل
6) بلور الحامض الخام من مزيج حجوم متساوية من حامض الخليك و الماء

كما يمكن استخدام الطريقة التالية لتنقية حامض استيل سالسليك الخام

يذاب الصلب بحوالي (30 مل) من الكحول الاثيلي الساخن ثم يصب المحلول في (75 مل) من الماء الدافئ و عند انفصال مادة صلبة في هذه المرحلة يسخن المزيج قليلاً حتى الحصول على محلول متجانس ثم يترك المحلول الصافي ليبرد تدريجياً و ببطء فتنفصل بلورات ابرية من الاسبرين . يكون الناتج بحدود (13 غم).

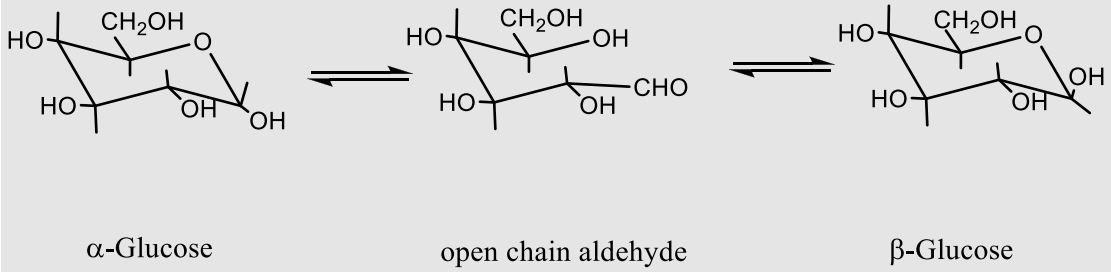
التجربة الثامنة عشر : استرة الكلوكوز

الغرض من التجربة : تحضير خامس خلات الكلوكوز

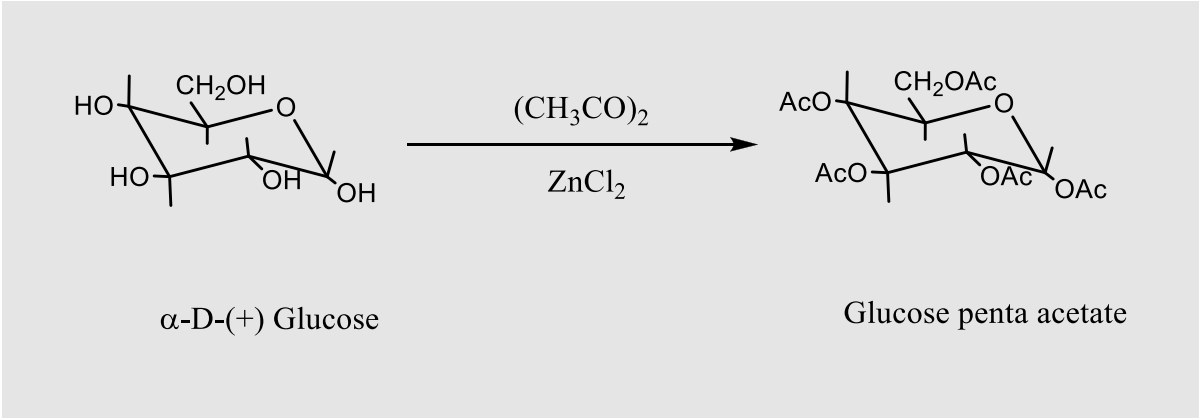
Preparation of Glucose Penta acetate

الجزء النظري:

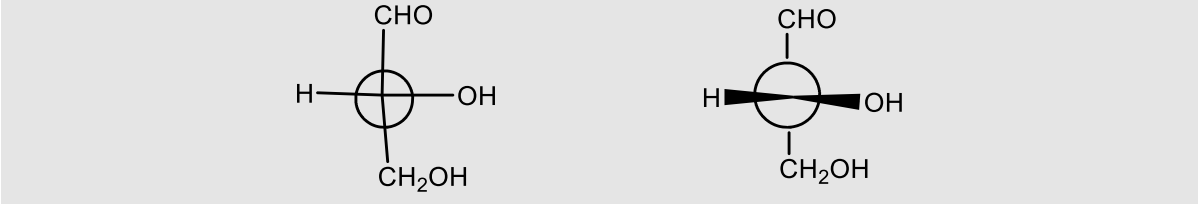
يعتبر هذا التفاعل اساساً في تحويل مجموعة (OH) الكحولية الى استر (esterification) و الجانب المهم فيه هو التأثير الفراغي (stereochemistry) يوجد الكلوكوز في المحلول بنسبة صغيرة جداً بشكل مركب الديهايدي ذي سلسلة مفتوحة كما هو مبين في ادناه :



والاشكال الاكثر استقراراً هي الاشكال الحلقية لنصف الاسيتال (Cyclic hemiacetal) ، كلوكوز α، β يمكن تمثيل تفاعل استرة الكلوكوز كما في المعادلة التالية :



يلاحظ في جميع الاشكال الموضحة في اعلاه عدم تغير التركيب الفراغي على ذرة الكاربون رقم (5) حيث ان لهذه الذرة الترتيب المطلق نفسه لذرة الكاربون غير المتناسقة (asymmetric carbon) في مركب الكليسرالديهايد – Glyceraldehyde (+)D لذا يقال عن هذه الجزيئات انها تعود للعائلة (D) للسكريات حيث يتشابه التركيب الفراغي لجميع مركبات هذه العائلة مع التركيب الفراغي المطلق للمركب (+)-Dكليسرالديهايد



الطريقة العملية المبينة في ادناه تؤدي الى انتاج مركب (α) خلات الكلوكوز كما هو مبين بالمعادلة اعلاه و لكن بما ان كلا مركبي (α) و (β) كلوكوز هما في تعادل (خلال المركب ذي السلسلة المفتوحة) فان المادة الداخلة في التفاعل قد تكون (α)- D – كلوكوز او (β) - D – كلوكوز او مزيجاً من كليهما

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

انهيدريد حامض الخليك ، كلوريد الزنك اللامائي ، (α)- D – كلوكوز ، ماء مثلج ، ميثانول

دورق دائري ، مكثف عاكس ، بيكر

طريقة العمل Procedure

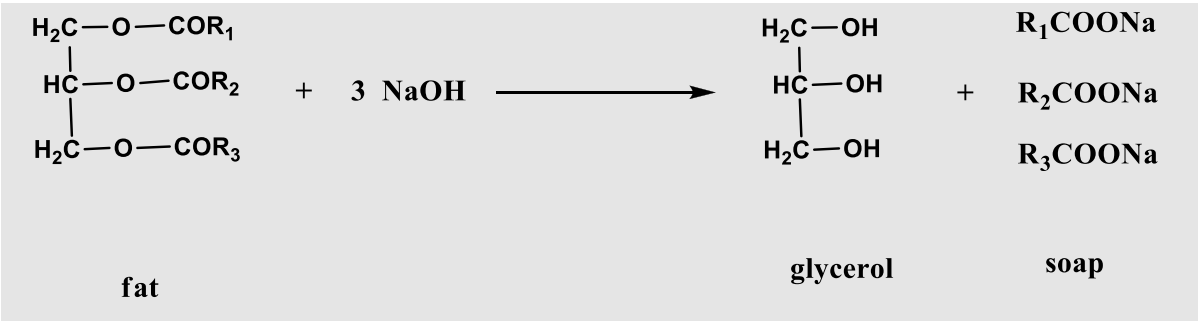
1) ضع (50 مل) من انهيدريد حامض الخليك و (0.5 غم) من كلوريد الزنك اللامائي (المسحوق او الحبيبي) في دورق دائري
2) ثبت مكثف تصعيد مائياً فوق الدورق و صعد على حمام مائي لمدة (5) دقائق
3) اضف (2 غم) من (α)- D – كلوكوز مع الرج المستمر لمحتويات الدورق اثناء الاضافة
4) سخن المزيج لمدة ساعة كاملة على حمام مائي
5) اسكب المزيج مع التحريك في (100 مل) من الماء الثلجي
6) استمر في التحريك الى ان يتبلور مركب الخلات الزيتي (قد تحتاج الى تبريد اضافي)
7) رشح الناتج و اغسله بقليل من الماء البارد و اعد البلورة من الميثانول ثم زن الناتج وسجل درجة الانصهار حيث ينصهر خامس خلات (α)- D – كلوكوز النقي بدرجة (112-114)°م

التجربة التاسعة عشر: التحلل المائي القاعدي للدهون

الغرض من التجربة : تحضير الصابون (ملح الحامض الدهني)

Preparation of Soap – Basic Hydrolysis of Fats

الجزء النظري:



يمكن استخدام اي دهن او زيت حيواني ام نباتي لاجراء هذه التجربة لكن الزيوت تحتوي على نسبة اكبر من الاحماض الكاربوكسيلية غير المشبعة مقارنة بالدهونات. الصابون الناتج يكون افضل لو استخدم دهن صلب مثل (شحم الخنزير ، زيت الكاكاو ، المارجرين ، دهن الطبخ التجاري ... الخ).

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دهن نباتي ، الكحول المثيلي ، هيدروكسيد الصوديوم ، كلوريد الصوديوم

دورق دائري ، مكثف تصعيد ، ملعقة ، قمع هرش

طريقة العمل Procedure

1) اخلط (3 غم) من الدهن مع (50 مل) من الميثانول و (3 غم) من هيدروكسيد الصوديوم في دورق مدور سعة (100 مل)
2) ثبت مكثف تصعيد فوق الدورق و سخن على حمام مائي لمدة (30 دقيقة)
3) تخلص من الكحول المثيلي بوساطة التقطير البسيط
4) اذب الراسب المتبقي في (50 مل) من الماء (في المجال الصناعي يستخدم محلول مائي قاعدي و لكن المحلول الكحولي القاعدي يعطي تحللاً اسرع)
5) يفصل الصابون باضافة (5 غم) من كلوريد الصوديوم بما يدعى بعملية التمليح (مثال على تأثير الايون المشترك على الاذابة)
6) رشح خثارة الصابون بقمع هيرش Hirsch funnel و جفف الصابون بين طبقات من ورق الترشيح

التجربة العشرون : عزل المنتجات الطبيعية

الغرض من التجربة : عزل الكافائين من الشاي

Isolation of natural products

الجزء النظري:

يعد الكافائين من اهم و اشهر المنتجات الطبيعية لمشتقات المثيل للزانثالين حيث يوجد الكافائين في الشاي الاخضر و الاسود و تعتمد نسبته على طبيعة الشاي وطريقة و منطقة زراعته وعلى العمليات التي تجري عند صناعته ، وهذه النسبة تتراوح بين (2-4.6%) ، فمثلاً يحتوي الشاي الصيني الاسود على نسبة تتراوح بين (2.6-3.6%) ، اما البرازيلي (2.2-2.0%) ، بينما التركي (2.1-4.6%) من الكافائين. كما يوجد الكافائين ايضاً في نباتات اخرى مثلا حبوب القهوة و الكاكاو وللكافائين تأثير مهدئ على الجهاز العصبي المركزي.

في هذه التجربة يفصل الكافائين من اوراق الشاي باستخلاصه بالكحول الاثيلي و امتصاص المستخلص على اوكسيد المغنيسيوم.

الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

جهاز السوكسليت للاستخلاص (soxhlet) ، جهز التنقية بالتسامي ، جهاز التقطير تحت الضغط المخلخل

هيدروكسيد الامونيوم ، اوكسيد المغنيسيوم ، الكلوروفورم ، هيدروكسيد الصوديوم ، ايثانول 95% ، حامض الكبريتيك ، حامض النتريك ، الشاي

طريقة العمل Procedure

1) توضع (100 غم) من الشاي المسحوق جيداً في جهاز ال (soxhlet) و تستخلص لمدة (3 ساعات) ب(400 مل) من الايثانول .
2) ينقل المستخلص الى جفنة خزفية تحتوي (50 غم) من اوكسيد المغنيسيوم مع (300 مل) من الماء
3) يبخر المزيج حتى الجفاف فوق حمام بخاري مع الرج المتناوب .
4) يغلي المتبقي مرة واحدة مع (500 مل) من الماء ثم يرشح وهو ساخن بقمع بخنر.
5) يضاف (50 مل) من حامض الكبريتيك (10%) الى الراشح ويركز الراشح الى ثلث الحجم الاصلي باستخدام التقطير تحت الضغط المخلخل.
6) يرشح المحلول وهو ساخن بإزالة الرواسب .
7) يستخلص الراشح ب(30X5 مل) من الكلوروفورم ثم الى المحلول الاصفر الشاحب بضعة ملليترات من محلول هيدروكسيد الصوديوم (1%) بإزالة اللون ثم تفصل الطبقة المائية وتعاد معاملة محلول الكلوروفورم ببضعة ملليترات من الماء .

8) يبخر الكلوروفورم ويتبقى الكافائين الذي تعاد بلورته من كمية قليلة جدا من الماء الساخن .