

## الفصل الرابع

### الكشف عن المجموعات الوظيفية

### في بعض المركبات العضوية المختلفة

- التحليل العنصري الوصفي.
- تجمعات C, H, S [N, O].
- تجمعات C, H, N [O].
- تجمعات C, H [O].

obeikandi.com

## الفصل الرابع

### الكشف عن المجموعات الوظيفية

#### في بعض المركبات العضوية المختلفة

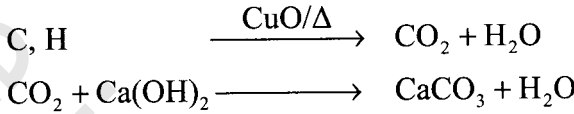
يمكن تصنيف المجموعات الوظيفية إلى أربع تجمعات رئيسية، وبالاعتماد على محتواها العنصري تسهل عملية التعرف عليها، فالمجموعة الأولى: هي التي تحتوي على الكربون والهيدروجين (تجمعات C, H)، والثانية: مجموعة النيتروجين لاحتوائها على هذا العنصر بالإضافة إلى العنصرين السابقين (تجمعات C, H, N)، الثالثة: مجموعة الكبريت (تجمعات C, H, S) ويمكن أن تحتوي هذه المجموعة على النيتروجين، الرابعة: وهي مجموعة الهالوجين لاحتوائها على ذرة هالوجين أو أكثر (تجمعات C, H, X) ويمكن أن تحتوي هذه المجموعة على عنصري الكبريت والنيتروجين أو أحدهما.

ينسب المركب تحت الدراسة بما يحويه من مجاميع وظيفية إلى أي من هذه التجمعات عن طريق إجراء التحليل الوصفي للعناصر مع اعتبار وجود أو عدم وجود الأكسجين.

#### التحليل العنصري الوصفي:

الكشف عن الكربون والهيدروجين: تحتوي جميع المواد العضوية على عنصر الكربون والهيدروجين وللكشف عنهما تسخن المادة مع أكسيد النحاس في أنبوبة اختبار حيث تتفكك المادة العضوية ويتأكسد الكربون بفعل أكسيد النحاس متحولاً إلى ثاني أكسيد الكربون الذي يكشف عنه بتعكير ماء الجير. أما

الهيدروجين فيتأكسد إلى الماء الذي يتبخر ويتكاثف على الطرف العلوي البارد للأنبوبة، ويمكن الكشف عن قطرات الماء باستعمال كبريتات النحاس اللامائية التي يتحول لونها إلى اللون الأزرق عند اختلاطها بالماء. وفي الأغلب لا حاجة للكشف عن هذين العنصرين؛ لأن كل المركبات العضوية غالباً ما تحتوي على هذين العنصرين.



الكشف عن النيتروجين، الكبريت والهالوجين (تجربة لاسان Lassaigne Test):

تعتمد هذه التجربة على تسخين قليل من المادة العضوية مع قطعة صغيرة مفرودة من الصوديوم، تلف هذه القطعة على المادة ثم توضع في أنبوبة احتراق صغيرة ويكون التسخين في بادئ الأمر بقرب الحافة الخارجية من اللهب مع ملاحظة إبعاد الأنبوبة عن اللهب عندما يلاحظ أي تفاعل، يستمر في التسخين بالطريقة نفسها حتى ينتهي التفاعل تماماً، تسخن بعد ذلك عند الجزء الداخلي للهب وبشدة حتى درجة الاحمرار، ثم تسقط في كأس صغير به ماء مقطر فتتكسر الأنبوبة أو تكسر بمساعدة ساق زجاجي، بذلك يختلط ما بها من محتويات مع الماء الذي يذيب المادة المتكونة من اتحاد الصوديوم بالعناصر الموجودة بالمركب العضوي؛ وذلك بغليان محتويات الكأس ويرشح.

أما إذا كان المركب العضوي سائلاً فيتبع الآتي:

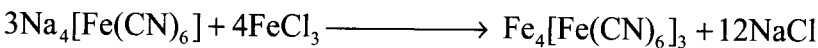
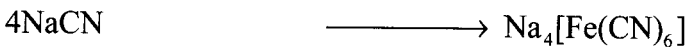
توضع قطعة صغيرة من الصوديوم النظيف في أنبوبة احتراق صغيرة وقوية وتسخن حتى ينصهر المعدن، يبعد اللهب ثم تضاف قطرة واحدة من السائل بالقطارة على الصوديوم المصهور وإذا حدث تفاعل شديد تبعد الأنبوبة حتى يهدأ التفاعل تضاف بعد ذلك قطرة أخرى من السائل. وهكذا حتى أربع قطرات تترك 3

قطرات، أو تخلط المادة السائلة مع النفثالين حيث تمتص ثم تسخن الأنبوبة حتى ينتهي التفاعل، تسقط الأنبوبة وهي ساخنة في كأس يحتوي على 10 cm<sup>3</sup> من الماء المقطر؛ حيث تكسر الأنبوبة ثم ترشح كما سبق في الحالة الصلبة وتحدث التفاعلات الآتية:



ولهذا يقسم الرشيح إلى ثلاثة أجزاء للكشف عن العناصر الثلاثة:

(أ) في الجزء الأول (الكشف عن النيتروجين): يكشف عن قاعدية الرشيح بورقة دوار الشمس، فإن لم يكن قاعدياً يضاف إليه قليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، يضاف بعد ذلك حوالي 1 ml من محلول كبريتات الحديدوز حديث التحضير، يسخن المحلول قليلاً ثم تضاف قطرة من كلوريد الحديدك، يحمض بحمض الكبريتيك المخفف ويبرد، فإذا تكون لون أو راسب أزرق أو أخضر (أزرق بروسيا) يدل ذلك على وجود النيتروجين:



(ب) الجزء الثاني (الكشف عن الكبريت): يقسم إلى جزأين:

1. الجزء الأول: يضاف نيترو بروسيد الصوديوم إلى مقدار صغير من الرشيح القلوي، حيث يتكون لون أرجواني في حالة وجود الكبريت.

2. يضاف للجزء الثاني بعد تحميضه بحمض خليك محلول خلات الرصاص، حيث يتكون كبريتيد الرصاص على هيئة راسب أسود يدل على وجود أيون الكبريتيد، وبالتالي يدل على وجود الكبريت في المركب.



(ج) الجزء الثالث من الرشيح (الكشف عن الهالوجين):

1. في حالة عدم وجود نيتروجين أو كبريت في المركب: يؤخذ الجزء الثالث من الرشيح في تجربة لاسان ويحمض بإضافة حمض نيتريك مخفف.

2. في حالة وجود النيتروجين أو الكبريت أو في وجودهما معاً: في هذه الحالة يعدل الاختبار السابق على النحو التالي: يضاف إلى الرشيح الناتج من تجربة لاسان بعض مليمترات من حامض الكبريتيك المخفف، ثم يغلى المحلول حتى تلت حجمه، يضاف إليه بعد تبريده محلول نترات الفضة، فإذا ظهر راسب من هاليد الفضة كان دليلاً على وجود الهالوجين.



الهدف من الغليان هو التخلص من الكبريت على هيئة كبريتيد الهيدروجين المتطاير، وذلك قبل الكشف عن الهالوجينات، وإلا بتفاعل سيانيد الصوديوم أو كبريتيد الصوديوم الذي قد يوجد في المحلول مع نترات الفضة معطياً راسباً قد يسبب اختفاء لون راسب هاليد الفضة.

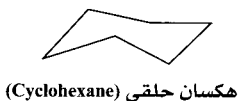
3. الكشف عن الهالوجين باختبار بايلشتين Beilstein's test: تسخن المادة المحتوية على أحد الهالوجينات بملامسة أكسيد النحاس على لهب بنزين، حيث يعطي هاليد النحاس الذي يحول لون لهب المصباح إلى لون أزرق يميل إلى أخضر نتيجة تطاير الهالوجين، ويجري هذا الاختبار على النحو التالي: يؤخذ سلك نحاس سميك طوله حوالي 12 cm ويلوى طرفه ثم يسخن هذا الطرف لدرجة الاحمرار، يغمس بعد ذلك في المادة المراد الكشف عن محتواها الهالوجيني ويعاد التسخين على ذرات المادة ومن الملاحظ أن بعض المركبات العضوية المحتوية على عنصر النيتروجين ولا تحتوي على الهالوجين تعطي هذا الاختبار، أي يتلون لون اللهب باللون الأخضر وذلك نتيجة تكوين سيانيد النحاس المتطاير وعلى ذلك لا يؤخذ بهذا الاختبار إلا إذا كان سلبياً أي أنه يستخدم لنفي وجود الهالوجينات في المركب أو في حالة الإثبات عن وجود الهالوجين في غياب النيتروجين من المركب.

### تجمعات [C, H, (O)]:

ينسب لهذه المجموعات طوائف الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية والكحولات والفينولات والألدهيدات والكي-tonات والأحماض الكربوكسيلية وأملاحها والأسترات والإنهيدرات والإثيرات والكربوهيدرات.

### الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية:

الهيدروكربونات الأليفاتية، منها المشبعة، مثل:



ع - أوكتان (n-Octane)

وهذه المركبات غير نشطة كيميائياً لأنها مشبعة وجميع روابطها من نوع سجما، وهذه الرابطة قوية من الصعب كسرها بالتفاعلات الكيميائية العادية

## الشامل في الكيمياء العضوية العملية

ولكن عند استخدام طاقة ضوئية يمكن أن تدخل هذه المركبات في تفاعلات استبدال وخاصة مع ماء البروم أو البروم في رابع كلوريد الكربون أو اختبار برمنجات البوتاسيوم حيث لا يزيل لون البرمنجات.

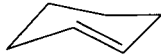
1. تجربة البرومين: يضاف 3-4 قطرات من ماء البروم في أنبوبة اختبار تحتوي 1 ml من الهيدروكربون المشبع يلاحظ عدم اختفاء لون البرومين، تعرض الأنبوبة بعد ذلك لضوء الشمس، يلاحظ اختفاء اللون بعد المادة السائلة 15 دقيقة، ويمكن الكشف عن غاز HBr المتصاعد من الأنبوبة بتعريض ورقة دوار الشمس الزرقاء والمبللة بالماء إلى فوهة الأنبوبة فتحمر الورقة.



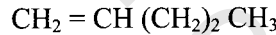
ويمكن إعادة التجربة بإذابة البروم في رابع كلوريد الكربون بدلاً من الماء؛ حيث تلاحظ المشاهدة السابقة نفسها.

2. محلول برمنجات البوتاسيوم: يضاف إلى 1 ml من الهيدروكربون المشبع 2 ml محلول برمنجات البوتاسيوم (5%) و 1 ml حامض كربونات الصوديوم (10%)، ترج الأنبوبة ثم تترك فيلاحظ عدم اختفاء لون البرمنجات.

الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة، مثل:



هكسين حلقي (Cyclohexene)

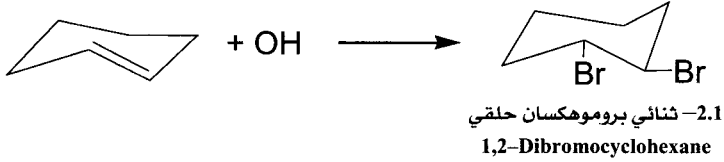


1- بنتين (1-Pentene)

تعطي هذه المركبات تفاعل البروم في رابع كلوريد الكربون حيث تخفي لون البروم ولكن التفاعل في هذه الحالة تفاعل إضافة وليس استبدال لسهولة كسر الرابطة غير المشبعة.



كذلك تتفاعل هذه المركبات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم ويختفي لونها نتيجة كسر الرابطة الثنائية وتكون مركب جليكولي.

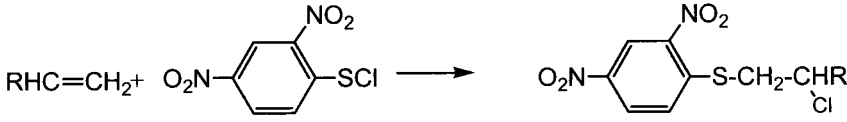


1. تجربة البرومين: تضاف قطرات من محلول البروم في رابع كلوريد الكربون (2%) إلى 1% من محلول المادة في رابع كلوريد الكربون إن كانت المادة صلبة أو على المادة مباشرة إن كانت سائلة في أنبوبة اختبار، ترج الأنبوبة حيث يلاحظ اختفاء لون البروم.

2. اختبار البرمنجنات: تضاف قطرات من محلول 1% برمنجنات بوتاسيوم إلى المادة مباشرة إن كانت سائلة أو بإذابة 5 gm من المادة في 1 ml أسيتون وذلك في أنبوبة اختبار، فإذا اختفى لون البرمنجنات وتكون راسب من أكسيد المنجنيز فإن المركب يحتوي على رابطة مزدوجة.

يمكن التأكد من تفاعلات الكشف السابقة بتحضير مشتقات هذه المركبات مثل إجراء تفاعل إضافة 4.2-ثنائي نيتروفلن سلفانيل كلوريد. أما الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة فيكتفي بقياس درجة انصهارها حيث إنها مركبات غير نشطة.

## الشامل في الكيمياء العضوية العملية

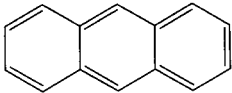


(ملاحظة وتبويه: يجب توخي الحذر من عدم رفع درجة حرارة تسخين هذا الكاشف بل يكون التسخين عند أقل من 100 °م).

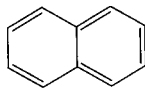
في حالة الألكينات: في أنبوبة اختبار بوضع 0.2 gm من مركب 4.2- ثنائي نيتروفلن سلفانيل كلوريد، ويضاف إليه 3 ml حامض خليك ثلجي، ثم 0.5 ml من الألكان، يسخن الخليط على حمام بخار مدة 15 دقيقة، يبرد ثم ترشح المادة الصلبة (ربما يلزم التبريد لترسيب الناتج) يبلور الناتج من الإيثانول.

أما في حالة الألكاينات: يذاب 0.2 gm من الكاشف السابق في 15 ml كلوريد الإيثيلين ويبرد المحلول عند درجة صفر° ويحفظ الألكاين بكمية وافرة ويحفظ الخليط مدة ساعتين عند الدرجة السابقة نفسها، ييخر بعد ذلك السائل وتجمع المادة.

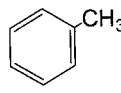
### الهيدروكربونات الأروماتية:



انثراسين  
Anthracene



نفتالين  
Naphthalene



تولوين  
Toluene



بنزين  
Benzene

هذه المركبات منها ما هو سائل مثل: البنزين والتولوين، ومنها ما هو صلب مثل النفثالين والانثراسين، ومن السوائل ما لا يمتزج بالماء ومن المواد الصلبة ما لا يذوب في الماء ولكنها تذوب بسهولة في الأسيتون والكحول. وجميعها مواد متعادلة لا تذوب في الأحماض المخففة أو القلويات وتشتعل بلهب مدخن. تعطي تفاعلات الاستبدال الخاصة بالمركبات مثل النيترة والسلفنة كما أنها تكون البكرات وتفاعل فريدل كرافتس.

**النيترة Nitration:** يحضرا 5 ml من مزيج النيترة (بمزج كميات متساوية من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز ثم يبرد) يضاف إلى هذا المزيج حوالي 1 ml بنزين أو تولين أو أي هيدروكربون أروماتي آخر بالتدرج مع الرج مدة دقيقتين، يضاف إلى ماء بارد؛ يلاحظ انفصال مركب النترو على هيئة راسب أو سائل أصفر ذي رائحة تشبه رائحة اللوز المر. (تجربة الاختزال والكشف عن الأمين الناتج للتأكد من دخول مجموعة النيترو).

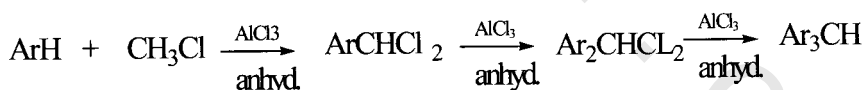
في حالة نتره النفثالين أو الهيدروكربون الصلب يذاب حوالي 0.5 gm منه في 3 ml حمض خليك تلجى بالتسخين الهين، يبرد المحلول ثم يضاف إليه 0.5 ml حمض نترك مركز ويسخن لمدة دقيقة، يضاف الناتج إلى ماء بارد، يلاحظ ترسب مركب النترو. (نتره الأنثراسين صعبة جداً ولا تستخدم كاختبار كفي للأنثراسين).

**السلفنة Sulfonation:** يضاف 2 ml حمض كبريتيك مركز بالتدرج إلى حوالي 1 ml من الهيدروكربون الأروماتي في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة، يرج المزيج ويسخن هينا لمدة دقيقة ثم يضاف إلى ماء بارد. يلاحظ تكون حمض السلفونيك.

**تكوين البكرات Picrate formation:** تكون كثير من الهيدروكربونات الأروماتية نواتج بلورية عند تفاعلها مع حمض البكريك تدعى البكرات، ولا

يمكن فصل بكرات البنزين والتولوين بينما يمكن فصل بكرات النفتالين والأنثراسين، يضاف حوالي 1 ml محلولاً مركزاً لحمض البكريك في الأسيتون إلى 1ml محلول مركز بارد من النفتالين أو الأنثراسين في الأسيتون، يرج المزيج جيداً ثم يترك لفترة قصيرة يلاحظ انفصال بكرات النفتالين على هيئة بلورات إبرية صفراء في حالة الأنثراسين تكون البكرات ذات لون أحمر مميز، وتكون نسبة ذوبانها أكثر من بكرات النفتالين، ولذلك يجهز محلول مركز من الأنثراسين في الأسيتون بالتسخين ثم يضاف إليه محلول مركز بارد من حمض البكريك في الأسيتون بالتدريج حتى يتكون أغمق لون أحمر ممكن تكوينه (إذا زاد حمض البكريك يفتح لون المحلول إلى الأصفر) يسخن حتى نحصل على محلول رائق ثم ينقل إلى جفنة ويبرد. يلاحظ ترسب بلورات بكرات الأنثراسين الحمراء.

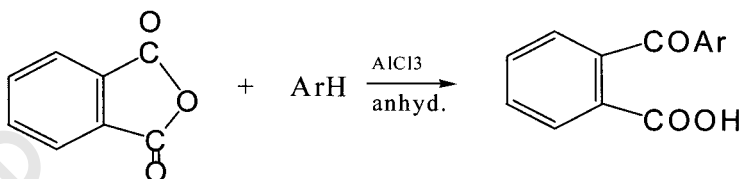
**تفاعل فريدل كرافتس - Crafts - Fridel:** يستخدم هذا الاختبار للكشف عن الهيدروكربونات الأروماتية ومشتقاتها الهالوجينية، حيث تعطي الهيدروكربونات الأروماتية ألواناً مع هذا الاختبار يعتمد على عدد الحلقات فإذا كانت حلقة واحدة فإن اللون يكون برتقالياً محمراً، أما النفتالين فيعطي لوناً أزرق والفينانثرين يعطي لوناً قرمزيّاً.



وتتم هذه التجربة بوضع 0.1 gm من كلوريد الألومنيوم اللامائي في أنبوبة اختبار (يجب أن يكون كلوريد الألومنيوم جافاً وخالياً من الرطوبة) وتسخن هذه الأنبوبة في وضع أفقي حتى يتسامى الملح على جدار الأنبوبة البارد، تترك الأنبوبة لتبرد ثم يضاف محلول مكون من 0.2 gm من الهيدروكربون الجاف في 15 قطرة من الكلوروفورم، ويلاحظ اللون المتكون.

تحضير مشتق للهيدروكربونات الأروماتية:

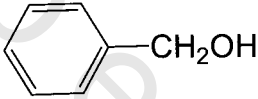
تتفاعل الهيدروكربونات الأروماتية مع أنهدريد حمض الفثاليك في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي، وتكون أحماض أورثو- أرويل بنزويك المقابلة



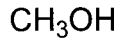
وذلك بوضع خليط من 15 gm من الهيدروكربون الجاف، و 5 ml من كلوريد الميثلين الجاف أو 2.1- ثنائي كلوروايثان، و 2.5 gm بودرة كلوريد الألومنيوم اللامائي كذلك 1.2 gm أنهدريد فيثاليك في دورق مستدير القاع سعة 25 ml. يثبت عليه مكثف ويوضع في الدورق خرزة للجليان يسخن الخليط على حمام مائي حتى الغليان مع التقليب مدة 30 دقيقة، يبرد الخليط في الثلج ثم يضاف 10 ml من حامض الهيدروكلوريك المركز. يضاف 45 ml ماء ويرج الخليط فيلاحظ تكون طبقتين ينقل إلى قمع فصل ويضاف إليه 25 ml إيثر ويرج، تفصل الطبقة المائية وتغسل طبقة الإيثر مرتين بحامض هيدروكلوريك (2.5 مول) لإزالة بقايا أملاح الألومنيوم. تستخلص طبقة الإيثر بحرص بحوالي 25 ml محلول كربونات صوديوم، ثم تفصل الطبقة المائية في كأس. حيث تحمض بإضافة 30 ml حامض هيدروكلوريك (1 مول) ببطء مع التقليب. يجمع الراسب بترشيحه في قمع بوختر ثم يبلور من الإيثانول أو حمض الخليك.

### الكحولات:

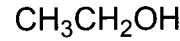
تصنف الكحولات إلى كحولات أولية، ثانوية وثالثية نسبة إلى عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة مع ذرة الكربون التي تحملها مجموعة (OH) في الكحول فإن كانت تحمل ذرتي هيدروجين تسمى أولية.



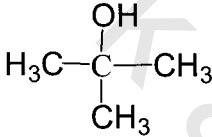
كحول البنزائل  
Benzyl alcohol



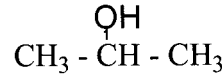
كحول الميثيل  
methyl alcohol



كحول الإيثيل  
Ethyl alcohol



كحول بيوتيل (ثالثي)  
Tert-butyl alcohol



2- الكحول برويل (ثانوي)  
2-propanol

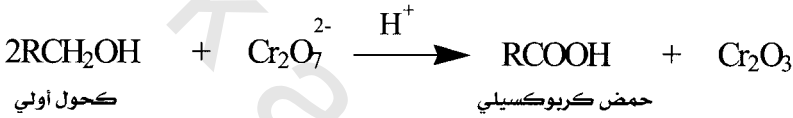
وإن كانت تحمل ذرة هيدروجين واحدة تسمى ثانوية، وإذا لم تحمل أي ذرة هيدروجين تكون ثالثية، وللكشف عن هذه الطائفة يتبع الآتي (لا بد من غياب مجموعة الكربوكسيل):

1. يضاف جزء صغير من المادة إلى 1 ml من كلوريد الأسيتيل، يحدث فوران شديد نتيجة تصاعد غاز HCl الذي يدل على وجود مجموعة (OH). ويمكن استخدام كلوريد البنزويل (مادة مسيلة للدموع) بدلاً من كلوريد الأسيتيل، ويحتاج الأمر في هذه الحالة إلى التدفئة.

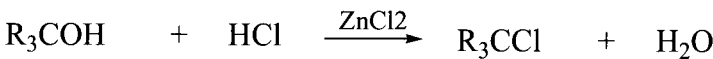
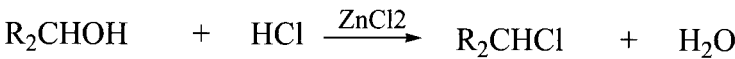
2. اختبار معدن الصوديوم. تضاف قطعة صغيرة ولامعة من الصوديوم إلى إيثر جاف أو بنزين جاف في أنبوبة اختبار (إذا لوحظ خروج غاز فهذا دليل على أن المذيب غير جاف، ويلزم الأمر الانتظار حتى توقف خروج الغاز) تضاف

قليل من المادة فإذا لوحظ تصاعد غاز الهيدروجين فيدل ذلك على وجود مجموعة OH.

3. تتأكسد الكحولات الأولية والثانوية (ولهذا يجرى هذا الاختبار للفرقة بينها وبين الثالثية) بواسطة محلول 1٪ من ثنائي كرومات البوتاسيوم وقطرة من حامض الكبريتيك وتسخينه، يلاحظ تغير لون البيكرومات ويتحول إلى اللون الأخضر المزرق (إذا كان الكحول غير ذائب في الماء فيمكن إذابته في الأسيتون) ويمكن أن تشم رائحة الألدheid النفاذة خلال التفاعل.



4. اختبار لوكاس: يستخدم هذا التفاعل أيضاً للتمييز بين أصناف الكحولات، حيث يعامل الكحول بمزيج من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك الجاف؛ ليتكون كلوريد الألكيل المقابل، فإذا تكون الناتج بسرعة يكون الكحول ثالثياً، بينما يتأخر التفاعل مع الكحول الثانوي، أما الكحول الأولي فلا يعطي تعكير تكوين كلوريد الألكيل بل يبقى ذائباً في الكاشف على هيئة ملح أوكسونيوم



5. تكوين اليودوفورم: يعطي هذا الاختبار راسباً ذا رائحة كريهة مع الكحولات الثانوية، حيث تؤكسد هيبوأيدوات الصوديوم هذه الكحولات إلى كيتونات، ثم تحل فيه ذرات اليود محل هيدروجين مجموعة الميثيل التي لا تلبث أن تتفكك في الوسط القاعدي لليودوفورم وملح الحمض المقابل كما يلي:



(ولهذا فإن المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الأستيل ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) تعطي هذا التفاعل أي تستكمل كما في المعادلة الثالثة، ولا تعطي الكحولات الأولية-عدا الكحول الإيثيلي-هذا التفاعل.

وتجري هذه التجربة على النحو التالي:

توضع قطرات من الكحول الثانوي السائل أو 0.2 gm إن كان صلباً في أنبوبة اختبار، يضاف إليه 5 ml ماء ويرج، يضاف 1 ml محلول 10% محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم يضاف محلول اليود المحتوي على يوديد البوتاسيوم حتى يتلون المحلول بلون اليود ثم يوضع في حمام مائي مدة بسيطة، وفي حالة اختفاء اللون عند وضعه في الحمام تضاف زيادة من محلول اليود ويترك 5 دقائق مع الرج. إذا انتهت الفترة السابقة دون تغير لون اليود، تضاف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم السابق للتخلص من زيادة اليود ثم يضاف ماء ويترك جانباً، يلاحظ تكون راسب الأيودوفورم (ذي اللون الأصفر الليموني).

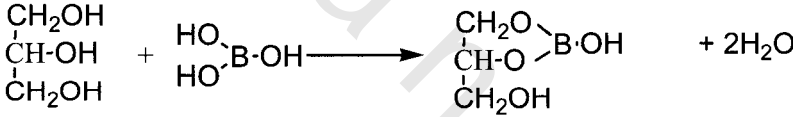




7. اختبار البوركس (للكشف عن الجليسرول كحول عديد الهيدروكسيل) في هذا الكشف تضاف قطرات من الفينول فتالين إلى محلول مخفف من البوراكس (بورات الصوديوم)، يظهر لون أرجواني وعند إضافة الجليسرول يختفي اللون ولكنه يعود إلى الظهور ثانية عند التسخين ويختفي مرة أخرى عند التبريد. ويعود ذلك إلى أن بورات الصوديوم تعطي حمض البوريك (حمضاً ضعيفاً) وهيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) ولذلك يكون محلول البوراكس قلوي التأثير، أما في حالة وجود الجليسرول فيتكون حامض قوي نتيجة تفاعل حمض البوريك معه وهذا يتحلل بالتسخين ويعود بالتبريد.



حمض البوريك

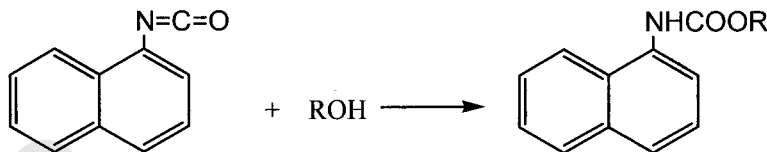


تحضر مشتقات الكحولات للتأكد من تشخيصها وذلك على النحو التالي:

1. تحضير 5.3- ثنائي نيتروبنزوات 5.3-Dinitrobenzoate (يتوخى الحذر عند إجراء هذه التجربة، وذلك للتأثير الكاوي للكاشف المستخدم وهو 3، 5 - ثنائي نيتروبنزويل كذلك فإن رائحة البيريدين المستخدم كمذيب له رائحة كريهة وضارة، لهذا تجرى هذه التجربة في دولاب سحب الغازات).  
يوضع 1 gm من الكاشف 5.3- ثنائي نيتروبنزويل في دورق صغير مستدير القاع سعته 25 ml يضاف إليه 1 gm من الكحول في 5 ml بيريدين، يثبت مكثف على الدورق ويسخن حتى الغليان مدة 10-15 دقيقة. يترك المخلوط ليبرد وبعد ذلك يوضع في الثلج حتى يترسب الناتج ويرشح في قمع بوخنر ثم

يغسل الراسب بحوالي 15 ml من محلول كربونات الصوديوم (0.2 مول) وذلك للتخلص من حامض 5.3- ثنائي نيتروبنزويك، ثم يغسل بالماء.

2. تحضير ألفا - نافثيل كربامات ( $\alpha$ -naphthyl isocyanate) مع الكحول.

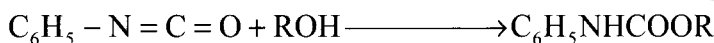


ويجب أن يكون الكحول جافاً وإلا فإن الأيزوسيانات يتفاعل مع الماء على النحو التالي:



وفي هذه التجربة (التي تجرى في دولاب سحب الغازات) يوضع حوالي 0.5 gm من الكحول في أنبوبة اختبار جافة ثم يضاف بحرص 0.8 ml ألفا-نافثيل أيزوسيانات ثم ترج الأنبوبة بلطف حيث يلاحظ بدء التفاعل وإذا لم يلاحظ ذلك تسخن الأنبوبة في حمام مائي مدة 15 دقيقة، تبرد بعد ذلك في حمام ثلجي مع حك جدار الأنبوبة بساق زجاجية حيث تتكون بلورات الكربامات يرشح الناتج ويبلور.

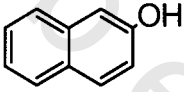
3. تتفاعل الكحولات مع فنييل أيزوسيانات لينتج alkyl-N-carbamate-phenyl المقابل



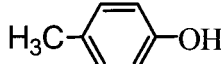
وذلك بالطريقة السابقة نفسها مع استبدال فنيل أيزوسيانات بدلاً من ألفا - نافثيل أيزوسيانات.

### الفينولات:

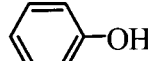
تحتوي الفينولات على مجموعة هيدروكسيل كما في الكحولات إلا أن هذه المجموعة تتصل بحلقة الفل مباشرة ومنها.



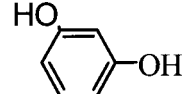
بيتا - نافتول  
β-Naphthol



بارا - كريزول  
p-Crezol



فينول  
phenol

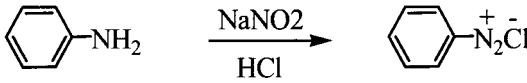


ريزرسينول  
Resorcinol

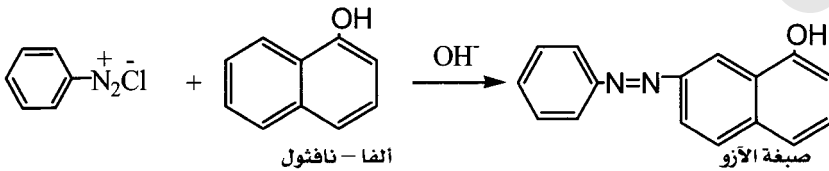
### اختبارات التشخيص:

1. تعطي الفينولات عند تفاعلها مع كلوريد الحديد المتعادل متراكبات ذات لون يتراوح من الأحمر فالأزرق أو القرمزي أو الأخضر، وفي هذا الاختبار تضاف قطرات قليلة من محلول مائي لكلوريد الحديد إلى محلول مكون من قطرات من الفينول (أو 0.3 gm منه إن كان صلباً) في 2 ml من الإيثانول، يرج المخلوط ويلاحظ اللون الناتج.

2. اختبار الآزو: الآزو صبغات ملونة يعتمد لونها على نوع الفينول وكذلك على ملح الديازونيوم الذي يزدوج مع الفينول.



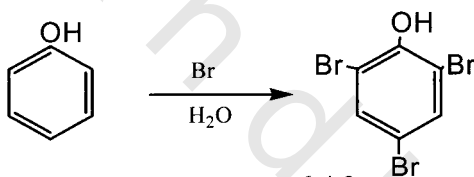
Phenyldiazonium chloride



ألفا - نافتول  
A - Naphthol

وتجرى التجربة كالآتي: يذاب 2-3 قطرة من الأنلين في أنبوبة اختبار بواسطة 1 ml حمض هيدروكلوريك مركز، ثم يضاف 3 ml ماء، تبرد الأنبوبة في الثلج لدرجة الصفر المئوي، يضاف قطرات من محلول نترات الصوديوم إلى الأنبوبة الأولى مع التقليب والتبريد، في أنبوبة اختبار أخرى، يحضر محلول الفينول وذلك بإذابة 0.5 gm منه في 3 ml محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) ويبرد ثم يضاف المخلوط الأول إلى هذه الأنبوبة الأخيرة، يلاحظ تكون لون أو راسب من صبغة الأزو يتفاوت من اللون البرتقالي إلى الأحمر الداكن حسب الفينول المستخدم ففي حالة ألفا-نافثول يلاحظ تكون راسب أحمر طوي وفي حالة بيتا-نافثول يكون راسب أحمر قرمزي.

3. تكوين مشتقات البروم: تعمل الفينولات في محاليلها المركزة على اختفاء لون البروم ويتكون راسب أبيض من مركب عديد البروم الفينولي.



6.4.2 - ثلاثي بروموفينول

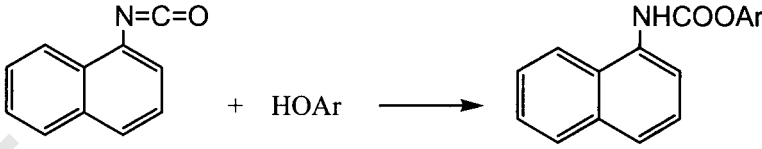
2,4,6-tribromophenol

وفي هذه التجربة يضاف محلول البروم قطرة قطرة إلى المحلول الفينول (01 gm في 15 ml ماء) ويرج الخليط بعد كل إضافة، يلاحظ اختفاء لون البروم، يستمر في إضافة البروم حتى القطرة التي لا يختفي فيها اللون ومن ثم يلاحظ تكون راسب أبيض.

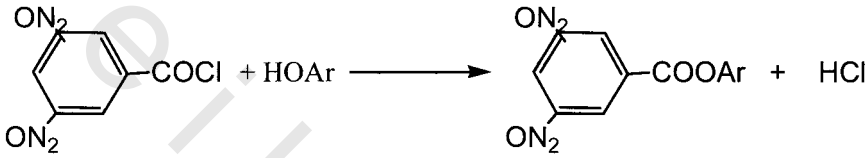
مشتقات الفينول التي يمكن تحضيرها:

1. يمكن تحضير مشتقات البروم السابق ذكرها مع ترشيح الراسب وبلورته بالميثانول وقياس درجة انصهاره.

2. مشتقات ألفا-نافثيل كربامات  $\alpha$ -Naphthyl carbamate



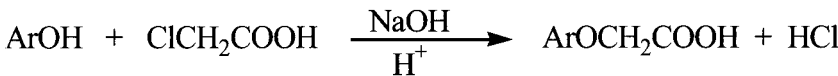
3. مشتقات 3,5-ثنائي نيتروبنزوات 3,5-Dinitrobenzoates



ويتبع في تحضير المشتقات 3، 2 كما الكحولات.

4. تحضير أحماض أريلوكسي خليك Aryloxy acetic acids وفيها يحضر

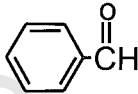
محلول فينوكسيد الصوديوم بإذابة 0.02 gm من الفينول في 1 ml من محلول 6 مولار هيدروكسيد صوديوم في دورق (قد يحتاج الأمر إضافة كمية من الماء) يضاف لهذا المحلول 0.5 ml حمض هيدروكلوريك (50%)، يثبت على الدورق مكثف ويسخن المخلوط حتى الغليان مدة ساعة ثم يترك ليبرد، يضاف 2 ml ماء ثم يحمض المحلول الناتج باستخدام محلول مخفف لحمض الهيدروكلوريك بعد ذلك يستخلص الخليط بواسطة كمية مناسبة من الإيثر، تفصل طبقة الإيثر وتغسل بالماء ثم تستخلص بمحلول كربونات الصوديوم (50%) في كأس، ويحمض هذا المستخلص بواسطة حمض الهيدروكلوريك المخفف ويرشح لجمع الراسب ويبلور من الماء.



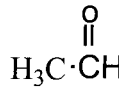
### الألدهيدات والكيونات:

تتشارك هاتان المجموعتان باحتوائهما على مجموعة الكربونيل ( $>C=O$ )

ومنها:



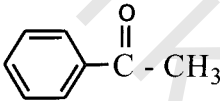
بنزالدهيد  
Benzaldehyde



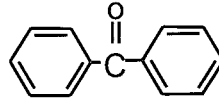
أستيالدهيد  
Acetaldehyde



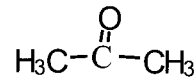
فورمالدهيد  
Formaldehyde



أستوفينون  
Acetophenone



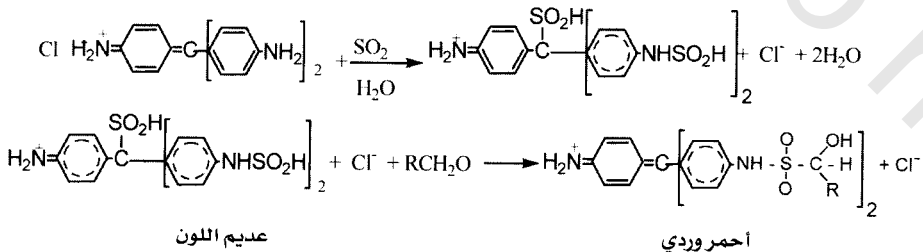
بنزوفينون  
Benzophenone



أستون  
Acetone

### اختبارات التشخيص:

1. كاشف شيف: كاشف شيف عبارة عن محلول مخفف لهيدروكلوريد صبغة الباربا - روزانلين المزال لونها بواسطة ثاني أكسيد الكبريت، يعود هذا اللون بإضافة الألدهيد، حيث يعمل هذا على فقد جزيئين من ثاني أكسيد الكبريت (أو بتسخين الكاشف أو يتعرض للهواء مدة من الوقت) وتتوقف سرعة استعادة لون الصبغة على فعالية الألدهيد، حيث يعود اللون سريعاً مع الألدهيدات الأليفاتية وأقل سرعة مع الأروماتية منها. (ويلاحظ عدم اللجوء إلى التسخين في أثناء إجراء هذا الاختبار).





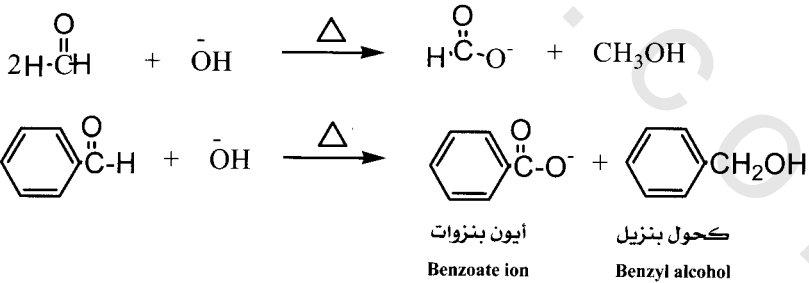


وتجرى هذه التجربة في حالة الهيدرازونات أو السمي كربازونات كالآتي:  
يذاب 0.5 gm من هيدروكلوريد فنييل هيدرازين و0.8 gm خلات صوديوم في 5 ml ماء ثم يضاف إلى هذا الخليط (0.2 – 0.4) gm من الألدheid أو الكيتون في قليل من الكحول، يرج المزيج حتى يتكون راسب.

أما في حالة تكوين الأوكسيمات:

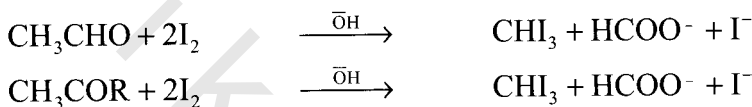
يذاب حوالي 0.4 gm من هيدروكسيد أمين في 3 ml من الماء، يضاف 2 ml من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم كذلك 0.2 gm من محلول المركب الكربونيلي أو محلوله في الكحول إذا كان لا يذوب في الماء، تدفأ على حمام مائي مدة 15 دقيقة ثم يبرد في حمام ثلجي، ويمكن الاستعانة بحك الأنبوبة بساق زجاجي إذا لم يتكون راسب.

4. تأثير محلول هيدروكسيد الصوديوم 30% (تفاعل كانيزارو Cannizzaro reaction) عند معالجة الألدheids التي تحتوي على ألفا-هيدروجين في الوسط القلوي تعطي راتجاً كريه الرائحة، أما الفورمالدهيد والألدheids العطرية لعدم احتوائها ألفا-هيدروجين فإنها تتفاعل ليتأكسد نصف جزيئاتها إلى الملح الصوديومي ويختزل النصف الآخر إلى كحول مناظر كالتالي:



يخلط 0.5 ml من البنزالدهيد 2 ml من محلول NaOH 30% في أنبوبة اختبار، يسخن الخليط هيناً مع الرج أو التقليب مدة 5 دقائق، يضاف قليل من الماء يكفي لإذابة بنزوات الصوديوم المتكون، يحمض الخليط بعد تبريده بحمض HCl مركز، يلاحظ تكون راسب من الحمض الأروماتي المقابل، أما الفورمالدهيد فتعطي مع الحمض كحول مثيلي.

5. اختبار اليودوفورم: يعطي الأسيتالدهيد وكل الكيتونات التي تحتوي على مجموعة مثيل في الموضع ألفا اختبار اليودوفورم.



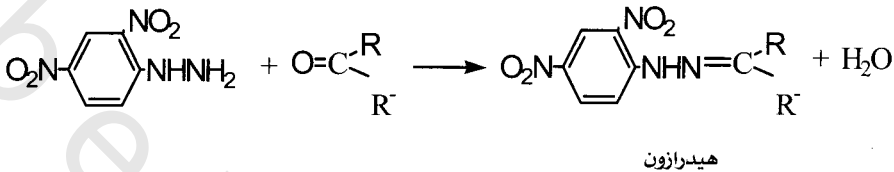
الأيودوفورم

وتجرى هذه التجربة كما تم وصفها في الكحولات.

6. اختبار الريزورسينول: هذه التجربة مميزة للفورمالدهيد. وفيها يخلط مقداران متساويان من الفورمالدهيد ومحلول الريزورسينول في أنبوبة اختبار، يضاف إلى هذا المخلوط بضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز على جدار الأنبوبة الداخلي، يلاحظ تكون حلقة بنفسجية عند سطح الانفصال ثم يتكون راسب أبيض أعلى الحلقة يتحول تدريجياً إلى أحمر بنفسجي، يكشف عن الفورمالدهيد مهما كان وجوده ضئيلاً (جزء: 100,000 من الماء) وذلك بواسطة حديدي سيانيد البوتاسيوم ومحلول الفينيل هيدرازين (3%) حيث يظهر لون أحمر قرمزي، هذا الاختبار من التجارب الهامة لفحص المواد الغذائية وخصوصاً الألبان ومنتجاتها ويتم الاختبار كالتالي: يضاف 5 ml من محلول الفورمالدهيد إلى 1 ml من محلول فنل هيدرازين (3%) ثم يضاف 1 ml محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ،  $2 \text{ cm}^3$  من حمض الهيدروكلوريك المركز، فيلاحظ ظهور لون أحمر قرمزي.

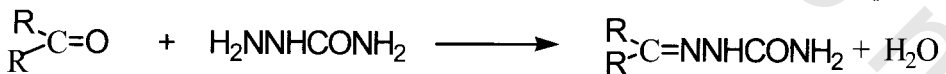
تحضير بعض مشتقات الألدهيدات والكي-tonات:

1. مشتقات الهيدروزونات: تتفاعل جميع الألدهيدات والكي-tonات مع 4.2- ثنائي نيتروفنل هيدرازين وتعطي الهيدرازونات المقابلة.



يضاف 3 gm من هذا الكاشف إلى 15 ml من حمض الكبريتيك المركز، يخفف الناتج بإضافة 20 ml ماء و 70 ml من كحول إيثيلي (95%)، يضاف 5 ml من هذا الكاشف إلى محلول الكربونيل (0.5 gm منه مذاباً في 10 ml إيثانول) يسخن الخليط على حمام بخاري عند 50°م مدة دقيقتين ثم يترك عند درجة حرارة الغرفة مدة 12 دقيقة، يرشح الخليط في قمع بوختر ويغسل بالإيثانول لإزالة بقايا حمض الكبريتيك ثم يبلور من الإيثانول والماء.

2. مشتقات السيمي كاربازون: وفيها يضاف 5 ml ماء إلى 0.5 gm من هيدروكلوريد سمي كربازيد في دورق، يضاف إلى هذا المحلول 0.5 gm خلات صوديوم لامائية ثم يدفأ المخلوط حتى يتحول إلى محلول رائق، ثم يضاف إلى هذا المحلول 0.5 ml من المركب الكربونيلي ويسخن على حمام بخاري مدة دقيقة ثم يترك ليبرد، يضاف إليه 4 ml ماء ويبرد في الثلج مع حك جدار الأنبوبة بساق زجاجي، يرشح بعد ذلك ويبلور من الإيثانول والماء.



### الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acids :

تتميز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة كربوكسيلية (COOH-) أو أكثر هذه المجموعة تشمل مجموعة (C=O) و (OH-), يمكن أن تتأين هذه الأحماض في المحاليل المائية الباردة أو الساخنة، ولكن هذا التأين أقل بكثير مما هو في الأحماض المعدنية، وهي مواد صلبة عدا حمض الفورميك وحمض الخليك وحمض اللاكتيك، وتنقسم الأحماض الكربوكسيلية إلى:

1. أحماض اليفاتية. ذوبانها سريع في الماء.
2. أحماض أروماتية. تذوب في الماء الساخن.

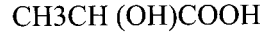
وهذه بعض الأمثلة للأحماض الأروماتية والأليفاتية:



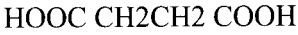
حمض الخليك  
Acetic acid



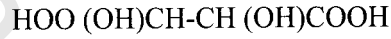
حمض الفورميك  
Formic acid



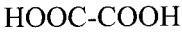
حمض اللاكتيك  
Lactic acid



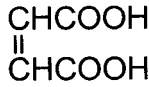
حمض الصكسينيك  
Succinic acid



حمض الترتريك  
Tartaric acid



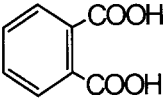
حمض أوكساليك  
Oxalic acid



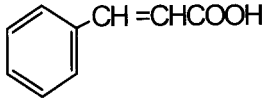
حمض الماليك  
Maleic acid



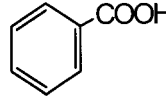
حمض المالونيك  
Malonic acid



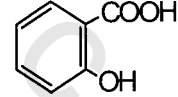
حمض الفيثاليك  
Phthalic acid



حمض السيناميك  
Cinnamic acid



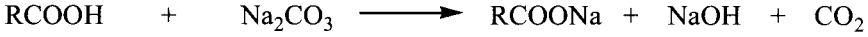
حمض البنزويك  
Banzoic



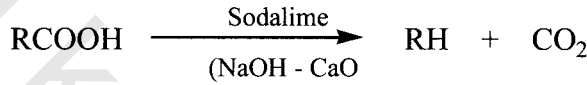
حمض السالساليك  
Salsylic acid

1. الخاصية الحامضية: الأحماض تغير لون دوار الشمس الزرقاء الى اللون الأحمر بعد إذابتها في الماء سواء كان الذوبان في الماء البارد أو الساخن، تذوب جميع الأحماض في محلول هيدروكسيد الصوديوم ويمكن ترسيب الأحماض الأروماتية بعد ذوبانها ثانية بتحميضاها بـ HCl، وباستخدام محلول

كربونات الصوديوم يلاحظ الفوران نتيجة تصاعد غاز  $\text{CO}_2$  الذي هو مميز قوي للحموضة.

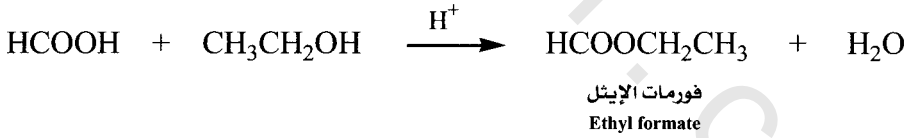


2. تسخين الأحماض مع الجير الصودي: في هذه التجربة تتلاشى مجموعة أو مجاميع الكربوكسيل على هيئة غاز  $\text{CO}_2$  وتتكون مواد متطايرة (هيدروكربونات أو مشتقاتها)



ويتم هذا الاختبار بصهر قليل من الحامض مع الجير الصودي، ويتم التعرف على الرائحة الناتجة.

3. تحويلها إلى إسترات: يسخن الحامض مع قليل من الكحول وبعض قطرات من حامض الكبريتيك في حمام مائي، ثم يبرد الخليط ويضاف إليه محلول كربونات الصوديوم فتتكون الإسترات المقابلة ذات الرائحة المميزة.



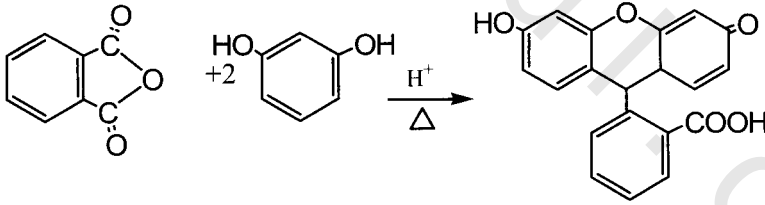
4. اختبار كلوريد الحديديك: عند إضافة هذا الكاشف لمحلول الحمض المتعادل تتكون ألوان أو رواسب خاصة لكل حامض. تجرى التجربة بإضافة محلول النشادر إلى قليل من الحمض حتى القلوية، ثم يسخن الخليط ليتطاير الزائد من النشادر ثم يبرد الخليط (تسمى العملية السابقة بتعادل الحمض)، تضاف قطرات من كلوريد الحديديك بعد معادلته. (حيث أنه يحتوي على حمض كلوريد الهيدروجين وتتم المعادلة بإضافة محلول مخفف هيدروكسيد الصوديوم

## الشامل في الكيمياء العضوية العملية

قطرة قطرة حتى يبدأ ترسب هيدروكسيد الحديد (يلاحظ لون المحلول أو الراسب المتكون):

حامض الفورميك أو الخليك	في حالة	لون بني محمر
حامض اللاكتيك والستريك والستريك	في حالة	لون أصفر
حامض الأوكساليك	في حالة	لون أصفر فاتح
حامض الصكسينيك، البزويك، الفثاليك	في حالة	راسب لحمي
السيناميك	= =	
حامض الساليساليك	في حالة	لون بنفسجي

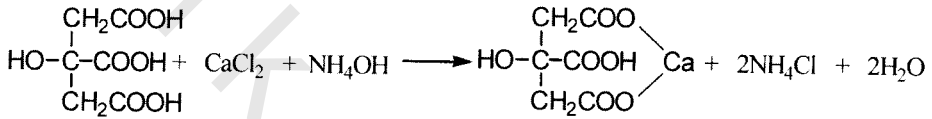
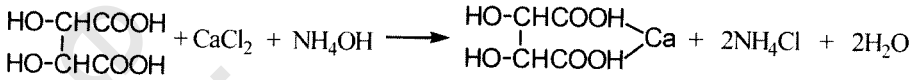
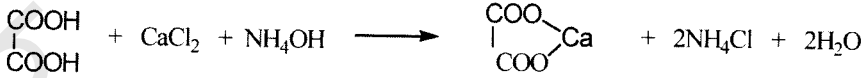
5. اختبار الفلورسين والفثالين: هذا التفاعل خاص لحمض الصكسينيك والفثاليك. وفيها تصهر بعض بلورات من الريزورسينول أو قليل من الفينول مع الكمية نفسها من حمض الصكسينيك أو الفثاليك في وجود بعض قطرات من حمض الكبريتيك المركز في أنبوبة اختبار نظيفة وجافة لمدة دقيقة، يضاف ناتج التفاعل بعد أن يبرد إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم، ويلاحظ تكون محلول لونه أحمر ذو فلورسنت أخضر.



6. اختبار كلوريد الكالسيوم: تعطي مجموعة من الأحماض في محاليلها المتعادلة راسباً أبيض من أملاح الكالسيوم ويعتمد الترسيب على نوع الحامض:

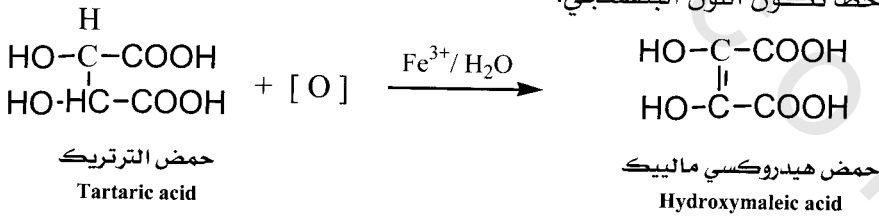
- راسب على البارد (يذوب في حمض HCl المخفف ولا يذوب في حمض الخليك) في حالة حمض الأوكساليك.

- راسب بعد حك جدار الأنبوبة الداخلي أو بتدفئته (يذوب في الأحماض المعدنية وفي حمض الخليك في حالة حمض الترتريك).
- راسب بعد التسخين (لا يذوب في حمض الخليك) في حالة حمض الستريك.

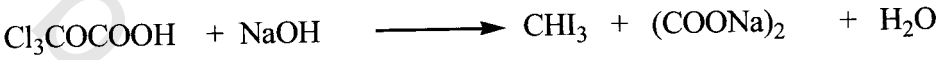


يحضر محلول الحمض المتعادل كما سبق وصفه في اختبار كلوريد الحديدك، ثم يضاف محلول كلوريد الكالسيوم ويلاحظ الراسب كما ذكر أعلاه.

7. اختبارات مميزة لبعض الأحماض: حمض الترتريك: يتكون لون بنفسجي داكن مع اختبار فنتون، ويجرى هذا الاختبار بإضافة محلول كبريتات الحديدوز حديث التحضير إلى 5 ml من محلول الحمض المخفف ثم قطرة واحدة من محلول فوق أكسيد الهيدروجين وكمية وافرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم، فيلاحظ تكون اللون البنفسجي.



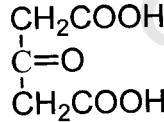
حمض اللاكتيك: يعطي هذا الحامض نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم.



Iodoform Sodium oxalate

أوكسالات الصوديوم اليودوفورم

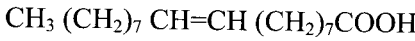
حمض الستريك: يميز هذا الحامض باختبار دنجر، وفيه يضاف 1 ml من محلول كبريتات الزئبقيك الحامضي (كاشف دنجر 1) إلى محلول الحامض يضاف بعض قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم (كاشف دنجر 2) يلاحظ زوال لون البرمنجنات وتكون راسب أبيض من ملح الزئبق المزدوج لكل من حمض الكبريتيك وحمض ثنائي كربوكسي الأسيتون.



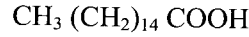
حمض السيناميك: يعطي هذا الحامض نتيجة إيجابية مع اختبارات عدم التشبع كما في الالكينات (ص: 114) وذلك لاحتواء هذا الحامض على رابطة مزدوجة.

8. هناك أحماض ذات أوزان جزيئية عالية تسمى بالأحماض الدهنية العالية وتوجد في الطبيعة على هيئة أسترات في الزيوت والدهون النباتية والحيوانية، منها ما هو مشبع مثل حمض ستياريك وبالميتيك (مواد صلبة) ومنها ما هو غير مشبع مثل: الأوليك (مادة سائلة) وجميعها حامضية التأثير.

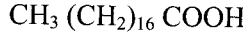




حمض أوليك  
Oleic acid



حمض البالميك  
Palmitic acid



حمض ستيريك  
Stearic acid

تذوب هذه الأحماض ببطء في محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وتعطي محلولاً رائقاً ولكن عند تبريده يتحول إلى كتلة جلاتينية من الصابون.

تحضير بعض مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

لتحضير مشتقات هذه الأحماض مثل الأنيليدات والأميدات ومشتقات البار-توليدين، أولاً إلى مشتقات كلوريد الأسيل المقابلة ثم عن طريقها تحضر هذه المشتقات.

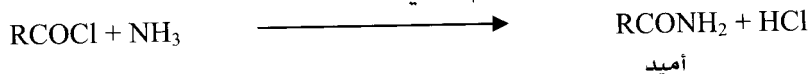
تكوين مشتقات كلوريد الأسيل Acylchlorides: (يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند إجراء هذه التجربة، بحيث تجرى في دولا ب ساحب للغازات؛ لأن مادة كلوريد الثيونيل تتفاعل مع بخار الماء الموجود في الجو معطية غازات، ولذلك تغلق زجاجة المادة جيداً بعد الانتهاء من استعمالها، وعدم لمس المادة مباشرة لتأثيرها الحارق للجلد).



يوضع 0.25 gm من الحامض و 1 ml من كلوريد الثيونيل في دورق صغير مستدير القاع، تضاف قطرة من البريديين أو ثنائي مثيل فورماميد، يثبت مكثف على الدورق ويسخن المخلوط حتى الغليان مدة 30 دقيقة، يبرد المخلوط ثم يضاف إليه 10 ml من كلوريد الميثيلين.

1. تكوين مشتقات الأميد: في دورق مخروطي سعة 25 ml يبرد حوالي 5 ml من

محلول الأمونيا المركز بواسطة حمام ثلجي.



يضاف إليه محلول كلوريد الأسيل الذي سبق تحضيره قطرة قطرة ويحرص مع الرج المستمر على أن تكون هناك مدة من الوقت بعد كل إضافة (حوالي 10 دقائق) بعد ذلك يصب الخليط في قمع فصل وفيه تفصل طبقة كلوريد الميثيلين، يبخر ويجمع الراسب الصلب ويبلور من الإيثانول والماء.

2. تكوين الأنيليد: في دورق مخروطي سعة 0.25 gm من الأنيلين. يضاف إليه

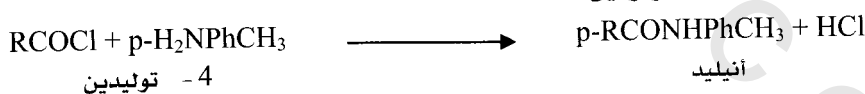
كلوريد الأسيل البارد الذي سبق تحضيره قطرة قطرة مع الرج المستمر كما سبق.



ينقل إلى قمع فصل، بعد فصل طبقة كلوريد الميثيلين وغسلها بحوالي 5 ml (5%) حمض الهيدروكلوريك ثم 5 ml (5%) محلول هيدروكسيد صوديوم ثم 5 ml ماء، يتم التخلص من كلوريد الميثيلين بالتقطير ويجمع الراسب المتبقي ثم يبلور.

3. تكوين مشتقات بارا-توليدين: وتحضر كما في الأنيليدات باستبدال

الأنيلين بمركب 4-تولودين.

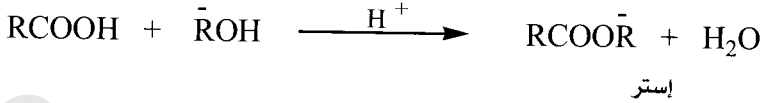


### مشتقات الأحماض الكربوكسيلية:

الإسترات (RCOOR) Esters:

يمكن تحضير الإسترات أليفاتية من تكاثف كحول مع حمض كربوكسيلي أليفاتي مثل خلات الميثيل أو فورمات الأيثيل، تحضر الإسترات

الأروماتية من تكاثف الحمض الكربوكسيلي الأروماتي والكحول مثل بنزوات البنزويل، الإسترات المختلطة تتكون عندما يكون الحمض أو الكحول أحدهما أليفاتي وآخر أروماتي. والإسترات مواد عديمة اللون لها رائحة خاصة ذكية أغلبها سوائل ومعظمها شحيح الذوبان في الماء عدا القليل وهو ذو الوزن الجزيئي الصغير.

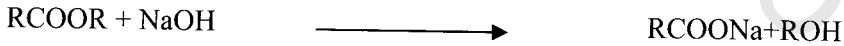


وأهم اختبارات التشخيص:

1. اختبار حامض الهيدروكساميك: وهو اختبار يكشف عن الإسترات حتى في التركيزات القليلة، تضاف قطرات من الإستر إلى 1 ml من محلول كحولي لهيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين، ثم يضاف محلول هيدروكسيد بوتاسيوم كحولي حتى تحول لون دوار الشمس إلى الأزرق، يسخن المخلوط حتى بداية الغليان ثم يبرد ويحمض بحامض HCl مخفف، تضاف قطرة أو قطرتين من محلول كلوريد الحديدك فيلاحظ تكون لون بنفسجي أو أحمر.



2. التحلل المائي للإسترات: يتم التحلل بوضع 2 ml (أو 1.5 gm) من الإستر في دورق مستدير القاع مثبت عليه مكثف، ويضاف إليه 20 ml من محلول NaOH المخفف ويسخن حتى الغليان مدة 20 دقيقة.

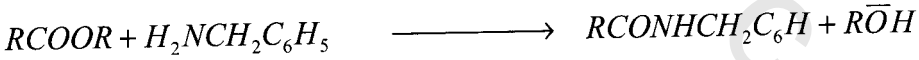


فيتحلل الإستر بعد هذه المدة معطياً محلولاً متجانساً فيما عدا إذا كان الكحول الناتج أروماتي مثل الكحول البنزيلي، حيث ينفصل كطبقة زيتية، يقطر حوالي 5 ml من السائل ويفحص:

- إذا كان رائقاً يكون الكحول الناتج كحول إيثيلي أو مثيلي فيكشف عن وجود أيهما.
- إذا كان ناتج التقطير غير رائق وينفصل إلى طبقتين فالكحول الناتج أروماتي؛ ولكن لابد من التأكد من أن كل الإستر قد تحلل تماماً وإلا ستكون الطبقة غير المائية محتوية على باقي الإستر غير المتحلل أما المحلول المائي الباقي من التقطير يحتوي على الملح الصوديومي للحمض حيث يبرد ويضاف إليه بحرص ومع التبريد حمض كبريتيك.
- إذا تكون راسب يكون الحمض أروماتي حيث يرشح ويغسل بالماء ويكشف عنه.
- إذا لم يتكون راسب يكون الحمض أليفاتياً وذائباً في الماء، حيث يقطر ويكشف على ناتج التقطير.

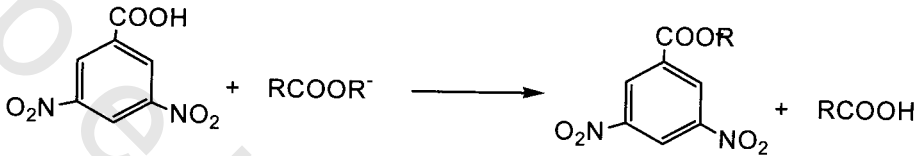
تحضير مشتقات الإسترات:

1. تحويل الإستر إلى البنزويل أميد: في دورق صغير يوضع 0.1 gm كلوريد أمونيوم، 1 ml (أو 1 gm) من الإستر و 0.3 ml بنزويل أمين (توضع خرزة لتنظيم الغليان).



يثبت مكثف مائي على الدورق ويسخن الخليط حتى الغليان مدة ساعة ثم يبرد، يضاف له 5 ml ماء لإذابة الزيادة من البنزويل أميد وكذلك الأملاح فإذا ترسب الأמיד يرشح ويبلور من الإيثانول أو الأسيتون، أما إذا لم يترسب تضاف قطرة أو قطرتين من حامض الهيدروكلوريك المخفف، إذا لم يترسب في هذه الحالة أيضاً فيسخن الخليط في طبق تبخير حتى الجفاف ثم تجمع المادة الصلبة.

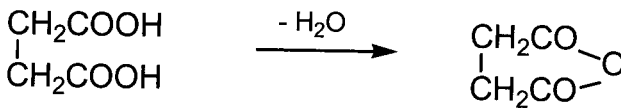
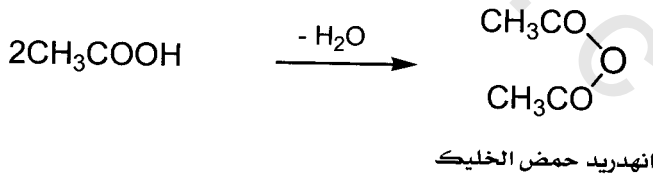
2. تحويل الإستر إلى مشتق 3-5 ثنائي نيتروبنزوات: وفي هذه التجربة يخلط 0.5 gm من الإستر مع 0.4 gm من حامض 3-5 ثنائي نيتروبنزويك وقطرة من حامض الكبريتيك المركز في دورق صغير ويثبت عليه مكثف مائي ويسخن الخليط حتى يذوب الحامض تماماً (حوالي 15-60 دقيقة).



يبرد الخليط ويضاف إليه 20 ml إيثر ويستخلص المحلول الناتج بحوالي 10 ml من محلول كربونات الصوديوم (5%). تغسل طبقة الإيثر بالماء ثم يبخر الإيثر. تجمع المادة المتبقية إن كانت صلبة أما إذا كانت زيتية فيضاف إليها 1 ml إيثانول ويحرك جدار الإناء بساق زجاجي، فتتحول إلى مادة صلبة، تبلور بالإيثانول والماء.

#### انهيدريدات الأحماض Acid anhydrides:

تنتج هذه المركبات من انتزاع الماء من الأحماض الكربوكسيلية (عدا حمض الفرميك)، نزع الماء يكون من جزأين من الحمض كما في أنهيدريد حمض الخليك أو جزئي واحد كما في الأحماض ثنائية الكربوكسيل مثل: حمض الصكسينيك.



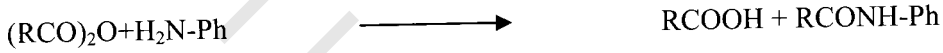
انهيدريد حمض الصكسينيك

1. اختبار الهيدروكساميك: تعطي الأنهيدريدات ناتجاً إيجابياً كما سبق في الإسترات (ص 141)

2. اختبار الفلورسين أو الفثالين: تعطي انهيدريدات الأحماض ثنائية الكربوكسيل هذين الاختبارين كما سبق في الأحماض (ص 136).

تحضير مشتقات الانهيدريدات:

تحضير الأنيليدات: يغلي 5 ml أنيلين مع 5 ml من مخلوط حمض الخليك وانهيدريد خليك مدة 10 دقائق.



يصب المخلوط في الماء حيث ينفصل الراسب، يرشح الراسب ويغسل بالماء ويبلور، ثم تقاس درجة الانصهار.

أملاح الأحماض Acid Salts:

وأغلبها أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم (أملاح الأمونيوم سيرد ذكرها في مجموعة C، H، N) وهي مواد صلبة تذوب بسهولة في الماء ولتحليلها تأثير قاعدي ضعيف على ورقة دوار شمس.



خلات الصوديوم

خلات البوتاسيوم

بنزوات الصوديوم

ومن تفاعلاتها:

1. الاشتعال: عند حرق هذه المركبات على قطعة خزف يتبقى رماد لونه أبيض أو رمادي، ويمكن الكشف عن الصوديوم أو البوتاسيوم من (تجارب اللهب). أما الشق الحمضي فيتعرف عليه بإذابة الملح في الماء ثم يضاف إليه حمض الهيدروكلوريك المركز أو الكبريتيك مع التبريد.

- إذا تكون راسب فالمحلول لحمض أروماتي.

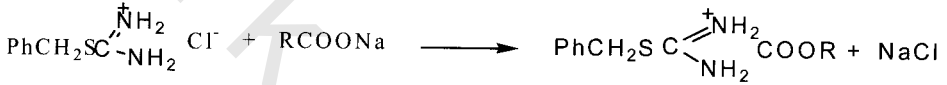
- إذا لم يتكون راسب كان المحلول لحمض أليفاتي.

2. تعطي الأملاح أغلب تفاعلات الأحماض عدا حدوث الفوران مع  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (أملاح الأنيلين تحدث فوران... لماذا؟).

تحضير مشتقات أملاح الأحماض:

كربوكسيلاط - S - بنزيل ثيويورم: ويحضر هذا الكاشف من تسخين خليط

مكون من 0.2 gm كلوريد البنزيل 0.2 gm ثيويورم و 3 ml ميثانول مدة 3 دقائق.



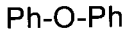
يبرد الخليط في حمام بارد، يجمع الناتج ويغسل بقليل من خلات الإيثيل، يحضر محلول من ملح الحامض بإذابة 0.25 gm منه في 5 ml ماء، تضاف قطرة أو قطرتين من (1 مول) هيدروكسيد الصوديوم ليجعل المحلول قاعدياً، ثم قطرة من دليل فينو لفثالين ثم عدة قطرات من HCl حتى يصبح لون المحلول بنفسجياً—أحمر بعد ذلك يضاف محلول الكاشف المحضر سابقاً (1 gm في 5 ml ماء أو 10 ml ميثانول)، يرج الخليط ثم يبرد ويرشح الراسب ويبلور من الإيثانول والماء.

هناك أحماض ومشتقات أحماض أخرى مثل الأنيليدات، الأحماض الأمينية، الأحماض السلفونية وكلوريدات الأحماض سيتم التطرق إليها لاحقاً حسب مجموعاتها الرئيسية.

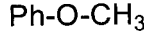
الإثيرات Ethers:

تحتوي هذه المجموعة على (- O -) ومنها:

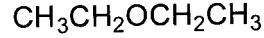
## الشامل في الكيمياء العضوية العملية



ثنائي فنل ايثر  
Diphenyl ether



فنل ميثيل ايثر (اسيتوفنون)  
Phenylmethyl ether

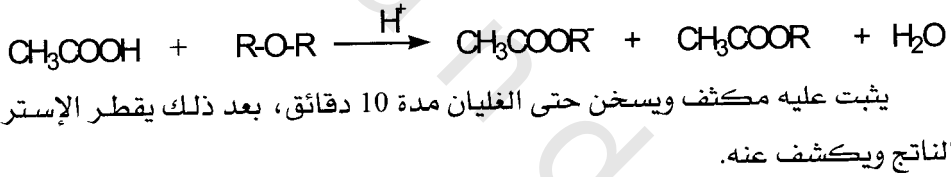


ثنائي ايثيل ايثر  
Diethyl ether

1. الذوبان: تكون أغلب الإيثرات أملاح الأوكسونيوم الذوابة في الماء عند إذابتها في محلول HCl المركز؛ ولذا يعد هذا التفاعل مميزاً للإيثرات عن باقي المركبات الهيدروكربونية.

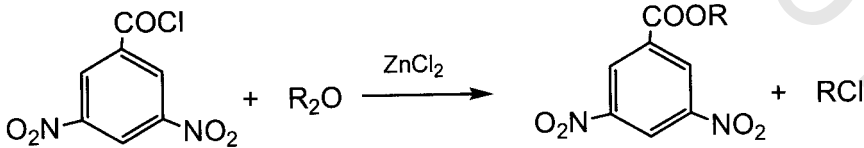


2. تحضير الإستر: في هذا الاختبار يسخن 1 ml من الإيثر مع 3 ml من حمض الخليك و 1ml من حمض الكبريتيك المركز في دورق مستدير القاع.



تحضير مشتقات الإيثرات:

1. تكوين الإسترات المقابلة للإيثرات الأليفاتية: في هذا التفاعل تتكسر الإيثرات الأليفاتية بواسطة بعض (أحماض لويس) ويتكون الكحول المقابل، وهذا بدوره يكون الإستر.





تجرى التجربة على النحو التالي:

في دورق صغير يوضع خليط من 1 gm من الإيثر و 0.5 gm من ثنائي نتروبنزيل و 0.1 gm  $ZnCl_2$ ، يثبت على الدورق مكثف ويسخن الخليط مدة ساعة، تصب المحتويات بعد ذلك في كأس زجاجي يحوي قليلاً من الماء البارد فيترسب الإستر، يجمع الراسب وتعين درجة الانصهار.

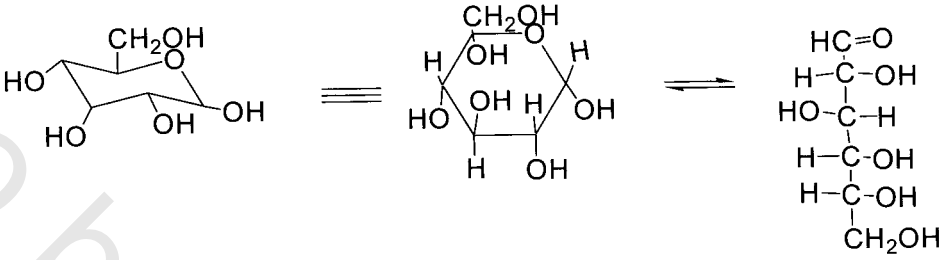
2. تكوين مشتقات البروم للإيثرات الأروماتية: يذاب 1 gm من الإيثر العطري في 15 ml من رابع كلوريد الكربون، يضاف محلول البروم في رابع كلوريد الكربون بالتدريج حتى القطرة التي لا يختفي فيه لون البروم، يسخن الخليط في حمام مائي عند درجة  $50^\circ$ م، يضاف بعد ذلك قليل من البروم مع الرج حتى يظهر لون البروم مرة أخرى، يستخلص رابع كلوريد الكربون بتقطيره، أما الراسب فيجمع ويغسل بمحلول بيكربونات الصوديوم ثم يبلور من الإيثانول.

### الكربوهيدرات (السكريات) Carbohydrates:

المركبات الكربوهيدراتية مواد موجودة في الطبيعة وتتكون من عناصر O، H، C وفي الأغلب تكون نسبة الهيدروجين والأكسجين بها كنسبتهما في الماء، وتنقسم إلى:

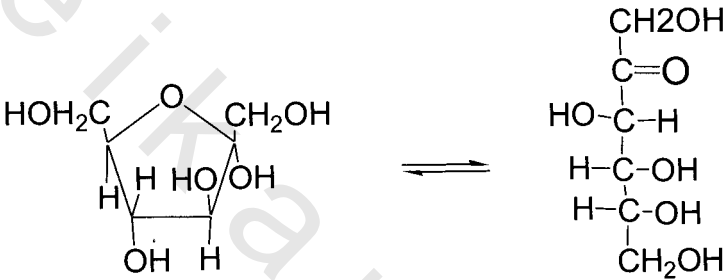
- أحادية التسكر: مثل الجلوكوز، الفركتوز والجالاكتوز، وهذه لا تتحلل بفعل الأحماض المخففة.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



$\alpha$ -D-Glucose

ألفا- د-جلوكوز



$\alpha$ -D-Fructose

ألفا- د-فركتوز

- ثنائية التسكر: مثل: المالتو، السكروز واللاكتوز، وهذه تتحلل مائياً بتأثير الأحماض المخففة إلى جزأين من السكريات الأحادية.

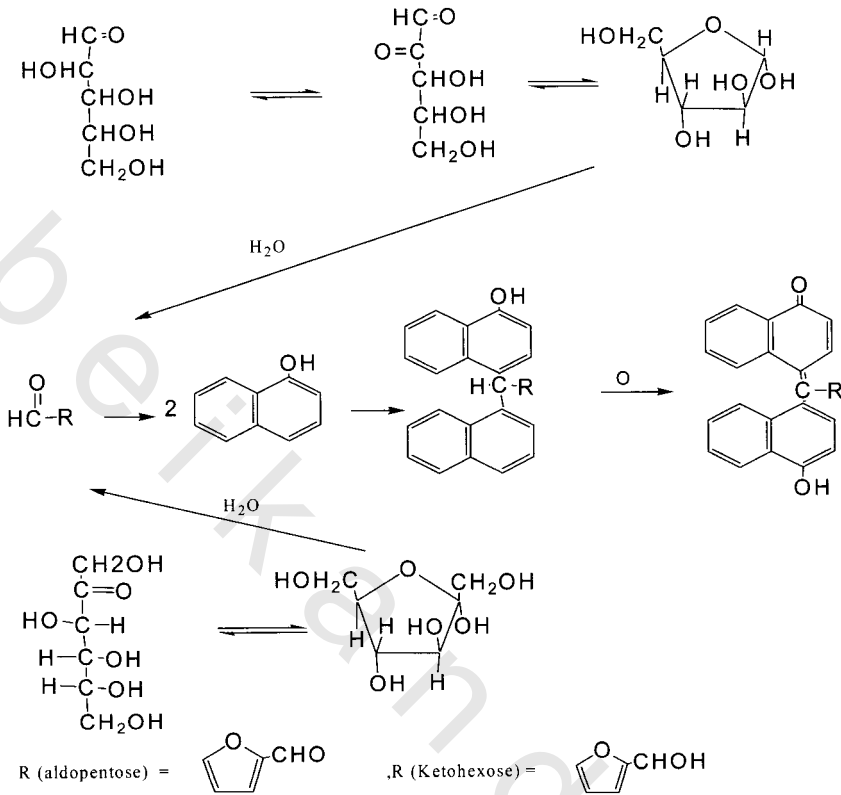
- عديدة التسكر: مثل: الرفينوز، النشا والسليولوز، وهذه تحلل بتأثير الأحماض المخففة إلى جزيئات أحادية التسكر.

تحتوي السكريات على مجموعة ألدهيدية أو كيتونية عند إذابتها في الماء وتسخينها. وتحتوي كذلك على مجاميع هيدروكسيلية؛ ولهذا فهي تعطي معظم تفاعلات الألدهيدات أو الكيتونات وتتفحم هذه المركبات عند تسخينها مع حمض الكبريتيك المركز، وتعطي رائحة الكراميل عند معاملتها بالقلويات المركزة مثل: هيدروكسيد الصوديوم، ويتحول لون المحلول إلى أصفر أو بني.

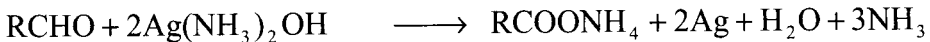
#### اختبارات الكشف:

1. اختبار موليش Molish's test: وهو اختبار عام لكل السكريات، حيث تتحول الكربوهيدرات إلى مركب الفورفورال أو أحد مشتقاته التي تتفاعل مع مركب ألفا-نفثول، ثم يتأكسد الناتج ويعطي لوناً مميزاً، المعادلات الآتية توضح سيرتفاعل أحد السكريات ألدهيدية التي بها خمس ذرات كربون (ألدوبنتوس aldopentose) وأحد السكريات الكيتونية ذات ست ذرات كربون (كيتو هكسوز keto-hexose).

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



2. اختزال نترات الفضة النشادرية (كاشف تولن Tollen's reagent): وهو اختبار مميز للسكريات الأحادية والنشائية المختزلة، ويجرى على النحو التالي: عند إضافة 1-2 ml من محلول 1% من الكريوهيدرات في الماء إلى 2 ml من هذا الكاشف ثم يسخن المخلوط في حمام مائي مدة دقيقة أو دقيقتين، تتكون مرآة من الفضة في جميع السكريات المختزلة، ولا تتكون في السكريات غير المختزلة مثل السكروز والنشا.





محلول أحد السكريات الثنائية التسكر المختزلة في أنبوبة (1) و 1 ml أحد السكريات ثنائية التسكر غير المختزلة في أنبوبة (2)، يلاحظ تكون راسب أصفر أو أحمر في أنبوبة (1) وعدم تكونه في أنبوبة (2).

7. اختبار الفورفورال السريع: يستخدم هذا الاختبار للتمييز بين السكريات الكيتونية (كيتوزات) والسكريات الألدهيدية (ألدوزات). ويجرى هذا التفاعل بوضع 1 ml من محلول مخفف من الكربوهيدرات في أنبوبة اختبار ويضاف إليه 1 ml من محلول ألفا-نافتول كحولي 1% ثم 12 ml هيدروكلوريك مركز، يسخن المخلوط ففي حالة الكيتوزات مثل الفركتوز والسكروز (سكر ثنائي يعطي جلوكوز وفركتوز عند تحلله) يتكون لون بنفسجي عند بدء الغليان بينما في حالة (الألدوزات) يتكون اللون بعد الغليان بمدة كافية

8. اختبار سلوانوف: يستخدم هذا الاختبار في التمييز بين الكيتوزات والألدوزات كما في التفاعل السابق، ويعتمد هذا الاختبار على معدل تحويل السكاكر إلى مشتقات الفورفورال المقابلة، فمعدل تحويل الكيتوزات أكبر من معدل تحويل الألدوزات إلى مشتقات الفورفورال المقابلة التي تتفاعل مع تفاعل الريبورسينول وتعطي نواتج ملونة كما في المعادلة. وتجرى التجربة بوضع 1ml من محلول 1% من الكربوهيدرات في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليه 0.5 ml ماء مقطر و 2 ml من كاشف سلوانوف، تسخن الأنبوبة في حمام مائي ساخن مدة دقيقة ويلاحظ اللون الناتج حيث تعطي كيتوزات لوناً أحمر أو لوناً أخضر أو أزرق بسرعة أما الألدوزات فتحتاج إلى وقت أطول حتى يظهر اللون.



تجرى التجربة على النحو التالي:

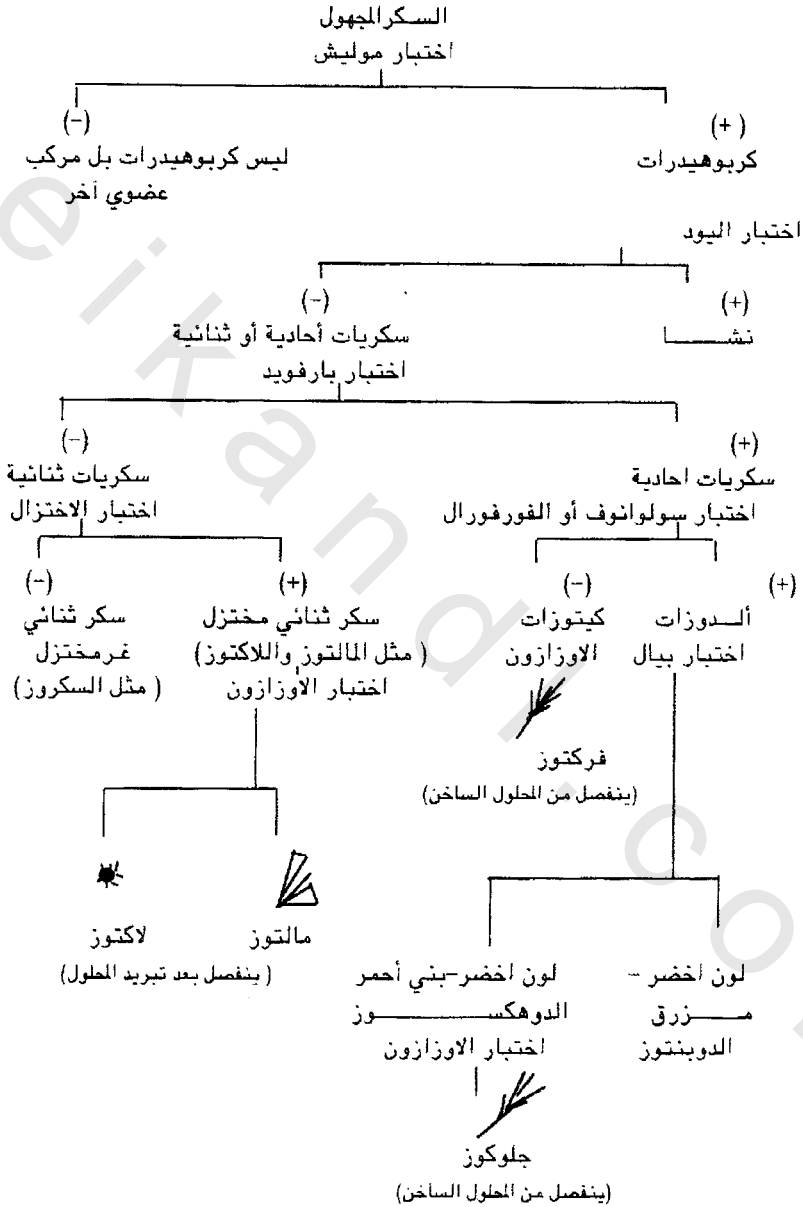
يضاف 0.1 gm فنيل هيدرازين إلى 1 gm سكر في 10 ml ماء في أنبوبة اختبار، يضاف إليه 0.25 خلات صوديوم، تسخن الأنبوبة على حمام مائي مدة بسيطة، يلاحظ تكون بلورات صفراء بعد حوالي 10 دقائق في حالة الجلوكوز والفركتوز، أما في حالة السكريات الثائية فيلزم الأمر ترك الأنبوبة 10 دقائق أخرى ثم ترفع وتترك لتبرد، يلاحظ تكون صفائح رقيقة من الأوزازون.

10. اختبار مميز للنشا: يعطي النشا لوناً أزرق عند إضافة محلول اليود إليه راجع لادمصاص جزيئات الأميلوز والأميلوبكتين التي يتكون منها النشا.

11. اختبار بيال Bial: هذا الإختبار يميز البنتوزات من الهكسوزات حيث تتحول الأولى إلى فورفورال في الوسط الحامضي، وهذا يتفاعل مع 3-5 ثنائي هيدروكسي تولوين (أرسينول) يعطي ناتج يتفاعل مع كلوريد الحديدك ويتكون متراكب لونه أخضر-أزرق. أما الهكسوزات فتعطي 5-هيدروكسي-ميثيل فورفورال الذي يتفاعل مع كاشف بيال لتعطي نواتج ذات لون أخضر أو بني أو بني محمر. وتجرى التجربة كما يلي: يوضع 1.5 ml من الكاشف في أنبوبة اختبار ثم تضاف إليه قطرة من محلول الكربوهيدرات، ويسخن في حمام مائي حتى يظهر اللون بوضوح، يضاف 5 ml ماء و1 ml بنتانول لمحتويات الأنبوبة ثم ترج ويلاحظ اللون في طبقة البنتانول.



مخطط (٤-١) تشخيص الكربوهيدرات



## تجمعات [C, H, N, (O)]:

يمكن أن يوجد النيتروجين في إحدى الصور التالية:

أملاح الأمونيوم، الأميدات، الإيميدات، النتريلات، الأحماض الأمينية،  
الأمينات (أولية، ثانوية، ثالثية) أنيليدات، مركبات النيترو.

### أملاح الأمونيوم Ammonium salts:

مواد صلبة بيضاء تذوب بسهولة في الماء البارد، وقد يكون لها تأثير متعادل  
على ورقة دوار الشمس.



خلات أمونيوم

Ammonium acetate



بنزوات أمونيوم

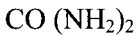
Ammonium benzoate

1. تعطي هذه المواد رائحة النشادر عند معالجتها بمحلول هيدروكسيد  
الصوديوم على البارد نتيجة تكسر الشق الأمونيومي وتساعد النشادر، وهذا  
الاختبار يميزها عن الأميدات والإيميدات.

2. تعطي هذه المركبات جميع الاختبارات التي تجرى على المحلول المتعادل  
للحمض. تحضيرها كما سبق مع الأملاح الكربوكسيلية (ص 144).

### الأميدات Amides:

مواد صلبة عدا الفورماميد فهو سائل.



كرباميد (يوريا)

Urea



أسيتاميد

Acetamide

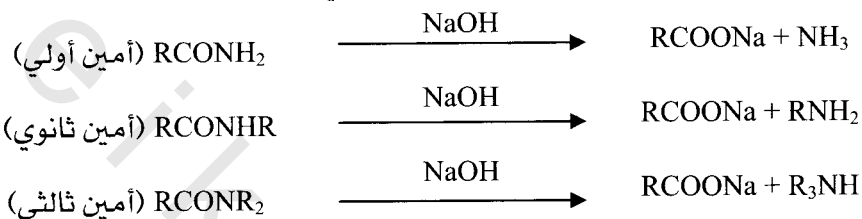


فورماميد

Formamide

1. عند تسخينها مع الجير الصودي تتصاعد رائحة النشادر، وفي حالة البنزاميد تظهر رائحة اللوز المر مع النشادر، وذلك لتكوين البنزو- نيتريل في بداية التفاعل.

2. عند غليان الأميدات مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف تعطي رائحة النشادر ويتكون الملح الصوديومي للحمض كالآتي:



وتجرى التجربة كما يأتي:

يخلط 1 gm من الاميد مع 15 ml هيدروكسيد صوديوم مخفف في ورق ويسخن لدرجة الغليان مدة 15 دقيقة مع استخدام المكثف، يحمض الخليط بعد تبريده بإحتراس بحمض الهيدروكلوريك.

- إذا كان الحامض أروماتي يتكون راسب يرشح ويغسل ويكشف عنه.
- إذا كان الحامض أليفاتي فيقطر إن أمكن ويكشف عنه أو يكشف عنه في الخليط إذا كان من النوع غير المتطاير بعد معادلة المحلول بهيدروكسيد أمونيوم.
- إذا لم يتكون راسب ولكن حدث فوران يكون الأמיד يوريا (تعطي عند تحللها كربونات صوديوم في المحلول القلوي).

3. تتفاعل جميع الأميدات مع حامض النيتروز ويتصاعد غاز النيتروجين

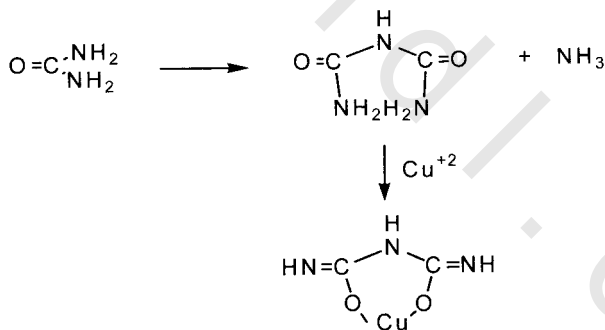


## الشامل في الكيمياء العضوية العملية

يضاف 1 ml من حامض خليك إلى 1 ml من محلول مركز من نترت الصوديوم، يترك المحلول حتى يتوقف الفوران ثم يضاف إليه محلول مائي أو معلق من الأميد، يلاحظ تصاعد غاز النيتروجين.

4. المحلول المائي للأميدات لا يعطي ألواناً مع محلول كلوريد الحديدك. (هذا التفاعل يميزها عن أملاح الأمونيوم) عدا السالسيلايد الذي يعطي لوناً بنفسجياً وهذا راجع إلى وجود المجموعة الفيولية.

5. اختبار البيوريت Biure test (اختبار ميمز لليوريا والأكساميد والمالوناميد). عند تسخين اليوريا ببطء فوق درجة انصهاره يتصاعد غاز النشادر، وباستمرار التسخين تختفي رائحة النشادر ويتحول المتبقي إلى مادة صلبة تسمى بيوريت، للكشف عنها تذاب في قليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، يبرد المحلول وتضاف إليه قطرة واحدة من محلول مخفف جداً من كبريتات النحاس، فيتكون لون أرجواني نتيجة تكوين مترابك مع أيون النحاس.

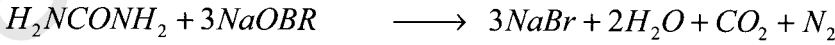


لون أحمر-بنفسجي

وهذه التجربة تكون إيجابية مع المواد المحتوية على مجموعتين (CONH) متصلتين ببعضهما كما في الأكساميد؛ ولهذا يعطي الأكساميد نتيجة إيجابية مع هذا الاختبار على البارد أي دون الحاجة إلى التسخين، وكذلك في حالة اتصالها بذرة كربون في المالوناميد.

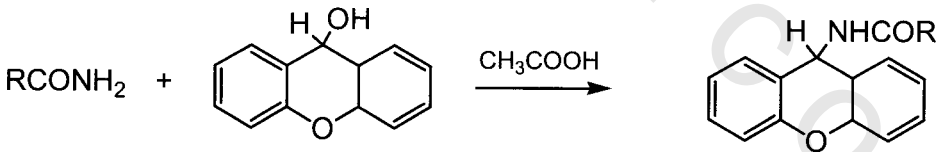
تفاعلات خاصة باليوريا:

1. تفاعل هيوبروميت الصوديوم. عند إضافة هيوبروميت الصوديوم (الذي يحضر بإضافة ماء البروم إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم) إلى محلول اليوريا، يلاحظ حدوث فوران شديد نتيجة تصاعد غاز  $CO_2$ ،  $N_2$ .



2. تكون اليوريا أملاحاً مع محلول مركز من حامض الأوكساليك أو حامض النتريك المركز، وذلك نتيجة لقاعدية اليوريا الخفيفة اليوريا الخفيفة، فعند إضافة بضع قطرات من حامض النتريك المركز أو محلول مركز من حامض الأوكساليك إلى محلول مركز من اليوريا تتفصل أملاح اليوريا على هيئة راسب أبيض متبلور.

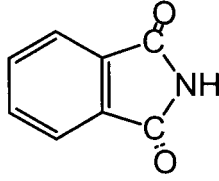
تحضير مشتقات الأميدات: أهم المشتقات المعروفة هي أميدات N-أكزانتايل وتحضر بتفاعل الأמיד مع الأكزانتدول في وجود حمض الخليك، وفي هذه التجربة يوضع 0.4 gm أكزانتدول في دورق صغير، يضاف إليه 5 ml حامض خليك ثلجي، يرشح من أية شوائب ثم يضاف 0.4 gm أميد ويسخن الخليط مدة 10-45 دقيقة ويبرد بعد ذلك، يرشح الناتج ويبلور من الإيثانول والماء.



الأميدات Imides:

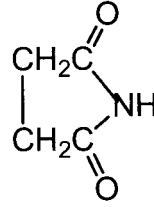
تنتج الأميدات من تسخين أميدات الأحماض ثنائية الكربوكسيل، ويتصاعد غاز النشادر منها. ولمجموعة الإيميد تأثير حمضي.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



فيثاليميد

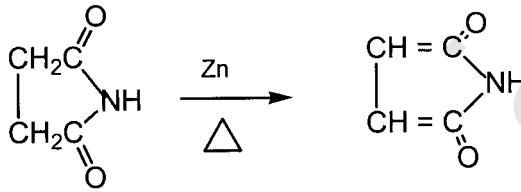
Phthalimide



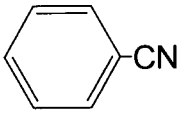
صكسينميد

Succinimide

1. عند تسخينها مع الجير الصودي تعطي نشادر.
2. تتحلل بسهولة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم وتعطي أمونيا والملح الصوديومي للحمض كما هو في الأميدات.
3. تعطي الصكسينميد والفيثاليميد إختبار الفلورسين مع الريزوسينول، كما يعطي الفيثاليميد اختبار الفثالين مع الفينول.
4. يختزل الصكسينميد إلى البيروكسول بواسطة مسحوق الزنك كما يأتي: يسخن الصكسينميد في أنبوبة جافة ونظيفة مع مسحوق الزنك تسخيناً شديداً، فيتكون البيروكسول الذي يكشف عنه بعود خشبي من الكبريت مرطب بحامض الهيدروكلوريك المركز عند فوهة الأنبوبة، فيتلون العود باللون الأحمر.

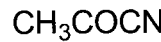


النتريلات Nitriles:



بنزونتريل

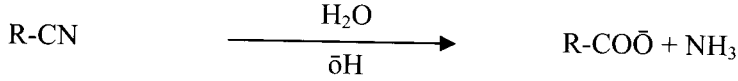
Benzonitrile



أسيتونيتريل

Acetonitrile

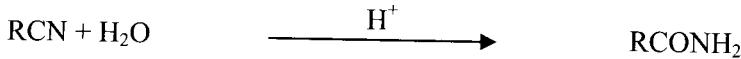
(1) تتميه هذه المركبات إلى الأحماض المقابلة في الوسط الحامضي أو القاعدي مع التسخين.



- التمييه الحامضي: في دورق صغير سعة 25 ml يوضع حوالي 4 ml حامض فوسفوريك (85%) و 1 ml حامض كبريتيك (75%) و 0.4 gm من النتريل. يثبت مكثف على الدورق ويغلى الخليط مدة ساعة ثم يبرد بعد ذلك ويصب في كأس يحتوي على ثلج مجروش، فإذا كان الحامض أروماتياً يتكون راسب، لتقنيته من الشوائب (الأميد المقابل) يعامل بمحلول قاعدي ثم يعاد ترسيبه بحامض هيدروكلوريك أما إذا لم يتكون راسب بعد التحليل فالحامض أليفاتي ويستخلص بثلاث كميات من الإيثر، يجمع المستخلص ثم يبخر من الإيثر ليتبقى الحامض.

- التمييه القاعدي: يوضع 2 gm هيدروكسيد البوتاسيوم في دورق صغير 25 ml كذلك يوضع 4 mg جليسرول أو جليكول الإيثلين و 0.5 gm نيتريل، يثبت مكثف على الدورق ويسخن الخليط حتى الغليان مدة ساعة، يبرد الخليط ثم يضاف 5 ml ماء مع التقليب، يستخلص الخليط بكمية مناسبة من الإيثر، ثم تؤخذ الطبقة المائية وتحمض بحامض الهيدروكلوريك (6 مولار) ثم تكمل التجربة كما سبق لتحديد الحامض أروماتي أم أليفاتي.

(2) تمييه النتريل إلى الأميد المقابل: تتميه النتريلات جزئياً إلى الأميدات المقابلة عند تسخينها مع حامض كبريتيك مركز.

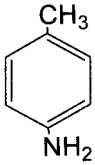


ويتم ذلك بإذابة 1 gm نيتريل في 1 ml حامض كبريتيك مركز، يسخن المحلول على حمام بخار مدة 10-15 دقيقة ثم يبرد ويصب بعد ذلك في كأس مع التقليب،

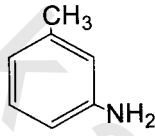
يرشح الراسب ويغسل بكمية من محلول كربونات لإزالة أي شوائب من الحامض المقابل.

### الأمينات Amines :

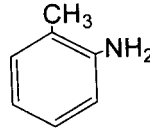
مشتقات هيدروكربونية للنشادر بإستبدال ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة الكيل أو أريل ليكون الناتج أميناً أولياً وإذا استبدلت ذرتين هيدروجين بمجموعتين يكون الناتج أميناً ثانوياً أما إذا استبدلت ثلاث ذرات هيدروجين بثلاث مجموعات كان الناتج أميناً ثالثياً.



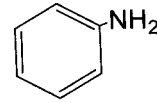
بارا - تولودين  
p-Toluidine



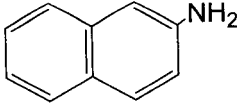
ميثا - تولودين  
m-Toluidine



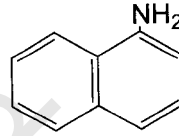
اورثو - تولودين  
o-Toluidine



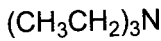
أنيلين  
Aniline



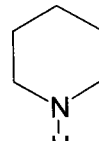
بيتا-نفتيل أمين  
β-Naphthylamine



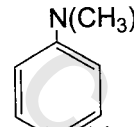
ألفا-نفتيل أمين  
α-Naphthylamine



ثلاثي إيثيل أمين  
Triethylamine



ببيريدين  
Pipridine

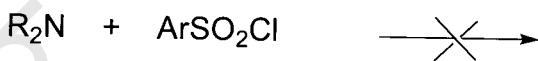
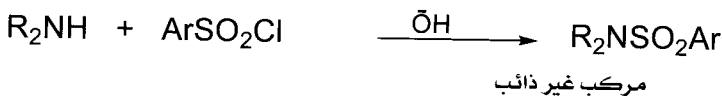
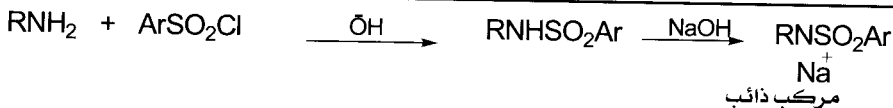


ثنائي ميثيل أمين  
Dimethylamine

1. اختبار هانزبرج: وهو اختبار مميز للأمينات الأولية عن الثانوية والثالثية. حيث يتم التفاعل في وسط قلوي ويضاف  $\text{ArSO}_2\text{Cl}$  إلى الأمين، فيكون الأمين الأولي (أليفاتي أو أروماتي) الأמיד المقابل، ويكون هذا قابلاً للذوبان في الوسط القلوي.



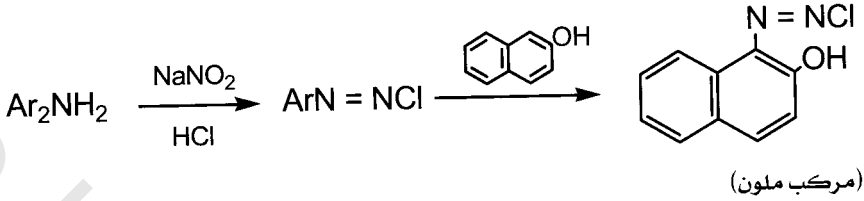
الفصل الرابع: الكشف عن المجموعات الوظيفية في بعض المركبات العضوية المختلفة



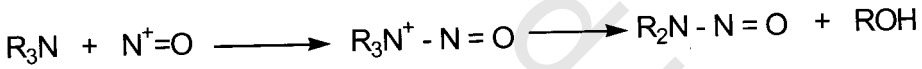
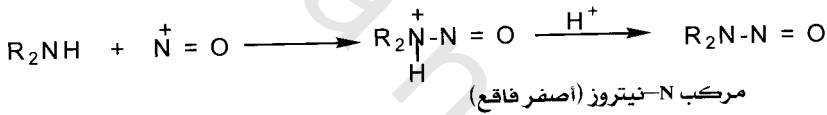
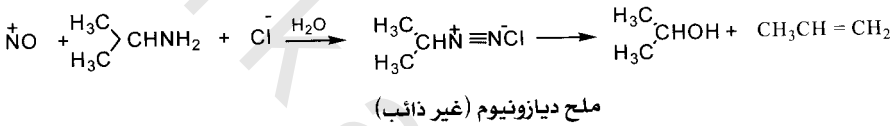
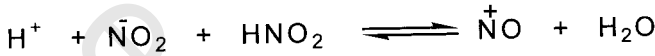
ويلاحظ أن الأمين الثانوي يتفاعل ويكون مركباً غير قابل للذوبان في الوسط القلوي، بينما الأمين الثالثي لا يتفاعل أصلاً مع  $\text{ArSO}_2\text{Cl}$  وتجري التجربة على النحو التالي:

يوضع 2 ml من الأمين (إن كان سائلاً) أو 0.25 gm إذا كان صلباً في أنبوبة اختبار، يضاف 15 ml من هيدروكسيد الصوديوم (10%)، 2 ml من كلوريد سلفونيل البنزين، ترح الأنبوبة جيداً ويلاحظ ما يحدث. تسخن الأنبوبة بلطف إذا لزم الأمر (دون غليان) حتى تختفي رائحة كلوريد سلفونيل البنزين مع الاحتفاظ بقلوية وسط التفاعل، وإن قل الرقم الهيدروجيني يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم. تبرد الأنبوبة فيلاحظ تكوين مادة صلبة أو انفصال سائل (في الحالة الأخيرة تفصل الطبقتان ويحتفظ بالطبقة السفلى) يختبر ذوبان الناتج في حامض الهيدروكلوريك (10%) فإذا ذاب دل ذلك على وجود أمين ثالثي، وإذا لم يذب كان الأمين ثانوياً أما إذا تكون راسب عند تحميض المحلول حتى رقم هيدروجيني = 4 دل على وجود أمين أولي.

2. مفعول حامض النيتروز: هذا الاختبار مميز للأمينات الأروماتية عن الأليفاتية، فتكون أملاح الديازونيوم الأروماتية، وهذه ثابتة وتتفاعل مع الفينولات (بيتا - نفتول) لتعطي مركبات ذات لون مميز. أما أملاح الديازونيوم الأليفاتية فلا تزود مع الفينولات ولا تعطي ألواناً مميزة.

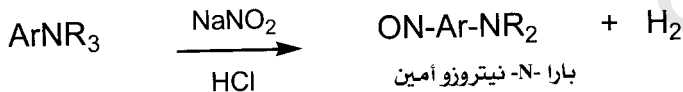
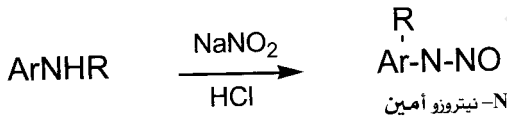


وتتفاعل الأمينات الأليفاتية مع حمض النيتروز الذي يعطي  $[\text{NO}]^+$  كالتالي:



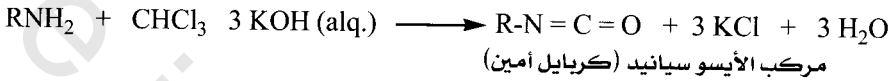
أما الأمينات المختلطة (ذات شق اروماتي وآخر أليفاتي) فيكون تفاعلها على

النحو التالي:



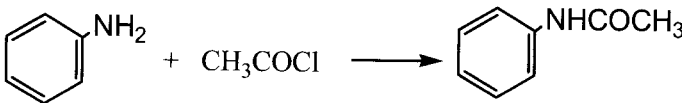
كما أن هناك بعض المركبات، مثل: الأميدات والثيوكحولات والكي-tonات تعطي نتائج مشابهة (نيتروزو)؛ ولذا يجب التأكد من مجموعة الأمينو في المركب قبل إجراء الاختبار مع حمض النيتروز.

3. اختبار الكريبال أمين (اختبار هوفمان Hofman's Test): تعطي الأمينات الأولية الأليفاتية والأروماتية هذا الاختبار.



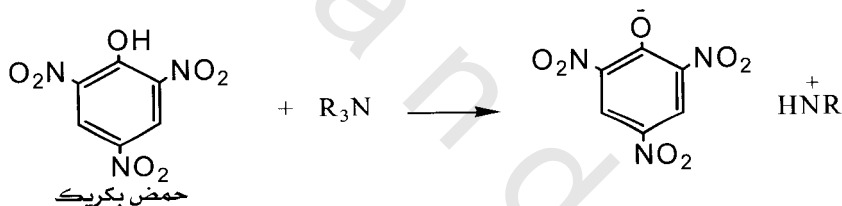
ويجرى الاختبار على النحو التالي (مع الاحتراس من أبخرة الأيسو سيانيد فهي سامة) تضاف قطرة من الكلوروفورم إلى قليل من الأمين، يضاف 2 ml من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم الكحولي، يسخن الخليط تسخيناً هيناً في دولاب سحب الغازات حيث تلاحظ رائحة الكوييلامين الكريهة، وفي حال ظهور هذه الرائحة يكسر الكرييلامين بعد التبريد بإضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك المركز، وبذلك يتحول الأيزوسيانيد إلى أمين.

4. تفاعل الأمين مع كلوريد الأسيتيل أو انهدريد حمض الخليك: يخلط الأمين مع خمسة أمثال حجمه تقريباً من مزيج من جزأين متساويين من حمض الخليك الثلجي وانهدريد حمض الخليك، يسخن الخليط لعدة دقائق قليلة ثم يضاف الناتج إلى ثلج مجروش، ويلاحظ تكون راسب أبيض من مشتق الأسيتيل. الأستلة مهمة جداً للتفريق بين الأمينات التي لها ثوابت فيزيائية متقاربة كما في حالة الأورثو والميتا-تولودين (درجة غليانها 198°، 203°م على التوالي) بينما الفرق بين درجتي انصهار مشتقيهما الأسيتيلي حوالي 60°م. وتستثنى الأمينات الثالثية التي لا تعطي هذا الاختبار (قارن مع اختبار هنزيرج السابق (ص 162)).



5. التفاعل مع كلوريد البنزويل: يضاف 10 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى 0.5 gm من الأمين في ورق مخروطي ذي غطاء، يضاف 1 ml كلوريد بنزويل على دفعتين مع الرج بعد كل مرة ثم يستمر في الرج مدة 5 دقائق حتى يترسب المشتق البنزويلي الذي يرشح ويبلور من الكحول وتعين درجة الانصهار. تستثنى الأمينات الثالثية التي لا تعطي هذا الاختبار.

6. تكوين البكرات: (يجب الاحتراس من حامض البكريك فهو مادة متفجرة إذا شحنت بسرعة أو تعرضت لضغط عال) تكون الأمينات الثالثية البكرات عند إذابة 0.5 ml من الأمين في الأسيتون ثم يضاف 2 ml من محلول حمض البكريك في الأسيتون، يرج جيداً حيث يلاحظ ترسب مشتق متبلور أصفر اللون (بكرات الأمين) يرشح وتعاد بلورته من الكحول وتعين درجة انصهاره.



أملاح الأمينات الأولية:

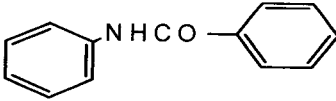
ومنها هيدروكلوريد الأنيلين، كبريتات الأنيلين، هيدروكلوريد النفثيل أمين، وكبريتات النفثيل أمين وكلها أملاح لقواعد ضعيفة وأحماض قوية، ولذلك يكون تأثيرها حمضياً ملحوظاً (تعطي اختبار الحموضة). الأملاح المشتقة من الأنيلين وقرائنه سهلة الذوبان في الماء عند درجة حرارة الغرفة، بينما أملاح النفثيل أمين تكون شحيحة الذوبان وتزداد نسبة ذوبانها بالتسخين. جميع هذه الأملاح تتحلل بمحلول كربونات الصوديوم مع حدوث فوران وتصاعد غاز  $\text{CO}_2$  وانفصال القاعدة الأروماتية، وللكشف عن هذه الأملاح يجب الكشف عن الشق الحامضي والقاعدي.

تفاعلات الشق الحامضي: إذا كان الحامض معدنياً يكشف عليه كما في حالة التحليل الكيفي للمركبات غير العضوية، ففي حالة الهيدروكلوريد يذاب الملح في ماء مقطر ثم يضاف إليه حمض نيتريك مخفف ومحلول نترات الفضة، فيلاحظ تكون راسب أبيض (يتغير لونه بتعرضه للضوء، يذوب في  $\text{NH}_4\text{OH}$ ، أما في حالة الكبريتات فتذوب في الماء ويكشف عنها بمحلول كلوريد الباريوم، إذا كان الحامض عضوياً كما في حالة خلات الأنيلين يجب غلي الملح مع حمض الكبريتيك المخفف، ويقطر حمض الخليك الناتج ويكشف عليه في ناتج التقطير.

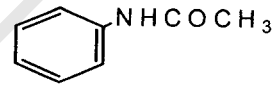
تفاعلات الشق القاعدي: يذاب الملح في الماء وتزداد حامضيته بإضافة حمض هيدروكلوريك أو كبريتيك مخفف ثم يعامل بمحلول نترات صوديوم، ثم يحدد الأمين الناتج ما إذا كان أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً (تفاعل حمض النيتروز ص 160)

### الانيليدات Anilides:

وتنتج الأنيليدات من تفاعل كلوريد الأسيل مع الأنيلين، ومنها الأسيتانيليد والبنزانيليد.



بنزانيليد  
Benzanilide



أستانيليد  
Acetanilide

1. تعطي رائحة الأنيلين عند تسخينها مع الجير الصودي أو هيدروكسيد الصوديوم (30%)

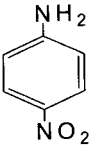
2. التحلل المائي: تتحلل الأنيليدات تحللاً مائياً باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم أو حمض الكبريتيك، ويكون ناتج التحلل أفضل باستعمال 70% حمض الكبريتيك في الماء (30 gm من حمض الكبريتيك المركز مع 30 gm حجم ماء).

## الشامل في الكيمياء العضوية العملية

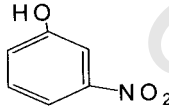
يخلط حوالي 1 ml من الأنيلين مع 10 ml 70% حمض كبريتيك في دورق مستدير القاع ويسخن هينا تحت مكثف مدة 20-30 دقيقة، فيتكون ملح الأمين (الكبريتات) والحمض (حمض الخليك في حالة الأسيتانيليد وحمض البنزويك في حالة البنزانيليد)، يبرد الناتج ويلاحظ تكون راسب أبيض في حالة البنزانيليد (حمض البنزويك)، يرشح ويغسل بالماء ويكشف عنه كما يكشف عن الأنيلين الذائب في حمض الكبريتيك (في الرشيح في حالة البنزانيليد وفي باقي التقطير في حالة الأسيتانيليد) بالدسترة ثم بالازدواج مع محلول قلوي من الفينول، يمكن فصل الأمين من المحلول باستعمال 30% هيدروكسيد صوديوم.

### مركبات النيترو:

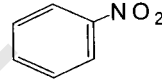
تحتوي هذه المركبات على مجموعة النيترو ( $\text{NO}_2$ ) وتوجد في كثير من المركبات العضوية المختلفة منها النيتروهيدروكربونات، النيتروفينولات والنيتروأمينات



بارا - نيترو انيلين  
m - Nitrobenzene



ميثا - نيترو فينول  
m-Nitrophenol

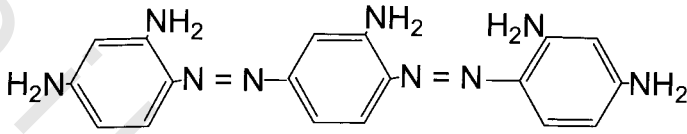


نيتروبنزين  
Nitroaniline

ولا يوجد اختبار مباشر للكشف عن مجموعة النيترو ولكن يجب تحويلها إلى مجموعة أمينو باختزالها ثم الكشف عن الأمين الناتج.

اختزال مجموعة النيترو: تضاف بضع قطرات من القصدير المحبب إلى حوالي 1gm من مركب النيترو في وجود حوالي 5 ml من حمض الهيدروكلوريك المركز، يسخن المخلوط هيناً مدة دقائق قليلة مع الرج، ينتهي الاختزال بتكوين محلول متجانس ثم يتبع التالي على ناتج الاختزال:

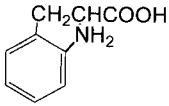
يجرى اختبار الدسترة والازدواج كما في الأمينات الأولية، في حالة نيترو أنيلين يقسم محلول الدسترة على جزأين يزدوج الأول مع الفينول ويلاحظ اللون، أما الجزء الثاني فيسخن مع كحول إيثيلي حتى الغليان حيث تنتزع مجموعة الأمينو وينتج نيتروبنزين ذو الرائحة المميزة، أما ميتا- ثنائي نيتروبنزين فيعطي بعد اختزاله ودسترته ثم ازدواجه ذاتياً بحمض النيتروز.



صبغة بني بسمارك

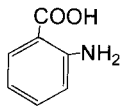
### الأحماض الأمينية:

الأحماض الأمينية هي عبارة عن أحماض كربوكسيلية تحتوي على مجموعة أمين واحدة أو أكثر. وقد تكون أحماضاً أروماتية مثل الأنين، أو أليفاتية مثل- ألفا-الأنين.



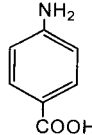
فينيل الأنين

Phenyl alanine



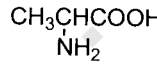
انثرانيليك

Anthranilic acid



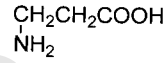
بارا-أمينو  
بنزويك

p-Aminobenzoic acid



بيتا - الأنين

$\beta$ -Alanine



الأنين

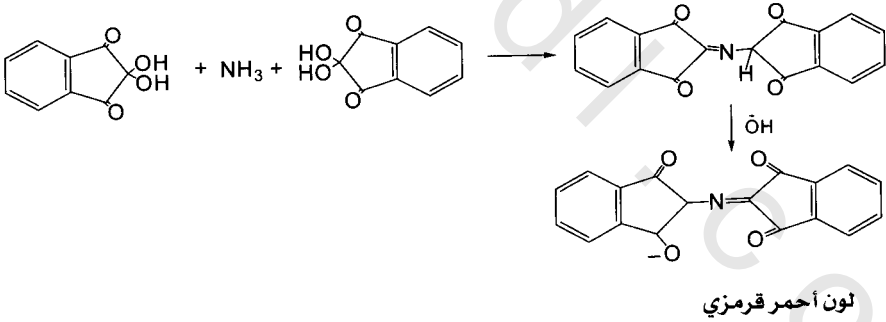
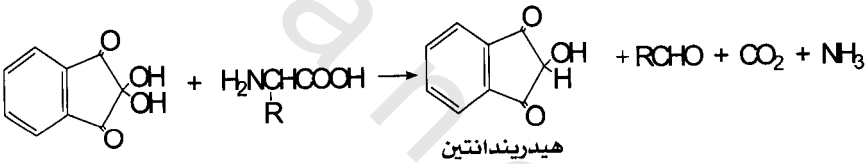
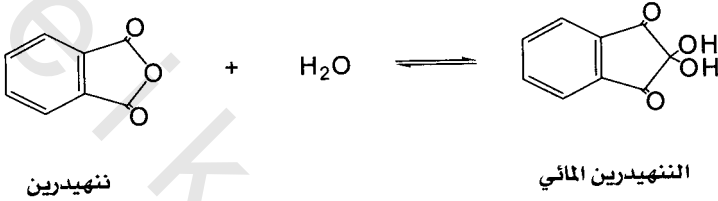
Alanine

والمتعرف عليه أن اسم الأحماض الأمينية يطلق عادة على الأحماض ألفا- أمينية (حيث تكون مجموعة الأمين على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة

## الشامل في الكيمياء العضوية العملية

الكربوكسيل) وهي الأكثر أهمية؛ لأنها الوحدة المكونة للبروتينات التي تتكون منها خلايا الكائن الحي.

1. اختبار النيهيدرين. تعطي الأحماض الأمينية لوناً مميزاً عند تفاعلها مع النيهيدرين، حيث تتأكسد هذه الأحماض إلى ألدهيد يقل عن الحمض بذرة كربون واحدة ونشادر، الأخير يتفاعل مع جزيئين نيهيدرين كما في المعادلات.

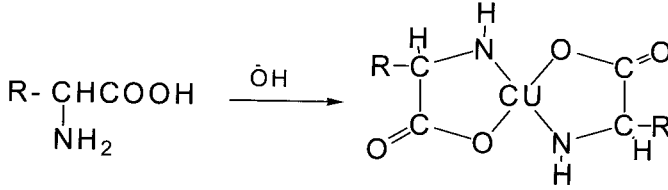


2. تتفاعل الأحماض الأمينية مع حمض النتروز وتعطي الأحماض الهيدروكسيلية المقابلة ويتصاعد النتروجين، وتجرى التجربة كما في الأمينات التي تعطي كحول و نتروجين.



3. يتكون لون أزرق غامق عند إضافة محلول كبريتات النحاس إلى محلول

مائي للحمض الأميني.

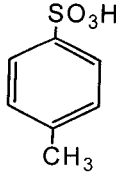


### تجمعات [C, H, S (N, O)]

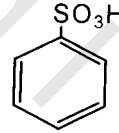
يوجد الكبريت في كثير من المركبات العضوية على هيئة أحماض سلفونية، الثيولات والثيوفينولات والسلفوناميدات الأولية، أو تكون في شكل مركبات متعادلة مثل الكبريتيدات (الثيوايثر) أو ثنائي الكبريتيدات أو السلفوكسيدات.

### أحماض سلفونية Sulfonic acid:

أحماض قوية تذوب في الماء والمذيبات القطبية الأخرى.



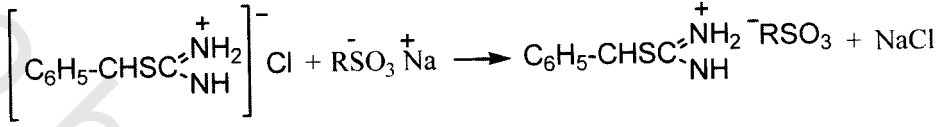
حمض بنزين سلفونيك  
Benzene sulphonic acid



حمض بارا- تولوين سلفونيك  
p-Toulene sulphonic acid

1. تحضير أملاح S - ثيورونيوم: يذاب 1 gm من سلفونات أربيل الصوديوم في كمية من الماء (يمكن التدفئة إذا لزم)، من جهة أخرى يحضر محلول مركز من S-benzyl thiuronium chloride (1 gm) في 50 ml. يمزج المحلولين مع الرج الجيد، يبرد الخليط في حمام ماء وتلج، إذا لم يتكون راسب خلال بضع دقائق، يحك

جدار الأنبوبة الداخلي بساق زجاجية، يجمع الناتج في قمع ترشيح ويغسل الراسب بماء بارد.



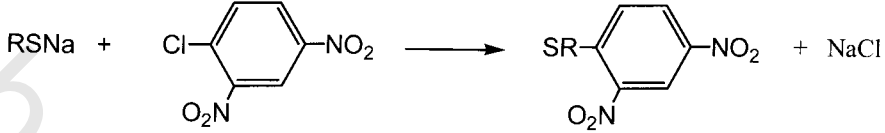
2. تحضير السلفوناميدات Sulfonamides: يخلط 1 gm من حامض السلفونيك أو 1.2 gm من ملح الحمض اللامائي مع 2.5 gm من خامس كلوريد الفوسفور، يسخن المخلوط باستخدام مكثف على حمام زيت عند 150°م مدة 30 دقيقة، يبرد المخلوط ويضاف 2 ml من البنزين الجاف ثم يدفأ على حمام بخاري (في دولاب ساحب للغازات) مع التقليب ثم يرشح، يضاف البنزين ببطء مع التقليب إلى محلول مركز من الأمونيا (10 ml)، فإذا ترسب السلفوناميد يفصل بالترشيح وإلا يخمر البنزين على حمام بخاري ثم يغسل الراسب بقليل من الماء البارد، ويبلور الناتج من الماء أو مخلوط من الماء والإيثانول.

### السلفوناميدات Sulfonamides:

التحلل: يكشف عن السلفوناميد بتحليله بواسطة 80% حمض الكبريتيك. حيث يخلط 2 gm من السلفوناميد مع 3.5 ml من حمض الكبريتيك 80% في أنبوبة اختبار ويسخن المخلوط مع التقليب بين 155-165°م وخلال خمس دقائق تتحول المادة الصلبة على سائل. يبرد بعد ذلك، يصب في ماء بارد (25-30 ml) يعامل الناتج بحلول 20% هيدروكسيد صوديوم لجعله قلوياً وتحرير الأمين، ثم يحصل على الأمين بالتقطير، يعامل ناتج التقطير بالإيثر وتفصل طبقة الإيثر وتجفف بكاربونات البوتاسيوم اللامائية.

### الثيولات Thiols :

1. ألكيلات أو أريلات 2، 4-ثنائي فنل الكبريتيد.

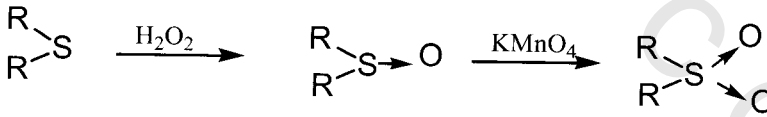


يذاب 0.5 gm من الثيول في 10-15 ml ويمكن التدفئة، يضاف 2 ml من محلول هيدروكسيد صوديوم 10%، يخلط المحلول الناتج بمحلول 1 gm من 1-كلور و2، 4-ثنائي نيتروبنزين في 5 ml من الإيثانول ثم يسخن الخليط تحت مكثف مدة 10 دقائق على حمام مائي ثم يرشح المحلول وهو ساخن ويترك ليبرد وترشح البلورات بعد تكوينها وتبلور من الإيثانول.

### الكبريتيدات (الثيواثيرات) (Sulfides (Thioethers)) :

تميز هذه المركبات رائحتها غير المستساغة.

1. الأكسدة: تتأكسد هذه المركبات إلى السلفوكسيدات عند تفاعلها مع فوق أكسيد الهيدروجين أو ميتا-أيودات الصوديوم، وتكون السلفونات مع حمض النتريك أو محلول برمنجنات البوتاسيوم في حمض الخليك الثلجي.



يقرب 2.5 gm من ميتا-برأيودات الصوديوم في 50 ml من مخلوط ماء-إيثانول (1:1) عند صفر درجة مئوية، يضاف 2.3 gm من الكبريتيد على دفعات مع استمرار التقليب عند الدرجة نفسها عدة ساعات (حوالي 12 ساعة)، يلاحظ ترسب أيودات الصوديوم، يستخلص مخلوط التفاعل بواسطة 20 ml كلوروفورم ثلاث مرات،



### أيزوثيوسيانات : Isothiocyanates

مواد مهيجة ذات درجات انصهار منخفضة أو تكون زيتية، تتحلل في وجود الأحماض مثل الهيدروكلوريك المركز إلى الأمين الأولي وكبريتيد الهيدروجين.



وتتفاعل مع الأمونيات لتكون مشتقات ثيووريا المستبدلة.



### تجمعات [C, H, X (N, S, O)]:

#### مركبات الهالوجين المتأينة:

تحتوي هذه المركبات على هالوجين متاين وتذوب في الماء، يمكن أن تحتوي بعض هاليدات الأسيل تحتوي على مجاميع قطبية مثل: -OH، -COOH، وتعطي هذه المركبات راسب هاليد الفضة حال إضافة محلول نترات الفضة المائي.

#### هاليدات الأسيل والسلفونيل وإيثرات - ألفا - هالوجين:

تعطي هذه المركبات راسب هاليد الفضة بصورة سريعة.

#### كلوريدات وبروميديات الألكيل أو مركبات أروماتية:

تحتوي على هاليد في السلسلة الجانبية. وهذه المركبات لا تعطي راسباً مع نترات الفضة حتى بالتسخين.

#### المركبات الأروماتية التي تتصل بها ذرة الهالوجين مباشرة.

هذه المركبات لا تعطي راسباً مع نترات الفضة حتى بالتسخين، حيث لا يسهل تأين ذرة الهالوجين؛ ولذا لا تعطي راسباً مع هذا الكاشف إلا إذا صهرت مع Na في اختبار لاسان المعروف.

تقرير عملي (4)

الكشف عن المجموعات الوظيفية في بعض العناصر العضوية المختزلة.

تمرين (1):

صنف المركبات الكيميائية (أ،ب،ج) التي أمامك في المعمل إلى تجمعاتها حسب نوع العناصر التي تحتويها وأجر التجارب المؤكدة لها وسجل المشاهدة والاستنتاج.

تمرين (2):

أجر التجربة التي تميز بين كل مجموعتين من الآتي:

المجموعة أ/ المجموعة ب	التجربة المميزة بين مجموعتين	المشاهدة	الاستنتاج
كحول برويلي كحول أيزوبروبيل			
ألفا- نافتول بيتا- نافتول			
أسييتالدهيدات أسيتون			
حمض الأوكساليك حمض الساليساليك			
سكروز نشا			
جلوكوز فركتوز			
بنزوات أمونيوم يوريا			