

الفصل السابع

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

- تحضير الحلقيات غير المتجانسة.
- الكيمياء التطبيقية.

obeikandi.com

الفصل السابع

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

الحلقيات غير المتجانسة:

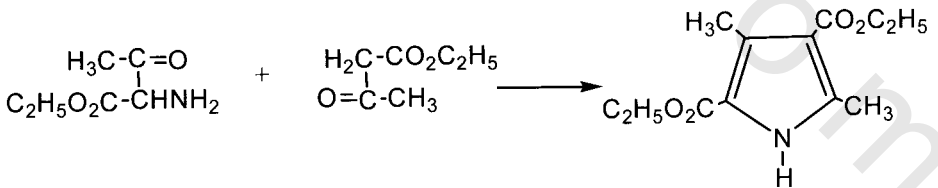
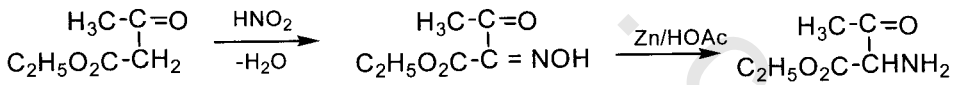
تحضير البيرولات Pyrrols:

يعد تفاعل نور Knorr من أكثر الطرق استخداماً لتحضير البيروول، ويعتمد هذا التفاعل على تكاثف الأمونيا أو الأمين الأولي مع المركبات الكربونيلية التي تحتوي على مجموعة مثيلين نشطة، ومن هذه الطرق:

تحضير 3,5-ثنائي إيثوكسي كربونيل-2,4-ثنائي ميثيل بيروول

3,5-Dimethoxycarbonyl-2,4-dimethylpyrrol

تتطلب هذه الطريقة تحضير الأمين الأولي من تفاعل إيثيل أسيتو- الخلات مع حمض النيتروز، ثم اختزال الناتج، يتفاعل الأمين الأولي مع جزيء آخر من إيثيل أسيتو الخلات ليتكون البيروول.



3.5-ثنائي إيثوكسي كربونيل-2,4-ثنائي ميثيل بيروول

3,5-Diethoxycarbonyl-2,4-dimethylpyrrol

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

الكيمواويات:	الأدوات المستخدمة:
19.5 gm (19 ml ، 0.15 مول) أسيتو خلات الإيثيل. 60 ml حمض الخليك. 5.2 gm نترت الصوديوم. 10 gm مسحوق الزنك. ماء-ثلج-ملح خشن.	دورق مستدير القاع سعة IL ذو ثلاث فتحات سدادة، كأس صغير، مخبار مدرج، مكثف، قمع تنقيط، مقلب، ترموتر

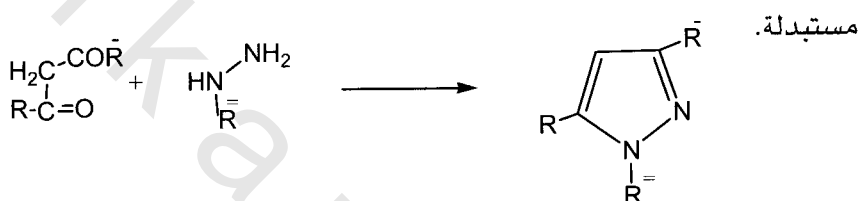
الطريقة:

يجهز دورق ذو ثلاث فتحات بحيث يثبت عليه قمع التنقيط ومقلب وترموتر ويوضع في الدورق (19.5 gm ، 19 ml ، 0.15 مول) من إيثيل-أسيتوخلات و 45 ml حمض الخليك الثلجي يبرد الدورق في حمام ثلج-ملح إلى درجة 5 ° م، يضاف محلول بارد من نترت الصوديوم (5.2 gm في 7.5 ml ماء) قطرة قطرة بالتدرج والتقليب مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة بين 5-7 ° م (حوالي 30 دقيقة) ثم يقلب الخليط مدة 30 دقيقة إضافية ثم يترك 4 ساعات عند درجة حرارة الغرفة، يستبدل قمع التنقيط بمكثف والترموتر بسدادة ثم يقلب الخليط جيداً، يضاف 1 gm (15 مول) من مسحوق الزنك من الفتحة ذات السدادة على أن تكون الإضافة تدريجية (1 gm في المرة الواحدة) وقد يحتاج الأمر تبريد الدورق عند ارتفاع الحرارة في الحمام الثلجي وبفوطه توضع حوال الدورق عند شدة التفاعل وهكذا حتى استكمال كمية الزنك (قد يستغرق ذلك 45 دقيقة). يسخن الدورق بعد ذلك حتى الغليان مدة ساعة وإذا حدث تكتل المواد مما يصعب عملية التقليب تضاف كمية من حمض الخليك بعد انتهاء فترة التسخين تصب المحتويات في كأس يحوي على 700 ml ماء مع الحرص بحيث لا ينزل الزنك مع المحتويات، يقلب مع الماء، يغسل الزنك المتبقي

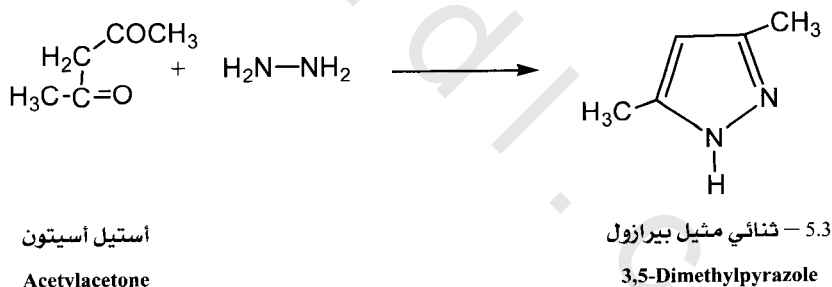
مرتين بحوالي 15 ml حمض الخليك ويصب الغسيل على خليط الماء مع إبقاء الزنك في الكأس ويترك الخليط مدة 15 ساعة ثم يرشح الناتج في قمع بوختر ويغسل مرتين بالماء ويجفف في الهواء. يبلور من الإيثانول 95%. تحسب النسبة المئوية للناتج وتقاس درجة الانصهار.

تحضير البيرازولات PYRAZOLES :

يستخدم تفاعل نور (Knorr) أيضاً في تحضير البيرازول ومشتقاته، ويعتمد على تكاثف مركبات 1.3-ثنائي الكربونيل مع الهيدرازينات ليعطي بيرازولات



تحضير 5.3-ثنائي مثيل بيرازول Preparation of 3,5-Dimethylpyrazol



الكيمائويات	الأدوات المستخدمة
6.5 gm (0.5 مول) كبريتات الهيدرازين.	دورق مستدير القاع ذو ثلاث
40 ml محلول (2.5 مولار) NaOH	فتحات سعة ml 500، قمع
3 gm (5.2ml، 0.05 مول) أستيل أسيتون.	فصل، ترمومتر، مقلب، قمع

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

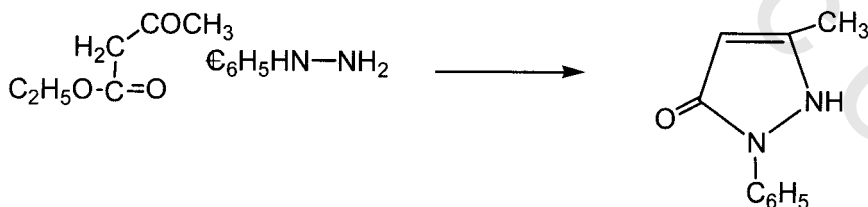
إيثر، كلوريد صوديوم، كربونات بوتاسيوم لامائية، حمام ثلجي.	تنقيط.
--	--------

الطريقة:

في دورق مستدير القاع سعة 500 ml يذاب 6.5 gm كبريتات الهيدرازين في 40 ml محلول (2.5 مولار) هيدروكسيد الصوديوم يثبت على إحدى الفتحات ترمومتر والثانية مقلب والثالثة قمع تنقيط، يوضع الدورق في حمام ثلجي حتى تصل درجة الحرارة إلى 15°م، يضاف أستيل - أسيتون بالتدريج من قمع التنقيط مع التقليب والاحتفاظ بدرجة الحرارة عند الإذابة أي أملاح عضوية موجودة ثم تنقل المحتويات إلى قمع الفصل، تستخلص الطبقة المائية ويعاد استخلاصها بأربع أجزاء من الإيثر كل جزء ترج مع 20 ml، تجمع الطبقة الإيثرية ثم تغسل بواسطة محلول مشبع من كلوريد الصوديوم وتجفف بإمرارها على كربونات البوتاسيوم اللامائي يتم التخلص من الإيثر بالمبخر الدوار، يتبقى الناتج على هيئة مادة صفراء حيث تبلور بواسطة 8 ml بتروليوم إيثر 80-100°م. تقاس درجة الانصهار وتحدد نسبة الناتج.

تحضير 3-مethyl-1-فنل بيرازول-5-أون.

Preration of 3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one



إثيل أسيتوخلات
Ethyl acetoacetate

فنل هيدرازين
Phenylhydrazine

3-مethyl-1-فنل بيرازول-5-أون
3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one

الكيمائيات	الأدوات المستخدمة
5 gm (4.9 ml ، 0.38 مول).	طبق تبخير، ساق زجاجية.
إيثل أسيتوخلات	حمام مائي.
4 gm (3.7 ml ، 0.37 مول).	
فنيل هيدرازين.	

الطريقة:

(تجرى التجارب في دولاب ساحب للغازات).

في طبق تبخير واسع يخلط 5 gm (4.9 ml ، 0.38 مول) إيثل أسيتو - خللات مع 4 gm (3.7 ml ، 0.037 مول) فنيل هيدرازين، يسخن الخليط على حمام مائي مدة ساعتين ويقلب من وقت لآخر بواسطة ساق زجاجية، يترك هذا الناتج البني الثقيل ليبرد بعض الوقت ثم يضاف 100 ml إيثر ويقلب الخليط جيداً حيث تتجمد المادة اللزجة (عدة دقائق)، ترشح المادة في قمع بوخزر وتغسل بالإيثر لإزالة الشوائب يبلور من ماء ساخن أو خليط متساوي من الإيثانول والماء. تسجل درجة الانصهار.

تحضير الإندولات Indoles:

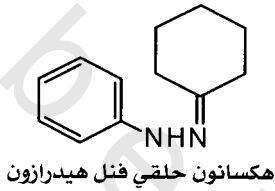
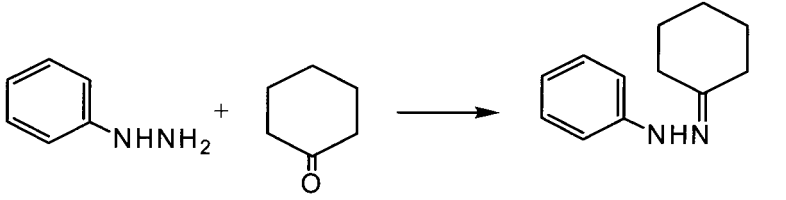
تحضر حلقة الأندول بطريقة فيشر Fischer مرحلتين، المرحلة الأولى تتضمن تفاعل فنيل هيدرازين مع الألدheid أو الكيتون في وجود حافظ حمضي (عادة كلوريد الزنك) ويتكون الهيدرازون. المرحلة الثانية وتتضمن غلق حلقة البيرول.

تحضير 1,2,3,4-تتراهيدروكاربازول.

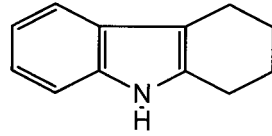
Preparation of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol

ويتم ذلك على مرحلتين، تتضمن الأولى تحضير أستوفنون فنل هيدرازون والمرحلة الثانية يتم فيها تكوين حلقة البيرول.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية



Cyclohexanone phenyl hydrazone



4.3.2.1- رابع هيدروكربازول

1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole

الكيمائيات	الأدوات المستخدمة
6 ml هكسانون حلقي	دورق مستدير القاع ذو فتحتين.
30 ml حمض خليك ثلجي.	قمع بوخزر، مضخة مائية، حمام
كحول إيثيلي.	ثلجي، حمام بخار.

الطريقة:

يسخن مخلوط من 6 ml هكسانون حلقي، 30 ml حمض خليك ثلجي في دورق مستدير القاع سعة 250 ml مثبت عليه مكثف على حمام بخار، يضاف 5 ml فنل هيدرازين ببطء من قمع التنقيط، يستمر في التسخين والتقليب مدة 30 دقيقة، يبرد الدورق على حمام ثلج مع استمرار التبريد حتى درجة صفر ° م، يرشح الناتج المتكون في قمع بوخزر يغسل بقليل من الماء، ثم بالايثانول ويجفف ثم يبلور من الكحول. تسجل درجة الانصهار.

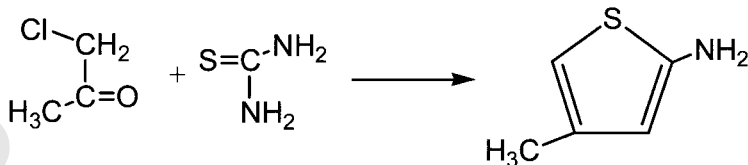
ملاحظة:

يراعى الحرص من تناول فنل هيدرازين للتأثير الضار، ولذا يتم إجراء التجربة في دولاب سحب الغازات.

الثيازولات Thiazoles:

تحضير 2-أمينو-4-مethyl-1,3-ثيازول

Preparation of 2-Amino-4-methyl-1,3-thiazole



2-أمينو-4-مethyl-1,3-ثيازول

2-Amino-4-methyl-1,3-thiazole

الكيمائيات	الأدوات المستخدمة
7.6 ml (0.1 مول) ثيوبوريا	دورق سعة 100 ml مستدير القاع ذو
9.25 gm (0.1 مول، 8 ml)	ثلاث فتحات قمع تنقيط، مكثف،
كلورو أسيتون، ماء إيثر	مقلب، قمع فصل.

الطريقة:

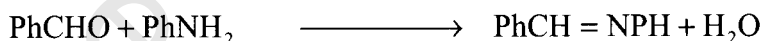
في دورق سعة 100 ml مستدير القاع ذو ثلاث فتحات، يوضع مخلوط مكون من 7.6 ml (0.1 مول) ثيوبوريا في 20 ml مع وضع مقلب في إحدى فتحات الدورق وكذلك قمع تنقيط في الفتحة الثانية والثالثة يثبت بها مكثف، يضاف 9.25 gm (0.1 مول، 8 ml) من كلورو أسيتون على مدى 30 دقيقة، يلحظ ذوبان الثيوبوريا مع استمرار التفاعل وارتفاع درجة مخلوط التفاعل، يسخن المخلوط مدة ساعتان بعد تبريد المحتويات إلى قمع فصل ويضاف قليل من الماء المثلج، تفصل الطبقة الزيتية العليا وتستخلص بقية المادة من الطبقة المائية بالإيثر (20ml ثلاث مرات). تجفف الطبقة الزيتية ومستخلص الإيثر بواسطة كبريتات الصوديوم ويتم التخلص من الإيثر بجهاز المبخر الدوار، تقطر المادة الزيتية ويجمع الناتج عند 130-133°م /

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

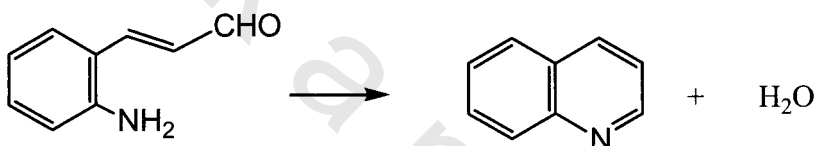
18 mm زئبق حيث تتصلب بالتبريد في الثلج. تقاس درجة الانصهار وتحسب النسبة المئوية للنتاج.

كينوكساليينات Quinoxalines

يتكون الأزو ميثين من تفاعل الأمين الأولي مع مركب كربونيلي (قاعدة شيف Schiff base) وكمثال على ذلك هو تكاثف البنزالدهيد مع الأنيلين



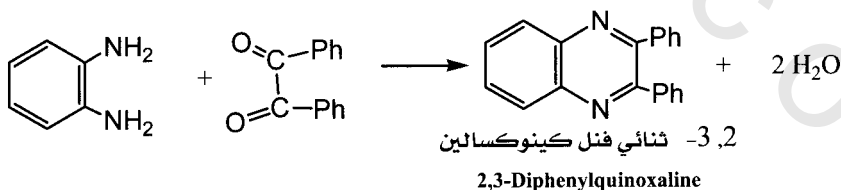
وهذا التفاعل هام، حيث يستخدم في تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل تحويل أورثو-أمينو سينامالدهيد o-Aminocinnamaldehyde إلى الكينولين.



وفي هذه التجربة تطبيق لهذا النوع من التفاعل وهو تكاثف مركب 2.1-ثنائي الكربونيل 1,2-dicarbonyl مثل البنزل مع أورثو - ثنائي - أمين o-phenylenediamine ليتكون كينوكساليين quinoxaline.

تحضير 3.2-ثنائي فنل كينوكساليين.

Preparation of 2,3-diphenylquinoxaline



الكيمواويات	الأدوات المستخدمة
2.1 gm (0.01 مول) بنزل	دورق سعة 100 ml

دورق سعة 250 ml مخبر مدرج	30 ml 95% كحول إيثيلي 0.1 gm (0.09 مول) أورثو-فنيولين ثنائي أمين
------------------------------	--

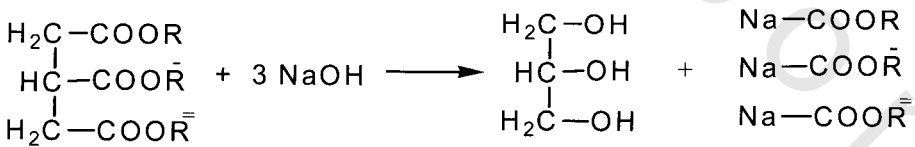
الطريقة:

في دورق سعة 100 ml يذاب 2.1 gm (0.01) مول من البنزل في 30 ml 95% إيثانول وفي دورق آخر 0.1 gm (0.09 مول) أورثو-فنيولين ثنائي الأمين-o-phenylenediamine في 10 ml 95% إيثانول-قد يلزم الأمر تسخين المواد على حمام مائي لإذابتها، تخلط المحلولان وتدقاً على حمام بخار مدة ساعة واحدة ثم تبرد على حمام ثلجي وتفصل البلورات بالترشيح وتبلور بواسطة (25 ml) (95% إيثانول). تسجل درجة الانصهار وتحسب النسبة المئوية للنواتج.

الكيمياء التطبيقية:

تحضير الصابون : Preparation of soap

يتم في هذه التجربة تحضير عينة صابون باستخدام دهن حيواني، فالدهون الحيوانية والزيوت النباتية إسترا لأحماض كربوكسيلية ذات وزن جزيئي عال وجليسرول وتعرف كيميائياً بالجليسريدات.



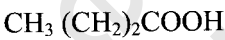
ثلاثي جليسرأيد
Triglyceride

جليسرول
Glycerol

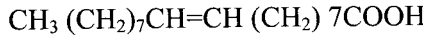
صابون
Soap

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

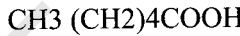
يحضر الصابون من هذه الجليسيريدات بتأثير NaOH عليها (عملية التصبن) وتتحدد صفات الصابون الناتج حسب طول السلسلة الهيدروكربونية وعدد الروابط الثنائية في الحمض الكربوكسيلي (R, R', R'') للدهن أو الزيت، فالصابون المتكون من الحمض ذي السلسلة الطويلة يكون أقسى وأقل ذوبانية حيث تقل ذوبانيته بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية.



حمض ميرستيك



حمض أوليك



حمض بالميتك

الكيمواويات	الأدوات المستخدمة
20 ml إيثانول	2 كأس سعة 500 ml
10 gm هيدروكسيد الصوديوم	مخبر مدرج، ساق زجاجية، مقلب
50 gm كلوريد الصوديوم.	مغناطيسي.
10 gm دهن أو زيت.	

الطريقة:

1. يحضر محلول مكون من 10 gm هيدروكسيد صوديوم في 10 ml ماء 8 ml إيثانول.
2. يوضع 10 gm دهن أو زيت في كأس سعته 250 ml ويضاف إليه محلول NaOH السابق.
3. يسخن المخلوط السابق على حمام بخاري مدة 30 دقيقة على الأقل وفي الوقت نفسه يحضر محلول آخر من (1:1) إيثانول وماء، يضاف هذا إلى المخلوط

السابق على فترات في أثناء التسخين؛ وذلك لمنع انتفاخ أو تكتل المخروط كما يراعى التقليب.

4. يجهز محلول مكون 50 gm كلوريد الصوديوم في 150 ml ماء سعة 40 ml ويصب بسرعة على المحلول الأول مع التقليب عدة دقائق ثم يبرد بواسطة حمام ثلج حتى يصل إلى درجة حرارة الغرفة، يجمع الصابون بالترشيح ويغسل بكمية من الماء المثلج ويترك ليجف.

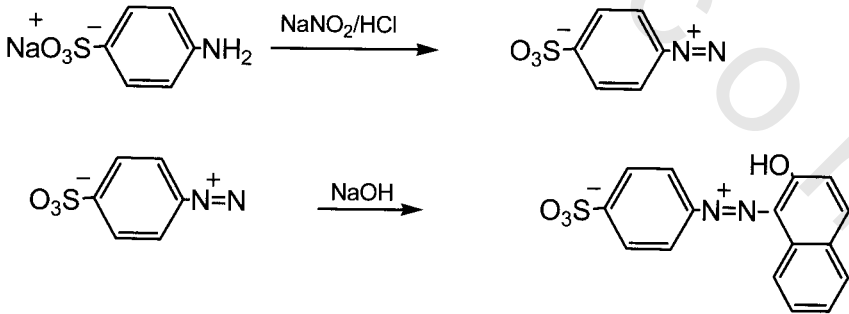
اختبار التصبن:

يحضر محلول الصابون وذلك بإذابة 0.15 gm منه في 10 ml ماء مقطر ويوضع في دورق مخروطي ويغلى بسدادة مطاطية ويرج بشدة مدة 15 ثانية، يترك المحلول جانباً مدة 30 ثانية ويقاس مدى ارتفاع الفقاعات، يضاف 4% محلول كلوريد الكالسيوم ويرج بشدة مرة أخرى مدة 15 ثانية ويترك جانباً مدة 30 ثانية ثم يقاس مدى تأثير كلوريد الكالسيوم على مستوى الفقاعات.

تحضير الصبغات وصبغة النسيج Synthetic Dyes and textile dying

تحضير صبغة البرتقالي II:

(Preparation of Orang II (β -Naphthol orange)



الشامل في الكيمياء العضوية العملية

الأدوات المستخدمة	الكيمائيات
دورق مخروطي سعة 250 ml	10.5gm (0.5mol) حمض سلفانيليك
دورق مخروطي سعة 100 ml	3.7gm (0.059mol) نترت صوديوم
مخبر مدرج، 2 كاس سعة 500 ml	2.65 gm (0.025 mol) كربونات صوديوم لا مائية.
	10.5ml حمض هيدروكلوريك مركز.
	7.2 gm (0.04 mol) بيتا - نافثول.
	7.6gm 30% هيدروكسيد الصوديوم

الطريقة:

يحضر محلول مكون من 10.5 gm (0.5 mol) حمض سلفانيليك في 100 ml ماء في دورق مخروطي سعة 250 ml، يضاف 2.65 gm (0.025 mol) كربونات صوديوم لا مائية ويدفأ حتى يتكون لون رائق يتم التخلص من الأنيلين الذي قد يكون موجود في السلفانيليك.

يبرد ويرشح ثم يبرد الرشيع في الثلج حتى 5°C ويضاف 3.7 gm (0.095 mol) من محلول نترت صوديوم في 10 ml ماء، يضاف المحلول الناتج ببطء مع التقليب إلى كأس يحتوي 10.5 ml حمض هيدروكلوريك مركز و 60gm ثلج مجروش ويتم التأكد من تمام الدستزة باختباره بورقة نشا مبللة بيوريد البوتاسيوم.

في هذه الأثناء يحضر محلول مكون من 7.2 gm (0.04 mol) بيتا - نافثول مذاب في 100 ml ماء ويحتوي على 7.6 gm 30% هيدروكسيد الصوديوم ويقلب حتى يتم الحصول على محلول رائق حيث يبرد في حمام ثلجي حتى 0°C صفر.

يضاف معلق الدستزة الأول على الثاني مع ملاحظة الاحتفاظ بدرجة الحرارة صفر 5°C - بعد ساعة يترك عند درجة حرارة الغرفة ثم يسخن ببطء ويعامل المحلول الساخن

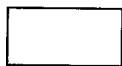
بواسطة 25gm كلوريد الصوديوم بالتدريج، يرشح الراسب ثم يجفف عند 100°C ويحصل على راسب يستخدم في صباغة الصوف. تحسب النسبة المئوية لنواتج الصبغة.

صباغة الصوف والقطن والحرير:

الأدوات: قطعة من صوف أخرى حرير وقطعة من القطن بطول 50 cm ، 1 gm من الصبغة ، 10 ml 10% ملح جلوبير (Na₂SO₄) Glauber's salt ، 1ml حمض الخليك ، 10 ml 10% ثاني كرومات الصوديوم ، 50ml محلول Na₂S₂O₄ ، 4 كأس زجاجي سعة 500 ml.

الصباغة: تجهز أربع قطع من الصوف والحرير والقطن ويحتفظ بقطعة صغيرة من كل منها للمقارنة بعد الصباغة. توضع القطع الثلاث من كل نوع في 200 ml ماء (درجة حرارته 50°C) في كأس، ترفع بعد نقعها ويضاف إليها محلول الصبغة [1 gm و 10 ml 10% ملح جلوبير و 1 ml حمض خليك] تسخن القطع في المخلوط السابق مدة 10 دقائق ثم ترفع وتغسل جيداً ثم بلطب بواسطة الصابون، تشطف بالماء وتجفف. يحتفظ بواحدة من كل نوع من القطعتين المتبقيتين من كل نوع فيجرب لها الآتي:

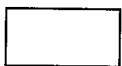
تغمس إحداها في 200 ml ماء يحوي 10 ml 10% ثاني كرومات الصوديوم وتغلى مدة 10 دقائق ثم ترفع وتغسل وتجفف بين ورقتي ترشيح، وتغلى القطعة الأخرى مدة 5 دقائق في محلول 100 ml ماء و 50 ml محلول Na₂S₂O₂ ثم تغسل جيداً. ترتب القطع وتقارن.



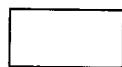
قطعة غير مصبوغة



قطعة مصبوغة بالبرتقالي II



قطعة مصبوغة معاملة محلول Na₂S₂O₄



قطعة مصبوغة معاملة بثاني كرومات البوتاسيوم

مخطط (1-7)

تأثير الأحماض والقواعد على القطن والصوف والحريير.

يحضر محلول من حمض الكبريتيك؛ وذلك بإضافة 14ml من الحمض المركز إلى 20ml ماء بحذر ويقرب. توضع قطعة من الصوف والحريير والقطن في محلول الحامض الساخن وتترك القطع في الحامض حوالي 10 ثواني ثم يخفف الحامض بواسطة الماء ثم يصب السائل وتغسل القطع بالماء يلاحظ أي القطع تأثرت بالحامض. توضع القطع في 30ml محلول هيدروكسيد الصوديوم 1% ويسخن جيداً، يصب السائل ويغسل بالماء ثم بحمض هيدروكلوريك مخفف بالماء ويلاحظ أي القطع تأثرت بالقلوي.

تطبيق لعملية الصباغة:

محلول (1)

يوضع 1.3 gm بارا - نيترو أنيلين (p-nitroaniline) و 25 ml ماء، 5 ml حمض هيدروكلوريك 10% في كأس صغير، يسخن المحلول حتى يذوب معظم النيترو أنيلين (تضاف زيادة من الحمض إذا لزم الأمر يبرد المحلول حتى درجة 5°C في حمام ثلجي ثم يضاف محلول نترت صوديوم (0.7 gm ملح في 10 ml ماء) مرة واحدة ويقرب المحلول جيداً مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند أقل من 5°C فإذا كان المحلول غير صاف يرشح وهو بارد ويحفظ الرشيق في حمام ثلجي.

محلول (2)

يوضع 0.5 gm بيتا-نافثول β -naphthol في كأس صغير يحوي 100 ml ماء ساخناً ويقرب، ثم يضاف 10% هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة حتى يذوب معظم الفينول مع ملاحظة عدم إضافة كمية كبيرة من القلوي حتى لا يؤثر على القطن. توضع قطعة من القطن في المحلول (2) مدة 2-3 دقائق ثم ترفع وتجفف بين

ورقتي ترشيح. يخفف المحلول (1) بواسطة 100 ml ماءً بارداً وتوضع فيه قطعة القطن السابقة ثم ترفع بعد دقائق وتشطف بالماء وتلاحظ النتيجة. توضع قطعة من الصوف في المحلول (2) مدة دقيقتين ثم ترفع وتجفف بين ورقتي ترشيح، تغمس في المحلول (1) عدة دقائق ثم ترفع وتشطف جيداً وتلاحظ النتيجة. وهكذا تتم عملية الصباغة على باقي القطع. يخلط محلول (1) و(2) ثم يقسم المخلوط (صبغة الأزو) إلى جزأين ويجري الآتي:

يضاف إلى أحد الجزأين حمض كبريتيك ليصبح حمضياً وتغمس قطعة الصوف، القطن، البولي إستر في حمام الصبغة الساخن مدة 5 دقائق. ترفع العينة وتشطف جيداً.

البوليمرات Polymers :

البوليمرات مركبات ذات وزن جزيئي كبير جداً؛ لأنه يتكون من عدد كبير من الوحدات المتكررة تتكون من ارتباط المونوميرات.

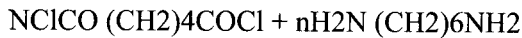
- (M) n -

M هي الوحدات المتكررة (المونمر) و n عدد الوحدات المتكررة، كما يطلق على العدد بدرجة البلمرة، وتطلق البلمرة على عملية تكوين البوليمر من المونوميرات، يضاف المقطع بولي (Poly) قبل اسم المونمر للدلالة على البوليمر. تصنف البوليمرات إلى بوليمرات متسلسلة أو خطوية.

تحضير بعض البوليمرات:

تحضير النايلون Nylon 6-6

هذا البوليمر أحد الأمثلة على البلمرة الخطوية (التكاثفية).





نايلون 6 - 6

Naylon 6 - 6

الكيمائيات:

2 ml (0.25 mol) محلول كلوريد الأديك في الهكسان.

2 ml (0.5 mol) محلول سداسي إيثيلين-ثنائي الأمين.

الطريقة:

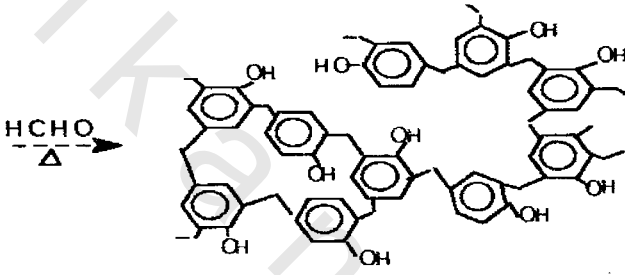
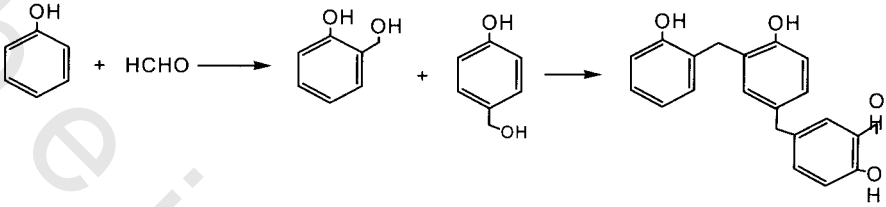
يجهز كأسان 10 ml يوضع في أحدهما 2 ml من محلول كلوريد الأديك وفي الثاني 2 ml محلول سداسي مثيلين-ثنائي الأمين. تصب بحذر محتويات الكأس الأول على الكأس الثاني. يلاحظ تكون طبقة رقيقة بين سطحي المحلولين، ترفع هذه الطبقة بواسطة ساق زجاجية فيلاحظ أن البوليمر يرتفع بشكل حبل، يغسل البوليمر بالماء ثم بالأسيتون (50%)، يترك ليحجف في الهواء، يسحب البوليمر إلى ألياف وذلك بتدفقته على ساعة زجاجية ثم يسحب من خلال ثقوب صفيحة زجاجية مثقبة.

بلمرة الفينول - فورمالدهيد (الباكليت) Polymerization of Phenol-
Formaldehyde (Bakelite).

في هذه التجربة تتم البلمرة بين الفينول والفورمالدهيد بمكانيكية التكاثف، ويعرف الناتج باسم الباكليت. وهي مادة راتنجية قوية تستخدم كمقابض للآلات القاطعة القوية. فعندما يسخن الفينول مدة قصيرة مع أكثر (قليلاً) من مكافئ من الفورمالدهيد وفي وجود الأمونيا يتم الحصول على راتنج ذو

الفصل السابع: كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

درجة انصهار منخفضة يذوب في المذيبات العضوية؛ لأنه يأخذ الشكل المستقيم في تركيبه ولكن عند تسخينه مع زيادة من الفورمالدهيد يعطي راتجاً متفرعاً غير ذائب يسمى الباكليت.



الكيمائيات:

7gm فينول.

20 ml 40% فورمالدهيد.

محلول أمونيا.

20 ml محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم.

حمض الخليك.

الطريقة:

1. في دورق مستدير القاع يوضع 7 gm فينول، 20 ml محلول فورمالدهيد 40%

و 3-4 ml محلول أمونيا، ويثبت مكثف ثم يسخن مدة 4-5 ساعات.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

2. يترك عدة دقائق ليبرد ثم تصب الطبقة المائية الصافية العليا أما الطبقة السفلى التي تكون لزجة وغير صافية (حوالي 5-6 ml) فتجرى عليها إحدى الطريقتين الآتيتين:

أ- تصب هذه الطبقة اللزجة في أنبوبة اختبار ويضاف إليها 1ml محلول هيدروكسيد الصوديوم (20%) ويخلط جيداً، ثم يضاف عليها زيادة 2ml من القلوي، تسخن حتى يلاحظ ظهور فقاعات، توضع في فرن تجفيف درجة حرارته 80-85 °C مدة طويلة، فتكون النتيجة الحصول على مادة شفافة يتراوح لونها من الأصفر إلى البرتقالي حيث تكسر الأنبوبة ويحصل على الراتج.

ب- أيضاً تصب المادة اللزجة في أنبوبة اختبار ولكن يضاف إليها 1ml حمض الخليك، ويخلط جيداً فنحصل على راتج غير شفاف، يسخن عند درجة 60-65 مدة نصف ساعة في كأس يحوي على ماء دافئ للحصول على راتج شفاف، توضع الأنبوبة بعد ذلك في فرن درجة حرارته 80-85 °C مدة طويلة، تكسر الأنبوبة فنحصل على قضيب من الراتج.

3. اختبارات على العينة: تؤخذ خمس عينات مجهولة أ، ب، ج، د، هـ عینتان منها بوليمر والباقي مركبات عضوية عادية، تسجل النتائج في جدول حسب درجة الانصهار أو درجة الليونة.

المادة / درجة	أ	ب	ج	د	هـ
مادة ذات وزن جزيئي منخفض					
مادة ذات وزن جزيئي مرتفع					

1. اختبار الإذابة للبوليمر: لا تذوب البوليمرات الخطية بسرعة كما هو بل تنتفخ قبل الإذابة التامة، حيث تمتص كمية كبيرة من المذيب ثم تذوب.
الاختبار: تستخدم خمس عينات، اثنتان منها بوليمرات والباقي مركبات عضوية عادية ويلاحظ مدى ذائبيتها ثم تسجل النتائج في جدول كما سبق.
2. اختبار تأثير الحرارة على البوليمر: يختلف تأثير الحرارة بين أنواع البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic والبوليمرات المتصلدة حرارياً Thermosetting، حيث يلين النوع الأول باستخدام الحرارة ثم ينصهر بينما لا ينصهر النوع الثاني.
- الاختبار: تؤخذ عينتان من البوليمر إحداهما من النوع المطاوع مثل بولي إيثيلين (Polyethylene) أو بولي كلوريد الفايثيل (poly (vinylchloride) والعينة الأخرى من النوع الثاني مثل المطاط المقسى (vulcanized rubber) ويلاحظ تأثير رفع درجة الحرارة عليها وبدون الاستنتاج.
3. تحضير فيلم من البوليمر: من الصفات المميزة للبوليمر تكوينه فيلماً رقيقاً.
الاختبار: يحضر محلول 1% من بولي السترين (polystyrene) أو من بولي مثأكريلات ((poly (methylmethacrylate) في البنزين، يقلب المحلول على طبق بتري ويترك ليحجف في الهواء إلى الجلسة العملية التالية. يرفع بعد ذلك الفيلم بحذر.
4. قياس اللزوجة النسبية لعينة بوليمر: أيضاً تعد من الصفات المميزة للبوليمر حتى لو كان تركيز البوليمر منخفضاً جداً، وهذا راجع لزيادة طول السلسلة البوليميرية وزيادة الوزن الجزيئي للبوليمر.
- الاختبار: يحضر محلول 1% من محلول النشا في الماء، 1% من محلول جلوكوز في الماء. وباستخدام جهاز قياس اللزوجة Ostwaldviscomerer يقاس زمن تدفق حجم

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

معين من الماء (حوالي 3ml) (T0)، كما يقاس زمن تدفق الحجم نفسه من محلول النشا (T1) ومحلول الجلوكوز (T2) عند درجة الحرارة نفسها. تحسب اللزوجة النسبية كالتالي:

$$\eta \text{ rel for starch} = T1/ T0$$

$$\eta \text{ rel for glucose} = T2/ T0$$

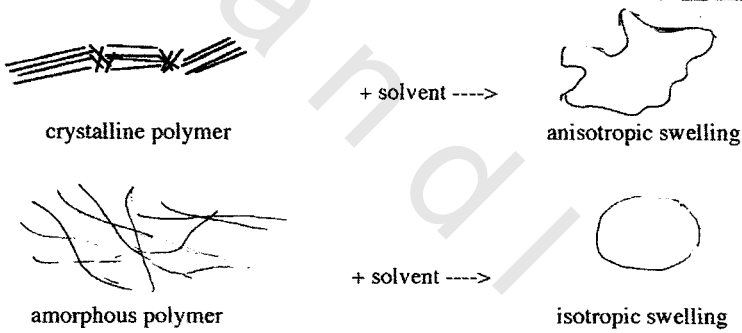
5. قياس قيمة احتباس الماء (%W.R.V.): تعرف قيمة احتباس الماء بأنها الكمية الممتصة من الماء بواسطة وزن معلوم منه، وتعتبر هذه الخاصية هامة حيث تعطي فكرة عن الشكل العام ومدى قطبية البوليمر. فتزداد نسبة (W.R.V.) للبوليمرات المحبة للماء hydrophlicity وكذلك مع زيادة المسافة الداخلية بين الجزيئات في السلاسل البوليمرية؛ لذلك تزداد هذه النسبة (W.R.V.) في الألياف الطبيعية مثل السليلوز والصوف بينما تقل في الألياف المصنعة مثل بولي أكريليك (polyacrylic) أو البولي إستر (poly ester) لخاصيتها الكارهة للماء (hydrophobic).

الاختبار: تؤخذ عينة وزن معلوم (0.5 gm) w_0 من نسيج قطني أو قطن ويغمس في كمية من الماء (50 ml) لمدة 11 ساعة توضع العينة المغموسة في جهاز الطرد المركزي (centrifuge) مدة 5 دقائق، توزن العينة مرة أخرى w_1 وتحسب النسبة (W.R.V.) كالتالي:

$$\%w.R.V. = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100$$

حيث w_0 = الوزن الأصلي للعينة، w_1 = وزن العينة المغموسة في الماء. كذلك يمكن معرفة الحجم المتبقي من الماء، كما يمكن إعادة هذا الاختبار لعينة أخرى من الألياف المصنعة مثل بولي أكريليك (poly acrylic) أو البولي إستر (poly ester).

6. اختبار خاصية التبلور أو عدم التبلور للبوليمر: تصنف البوليمرات إلى بوليمرات متبلورة وبوليمرات غير متبلورة طبقاً للتركيب الكيميائي للوحدة التركيبية له، فمن الممكن وجود بوليمر غير متبلور 100% أما البوليمر المتبلور فهو يحتوي على مناطق غير متبلور تفصل المناطق المتبلورة حسب ما اتضح في مخطط حيود أشعة إكس، ولهذا السبب تتصف نوعاً ما بالليونية. يتضح من انتفاخ البوليمر في مذيب معين وصفية متعلقة بمدى تبلور البوليمر، فتنتفخ البوليمرات الخطية غير المتبلورة بصورة متماثلة أي بالدرجة نفسها في جميع الاتجاهات، بينما تنتفخ البوليمرات المتبلورة بشكل متباين أي بدرجات مختلفة الاتجاهات أي تنتفخ المناطق غير المتبلورة بصورة أكبر من المناطق المتبلورة لهذا تنتفخ الألياف بصورة غير متماثلة بينما ينتفخ المطاط بصورة متماثلة.



الاختبار: تختبر ثلاث عينات من البوليمرات (250 mg) من كل عينه وتوضع في البنزين، الكلوروفورم، تترك مدة 45 دقيقة ثم يحدد نوع الانتفاخ في كل حالة وتجدول النتائج.

بوليمر غير متبلور	بوليمر متبلور	رقم العينة

1. قياس معدل لزوجة الوزن الجزيئي لبوليمر: هناك عدة طرق لتقدير الوزن الجزيئي للبوليمرات، منها قياس المعدل الرقمي للوزن الجزيئي مثل تحليل المجموعة الطرفية، قياسات صفة التجمع (colligative)، قياس التجمد (cryoscopic) والغليان (ebulliometric) أو من خلال الضغط الأسموزي (osmotic pressure) وهناك طرق تعتمد على قياس المعدل الوزن الجزيئي مثل تقنية تشتت الضوء إلا أن الطريقة المتبعة في المختبرات لقياس الوزن الجزيئي باستخدام جهاز viscometer خاص بقياس لزوجة حتى المحاليل المخففة وتحسب كالتالي:

-أ-

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \text{ (اللزوجة النسبية)}$$

حيث t = زمن تدفق المحلول ، t_0 = زمن تدفق المذيب النقي .

-ب-

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1 = \eta_{rel} - 1 \text{ (اللزوجة النوعية)}$$

-ج-

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c = \frac{\eta_{rel} - 1}{c} \text{ (اللزوجة المختزلة)}$$

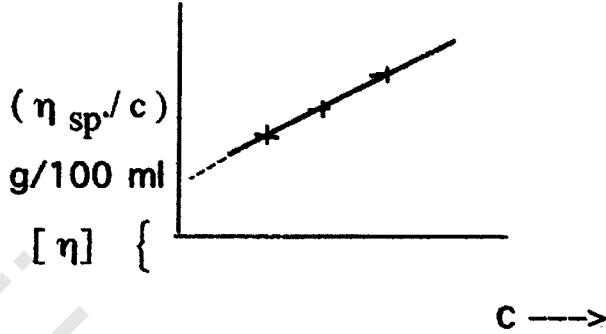
حيث c = التركيز .

-د-

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \text{ (اللزوجة الفعلية)}$$

ويحصل على الأخيرة من الجزء المحصور على المحور y عن طريق رسم العلاقة

التالية:



وتستخدم اللزوجة الفعلية $[\eta]$ لتقدير الوزن الجزيئي كالتالي:

$$KMv^a \quad ([\eta] = \text{Mark-Houwink relation})$$

حيث K و a ثابتان تعتمد على نوع البوليمر والمذيب، ومن المهم ملاحظة أن أكبر

$$\text{من وتقع بينهما.} \quad \left[\bar{M}_v \right] > \left[\bar{M}_w \right] > \left[\bar{M}_n \right]$$

الاختبار: تختبر ثلاث عينات من البوليمر مختلفة في الوزن الجزيئي، تحسب

اللزوجة الفعلية وكذلك Mv لكل منها.

2. يحضر محلول 1% من البوليمر في المذيب المناسب.
3. يثبت جهاز viscometer في وضع عمودي.
4. يعبأ الجهاز بحجم معلوم (3-5 ml) من المذيب النقي.
5. يقاس زمن تدفق المذيب عند درجة حرارة معينة (25 °C).
6. يقاس زمن تدفق المحلول عند درجة الحرارة نفسها.

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

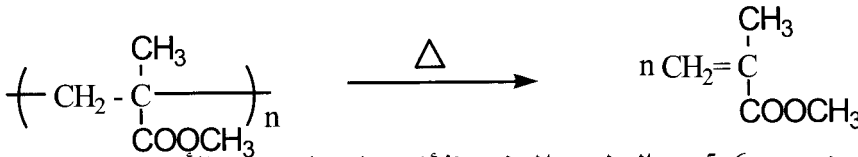
7. يخفف المحلول أربع مرات بإضافة حجم معلوم من المذيب الأصلي متعاد خطوة 5.

8. تحسب اللزوجة النوعية لكل تخفيف ويرسم منحني اللزوجة، ثم توجد اللزوجة الفعلية وتحسب Mv للعينات الثلاث.

التفاعلات الكيميائية للبوليمرات:

البوليمرات الطبيعية مثل النشا والسليلوز يكشف عنها كما سبق في الكربوهيدرات، أما الجيلاتين الذي يعد بروتيناً مكوناً من ارتباط الحموض - ألفا-أمينية فيكشف عنه كما في البروتينات ويتحلل النوع الأول إلى مركبات أحادية السكر حيث تعطي النواتج التفاعلات الخاصة بالسكر الأحادي الناتج، أما الجيلاتين فيعطي اختبار البيوريت والنهيدرين، كما يتحلل باستخدام محلول $NaOH$ 40% والتسخين على حمام مائي مدة 20 دقيقة، ويختبر الناتج باختبار البيوريت والنهيدرين، حيث يلاحظ اختلاف اللون. أما البوليمرات المصنعة فتتحلل إلى مونومرات تحتوي على رابطة ثنائية أو إلى مونومرات تحتوي على مجاميع وظيفي يمكن الكشف عليها في الحالة الأولى بالكشف عن الرابطة الثنائية كما سبق في المركبات غير المشبعة، وفي الحالة الثانية يكشف عن المجموعة الوظيفية كما في المركبات العضوية البسيطة.

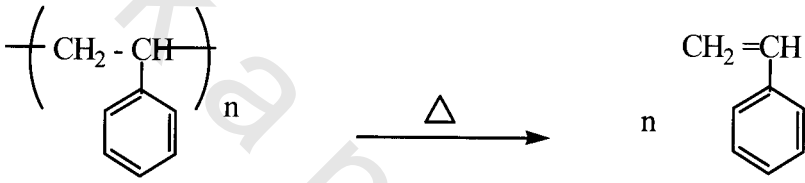
1. تحلل بوليمر مثيل ميثاأكريلات:



يوضع 5-6 gm من البوليمر المهشم في أنبوبة اختبار، تسد الأنبوبة بسدادة تتفد منها أنبوبة طويلة تصل نهايتها إلى قاع مستقبل، يغمس المستقبل في ماء بارد أو ثلج،

تسخن الأنبوبة المحتوية على البوليمر بواسطة اللهب بهدوء في بداية التسخين ثم يركز اللهب أكثر ويحرك بصورة دائرية حول قاع الأنبوبة، ينصهر البوليمر، يستمر في التسخين حتى ينتهي تبخر البوليمر والذي يستقبل على هيئة سائل أصفر وهو مونمر بنسبة 90-95 % من كتلة البوليمر. يختبر المونمر باختبارات الكشف عن الرابطة غير المشبعة.

2. تحلل البولي إستيرين Polystyrene: تتبع الطريقة السابقة نفسها مع رفع درجة الحرارة أعلى حيث يلاحظ أن البوليمر يلين ثم يتحول إلى سائل أسود ثقيل؛ حيث يستقبل المونمر في المستقبل وتصل نسبته 70-75 من كتلة البوليمر.



تقرير عملي (7)

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

تمرين (1):

حضر المركبات الآتية ثم سجل النتائج في تقرير في الفصل السادس:

5.3- ثنائي ميثيل بيرازول

2- امينو 4- ميثل 1,3- ثياول

تمرين (2):

اربط بين الجملة في القائمة (أ) مع ما يناسبها من القائمة (ب)

ب	أ
باكليت	1. حمض كربوكسيلي ذو سلسلة طويلة
له تأثير على ضوء تفاعلات الصابون	2. تقدير الوزن الجزيئي للبوليمر
صبغة البرتقالي II	3. جيلاتين
صابون أقسى وأقل ذوبانية	4. كلوريد الكالسيوم
قياس معدل اللزوجة	5. حمض سلفانيليك
بوليمر بروتيني	6. فينول - فورمالدهيد

المراجع

المراجع العربية:

1. حسان بكر أمين وحسن الحازمي (1987) "الكيمياء العضوية" الجزء الأول، الطبعة الأولى.
2. حسن بن محمد الحازمي وناصر بن محمد العندس وسهام بنت عبد الرحمن العيسى "المركبات الحلقية غير المتجانسة" الطبعة الأولى 1422هـ.
3. صالح بن طاهر أزمري وأحمد شوالي (1987) "الكيمياء العضوية العملية المعاصرة لعلوم الحياة" الطبعة الأولى 1987م.

المراجع الأجنبية:

4. Bobbitt, J.M.; Shwaoting, A.E. and Gritter, R.J.(1968) "Introduction to Chromotography", Reinhold, New York.
5. Finar, I. L. (Organic Chemistry) (1985) vol. 1, 6th ed.
6. Mann, F.G. and Saunders, B.C. (1960) "Practical Organic Chemistry" 4th. Ed, Longmans, London.
7. Silverstein, R.M. Webster, F.X. (1998) "Spectroscopic Identification of Organic Compounds" 6th.ed. John Wiley & Son
8. Vogel, A.,(1991), "Experimental Biochemistry" 5th.ed, Longman Group Limited, London.