

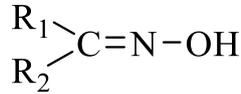
الكيمياء العضوية العملي

كلية العلوم
قسم الكيمياء
المرحلة الثالثة

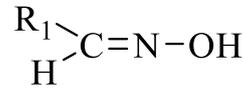
تجربة 1: تحضير اسيتوفينون اوكزيم Acetophenone oxime

ينتمي الاوكزيم الى مجموعة اليمينات وصيغته العامة $R_1, R_2-C=N-OH$ ($R_1= H, \text{ alkyl}, \text{ aryl}$) يتم الحصول على الاوكزيم من تفاعل هيدروكسيل امين مع الالديهيد (aldoxime) او الكيتون (ketoxime) بتفاعل تكاثف يحصل وفق ميكانيكية الإضافة النيوكليوفيلية. الاوكزيم اكثر استقرار من اليمين ($R_1, R_2-C=NH$) وذلك بسبب وجود ذرة الاوكسجين ذات الكهروسالبية والتي تمتلك ازواج الكترونات حرة تشارك بها في التعاقب عبر الاصرة المزدوجة ($C=N$).

تستخدم مركبات الاوكزيم في تحضير مركبات العضوية التي تحتوي على النايتروجين الاليفاتية و الحلقية و الحلقات الغير متجانسة. والاختزال المحفز لمركبات الاوكزيم يعد احد اهم طرق تحويل مركبات الكربونيل الى مركبات الأمين. ويمكن استخدامه أيضا كمجموعة حماية لمركبات الكربونيل في التحضير العضوي ، وهو مركب وسطي في تحضير مركبات الامايد عبر تفاعل إعادة ترتيب بكمان.

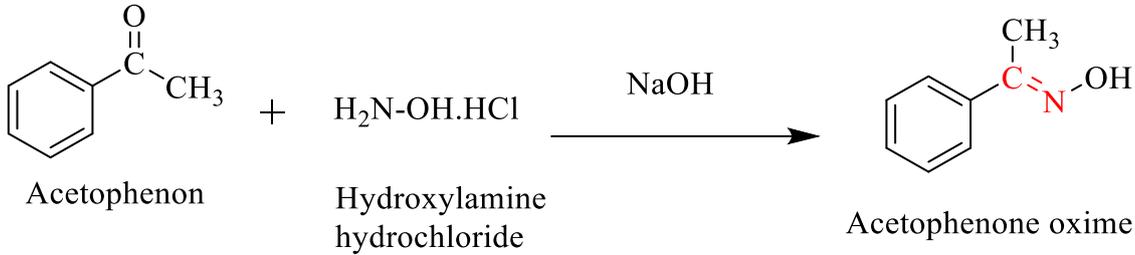


$R_1, R_2 = \text{alkyl or aryl}$
ketoxime

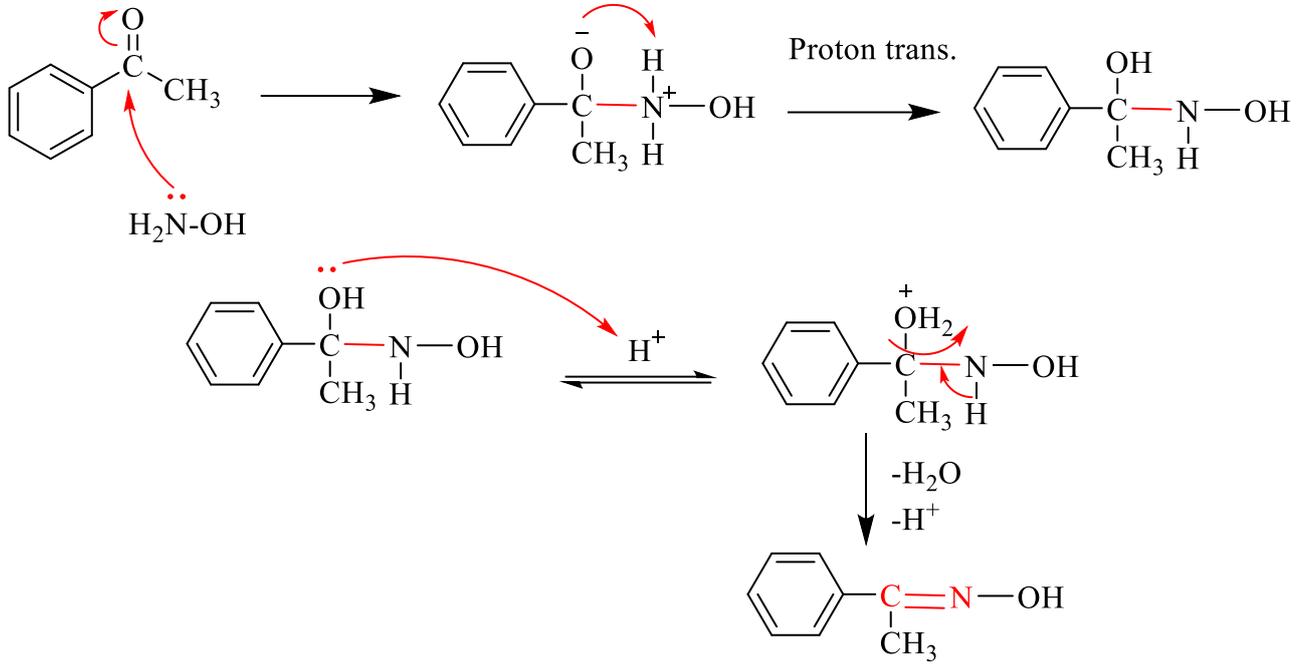
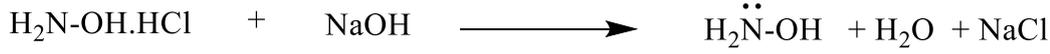


$R_1 = \text{alkyl or aryl}$
Aldoxime

المعادلة العامة للتفاعل:



ميكانيكية التفاعل:



طريقة العمل :

١- ضع في دورق دائري (1.25 g) من الاسيتوفينون مذاب في (2.5 ml) من الايثانول ثم اضع اليه (0.75 g) من هيدروكسيل امين هيدروكلورايد وتحرك جيدا.

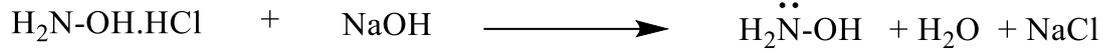
٢- اضع (1.4 g) من هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج مع التحريك ثم برد عند ارتفاع درجة الحرارة وبعدها اربط الدورق الدائري الذي فيه مزيج التفاعل بمكثف وسخن لمدة خمس دقائق.

٣- برد وانقل محتويات الدورق الى كأس زجاجي يحتوي على (4ml HCl + 25 ml H₂O)

٤- يتم الحصول على محلول ابيض عكر وهو الاوكسيم الناتج ويتم عزله بالاستخلاص باستخدام قمع فصل

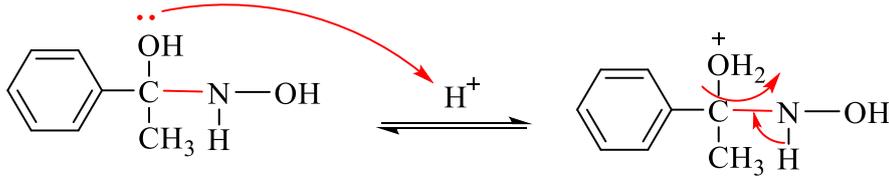
ملاحظات:

١- فائدة إضافة هيدروكسيل الصوديوم هو للحصول على هيدروكسيل امين بشكل حر أي للتخلص من (HCl) ، وحسب المعادلة الآتية:



٢- يمكن استخدام KOH كقاعدة قوية و في بعض طرق التحضير يستخدم البريدن كقاعدة .

٣- فائدة استخدام الحامض هو اجراء عملية البرتنة للأوكسجين و طرح جزيئة ماء، وحسب المعادلة التالية:



بالإضافة الى التخلص من القاعدة المتبقية في وسط التفاعل عبر تفاعل تكوين الاملاح

٤- فائدة إضافة الماء هو اذابة الاملاح اللاعضوية المتكونة اثناء التفاعل

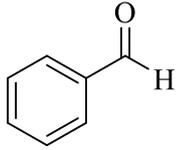
تجربة 2 : تحضير حامض الفورميك و الميثانول باستخدام تفاعل كانيزارو

Cannizzaro Reaction

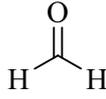
الالديهيدات الاروماتية و الالديهيدات الاليفاتية التي لا تمتلك ذرة هيدروجين في الموقع الفا (α -H) فانها تعاني تحت تأثير محلول قلوي قوي (مثل NaOH او KOH) تفاعل اكسدة و اختزال في وقت واحد حيث يتكون الكحول (حدوث اختزال) و الحامض الكربوكسيلي (حدوث اكسدة) المقابل ووفق ميكانيكية الاضافة النيوكليوفية . في هذا النوع من التفاعل يتكون ايون الهيدريد السالب (H^-) حيث يهاجم مجموعة الكربونيل في جزيئة الالديهيد الأخرى مؤديا الى اختزالها الى كحول و يتكون ملح الحامض الكربوكسيلي.

يتم التفاعل كانيزارو بين جزيئين الدهايد من نفس النوع والتي لا تستطيع الاشتراك في تفاعل الالدول لعدم امتلاكها لذرة (α -H). اما تفاعل كانيزارو الذي يتم بين الدهايدين مختلفين كلاهما لا يحتويان على (α -H) و يدعى تفاعل كانيزارو المتقاطع **Crossed Cannizzaro reaction** شروط التفاعل :

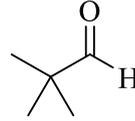
١- ان الالديهيد (اروماتي او اليفاتي) لا يحتوي على (α -H) مثل



Benzaldehyde

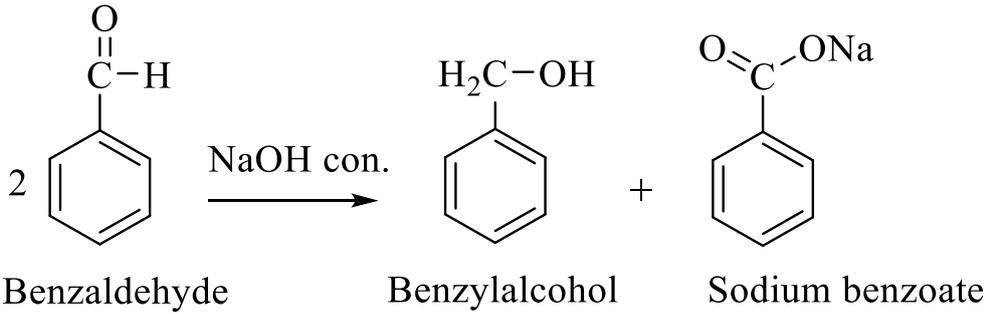


Formaldehyde

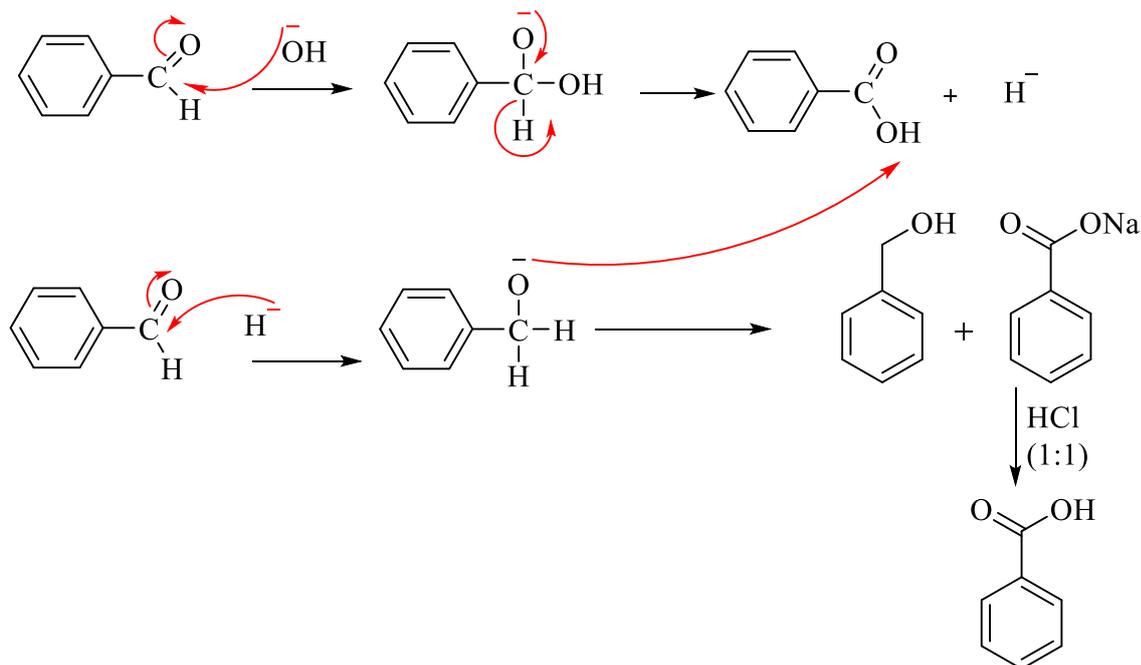


pivalaldehyde

٢- القاعدة المستخدمة يجب ان تكون قوية ومركزة
معادلة التفاعل العامة :



ميكانيكية التفاعل :



طريقة العمل :

- ١- اذب (2g, 0.05 mol) من NaOH في 10 ml من الماء موضوع في دورق مخروطي وبرد المحلول الى درجة حرارة الغرفة
- ٢- يضاف اليه (10 g, 0.1 mol) من البنزالديهايد سد الدورق بشكل امكن و رج الخليط بشدة ويترك الى المختبر القادم
- ٣- اضع كمية كافية من الماء حوالي (35 ml) لاذابة المادة الصلبة (بنزوات الصوديوم) ثم يصب المحلول الناتج في قمع فصل سعة 250 ml واغسل المتبقي في الدورق بحوالي 30 ml من الايثر و اضع محلول الغسيل الى محتويات قمع الفصل
- ٤- رج المحلول في قمع الفصل فصل طبقتين :
الطبقة السفلى هي الطبقة المائية حيث تحتوي على بنزوات الصوديوم
الطبقة العليا هي الطبقة العضوية حيث تحتوي على الكحول البنزيلي
- ٥- انقل الطبقة المائية الى بيكر يحتوي خليط من الثلج و حامض الهيدروكلوريك المركز بنسبة (1:1) ، تتكون بلورات حامض البنزويك الشفافة ويتم ترشيحها وحساب نسبه الناتج

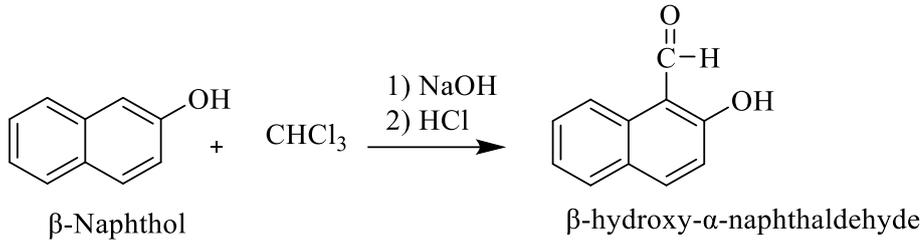
تجربة 3 : تحضير بيتا-هيدروكسي-الفانثالديهايد

β -hydroxy- α -naphthaldehyde

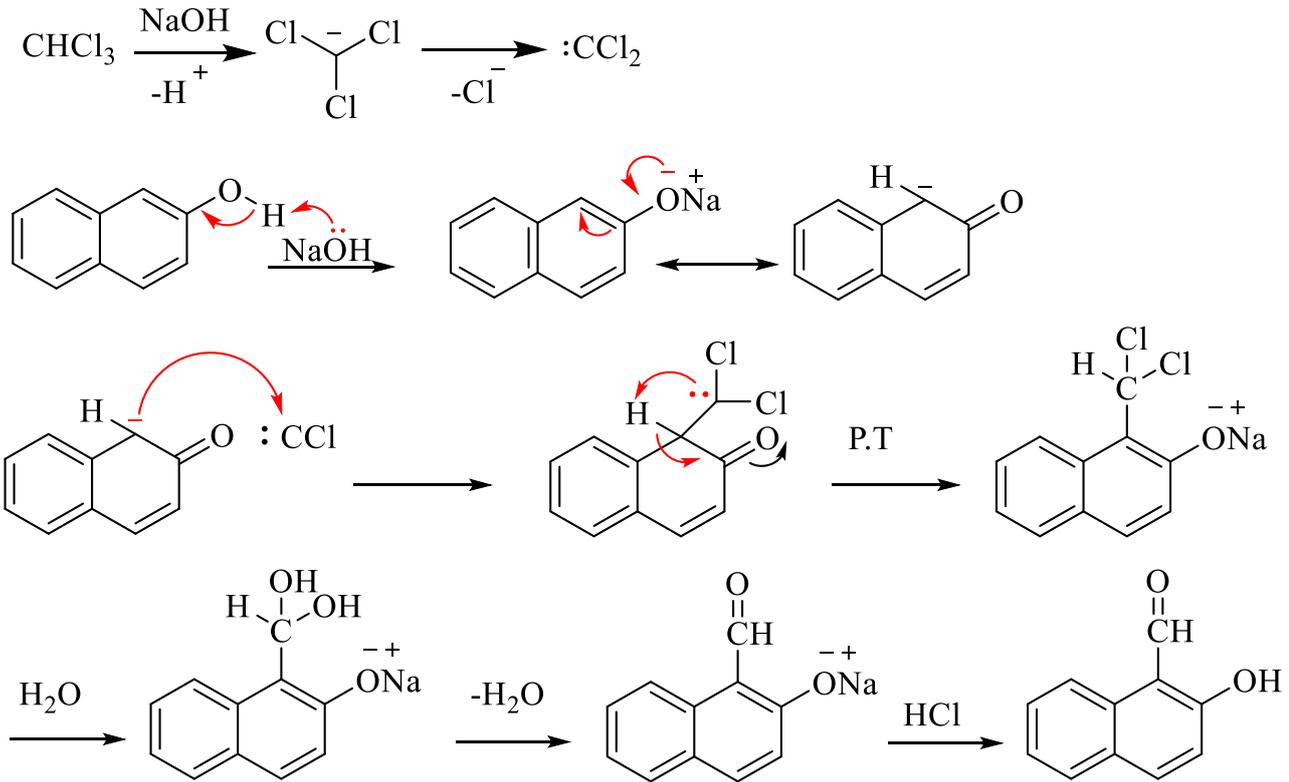
(تفاعل رايمر-تيمان)

يعتبر التفاعل رايمر-تيمان طريقة لتحضير الاديهايدات الاروماتية من تفاعلات البيتا-نفتول او الفينول مع الكلوروفورم و بوجود القاعدة. ونوع التفاعل هو التعويض الالكتروفيلي وهو التفاعل الشائع للمركبات الاروماتية وهي تدخل هذا النوع من التفاعلات لكي لا تفقد خاصيتها الاروماتية . في هذا التفاعل يتم استخدام الكاربين كالكتروفيل.

معادلة العامة للتفاعل :



ميكانيكية التفاعل:



طريقة العمل :

- ١- ضع في دورق دائري ذو سدادة (0.6 g) من من البيتا نفتول مع (2ml) من الايثانول ثم نضيف بسرعة مع التحريك محلول مكون من [0.35 g من هيدروكسيد الصوديوم مذاب في 2.5ml ماء]
- ٢- يضاف الى الدورق بالتدريج (0.5 ml) من الكلوروفورم
- ٣- سد الدورق بالسداد و يحرك المحلول مدة نصف ساعة و حتى يتلون المحلول باللون الأزرق الغامق
- ٤- حمض الناتج بإضافة 2 ml من HCl المركز قطرة قطرة حتى يصبح المزيج حامضي، حيث تتكون طبقة زيتية بلون بني
- ٥- حرك الدورق مع التبريد الى ان يتكون راسب
- ٦- اضع الى الراسب 10ml ماء، ثم رشح الراسب واغسله بالماء
- ٧- اترك الراسب ليجف واحسب النسبة المئوية للناتج

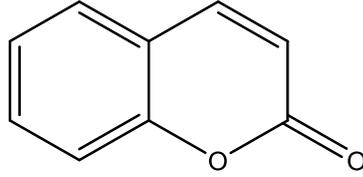
ملاحظات حول التجربة :

فائدة استخدام القاعدة NaOH:

- ١- يتم استخدام هيدروكسيل الصوديوم لسحب البروتون الحامضي في الكلوروفورم وتكوين الكاربين الذي يسلك سلوك الالكتروفيل اللازم للتفاعل لانه يمتلك اوربيتال فارغ
 - ٢- تساهم في تقوية نيوكليوفلية البيتا- نفتول وذلك بسحب البروتون منه و جعل الكثافة الالكترونية في الموقع الفا.
- فائدة استخدام الحامض HCl:
- تحويل المركب من ملح الصوديوم بيتا-نفتالديهيد الى مركب حر ليس وليس ملح ذائب أي ترسيب المركب البيتا-نفتالديهيد.
- * يمكن الاستعاضة عن البيتا-نفتول باستخدام الفينول، وعند استخدام الفينول و القاعدة هيدروكسيد الصوديوم يتم التفاعل بشكل اكبر على الموقع اورثو.

تجربة 4 : استخلاص الكومارين من القرفة.

الكومارين: هو مركب كيميائي عضوي من صنف الحلقات الغير متجانسة ينتمي الى مجموعة اللاكتونات وهو عبارة عن حلقة بنزين ملتحمة مع حلقة البايرون. الاسم النظامي للكومارين حسب نظام IUPAC هو (2H-chromen-2-one) . يمكن الحصول على الكومارين بواسطة التحضير العضوي او الاستخلاص من المصادر الطبيعية حيث يتواجد الكومارين في العديد من المصادر الطبيعية مثل شجرة tonka been وهي اول مصدر للكومارين تم اكتشافه وكذلك في الدارسين و الزبيب و عدة مصادر طبيعية أخرى.



يعد الكومارين من المركبات التي تطبيقات واسعة جدا ومنها:

- 1- الادوية: العديد من الادوية تحتوي الكومارين كمادة فعالة مثل warfarin وهو دواء مضاد لتجلط الدم وكذلك يستخدم كمضاد بكتريا وفطريات و علاج للسرطانات والاورام وغيرها.
- 2- العطور: يستخدم في العطور وله رائحة الفانيليا. ويستخدم كذلك كمزيل للروائح الكريهة.
- 3- الأطعمة: يستخدم في الأطعمة كمضافات و المنكهات الغذائية.
- 4- تطبيقات كيميائية: يستخدم كمجس متقلور في تشخيص وتقدير مواد عديدة بسبب خصائصه الفيزيائية الضوئية المميزة، لقد تم استخدامه في تقدير وتشخيص العديد من المركبات في تطبيقات بيئية وتحليله وكذلك سريرية.

استخلاص الكومارين من القرفة يعتمد على إيجاد المذيب المناسب لأذابته واستخلاصه بشكل شبه انتقائي حيث باستخدام المذيب المناسب يمكن تقليل المواد المتداخلة التي يمكن ان تستخلص مع الكومارين. وتعد نوبانية الكومارين في الماء قليلة ولكن يذوب في المذيبات العضوية القطبية من نوع (protic solvents) ويكون شديد الذوبان في الكلوروفورم.

طريقة العمل :

- 1- ضع (25 g) من القرفة المطحونة في كأس زجاجي و اضف اليه (50 ml) من الايثانول. بعدها يتم التحريك بشدة باستخدام magnetic bar لمدة (10-15) دقيقة.
- 2- اضف كمية قليلة جدا من كبريتات المغنيسيوم اللامائية للتخلص من المواد النزررة و الماء
- 3- يرشح المحلول ويجفف للحصول على مسحوق جاف
- 4- اجري اختبار لتحقق من وجود الكومارين في المستخلص وذلك بإضافة 3 ml من محلول (NaOH 10%) الى محلول مائي للمادة المستخلصة، حيث ان الكشف الموجب هو ظهور لون أصفر او بني مائل للون الأصفر.

تجربة 5: تحضير cis-1,2,3,6-tetrahydro-4,5-dimethyl phthalic anhydride باستخدام تفاعل ديلز-الدر

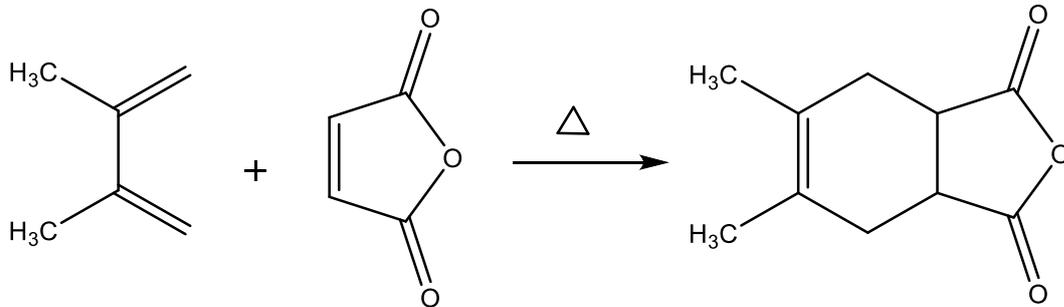
تفاعل ديلز-الدر: هو تفاعل يحدث بين الدايين المتعاقب مع الالكين او الالكين المعوض (dienophile) ليعطي حلقات سداسية وهو مثال نموذجي لتفاعلات pericyclic. وهو يصنف من تفاعلات المسموحة حراريا [4+2] cycloaddition

* في تفاعل ديلز-الدر يجب ان تكون فراغية الدايين المتعاقب هي (s-cis) لكي يتم التفاعل . اما الالكين فيفضل الالكين الذي معوض عليه مجموعة ساحبة للالكترونات.

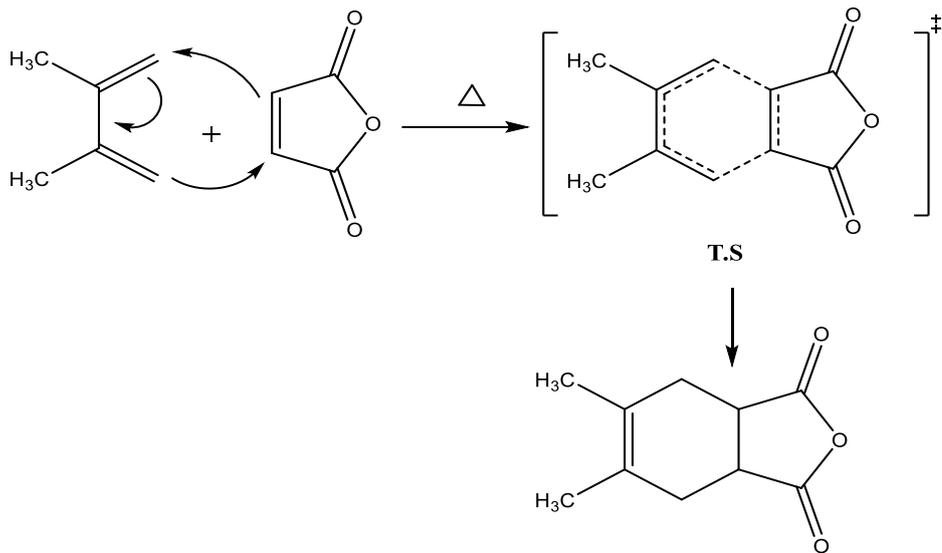
* في تفاعل ديلز-الدر لا يتم الحصول على الناتج عبر ميكانيكية تكوين مركبات وسطية وانما يمر التفاعل بالمرحلة انتقالية ليعطي بعدها الناتج.

* يتم التفاعل من خلال تداخل HOMO الدايين مع LUMO الالكين.

المعادلة العامة للتفاعل:



ميكانيكية التفاعل:



cis-1,2,3,6-Tetrahydro-4,5-dimethyl phthalic anhydride

طريقة العمل:

- ١- ضع في دورق مخروطي (4.1 g) من 2,3-dimethyl buta-1,3-diene . ثم اضع اليه (4.9 g) من malic anhydride وتمزج جيدا.
- ٢- يتم التفاعل خلال بضع دقائق ويستدل عليه من خلال ارتفاع درجة حرارة التفاعل.
- ٣- اترك التفاعل لتتخفص درجة حرارته الى درجة حرارة غرفة ثم اضع اليه (10 ml) من الماء البارد وذلك للتخلص من malic anhydride الغير متفاعل.
- ٤- يتم الحصول على الناتج بشكل بلورات بيضاء تجمع وتفصل بالترشيح.

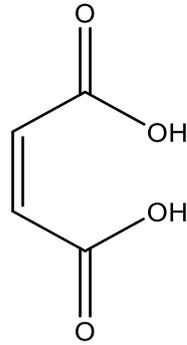
تجربة 6 : تحويل حامض المالك الى حامض الفورميك

حامض المالك: هو مركب عضوي ثنائي الكربوكسيل ويتم انتاجه من قبل جميع الكائنات الحية. وتسمى املاح واسترات حمض المالك بالمالات .

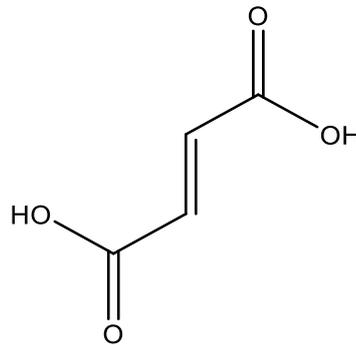
أهمية حمض المالك:

- 1- له دور مهم في الكيمياء الحيوية مثل دورة كربس وإنتاج ثنائي أكسيد الكربون.
- 2- سحب جزيئة ماء من حامض المالك ينتج انهريد المالك والذي له دور مهم في التحضير العضوي مثل تفاعل ديلز-الدر.
- 3- التكايف الذاتي لحامض المالك ينتج حامض الكوماليك.
- 4- له استخدامات صيدلانية عديدة مثل استخدامه كمضاد اكسدة و يستخدم كمنكهات حيث يعطي نكهة التفاح.

يمكن تحويل حامض المالك الى حامض الفورميك بواسطة عملية الازمرة Isomerization . حامض الفورميك هو الشكل الهندسي (-trans) لحامض المالك وتعرف هذه الايزومرات، بالايزومرات الهندسة geometric isomer ، كما موضح ادناه.



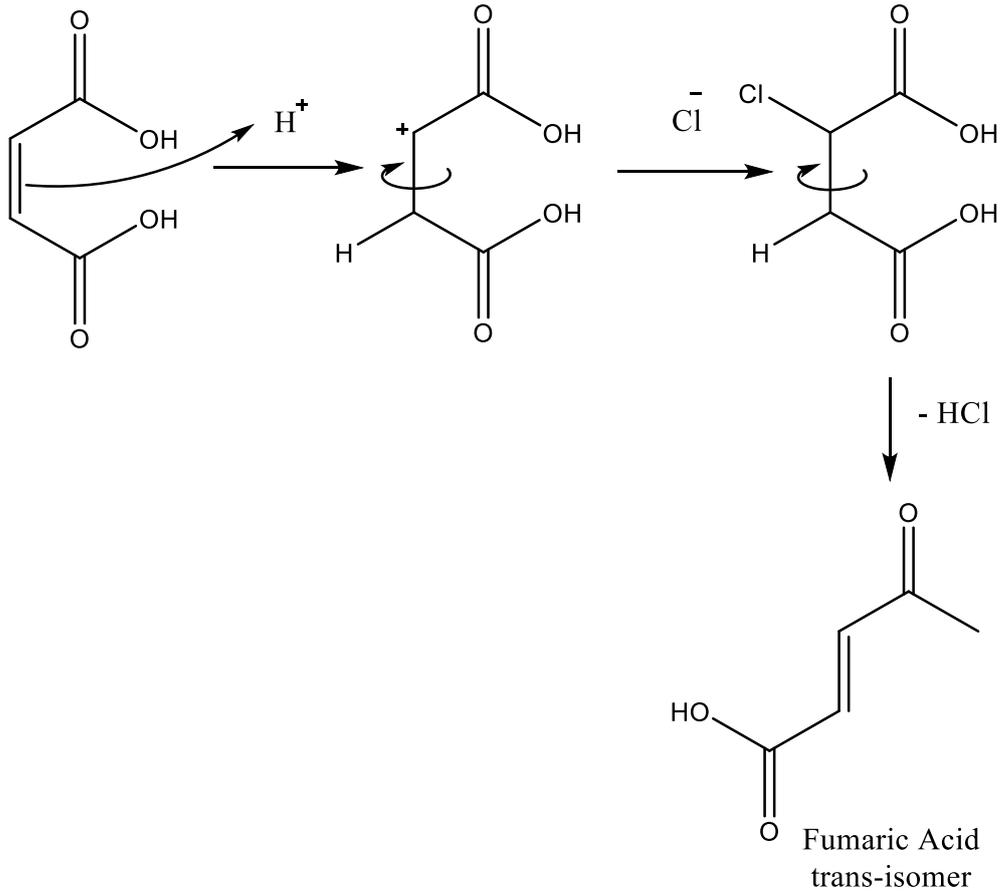
Malic Acid
(cis-configuration)



Fumaric Acid
(trans-configuration)

حامض الفورميك مشابه لحمض المالك حيث يتواجد كمواد بايولوجيه تنتجها الكائنات الحية ويشارك أيضا في دورة كربس. ويستخدم في تحضير البولمرات و كمنثبت للون البولمر. وكذلك يستخدم كمالئات في تحضير أقراص الادوية. ويدخل في الصناعات الغذائية كمادة منهكة حيث تعطي الطعم الحامض للأغذية.

ميكانيكية التفاعل:



طريقة العمل:

- 1- خذ 2g من حامض الماليك وضعه في دورق دائري ثم اضع اليه 4ml من حامض الهيدروكلوريك و 2ml من الماء.
- 2- اربط الدورق الدائري بمكثف وقم بأجراء عملية التصعيد لمدة 30 دقيقة.
- 3- خلال اجراء عملية التصعيد نلاحظ بدأ تكون بلورات بيضاء نتيجة تكون حامض الفورميك و تزداد كمية الراسب خلال فترة التصعيد
- 4- قم بتبريد محلول التفاعل الى درجة حرارة الغرفة ثم رشح واجمع الناتج.