الفصل العاشر

الكشف عن الوظيفة الأمينية

يمكـن اعتـبار الأميـنات مشتقة من النشادر وذلك باستبدال جذر فحمي هيدروجينـي أحادي التكافؤ(أليفاتي أو عطري) أو أكثر بعدد مماثل من ذرات الهيدروجيـن. ينـتج عن هذا التبادل من الأمينات هي الأمينات الأولية والثانوية والثالثية :

NH_3	$R-NH_2$	$R-NH-R'$	$R-N(R')-R''$
النشادر	الأمينات الأولية	الأمينات الثانوية	الأمينات الثالثية

وتعـد الأمينات من بين المركبات العضوية التي تظهر خواص أساسية ملحوظة بسبب وجود الزوج الالكتروني الحر على ذرة الآزوت .

١٠-١- الكشف العام عن الوظيفة الأمينية الأولية :

يتمـيز الأمين الأولي باحتوائه على الزمرة الوظيفية ($-NH_2$) أحادية الـتكافؤ التي يمكن أن ترتبط بزمرة ألكيلية - R كالإيتل أمين $C_2H_5-NH_2$ أو بزمرة أريلية - Ar كالأنيلين $C_2H_5-NH_2$.

١) اختبار الكربيلامين :

يـتحول الأميـن الأولي (أليفاتي أو عطري) إلى الكربيلامين ذي الرائحة الكريهة وذلك بتسخين الأمين الأولي مع الكلورفورم بوجود البوتاس الكاوي :

$$R-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \rightarrow 3KCl + 3H_2O + R-N{\equiv}C:$$

طريقة العمل :

ضـع في أنبوب اختبار (١) مل أو (١) غ من الأمين الأولي و (١) مل من الكلوروفورم وست حبات بوتاس كاوي . سخن المزيج في ماء في حالة

الغليان لمدة دقيقة أو أكثر . انطلاق رائحة الكربيلامين الكريهة دليل على أن الأمين المستخدم هو أمين أولي .

٢ – اختبار كلور الزئبق :

تتفاعل الأمينات الأولية مع كلور الزئبق مشكلة معقدات صلبة تتبلور جيداً بوجود حمض كلور الماء عن طريق تشكيل هيدروكلور الأمين الذي يتفاعل مع كلور الزئبق في المحلول ليشكل المعقد الصلب القليل الانحلال في الوسط المائي.

طريقة العمل :

أضف لـ (٠,٥) مل من الأمين الأولي عدة قطرات من حمض كلور الماء المركز مع التحريك حتى تمام الانحلال (سخن بلطف إذا احتاج الأمر لإتمام الانحلال) . ثم أضف إلى المحلول السابق (١) مل من محلول مركز لكلور الزئبق . تشكل راسب صلب جيد التبلور دليل على وجود الأمين الأولي .

٣ – التفاعل مع تحت كلوريت الصوديوم أو مع الملح القاصر :

تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع هيبوكلوريت الصوديوم(ماء جافيل) NaOCl أو مع محلول الملح القاصر (١٠ %) $Ca(OCL)_2$ معطية ألواناً مميزة :

الأنيلين يعطي لوناً أرجوانياً يتحول الى بني نتيجة الأكسدة .

أورتو وميتا التولودين يعطي لوناً بنياً .

بارا التولودين يعطي لوناً بنياً مصفراً .

طريقة العمل :

خذ في أنبوب اختبار (٢) مل من محلول هيبوكلوريت الصوديوم أو من محلول الملح القاصر. أضف لهذا المحلول عدة قطرات من الأنيلين ماذا تلاحظ ؟

١٠-٢- الكشف الخاص عن بعض الأمينات والأميدات :

١٠-٢-١- الكشف عن الأنيلين : $C_6H_5-NH_2$

يقوم الأنيلين بالاضافة إلى اختبارات الوظيفة الأمينية الأولية بالاختبارات النوعية التالية :

١- اختبار الأكسدة : يعطي الأنيلين بأكسدته ألواناً تختلف باختلاف المؤكسد :

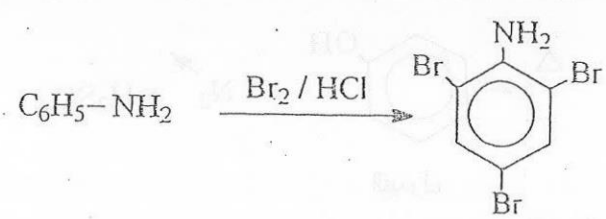
أ- يتلون الأنيلين الممدد عند معالجته بماء جافيل باللون الأحمر القرمزي

ب - يتلون الأنيلين عند معالجته بثنائي كرومات البوتاسيوم باللون الأحمر الذي يتحول تدريجياً إلى اللون الأزرق .

طريقة العمل :

ضع في أنبوب اختبار (٢) مل من حمض الكبريت المركز وأضف إليه بضع قطرات من الأنيلين ، ثم أضف إلى المحلول قطرة واحدة من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم . تشكل لون أحمر يتحول تدريجياً إلى اللون الأزرق دليل على وجود الأنيلين .

٢ - يعطي محلول الأنيلين الممدد مع ماء البروم راسباً أبيضَ كثيفاً من ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي بروم الأنيلين :



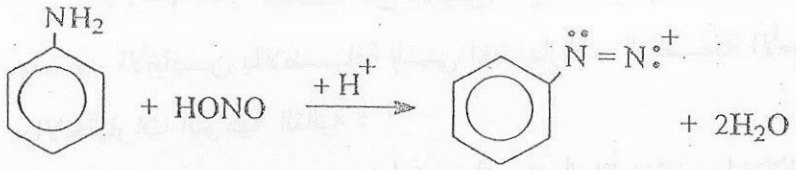
٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي بروم الأنيلين

طريقة العمل :

ضع في أنبوب اختبار عدة قطرات من الأنيلين وأضف إليها (١) مل ماء، ثم اخلطها جيداً وأضف إليها عدة قطرات من ماء البروم ، فيتشكل راسب أبيض من ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي بروم الأنيلين .

58

٣ – يـتفاعل الأنيليـن مع حمض الآزوتي في وسط حمضي مشكلاً أملاح الديازونيوم :



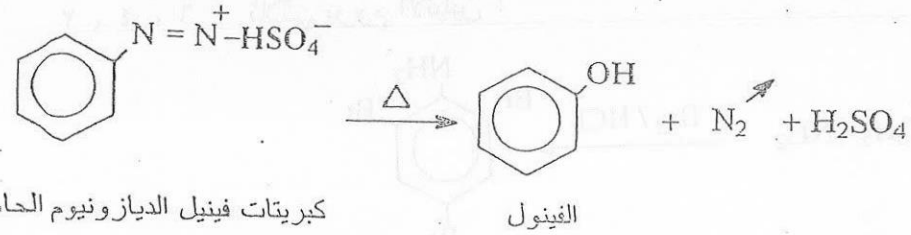
شاردة الديازونيوم

طريقة العمل :

ضـع فـي أنـبوب أختبار (١) مل من الماء ، ثم أضف قطرتين من الأنيليـن و قطرتيـن من حمض الكبريت المركز. برد المحلول الناتج في حمام ثلجـي ، ثـم أضف إليه ببطء مع التحريك المستمر (١) مل من محلول نتريت الصوديوم (١٠ %) .

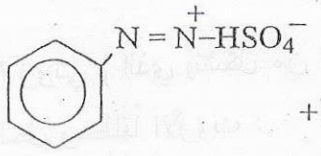
اتـركه يرقد لبضع دقائق ، ثم أضف إليه (١) مل من محلول خلات الصوديوم (٣٠ %) . اقسم الناتج إلى قسمين :

١) سـخن القسم الأول بحذر . انطلاق غاز الآزوت وتشكل الفينول ذي الرائحة المميزة دليل على وجود الأنيلين .



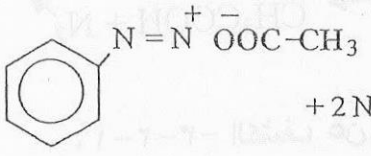
كبريتات فينيل الديازونيوم الحامضة — الفينول

٢) أضـف القسم الثاني إلى محلول [(٠,٢) غ من β ـ النفتول في (٢) مل من محلـول هيدروكسـيد الصوديوم (١٠%)] . تشكل راسب أحمر من بنزن آزو β ـ النفتول دليل على كون المجهول هو الأنيلين :



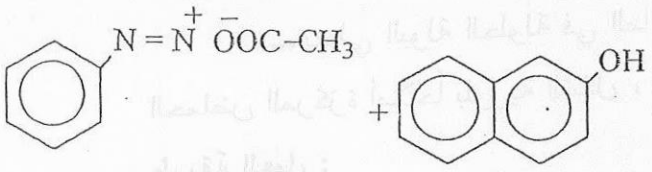
$+H_2SO_4 + 4\,CH_3COONa \longrightarrow$

كبريتات فينيل الديازونيوم الحامضة — خلات الصوديوم



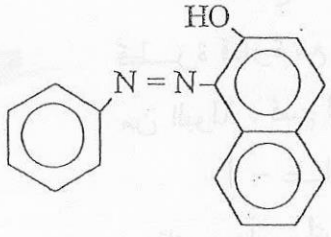
خلات فينيل الديازونيوم

$+2\,Na_2SO_4 + 3\,CH_3COOH \longrightarrow$



$+ NaOH \longrightarrow$

β ــ النفتول



$+CH_3COONa + H_2O$

بنزن آزو β ــ النفتول

١٠-٢-٢- الكشف عن الأسيت أميد $CH_3\text{-}CONH_2$:

يمكن الكشف عن الأسيت أميد بالطرائق التالية :

١ - **بفعل القلويات** : يتحلل الأسيت أميد عند غليه مع محلول هيدروكسيد الصوديوم مطلقاً النشادر ومشكلاً خلات الصوديوم في المحلول :

$$CH_3\text{-}CONH_2 + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3COONa + NH_3\uparrow$$

٢ - **بفعل حمض الآزوتي** : يعطي الأسيت أميد عند تسخينه مع حمض

الآزوتي (الذي يتشكل من تفاعل نتريت الصوديوم مع حمض الكبريت) حمض الخل ومطلقاً الآزوت :

$$CH_3CONH_2 + HONO \longrightarrow CH_3CON{=}NOH + H_2O$$
$$\hookrightarrow CH_3COOH + N_2\uparrow$$

١٠-٢-٣- الكشف عن البولة $NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2$:

البولة مركب صلب ، بلوري الشكل ، عديم اللون ينصهر في الدرجة ١٣٢ °م.

١- تعطي البولة الحلولة في الماء مع محاليل حمض الآزوت أو حمض الحماض المركزة أملاحاً بلورية الشكل ، ذات درجات انصهار محددة .

طريقة العمل :

ضع في أنبوب اختبار (١) غ من البولة ، ثم أضف الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك حتى تمام الانحلال ، فتحصل بذلك على محلول مركز من البولة . قسم المحلول إلى قسمين متساويين :

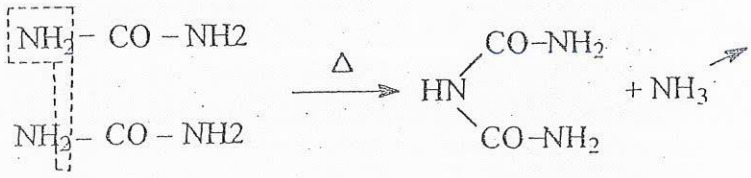
أ - عالج القسم الأول بحجم مساوٍ من محلول مركز لحمض الآزوت . حرك جيداً ، واترك المحلول يرقد .

تشكل بلورات عديمة اللون من HNO_3 , $CO(NH_2)_2$ تنصهر في الدرجة ١٥٧ °م دليل على وجود البولة .

ب - عالج القسم الثاني بحجم مساوٍ من محلول مركز لحمض الحماض حرك جيداً ، واترك المحلول يرقد .

تشكل بلورات عديمة اللون من $(COOH)_2$ $CO(NH_2)_2$ ، تتفكك بفعل الحرارة دون أن تنصهر بشكل واضح دليل على وجود البولة .

٢ - تفاعل البيورة : تفقد جزيئتان من البولة بفعل الحرارة جزيئة غاز نشادر معطية البيورة .



البيورة

وتعطي البيورة مع كبريتات النحاس ألواناً تتغير من الوردي إلى البنفسجي مارة بالأزرق ، ومرسبة أخيراً هيدروكسيد النحاس .

طريقة العمل :

ضع في أنبوب أختبار نظيف وجاف (١ - ٢) غ من البولة . سخن حتى انطلاق غاز النشادر (تستدل على ذلك من الرائحة) . توقف عن التسخين واترك الأنبوب يبرد . أضف إلى الناتج البارد قليلاً من محلول الصود الكاوي الممدد ، ثم أضف قطرة قطرة من محلول كبريتات النحاس (١ %) . تلون المحلول باللون الوردي فالأزرق فالبنفسجي وترسب هيدروكسيد النحاس في آخر الأمر دليل على وجود البولة .

٣ - تأكسد البولة :

تتفكك البولة بفعل بعض المؤكسدات كحمض الآزوتي أو تحت كلوريت أو تحت بروميت ، مشكلة الماء ومطلقة غاز الكربون والآزوت :

$$3NaClO \longrightarrow 3NaCl + 3\,\underline{O}$$

$$CO(NH_2)_2 + 3\,\underline{O} \longrightarrow CO_2 + N_2 + 2H_2O$$

$$CO(NH_2)_2 + 3NaClO \longrightarrow 3NaCl + CO_2 + N_2 + 2H_2O$$

طريقة العمل :

ضع في أنبوب أختبار نظيف وجاف (٢ - ٣)غ من البولة و(٢ - ٣)غ من نتريت الصوديوم ثم أضف إلى المزيج بعد تحريكه (٢) مل من محلول