

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

الفصل الأول

تمييز وتُحليل هوية

الكحوليات

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

تمييز و تحديد هوية الكحولات

مقدمة:

تتميز هذه المركبات بأن لها نفس المجموعة الوظيفية OH والتي تسمى بالمجموعة الهيدروكسيلية، وتبعاً لذلك يطلق على المركبات الحاملة لمثل هذه الوظيفة بالمركبات الهيدروكسيلية ونميزمنها الكحولات والفينولات.

نميز ثلاث أنواع من الكحولات و ذلك تبعاً لرتبة الكربون الحامل للمجموعة الوظيفية :

▪ كحولات أولية R-CH₂-OH

ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون تحمل ذرتين من الهيدروجين (كربون أولي).

▪ كحولات ثانوية RR'CH-OH

ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون تقع وسط السلسلة الكربونية ولا تحمل إلا ذرة واحدة من الهيدروجين (كربون ثانوي).

▪ كحولات ثالثة RR'R''C-OH

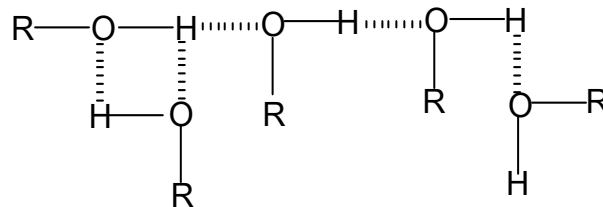
ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون لا تحمل أي ذرة من ذرات الهيدروجين (كربون ثالثي).

التمييز.

طريقتان : مطيافية وكيميائية

1- الأطياف تحت الحمراء IR :

إن تواتر الاهتزاز للرابطة OH يظهر في ناحية 3600 cm^{-1} أما في حالة المحاليل المركزة أو المخففة قليلاً ، فيجب الأخذ بعين الاعتبار الروابط الهيدروجينية البينية.



مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

نميز في هذه الحالة زيادة في تواتر الاهتزاز للرابطة OH ، إذا يظهر اهتزاز الرابطة المقيدة O-H في حوالي 3300 cm^{-1} (عصبة عريضة نوعا ما).

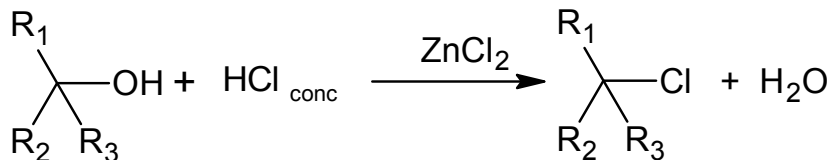
2- الطريقة الكيميائية.

1-2 كاشف نسلر

يكشف عن الكحولات الأولية و الثانوية: كاشف نسلر يحتوي على الأيون المعقد HgI_4^{2-} و الذي يمكن أن يرجع بالكحولات الأولية و الثانوية.

2-2 اختبار لوكا

يستخدم هذا الإختبار للتمييز بين الكحولات الأليفاتية سواء حلقة أو خطية. يرتكز اختبار لوكا على معاملة الكحول بمزيج من حمض كلوريد الهيدروجين المركز وكلوريد التوتياء الجاف : إن الكحولات الثالثية تتحول بسهولة إلى كلوريدات الألكيل.



يمر التفاعل عبر الكربوكاتيون الثالثي الثابت $\text{C}^+\text{R}'\text{R}''$ الذي يتفاعل مع Cl^- . لذلك الكحولات الأولية التي تعطي كربوكاتيون أولي غير ثابت لا تتفاعل بهذه الطريقة. أما الكحولات الثانوية فتتفاعل بصعوبة و بعد زمن بطيء من 10 إلى 15 دقيقة.

2-3 الأوكسدة المقتصدة و تأثير صنف الكحول عليها:

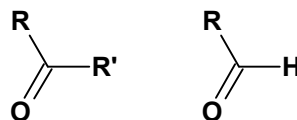
إن تفاعل الأوكسدة المقتصدة للكحولات بشوارد البيكرومات أو بشوارد المنغنات تختلف باختلاف صنف الكحول، فأتثناء هذا التفاعل يمكن أن:

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية

من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

- لا يحدث تفاعل في حالة الكحولات الثالثية لأن اللون البرتقالي لشوارد الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ لم يتغير، إذن الكحول الثالثي لم يتأكسد.

- تشكل : ألدهيدات أو كيتونات



وللتمييز بينهما نجري اختبارين مختلفين هما :

أ- اختبار كاشف شيف

ب- اختبار 2,4 DNPH

أ- اختبار كاشف شيف:

لنضع على أنبوبة اختبار 5 ml من كاشف شيف (محلول عديم اللون) البارد و نضيف إليه بضع قطرات من الألهيد، فنلاحظ أن الكاشف أصبح لونه وردي. إن هذا الكاشف مقبول بالنسبة لجميع الألهيدات.

لنضع على أنبوبة اختبار 5 ml من كاشف شيف البارد و نضيف إليه بضع قطرات من الكيتون ، فنلاحظ أن المحلول بقي عديم اللون:إذن كاشف شيف لا يتأثر بالكيتونات.

أما بالنسبة للكحول الثالثي فلم يحدث التفاعل لأن اللون البرتقالي لشوارد الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ لم يتغير، إذن الكحول الثالثي لم يتأكسد بشوا رد الكرومات.

ملاحظة:

إن كاشف شيف ليس دوما صادقا، لأن تحوله إلى اللون الوردي يمكن أن يحدث مع أصناف أخرى من المركبات العضوية غير الألهيدات، و حتى التسخين المباشر له يغير

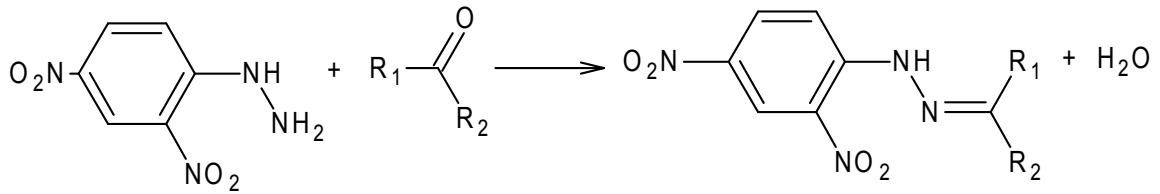
مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية

من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

لونه إلى الوردي لذلك نلجأ، للكشف عن الأدهيدات إلى الطرق المعتمدة على الخاصية الإرجاعية لهذه الأدهيدات و المتمثلة في اختبار DNPH (2,4-ثنائي نيترو فنييل هيدرازين)

الذي يسمح بالتعرف في نفس الوقت على الأدهيدات و الكيتونات أي أنه يميز مجموعة

الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ وفق التفاعل التالي :



ثنائي 2،4 نيترو فنييل
هيدرازين

كيتون

ثنائي 2،4 نيترو فنييل
هيدرازون

ب- اختبار 2,4- DNPH

نضيف لـ 2 ml من 2,4 DNPH بعض القطرات من المزيج التفاعلي الناتج من

أكسدة الكحول الأولي و الثانوي فنلاحظ تشكل راسب أصفر و هذا دليل على وجود الوظيفة الكربونيلية.

الأكسدة المقتصدة للكحولات بشوارد $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

الملاحظة :

نلاحظ بالنسبة للكحول الأولي والثانوي أنه قد اختفى اللون البرتقالي لشوارد ثنائي

الكرومات و ظهر اللون الأخضر المميز لشوارد Cr^{3+} .

نفسر ذلك بأن شوارد الكرومات قد أرجعت بواسطة الكحول الأولي و الكحول الثانوي

و بالعكس فالكحولات الأولية و الثانوية قد تأكسدت. حيث أن هذا التحول يغير رقم أكسدة

الكروم من (VI+)، في $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ إلى (III+) في Cr^{3+} .

إن التفاعل هو تفاعل إرجاع، و بالتالي لعبت شوارد $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ دور مؤكسد.

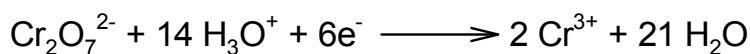
وبالعكس فالكحول الذي تحول إلى أدهيد لعب دور المرجع. و لا يتوقف التفاعل عند هذا

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية

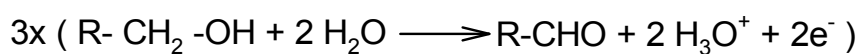
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

الحد بل تجرى أكسدة مقتصدة للألدهيد ليعطي حمض كربوكسيلي، إذا كان المؤكسد بالزيادة ويتم ذلك على مرحلتين :

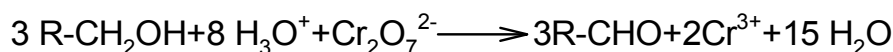
المرحلة الأولى : أكسدة الكحول الأولي إلى ألدهيد.



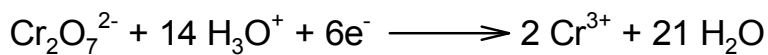
إرجاع



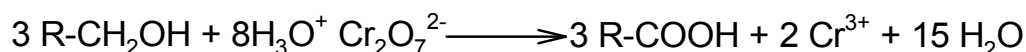
أكسدة



المرحلة الثانية : أكسدة الألدهيد إلى حمض.



إرجاع



أكسدة

طريقة العمل :

نأخذ 3 أنابيب اختبار في كل منها 2ml من هذه الكحولات ثم نظيف 2 ml من محلول مركز من KMnO_4 أو $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ المحمضة ببعض قطرات من حمض الكبريت H_2SO_4 المركز. ينبغي أن يؤخذ المؤكسد بالنقصان كما ينبغي أن تكون الإضافة ببطء و مصحوبة بتبريد أنابيب الاختبار خلال انجاز التجربة. دون ملاحظاتك واستنتج ما يوافقها من استنتاجات.

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

السؤال :

على ضوء نتائج اختبارات كاشف نسلر - اختبار لوكا - الأكسدة المقتصدة
للكحولات .حدد نوع الكحول المقترحة في القارورات الأربعة.

تقرير تجربة الكشف

الاسم	اللقب	الفوج	مجموعة الأعمال التطبيقية

1-نتائج كاشف نسلر.

القارورة رقم 1	القارورة رقم 2	القارورة رقم 3	القارورة رقم 4

دون كل الملاحظات و الاستنتاجات:.....

.....

.....

.....

2- الأكسدة والإرجاع:

القارورة رقم 1	القارورة رقم 2	القارورة رقم 3	القارورة رقم 4

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

دون كل الملاحظات و الاستنتاجات :

.....

.....

.....

3- اختبار كاشف 2,4 DNPH.

القارورة رقم 4	القارورة رقم 3	القارورة رقم 2	القارورة رقم 1

دون كل الملاحظات و الاستنتاجات :

.....

.....

.....

4- اختبار كاشف شيف.

القارورة رقم 4	القارورة رقم 3	القارورة رقم 2	القارورة رقم 1

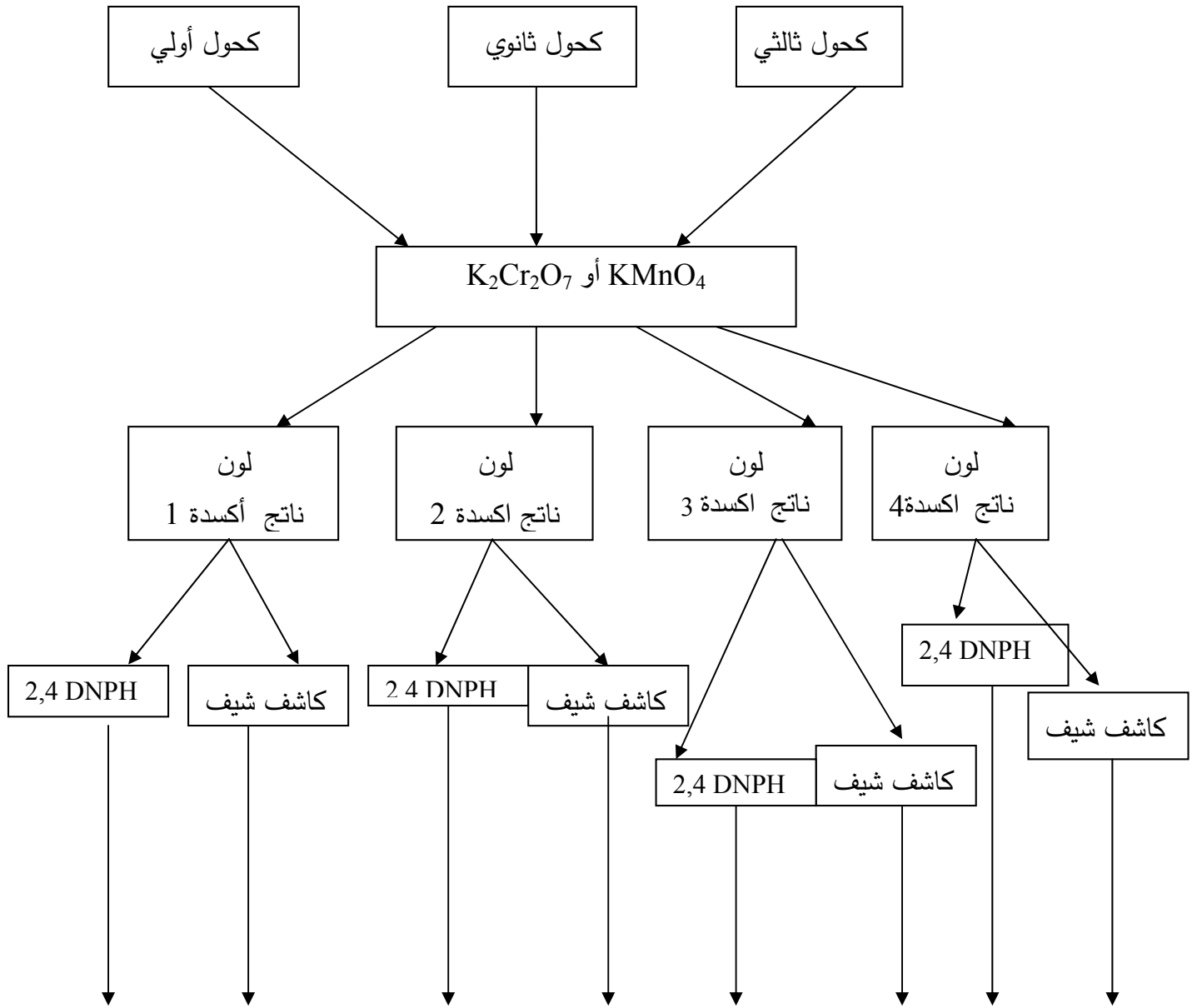
دون كل الملاحظات و الاستنتاجات :

.....

.....

.....

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح



رسم تخطيطي لمختلف نتائج أكسدة الكحولات بغرض تمييزها ببعض الكواشف.

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

أعطي النتائج الكلية حسب الجداول الآتية

1- نواتج الأكسدة المقتصدة لمختلف العينات.

العينة	لون المؤكسد	لون ناتج الأكسدة	ناتج الأكسدة DNP+	ناتج التفاعل	ناتج الأكسدة +شيف	ناتج التفاعل	رتبة الكحول
1							
2							
3							
4							

2-تاثير الكاشفين على الالدهيدات و الكيتونات.

الكاشف	لون الكاشف	الالدهيد	الكيتون	الملاحظة
شيف				
DNP				

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد صالح

3-ملخص لنتائج اختبارات كاشف نسلر مع مخلف العينات.

الملاحظات	الحدث	لون الكاشف	العينة
			1
			2
			3
			4

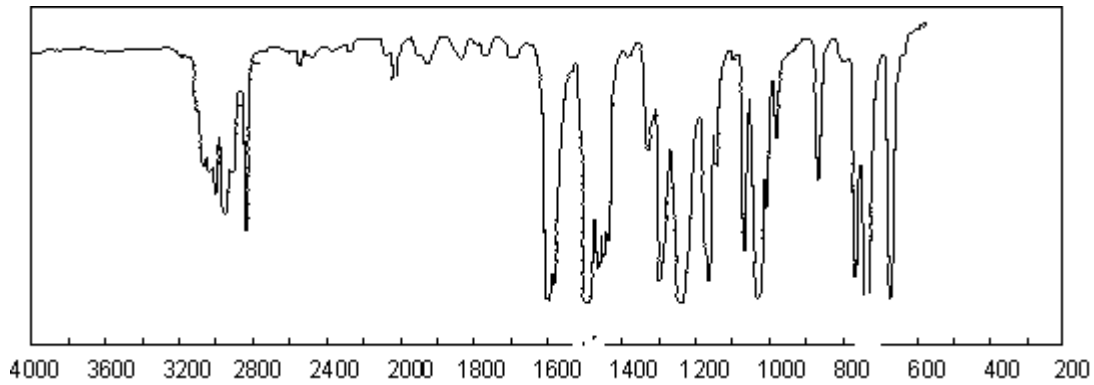
4-ملخص لنتائج اختبارات لوكا مع مختلف العينات.

الملاحظة	زمن التفاعل	لون الكاشف بعد الاختبار	لون الكاشف	العينات
				1
				2
				3
				4

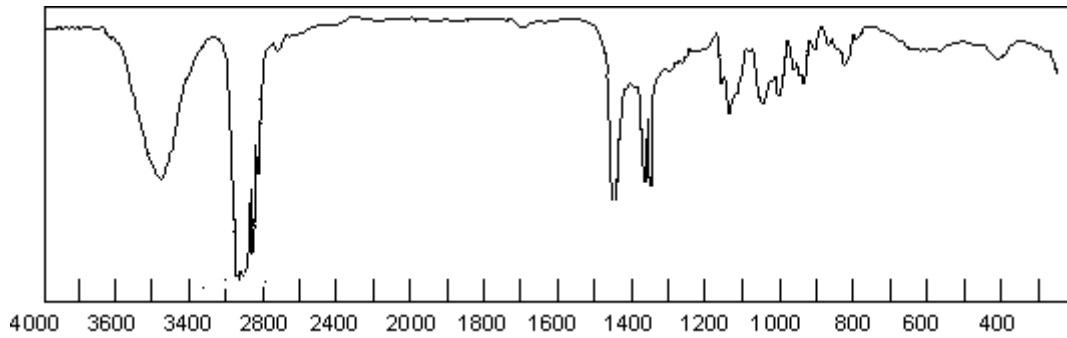
تحديد هوية بعض المركبات بمطيافية ما تحت الحمراء.

أعطي أهم الأعداد الموجية المميزة لكل وضيفة بسيطة، معتمدا على الصيغ المجملة التالية.

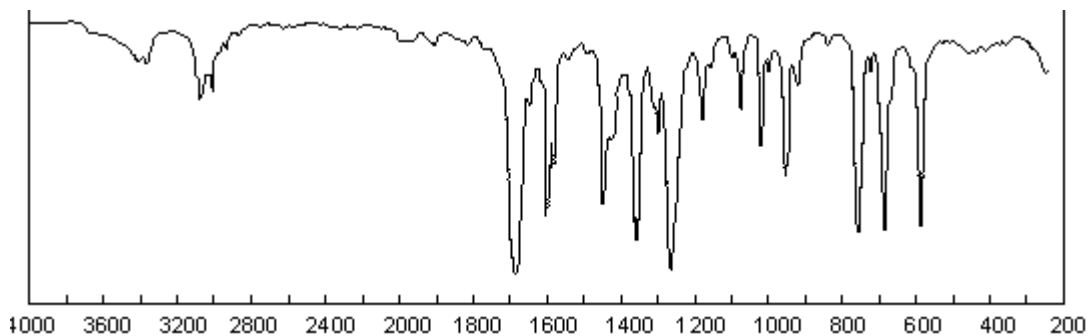
الصيغة المجملة 1 $C_5H_{10}O$,



الصيغة المجملة 2 $C_5H_{10}O$



الصيغة المجملة 3 $C_{12}H_{25}O$



مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

الصيغة المجملة 4 C_8H_8O



الصيغة المجملة 5 C_6H_7O

