

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

الفصل الثاني

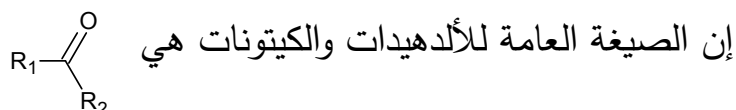
تمييز وتحديد هوية

الكيتونات والألدهيدات

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

تمييز و تحديد هوية الألهيدات و الكيتونات

مقدمة:



حيث :

- إذا $\text{H} = \text{R}_2$ ← حالة الألهيدات.

- إذا $\text{R}_1 = \text{R}_2$ ← مجموعات ألكيلية أو اريلية ← كيتونات.

أ- التمييز يتم بطريقتين : مطيافية و كيميائية.

1- التمييز الطيفي.

أ- التمييز بمطيافية ما تحت الأحمر (IR).

إن اهتزاز الرابطة $\text{C}=\text{O}$ يظهر في الطيف ما تحت الأحمر في حوالي

1720 cm^{-1} تحت شكل عصابة ضيقة و شديدة.

في حالة الألهيدات : زيادة عن الاهتزاز العائد لمجموعة الكربونيل ، نلاحظ وجود

عصابة امتصاص موافقة لتواتر اهتزاز الرابطة C-H لمجموعة $\text{C}=\text{O}$ في حوالي 2720 cm^{-1} .

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

ب- التمييز بمطيافية ما فوق البنفسجي و المرئي.

إن دراسة امتصاصية الجزيء تحت الأشعة فوق البنفسجية أهمية كبيرة للكيميائي،

حيث يتعرف من خلالها على البنية الالكترونية للجزيء.

طيف امتصاص المركبات في مجال الأشعة فوق بنفسجية و المرئية هو منحني

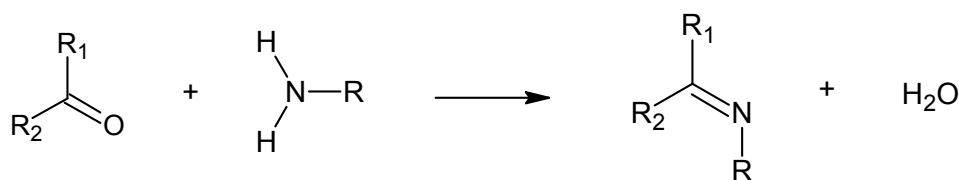
يظهر تغيرات امتصاصية الطاقة أي شدة الامتصاص (تحت شكل كثافة ضوئية) بدلالة
الطول الموجي أو التواتر.

في هذا العمل المركبات البنزونية و المركبات التي تحتوي على الترافق تشكل اهتمامنا و
لها مميزات أطياف الجزيئات الاروماتية مثل البنزن، التي تملك عصابة امتصاص كبيرة
تتكون من عدة قمم محصورة بين 270-230nm.

2-التمييز الكيميائي.

أ- التفاعل مع 4،2 -ثنائي نيتروفنيل هيدرازين (DNPH).

نذكر بالتفاعل الهام للمركبات الكربونيلية مع المركبات الأزوتية من النوع R-NH₂ :

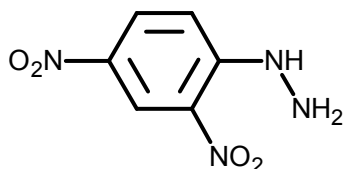


حسب طبيعة R يكون لدينا تفاعل نوعا ما سهل ويمكن أن نتحصل في بعض الحالات على
مركب صلب : 4،2 -ثنائي نيتروفنيل هيدرازين وهو مركب يوافق هذه المواصفات : هذا

مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية

من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

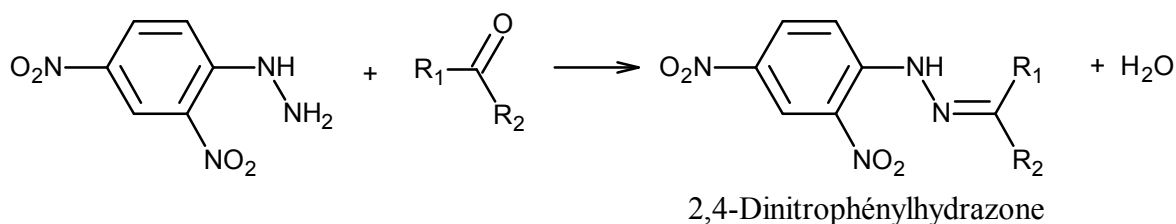
التفاعل يمكن في آن واحد من تمييز المجموعة الكربونيلية ومن تحديد هوية المركب :فهو مشترك بين الوظيفتين الألدهيدية والكتونية، إذ يعطي مشتقات صلبة



ويمكن توضيح صيغة هذا المركب كالتالي :

(DNPH) 2,4 – dinitrophenylhydrazine

أن فعل هذا المركب على المركبات الكربونيلية يؤدي إلى النواتج : 4,2 -ثنائي نيتروفنيل هيدرازون



أن فعل 4,2 -ثنائي نيتروفنيل هيدرازين على المركبات الكربونيلية يؤدي إلى النواتج : 4,2 -ثنائي نيتروفنيل هيدرازون، التي تعطي أطول موجة أكبر دليل على الإنزياح الباطوكومي (effet bathochrome) أي في مجال بين 325 و 387 nm.

طريقة العمل:

أضف إلى 10 ml من محلول دافئ من DNPH في الكحول ، 8 إلى 10 قطرات من المشتق الكربونيلي إذا كان سائلا (أو 200 mg إذا كان صلبا، يحل في قليل من الايتانول الساخن). رج الخليط بقوة.

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

في الحالة العامة، تظهر البلورات مباشرة. إن لم تظهر ، سخن لمدة 10 دقائق في حمام مائي ثم اترك الخليط يبرد مع الرج المستمر. استخرج المشتق المتكون بالترشيح ثم أجري إعادة البلورة في الكحول أو في خليط من الايتانول-بنزن.

- إن الحصول على المشتق المتبلور هو في حد ذاته تمييزا للوظيفة الكربونيلية.
- أما درجة الانصهار Tf لهذا المشتق فهي تمكن في غالب الأحيان من تحديد هوية المركب الكربونيلي الموافق و ذلك بالرجوع إلى اختبارات تمكن من التمييز بين الالدهيدات و الكيتونات.

ب- كاشف شيف : Réactif de Schiff

إن إضافة الالدهيد على كاشف شيف يعطي مشتقا ذا لون بنفسجي ، قريب من المركب الأول ، إذ أن الملون العضوي المتواجد تحت شكل معقد و المتمثل في مركب " الفوشين" (fuschine) يفقد لونه بفعل SO_2 المتحررة في التفاعل.

طريقة العمل :

أضف في أنبوب اختبار قطرة واحدة من المركب إلى 2 ml من الكاشف. لا

تنسى أن تأخذ عينة مرجعية (témoin).

- الالدهيد تعطي لونا بنفسجيا إلى أحمر داكن ، (pourpre) مباشرة بعد الرج.
- الكيتونات لا تعطي شيئا ، إلا في بعض الحالات مثل $(R-CO-CH_3)$ الذي يرجع " الفوشين" الوردي عند تفاعله مع SO_2 .

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

ج- محلول فهلنغ.

هو عبارة عن خليط من محلول مائي من كبريتات النحاس (CuSO_4) و محلول قاعدي من ثنائي تترات البوتاسيوم و الصوديوم. إذ الكاتيون النحاسي الذي سيترسب تحت شكل هيدروكسيد في الوسط القاعدي ، يعطي مع الوظائف الكحولية للتترات معقدا ذا لون ازرق قاتم يذوب في الماء .

إن فعل الألدheid على محلول فهلنغ يرجع الأيون النحاسي (III) إلى أيون النحاس (II) و الذي يعطي راسبا أحمر قرميدي من أوكسيد النحاس Cu_2O .

طريقة العمل :

أضف في أنبوب اختبار 1 ml من المحلول و بعض القطرات من الألدheid. بعد التسخين نتحصل على راسب أحمر من Cu_2O .

د- كاشف تولانس.

هذا التفاعل يظهر الصفة المرجعة للألدهيدات: حيث الكاتيون Ag^+ المعقد في الوسط القاعدي بالأمونياك ، يرجع بالألدهيدات إلى الفضة المعدنية.

طريقة العمل :

نضع في أنبوب اختبار 2 ml من AgNO_3 تركيزه 5% ثم نظيف قطرة واحدة من NaOH بـ 10% . فنلاحظ ترسيب أوكسيد الفضة. ضف عندئذ الأمونياك المخفف بـ (2%) قطرة-قطرة مع الرج المستمر إلى أن يذوب الراسب. (تكون المعقد أمونياك - فضي $\text{Ag}((\text{NH}_3)_2^+$.

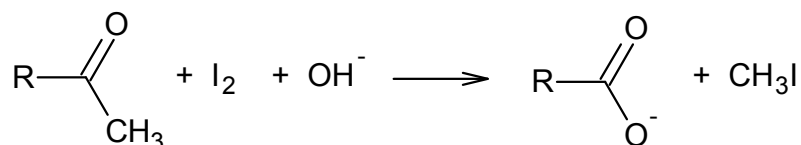
مطبوعة الأعمال التطبيقية لمقرر ك431 كيمياء عضوية
من اعدد الأستاذين حزي صالح و بوخشم محمد الصالح

ضع داخل هذا الكاشف قطرة من الأدهيد ثم سخن قليلا ، فنتحصل على
راسب مميز من الفضة يغطي جوانب الأنبوب (المرآة الفضية).

ك-تفاعل الهالوفورم

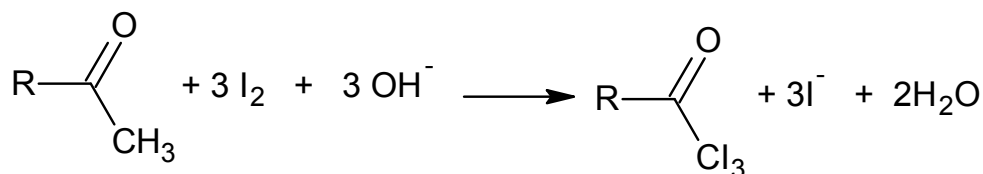
إن المركبات الحاملة للمجموعة CH_3 يمكن أن تعطي اليودوفورم ذلك

بتفاعلها مع محلول أساسي من هيبويوديت الصديوم. كمي التفاعل يكتب :



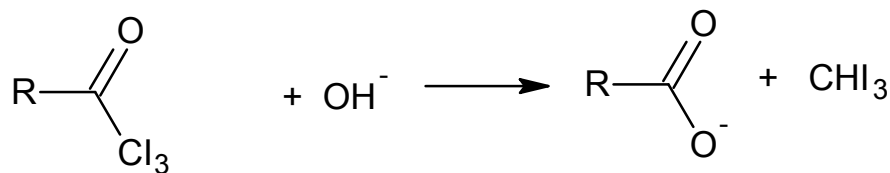
الآلية :

المرحلة الأولى : فعل اليود على الحالة الانولية للسيتون في الوسط الأساسي.



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

المرحلة الثانية : انشطار أساسي للسيتون اليودي :



طريقة العمل :

أذب 100 mg من متيل سيتون في 1 ml من الماء (أو الديوكسان إذا كان المركب غير قابل للانحلال في الماء).

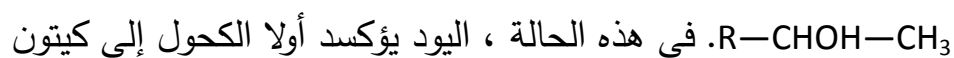
ضف 3ml من NaOH بـ 10% ثم قطرة قطرة من محلول يود في يود البوتاسيوم بـ 10% (I₂+KI) حتى تكون زيادة طفيفة من اليود في الخليط.

ضع الأنبوب في حمام ماري بـ 60°C تقريبا. ثم ضف من جديد محلول اليود حتى يثبت اللون لمدة دقيقتين، ضف من بعد ذلك بعض قطرات الصودا (10 %) حتى يختفي اللون الرمادي.

انزع أنبوب الاختبار في حمام ماري ثم ضف إليه 10 ml من الماء. اليودوفورم يترسب تحت شكل صلب و ذو رائحة مميزة ينصهر في 120°C .

ملاحظة :

إن تفاعل الهالوفورم هو موجب أيضا مع الكحولات الثانوية ذات الصيغة



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

المطلوب :

■ ميز الألدهيدات عن الكيتونات باستعمال مختلف الاختبارات الكيميائية اللازمة لذلك:

استعن بالجدول -1- .

■ لتحديد هوية المركبات (1-2-3-4) الكربونيلية الموافقة للهيدرازونات المتحصل عليها كيميائيا بالتفاعل مع 4،2 -ثنائي نيتروفييل هيدرازين، استعن بالجدول -2-.

■ في المرحلة الثانية من التجربة سنتأكد من هوية المركبات الكربونيلية المحددة بالتحليل الكيميائي و ذلك من خلال الأطياف (IR) و (UV) المميزة لهذه الهيدرازونات علما أن مختلف الامتصاصات المميزة ملخصة في الجدول -3-.

جدول -1- نتائج الكشف العيني للمركبات المدروسة.

الرقم	العينة	كاشف شيف	كاشف تولانس	محلول فهلنج	تفاعل الهالوفورم	المركب الكربونيلي
1	C ₇ H ₆ O	+	+	+	-	
2	C ₇ H ₆ O ₂	+	+	+	-	
3	C ₈ H ₈ O ₂	+	+	+	-	
4	C ₈ H ₈ O ₂	+	+	+	-	
5	C ₄ H ₈ O	+	+	+	-	
6	C ₄ H ₈ O	-	-	-	+	
7	C ₆ H ₁₀ O	-	-	-	-	

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

جدول -2- درجة انصهار للمركبات المدروسة بعد إعادة البلورة.

الهيدرازون	درجة الانصهار Tf °C	مركب الانطلاق الكربونيلي
1	237 °C	
2	252°C	
3	253 °C	
4	254°C	
5	123°C	
6	115°C	
7	148°C	

جدول -3- أهم النتائج في مطيافية ما تحت الاحمر و مطيافية ما فوق البنفسجي.

الامتصاصات	IR ما تحت الاحمر	UV ما فوق البنفسجي
C—H ألهيد أروماتي	2850 cm ⁻¹	-
C—H ألهيد أليفاتي	2870 cm ⁻¹	-
الهيدرازونات الناتجة عن الالدهيدات الاروماتية	-	[390-378] nm
الهيدرازونات الناتجة عن الالدهيدات الاليفاتية	-	[358-344] nm
الهيدرازونات الناتجة عن الكيتونات	-	[367-364] nm

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

تقرير التجربة

الاسم	اللقب	الفوج	مجموعة الأعمال التطبيقية

1-نتائج كاشف شيف .

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

دون كل الملاحظات و الاستنتاجات:.....
.....
.....
.....

2-نتائج كاشف محلول فالنج.

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-نتائج كاشف تولانس.

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

دون كل الملاحظات و الاستنتاجات:.....
.....
.....
.....

4-نتائج تفاعل الهالوفورم.

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

دون كل الملاحظات و الاستنتاجات:.....
.....
.....
.....