جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

التشخيص العضوي العملي

الكشف عن الاصرة المزدوجة والكحولات

لطلبة المرحلة الرابعة

المحاضرة الرابعة

المدرس المساعد

احمد حاجم سلطان

aSultan@tu.edu.iq

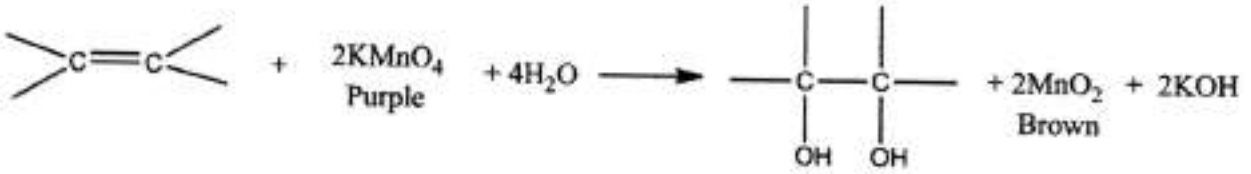
كشف الاصرة المزدوجة

1-كشف باير Baeyer Test (محلول $KMnO_4$)

تحضير الكاشف: اذب (1 غم) من برمنغنات البوتاسيوم في (100 مل) من الماء المقطر.

طريقة الكشف: : اذب (25 ملغم) من المجهول الصلب او قطرتين من المجهول السائل في 2 مل من الايثانول. ثم اضف اليه محلول البرمنغنات المخفف ($KMnO_4$ 1٪) قطرة قطرة مع التحريك المستمر (2-5 قطرات)، الى حين اختفاء لون الكاشف دليل على وجود الاصرة المزدوجة. في حالة عدم تغير لون المحلول، ننظر دقيقة واحدة الى 5 دقائق.

ملاحظة: في حالة استخدام الايثانول كمذيب، يجب عدم الانتظار اكثر من خمسة دقائق، لان الكحول سوف يتاكسد ويختفي اللون البنفسجي للكاشف.



2-كشف البروم Bromine Test (محلول Br_2/CCl_4)

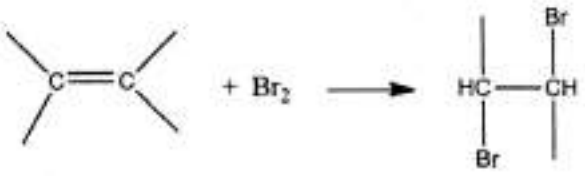
تحذير: يجب ان يتم تحضير هذا الكاشف من قبل الاستاذ المشرف عن المختبر بسبب السمية العالية جدا المصاحبة لابخرة البروم. يجب ان يتم التحضير داخل الهود وتجنب ملامسة الجلد او العين او استنشاق اي ابخرة مرافقة لعملية التحضير.

تحضير الكاشف: الطريقة الكلاسيكية هي تحضير البروم في مذيب رباعي كلوريد الكاربون، لكن بسبب السمية العالية لهذا المذيب، تم استبداله بمذيب مثلين كلورايد (داي كلوروميثان). اذب (2 مل) من سائل البروم الاحمر في (100 مل) من مذيب المثلين كلورايد.

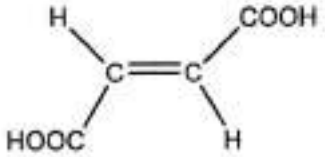
بعد مرور فترة من الوقت سوف يعاني المذيب من عملية استبدال ضوئي بواسطة الجذور الحرة مكونة غاز بروميد الهيدروجين. بعد مرور اسبوع تقريبا، يتغير لون المحلول من الاحمر الى الاحمر الفاتح مع ظهور رائحة مميزة لبروميد الهيدروجين. على الرغم من ان الكاشف سوف يبقى فعال وسوف يكشف عن الاصرة المزدوجة، من الصعوبة تمييز بين حصول تفاعل الاضافة او الاستبدال. لذلك من الضروري تحضير الكاشف بشكل جديد عند كل عملية استخدام.

طريقة الكشف: اذب (50 ملغم) من المادة المجهولة الصلبة او 4 قطرات من السائل المجهول في (1 مل) مثلين كلورايد او 1,2-داي ايثوكسي ايثان (اذا لم يتوفر المذيب استخدم الايثانول) . ثم اضف اليه محلول البروم المخفف قطرة قطرة، اختفاء لون البروم دليل على وجود الاصرة المزدوجة.

النقاش: اساس عمل هذا الكاشف هو اضافة البروم (ذو اللون الاحمر) الى الاصرة المزدوجة او الثلاثية ، ليعطي محلول عديم اللون.

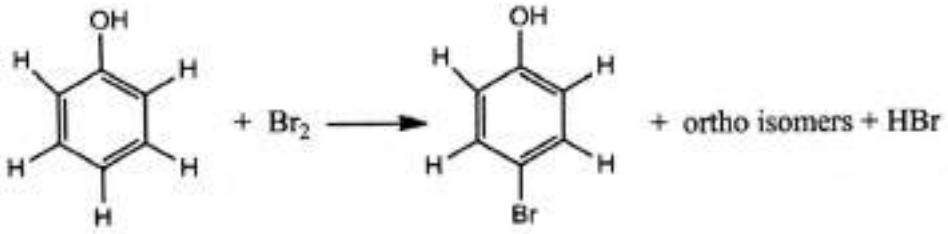


لا تستجيب جميع الاواصر المزدوجة الى محلول البروم الاحمر، فقط تلك التي تكون ذات كثافة الكترونية عالية كافية لتبدء تفاعل نيوكليوفيلي. الاصرة المزدوجة المعوضة بمجاميع ساحبة للالكترونات سوف لن تستجيب للكاشف او سوف يكون تفاعلها بشكل بطئ جدا. مثال على ذلك هو حامض الفيوماريك اذا انه لا يستجيب لكشف البروم.



Fumaric acid

المركبات الاروماتية عادتا لا تتفاعل مع الكاشف او تتفاعل عن طريق الاستبدال . فقط الحلقات الاروماتية التي تمتلك مجاميع منشطة على الحلقة مثل (-OH, -OR, $-NR_2$) سوف تخضع لتفاعل الاستبدال.



بعض انواع الكيتونات والالديهايدات تتفاعل مع البروم بواسطة الاستبدال، لكن التفاعل يكون بشكل بطئ ، عدا الكيتونات التي تكون عالية الاينولية.

ملاحظات عن كشف الاصرة لمزدوجة :

ت	التركيب	البرمنكنات	البروم	
			إضافة	إزاحة
1	أغلب الالكينات والالكاينات	موجب	موجب	----
2	$Ar_2C=CAr_2$ وعند $-ArC=CAr-$	موجب	-----	----
3	الفينولات ، الأمينات الاريلية	موجب	----	موجب
4	الكيتونات	موجب	----	موجب
5	كثير من الالديهايدات	موجب	-----	موجب
6	الكحولات الأولية والثانوية	موجب	----	----
7	المركبتانات والكبريتيدات	موجب	----	-----
8	الثيوفينولات	موجب	-----	موجب

الكشف عن الكحولات

أ-كاشف نترات السيريوم الامونياكية Ammonium Hexanitratocerium (IV)

تحضير الكاشف: حضر محلول حامض النتريك 2 مولاري وذلك بتخفيف 12.8 مل من حامض النتريك المركز في 100 مل من الماء المقطر. اذب (8 غم) من نترات السيريوم الامونياكية في (20 مل) من محلول حامض النتريك المخفف.

طريقة الكشف: في انبوبة اختبار جافة ، اضف 0,5 مل من الكاشف $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ واضف اليه (3مل) من 1,2-داي ميثوكسي ايثان (او دايوكسان) في حال كون المادة المجهولة غير ذائبة في الماء، اما اذا كانت ذائبة في الماء تذاب في (3مل) ماء مقطر . رج المحلول جيد. واضف 4 قطرات من السائل المجهول. اما ذا كان المجهول صلب، قم باضافة كمية قليلة من المادة الى المحلول مباشرة. حرك المحلول جيد ولاحظ تغير مباشر في لون المحلول من الاصفر-البرتقالي الى الاحمر-البرتقالي

$$\underset{\text{Yellow}}{(NH_4)_2Ce(NO_3)_6} + RCH_2OH \longrightarrow \underset{\text{Red complex}}{[\text{alcohol+reagent}]}$$

$$[\text{complex}] \longrightarrow RCH_2O + \underset{\text{colorless}}{(NH_4)_2Ce(NO_3)_5} + HNO_3$$

$$\underset{\text{Yellow}}{RCH_2O + (NH_4)_2Ce(NO_3)_6} \longrightarrow \underset{\text{Colorless}}{RCHO + (NH_4)_2Ce(NO_3)_5} + HNO_3$$

ملاحظات عن كاشف نترات السيريوم الامونياكية $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$:

- الفينولات تعطي راسب اخضر –بني في المحلول المائي ولون احمر–بني غامق في الدايوكسان.
- يستخدم هذا الكاشف للكحولات والفينولات التي تحتوي اقل من 10 ذرات كاربون.
- لا يمكن التمييز بين الكحولات الاولية ، الثانوية و الثالثية باستخدام هذا الكاشف لذلك يجب الاستعانة بكاشف لوكاس
- يختفي لون المعقد الاحمر بعد فترة من الزمن وذلك بسبب تاكسد الكحول واختزال المعقد الملون Ce(IV) الى المعقد Ce(III) العديم اللون كما في المعادلات السابقة.

ب-كاشف جونز Jones Oxidation

تحذيـــــــــــــــر : العديد من مركبات الكروم السداسية (VI) يعتقد بان لها تاثيرات سرطانية. عند تحضير واستخدام هذا الكاشف عليك بارتداء القفازات وتجنب ملامسة الكاشف .

تحضير الكاشف: اذب (20 غم) من ثلاثي اوكسيد الكروم (CrO_3) في (60 مل) من الماء المقطر البارد في بيكر مع التحريك، اضف ببطئ (20 مل) من حامض الكبريتيك المركز. يكون لون الكاشف برتقالي – الى احمر غامق.

(يجب ان يحضر هذا الكاشف بشكل جديد كل مرة يتم فيها الاستخدام).

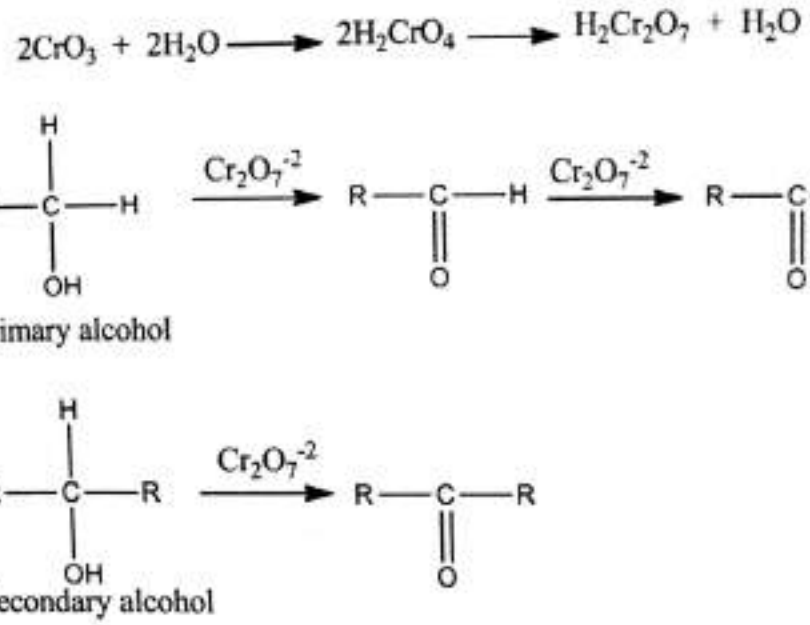
طريقة الكشف: اذب كمية قليلة من المادة المجهولة في 2 مل من الماء او الاسيتون ثم اضف قطرة من محلول (CrO_3/H_2SO_4)ظهور لون ازرق الى اخضر يدل على وجود الكحول الاولي او الثانوي . اما الكحول الثالثي فلا يستجيب للكاشف

$$3RCH_2OH + 4CrO_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 3RCO_2H + 9H_2O + 2Cr_2(SO_4)_3$$

$$3R_2CHOH + 2CrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3R_2CO + 6H_2O + Cr(SO_4)_3$$

النقـــاش: يعتمد هذا الكشف على اختزال الكروم السداسي ، والذي يكون برتقالي اللون ، الى الكروم الثلاثي ، والذي يكون اخضر اللون، عند اكسدته للكحول.

تغير لون الكاشف من البرتقالي الى الاخضر يمثل دليل الكشف الايجابي على وجود كحول اولي او ثانوي. الكحولات الاولية تتاكسد الى الحوامض الكاربوكسلية المقابلة، بينما الكحولات الثانوية تتاكسد الى الكيتونات المقابلة.



على الرغم من تاكسد الكحولات الاولية الى الالديهايدات ، الا انها لا تتوقف عند هذه المرحلة بل تتاكسد هذه الالديهايدات الى الحوامض الكاربوكسيلية المقابلة.

قابيلة حامض الكروميك على اكسدة الالديهايدات وليس الكيتونات تعطيه ميزة مهمة وهي استخدام هذا الكشف للتميز بين الالديهايدات والكيتونات. الكحولات الثانوية تتاكسد الى الكيتونات فقط. بينما الكحولات الثالثية لا تستجيب لهذا الكاشف. لذلك يستخدم هذا الكاشف للكشف عن الكحولات الاولية والثانوية فقط. (ارجع الى صفحة 12)

ملاحظة: هذا الكاشف يستخدم للكشف عن جميع الكحولات بغض النظر عن وزنها الجزيئي وذوبانيتها، على عكس كاشف لوكاس.

ج-كاشف لوكاس Lucas Test

يستخدم هذا الكاشف للتمييز بين الكحول الاولي والثانوي والثالثي.

تحضيـــر الكاشف: برد (10 مل) من حامض الهيدروكلوريك المركز في بيكر، باستخدام حمام ثلجي. بينما يزال المحلول بارد ، اذب (16 غرام) من كلوريد الزنك اللاماني في الحامض.

طريقة الكشف: ضع (2مل) من كاشف لوكاس في انبوبة اختبار. واضف 3-4 قطرات من الكحول . اغلق فوهة الانبوبة بسداد محكم ورج المحلول بشكل جيد .

- الكحولات الثالثية : تعكر المحلول مباشرة بعد الاضافة فانه يدل على حدوث التفاعل بسبب تكوين هاليد الالكيل الذي لا يذوب في الماء .
- الكحولات الثانوية : تعكر المحلول خلال (5-10) دقائق بعد الاضافة .
- الكحولات الاولية : عدم حدوث تغير بعد الاضافة .

$$RCH_2OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCH_2Cl + H_2O$$

$$R_2CHOH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R_2CHCl + H_2O$$

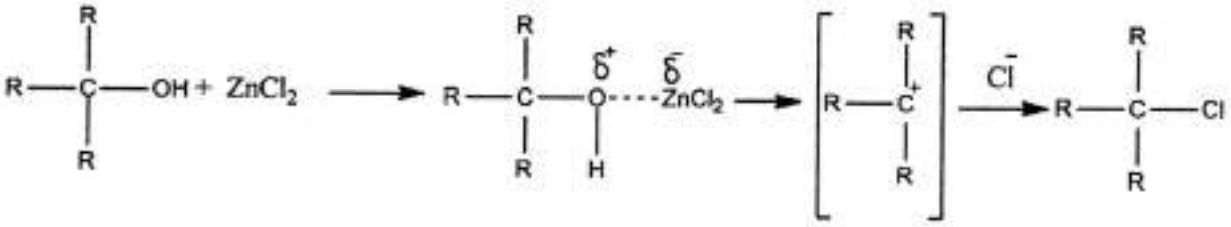
$$R_3COH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R_3CCl + H_2O$$

ملاحظة : الكحولات البنزيلية والاليلية تعكر المحلول مباشرة بعد اضافة الكاشف.

النقـــاش : هذا الكاشف يعتمد على ظهور كلوريد الالكيل كطبقة غير ذائبة عند معاملة الكحول مع مزيج من حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك.

$$R-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R-Cl + H_2O$$

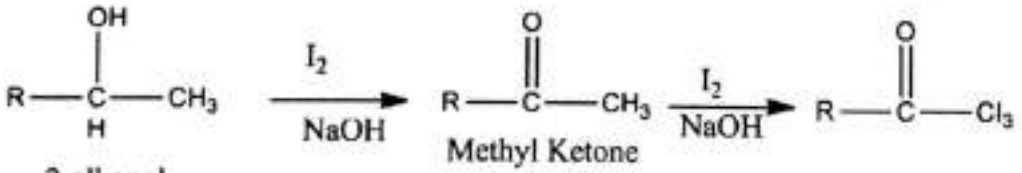
الكحولات الاولية لا تتفاعل في درجة حرارة الغرفة . لذلك هذه الكحولات تكون ذائبة تمام في الكاشف. الكحولات الثانوية تتفاعل بشكل بطئ، بينما الكحولات الثالثة ، والكحولات البنزيلية والاليلية تتفاعل بشكل مباشر. وهذا يعود الى كون الكاربوكتايونات الاولية غير مستقرة ولا تتكون في ظروف هذا التفاعل. لذلك نلاحظ عدم تفاعل الكحولات الاولية.



ملاحظة : كاشف لوكاس غير جيد في الكشف عن الكحولات الصلبة او الكحولات التي تتجاوز عدد ذرات الكاربون فيها الستة ذرات.

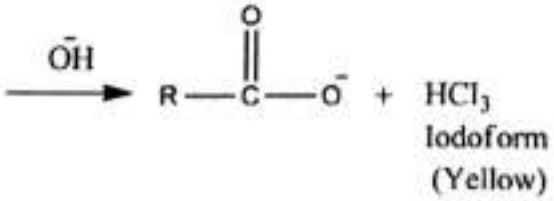
ح-كشف الايودوفورم (CH_3CO, 2-alkanol)

هذا الكشف يكشف عن مجموعة المثيل المرتبطة بمجموعة كاربونيل او مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بمجموعة مثيل (2-الكانول) مثل ايزوبروبانول. ارجع الى صفحة (10).



2-alkanol

Methyl Ketone



Iodoform
(Yellow)