الجلسة السابعة

مبادئ في تحليل المركبات العضوية

كشف الزمر الوظيفية في المركبات العضوية

هدف التجربة:

يعتبر تحديد هوية المركبات العضوية من الكشوفات المهمة للتعرف على طبيعة هذه المركبات، فلابد من الكشف الوظيفي للمركب العضوي لتحديد سلوكه الكيميائي.

حيث أن الزمرة الوظيفية هي وحدة بنيوية مكونة من ذرة أو مجموعة من الذرات وهي تمثل مركز الفعالية في المركب العضوي وهي التي تحدد سلوكه الكيميائي.

وسوف يتم التعرف على الزمر الوظيفية الأساسية وإجراء تفاعل مميز لكل وظيفة.

من أهم الزمر الوظيفية التي يمكن الكشف عنها في هذا المجال هي:

1) الزمرة الوظيفية الغولية $R-OH$.
2) الزمرة الوظيفية الكربونيلية وتضم الألدهيدات $R-CHO$ والكيتونات $RCOR'$.
3) الزمر الوظيفية الحمضية $R-COOH$.
4) الزمر الوظيفية الاسترية $RCOOR'$
5) الزمر الوظيفية الأميدية $R-CO-NH_2$ والأمينية $R-NH_2$.

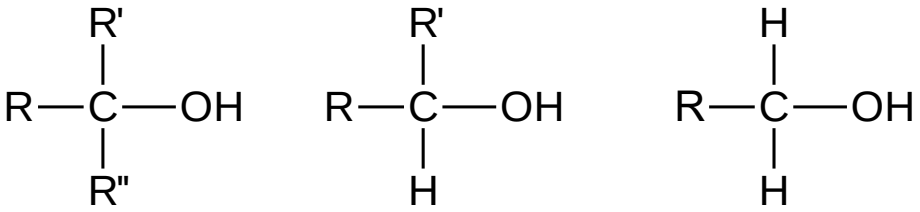
الكشف عن الأغوال

1- تعتبر الأغوال فحوم هيدروجينية استبدلت فيها ذرة هيدروجين لمجموعة هيدروكسيل $-OH$ ولها الصيغة العامة $R-OH$.

2- تصنيف الأغوال:

1. تصنف إلى أولية وثانوية وثالثية، وذلك حسب نوع ذرة الكربون التي ترتبط بها زمرة الهيدروكسيل.

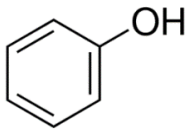
غول أولي　　غول ثانوي　　غول ثالثي



الغول الميتيلي (الميتانول)　　الغول إيزو بروبيلي　　الغول ثالثي البوتيل

$CH_3 - OH$　　$(CH_3)_2 - CH - OH$　　$(CH_3)_3 - C - OH$

2. عندما ترتبط الزمرة الوظيفية مباشرة بالحلقة العطرية وتدعى بالأغوال العطرية أو الفينولات ولها الصيغة العامة $AR - OH$؟



أو　　$C_6H_5 - OH$

3- أهم الخواص الكيميائية للأغوال:

1. تبدي الأغوال خواص حمضية ضعيفة لا تظهر إلا عند تفاعلها مع المعادن القلوية شديدة النشاط كالصوديوم والبوتاسيوم معطية ألكوكسيد المعدن $R - ONa$.

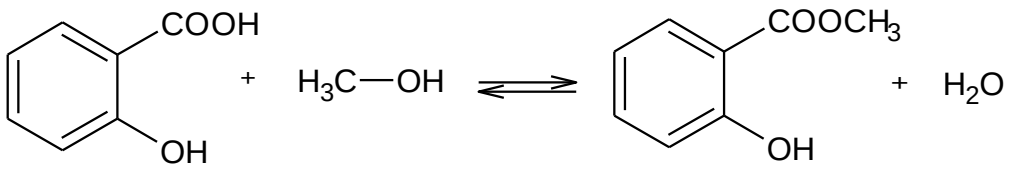
2. تفاعلات أكسدة الأغوال معطية ألدهيدات أو كيتونات حسب نوع الغول المتفاعل.

3. تفاعلات الأسترة وهو تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأغوال معطية إسترات ذات الرواح العطرية المميزة.

مبدأ التجربة:

1- الكشف عن الغول الميتيلي $CH_3 - OH$:

تتفاعل الحموض العطرية مع الغول الميتيلي معطية إسترات ذات رائحة مميزة، كتفاعل حمض الساليسيليك مع الغول الميتيلي في وسط حمضي معطيةً ساليسيلات الميتيل الذي يتميز برائحة واخزة تشبه رائحة النعنع (فيكس) وهي موجودة في بعض المستحضرات الصيدلانية المسكنة للآلام العضلية، ويتم التعرف عليها بتقريب قليل من الأبخرة بجوار الأنف ويتم ذلك وفق التفاعل التالي:



2- التمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية بكاشف لوكاس:

هو تفاعل الأغوال مع حمض كلور الماء المركز بحضور كلوريد الزنك $ZnCl_2$ كوسيط، فتتشكل مركبات كلور الألكيل وتعكر المحلول لعدم انحلالها بالماء.

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

تتفاعل الأغوال الثالثية بسرعة كبيرة مع كاشف لوكاس فيتشكل راسب من المشتق الهالوجيني ويبقى المحلول رائقاً مع الأغوال الأولية ويكون المظهر الناتج مع الأغوال الثانوية هو بين المظهر الناتج مع الأغوال الأولية والثالثية.

العمل المخبري:

1- الكشف عن الغول الميتيلي:

يجهز حمام مائي بدرجة غليان الماء أولاً، ثم يوضع في أنبوب اختبار 1 مل من الغول الميتيلي يضاف إليه قطرتان من حمض الكبريت المركز، ثم يضاف 0.5 غرام من حمض الساليسيليك، يوضع الأنبوب في الحمام المائي المغلي لعدة دقائق، يلاحظ انطلاق رائحة مميزة تشبه رائحة النعنع، ويتعرف عليها بتقريب قليل من هذه الأبخرة إلى جوار الأنف.

الكشف عن المركبات الكربونيلية (الألدهيدات والكيتونات)

1- تصنف الألدهيدات والكيتونات من المركبات العضوية التي تحتوي زمرة كربونيلية.

- الألدهيدات لها الصيغة العامة $R-CHO$.

$H-CHO$ الميتانال (الفورم ألدهيد).

CH_3-CHO الإيتانال (الأسيت ألدهيد).

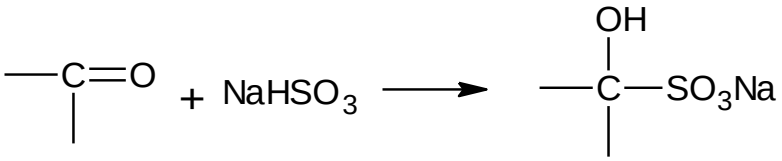
- الكيتونات لها الصيغة العامة $R-CO-R'$.

$CH_3-CO-CH_3$ البروبانون (الأسيتون).

2- الخواص الكيميائية:

هناك تفاعلات عامة تميز الألدهيدات والكيتونات على حد سواء وهي تفاعلات مشتركة مرتبطة بوجود الكربونيل من أهم هذه التفاعلات:

1. تفاعل ضم ثاني كبريتيت الصوديوم إلى الألدهيدات والكيتونات:



ناتج ضم بلوري صلب

تعطي إضافة محلول ثاني كبريتيت الصوديوم إلى محلول الألدهيد أو الكيتون مع التحريك الجيد وبالبرودة ناتج ضم مكون من مركب بلوري صلب يستقر في أسفل أنبوب الاختبار دليل وجود زمرة الكربونيل في المركب العضوي الألدهيدي أو الكيتوني.

2. تفاعل فهلنغ للتمييز بين الألدهيدات والكيتونات:

تلك التفاعلات تعتمد على القدرة الإرجاعية للألدهيدات دون الكيتونات.

يستخدم في تفاعل فهلنغ وهو عبارة عن $Cu(OH)_2$ المنحل في طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم $KOOC-(CHOH)_2-COONa$.

حيث تظهر القدرة الإرجاعية للألدهيدات بإرجاع كاشف فهلنغ وفق التفاعل التالي:

$$R-CHO+Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} Cu_2O\downarrow +R-COOH+2H_2O$$

راسب أحمر آجري

وهكذا بتسخين المحلول يظهر راسب أحمر آجري بسبب حدوث تفاعل أكسدة – إرجاع بين الألدهيد والكاشف.

يحضر كاشف فهلنغ بإضافة حجم معين من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ إلى حجم مكافئ له من محلول هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ المضاف إليه ملح طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم.

العمل المخبري:

1. الكشف عن المركب الكربونيلي (ألدهيد أو كيتون) بتفاعل الضم مع ثاني كبريتيت الصوديوم:

يوضع في أنبوب اختبار 1 مل من الاسيتون أو فورم ألدهيد ويضاف إليه 1 مل من محلول مشبع لثاني كبريتيت الصوديوم مع التحريك بالبرودة، يظهر راسب أبيض بلوري دليل حدوث تفاعل الضم، مما يدل على وجود مركب كربونيلي.

2. التمييز بين الألدهيدات والكيتونات اعتماداً على القدرة الإرجاعية بواسطة كاشف فهلنغ:

يضاف 1 مل من كاشف فهلنغ A (محلول كبريتات النحاس) إلى 1 مل من محلول كاشف فهلنغ B (محلول هيدروكسيد الصوديوم مضافاً إليه ملح الطرطرات)، يحرك المزيج ثم يضاف حجم مماثل من محلول فورم ألدهيد ويحرك ويسخن المحلول على حمام مائي بالقرب من درجة الغليان فينتج راسب بلون أحمر آجري دليل القدرة الإرجاعية للألدهيد. وتعاد التجربة مع مركب كيتوني مثل الأسيتون وتقارن النتيجتين.

الكشف عن المركبات الكربونيلية (الحموض الكربوكسيلية)

الحموض الكربوكسيلية لها الصيغة العامة $R - COOH$ فهي تملك زمرة كربونيلية.

تصنف الحموض الكبروكسيلية إلى:

1- حموض أحادية الكربوكسيل:

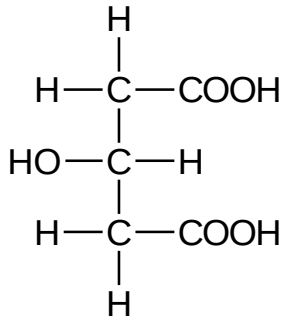
- حمض الفوماريك (حمض النمل) $H - COOH$.
- حمض الأسيتيك (حمض الخل) $CH_3 - COOH$.
- حمض الأكريليك $CH_2 = CH - COOH$.

2- الحموض ثنائية الكربوكسيل:

- حمض الأوكزاليك (حمض الحماض) $HOOC - COOH$.
- حمض الماليك $HOOC - CH_2 - CHOH - COOH$.

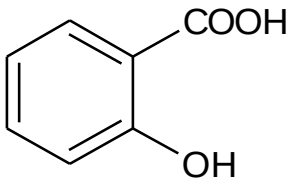
3- حموض ثلاثية أو متعددة الكربوكسيل:

- حمض الليمون



4- حموض عطرية:

- حمض الساليسيليك (حمض الصفصاف)



الخواص الكيميائية:

1- التمييز بين الحموض أحادية الكربوكسيل والحموض ثنائية الكربوكسيل بواسطة تفاعلها مع برمنغنات البوتاسيوم:

يقوم حمض الكربوكسيل الثنائي (حمض الحماض) بدور مُرجع بتفاعله مع برمنغنات البوتاسيوم المؤكسدة بوجود حمض الكبريت المركز (وسط) فيزيل لونها على خلاف حمض أحادي الكربوكسيل (حمض الخل).

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

2- تأثير الخواص الحمضية للحموض الكربوكسيلية على المشعرات الكيميائية:

تؤثر الحموض الكربوكسيلية في المشعرات الكيميائية بصورة عامة معطية الشكل الحمضي للمشعر، فيؤثر على ورق عباد الشمس الأزرق معطياً الشكل الحمضي له أي ينقلب اللون إلى أحمر، كما يؤثر على الفينول فتالئين فيبقى المحلول عديم اللون أي الشكل الحمضي للمُشعر، كما يؤثر على مشعر برتقالي الميتيل معطياً لون شكله الحمضي الأحمر الوردي، وبهذا نستطيع الكشف عن الوظيفية الحمضية الكربوكسيلية.

3- تأثير الحموض الكربوكسيلية في محاليل تحوي شوارد ثاني كربونات أو شوارد الكربونات:

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع محلول ثاني كربونات الصوديوم $NaHCO_3$ أو محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3:

$$R-COOH + NaHCO_3 \rightarrow R-COONa + H_2O + CO_2 \uparrow$$

$$2R-COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2R-COONa + H_2O + CO_2 \uparrow$$

العمل المخبري:

1- تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع برمنغنات البوتاسيوم:

نأخذ أنبوبي اختبار، نضع في الانبوب الأول 1مل من محلول حمض الخل وفي الأنبوب الثاني 1مل من حمض الحماض.

نضيف لكل منهما 0.2 مل من برمنغنات البوتاسيوم 0.01 نظامي.

نضيف لكل منهما قطرة من حمض الكبريت المركز وذلك بإسالتها على جدران الأنبوب ونسخن على حمام مائي لمدة 5 دقائق.

نلاحظ زوال لون البرمنغنات في أنبوب حمض الحماض ثنائي الكربوكسيل على خلاف حمض الخل أحادي الكربوكسيل.

2- اختبار الخواص الحمضي للحموض الكربوكسيلية بالمشعرات الكيميائية:

تغمس ورقة عباد الشمس زرقاء بمحلول حمض كربوكسيلي (حمض الخل) فتتلون باللون الأحمر.

يؤخذ أنبوب اختبار يحوي 1 مل من محلول حمض كربوكسيلي، يضاف إليه 1مل من مشعر فينول فتالئين، يلاحظ بقاء المحلول عديم اللون وهو اللون الشكل الحمضي لمشعر الفينول فتالئين.

يؤخذ أنبوب اختبار يحوي 1مل من محلول حمض كربوكسيلي يضاف إليه 1مل من مشعر برتقالي الميتيل ويلاحظ تلون المحلول باللون الأحمر الوردي.

3- تأثير الحموض الكربوكسيلية في محاليل تحوي شوارد ثاني كربونات أو شوارد الكربونات:

يوضع في أنبوب اختبار 1مل من حمض كربوكسيلي ويضاف إليه 0.5 غ (صلب) من كربونات الصوديوم أو ثاني كربونات الصوديوم.

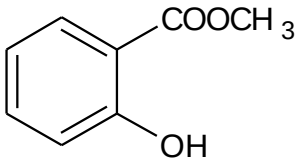
يحرك المزيج حتى التجانس ويلاحظ حدوث فوران مع انطلاق فقاعات غازية ضمن أنبوب الاختبار وهو غاز CO_2 دليل تفكك أملاح ثاني كربونات أو الكربونات بتأثير الحمض.

الكشف عن المركبات الكربونيلية (الاستيرات)

الاستيرات لها الصيغة العامة $R-COO-R'$ فهي تملك زمرة كربونيلية.

هي مركبات تنتج من تفاعل الغول مع الحمض العضوي وذلك بنزع جزيء ماء بوجود حمض الكبريت المركز.

تمتاز الاسترات بروائح عطرية ومن أهمها ميتيل الساليسيلات لها رائحة الفيكس، ولها الصيغة:



تتميز الاسترات عن الأحماض العضوية بأن الاستر هو مشتق من الأحماض العضوية حيث تستبدل ذرة الهيدروجين الحمضية في الأحماض العضوية بمجموعة ألكيل لتكوين الاستر.

والاستيرات لا تملك صفات حمضية، أي أنها لا تتفاعل مع الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم، كما هو الحال في الأحماض العضوية.

تفاعلات الكشف عن الاستيرات:

1- الكشف عن الاستيرات بتفاعلها مع محلول قلوي وهو تفاعل التصبن:

يعطي تفاعل الاستر مع المحلول القلوي ملح لحمض كربوكسيلي وغول:

$$R-COOR' + NaOH \rightarrow RCOONa + R'OH$$

يستدل على وجود الاستر من تشكل راسب معلق في المحلول.

2- اختبار حمض الهيدروكساميل:

ينتج معقد بلون أحمر بنفسجي دليل وجود الاستر، ويقوم مبدأ هذا التفاعل على أن الاسترات تتحول عند معالجتها بهيدروكسيل أمين إلى حمض الهيدروكساميك الذي يشكل مع شاردة الحديد معقد بلون الأحمر إلى بنفسجي.

$$NH_2OH + R - COO - R' \xrightarrow[OH^-]{\Delta} R - CO - NH - OH + R' - OH$$

$$Fe^{+3} + R{-}CONH{-}OH \rightleftharpoons[H^+]{} R{-}C(=O){-}NHOH \rightarrow Fe^{+3}$$

العمل المخبري:

1- تفاعل التصبن:

يوضع في أنبوب اختبار 1مل من الاستر ثم يضاف إليه 1مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الكحولي ويسخن المزيج حتى الغليان، فيتشكل راسب معلق دليل وجود الاستر.

2- تفاعل مع حمض الهيدروكساميل:

ضع قطرات من الاستر في أنبوب اختبار وأضف إليه 1مل من محلول 7% هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد $NH_2OH.HCl$ (المشبع بالميتانول)، وأضف إليه 1مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% (المشبع بالميتانول).

يسخن المحلول في حمام مائي مغلي (أضف الإيتانول عند الحاجة لتجانس المزيج)، ثم دعه يبرد ببطء، حمّض الوسط بمحلول حمض كلور الماء (2N)، لاحظ تلون ورقة عباد الشمس باللون الأحمر، ثم أضف نقطتين من محلول كلوريد الحديد Fe^{+3} 10%، فيظهر لون أحمر إلى بنفسجي دليل وجود الاستر.

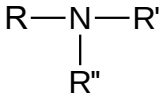
الكشف عن الأمينات والأميدات

الأمينات:

الأمينات هي مركبات عضوية مشتقة من النشادر، ولها الصيغة العامة $R - NH_2$.

ويمكن أن تصنف إلى:

- أمينات أولية $R - NH_2$ مثال ميتيل أمين $CH_3 - NH_2$.
- أمينات ثانوية $R - NH - R'$
- أمينات ثالثية:



أمينات عطرية: $Ar - NH_2$ مثال: أمينو البنزن (أنيلين) $C_6H_5 - NH_2$.

الخواص الكيميائية:

1- تفاعل حمض الآزوتي مع الأمينات للتفريق بين الأمينات الأولية والثانوية والثالثية:

$$R - NH_2 + HONO \rightarrow R - OH + N_2 + H_2O$$

تعطي الأمينات الأولية محلول صافي مائل للأصفر.

تعطي الأمينات الثانوية راسب بيج + قطرات زيتية.

تعطي الأمينات الثالثية راسب أحمر (في البداية لون وعند رج المحلول يعطي راسب) وعند إضافة NaOH يعطي راسب أخضر.

العمل المخبري:

1- ضع في أنبوب اختبار كمية قليلة من أمين أولي (1-6 نقطة)، تذوب تماماً في HCl 10%، ثم تضاف 5 قطرات من $NaNO_2$ نقطة فنقطة إلى أن يحدث فوران بسيط فيظهر لون أصفر رائق وهو ملح الديازونيوم (ويتم إضافة نتريت الصوديوم والأنبوب في حمام ثلجي).

لاحظ اللون الذي يظهر.

الأميدات

هي مركبات عضوية مشتقة من الحموض الكربوكسيلية باستبدال زمرة الهيدروكسيل التابعة لمجموعة الكربوكسيل بزمرة أمين NH_2.

ولها الصيغة العامة: $R - CO - NH_2$.

من أهمها:

- الفورم أميد $H - CO - NH_2$.
- الأسيت أميد $CH_3 - CO - NH_2$.

الخواص الكيميائية:

1- اختبار الأميدات مع القلويات:

عند تسخين الأميدات مع زيادة من القلوي فيتفكك الأميد يعطي ملح الحمض الكربوكسيلي الموافق وينطلق غاز النشادر المميز برائحته الواخزة.

يمكن التعرف عليه من رائحته أو بتلوين ورقة عباد الشمس بلون أزرق:

$$R - CO - NH_2 + NaOH \xrightarrow{\Delta} R - COONa + NH_3 \uparrow$$

العمل المخبري:

يوضع في أنبوب اختبار 0.5 غ من الأسيت أميد ثم يضاف 2مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 20% ويسخن المزيج حتى الغليان فتنطلق أبخرة النشادر، يمكن التعرف على الأبخرة بتقريب جزء منها من جوار الأنف فتعطي تأثير مخرش أو بتقريب ورقة عباد الشمس الحمراء المبللة بالماء من الأبخرة فينقلب لونها إلى أزرق دليل التأثير القلوي لأبخرة النشادر.