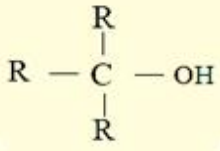
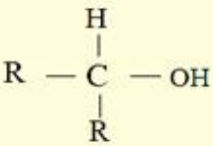
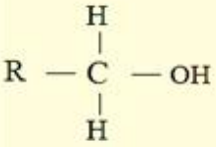
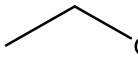
الجلسة الثانية والثالثة : الكشف عن الأغوال والفينولات

الأغوال : عبارة عن فحوم هيدروجينية تم فيها استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بنفس العدد من الزمر الهيدروكسيلية OH ،تقسم الأغوال إلى مجموعتين كبيرتين وفقا للجذر العضوي المرتبط بالزمرة الهيدروكسيلية هما **الأغوال الأليفاتية** R – OH **والأغوال العطرية (الفينولات)** Ar – OH

تصنف الأغوال وفقا لارتباط الزمرة الهيدروكسيلية بالكربون الى:

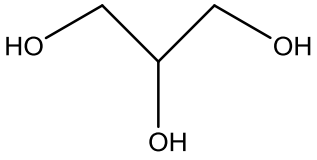
كحول ثالثي	كحول ثانوي	كحول أولي
Tertiary 3	Secondary 2	Primary 1
		
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - تحتوي على ذرة هيدروجين ومجموعتي الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - تحتوي على ذرتي هيدروجين ومجموعة الكيل R.

كما تصنف حسب عدد الوظائف الهيدروكسيلية في الجزيء الى:

أغو ال أحادية الهيدروكسيل مثالها الإيتانول : 

وأغوال ثنائية الهيدروكسيل ديولات أو (غليكولات- الاسم الشائع) مثالها الإتيلين غليكول :

وأغوال ثلاثية الهيدروكسيل تريولات أو (غليسيرينات) مثالها الغليسيرين :



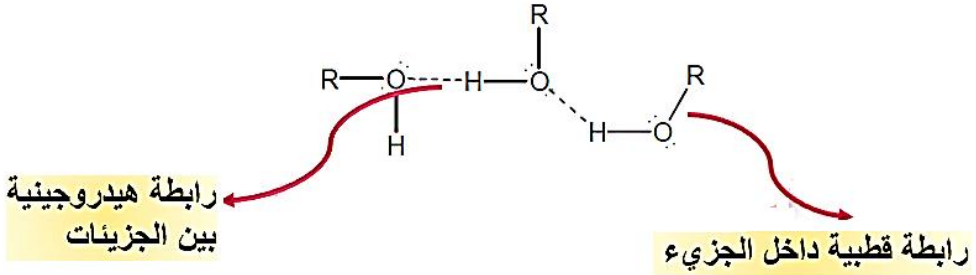
و أغوال متعددة الهيدروكسيل (كالسكريات بشكل عام) .

تتصف أغلب الأغوال بأهمية خاصة في المجالات الطبية ، فيمكن استعمالها كمحلات أو كواشف كيميائية وفي تحضير و تركيب العديد من المواد الصيدلانية ، كما أنها تتصف بخواص سامة على الرغم من استعمالها الواسع فتعتبر أبخرة الميتانول ذات خواص سامة ضعيفة تؤدي إلى إصابة الإنسان بفقدان البصر كما تؤدي إلى الموت أحياناً ، كما يعتبر الإتيلين غليكول و البروبيلين من المواد السامة ايضاً

الخصائص الفيزيائية للأغوال:

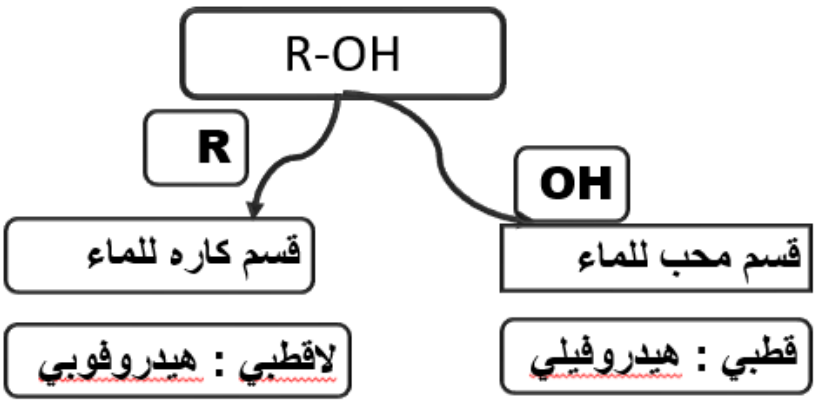
الاغوال جزيئات ذات صفة قطبية : نظراً للفرق في الكهرسلبية بين ذرتي الأكسجين والكربون من جهة و فرق الكهرسلبية بين الهيدروجن والاوكسجين من جهة أخرى فإن الرابطة بين الذرتين تكون قطبية لذلك تعتبر الأغوال جزيئات قطبية

درجة الغليان : للأغوال درجة غليان مرتفعه مقارنة مع درجة غليان الهيدروكربونات المقابلة لها بالوزن الجزيئي بسبب إمكانية تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئات الأغواال



تزداد درجة الغليان بازدياد الوزن الجزيئي وتقل درجة الغليان بازدياد التفرع/ كلما زاد عدد الفروع قلت درجة الغليان اي كلما نقص حجم جزئ الكحول او كان يميل للشكل الكروي كلما قلت درجة الغليان/ كما أن درجة غليان الكحولات الحلقية أعلى من درجة غليان الكحولات غير الحلقية

3- <u>الذوبانية</u>: بشكل عام تنحل الاغوال بالماء و بعض المذيبات القطبية الاخرى و ذلك لوجود الصفة القطبية بالاغوال و بسبب قدرة الأغوال على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء، فإن الأغوال ذات الوزن الجزيئي المنخفض تنحل بأي كمية من الماء مثل الإيتانول و الميتانول كما تقل ذوبانية الغول في الماء بزيادة طول السلسة الهيدروكربونية الكارهة في الماء في جزيء الغول/ أي بازدياد الوزن الجزيئي /

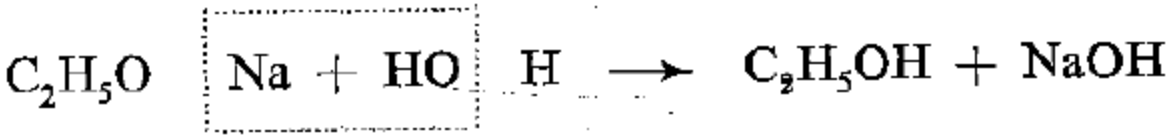


الكشف المخبري عن الأغوال اعتماداً على خصائصها الكيميائية

1-التفاعل مع المعادن القلوية كمعدن الصوديوم :

تتفاعل الأغوال مع المعادن القلوية مثل / Na,Li , K / حيث تحل ذرة الهيدروجين محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل وتتشكل ألكوكسيدات المعادن التي تتمتع بصفة أساسية عالية

طريقة العمل: نضع في انبوب اختبار قطعة صغيرة من جداً من الصوديوم (يتم تجفيفها من أثار الكيروسين بطيها بورقة ترشيح بحال كانت محفوظة به) ثم تتم إضافة عدة نقاط من الايتانول ونغلق فتحة الانبوب بالاصبع فيحصل انطلاق سريع للهيدروجين وعند انتهاء التفاعل قرب فوهة الانبوب من اللهب فيحترق الهيدروجين بلهب ازرق اللون ويبقى بقعر الانبوب راسب ابيض اللون من اتيلات الصوديوم ،يتم اضافة عدة نقاط من الماء ينحل الراسب (قد تظهر شرارة صغيرة ناتجة عن الصوديوم غير المتفاعل) وعند اضافة نقطة من الفينول فتالئين يتلون المحلول بالأحمر بسبب تفكك اتيلات الصوديوم بالماء معطية هيدروكسيد الصوديوم



2-تفاعلها مع الحموض وتشكيل الاسترات

تتفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية مشكلة استرات ذات رائحة مميزة وذلك بوسط حمضي

(حمض الكبريت المركز) حيث يتشكل استر وماء،تم استعمال حمض الكبريت المركز لأنه شره للماء يمتص الماء ويجعل التفاعل يسير بالاتجاه المباشر نظراً لان تفاعلات الاسترة عكوسة

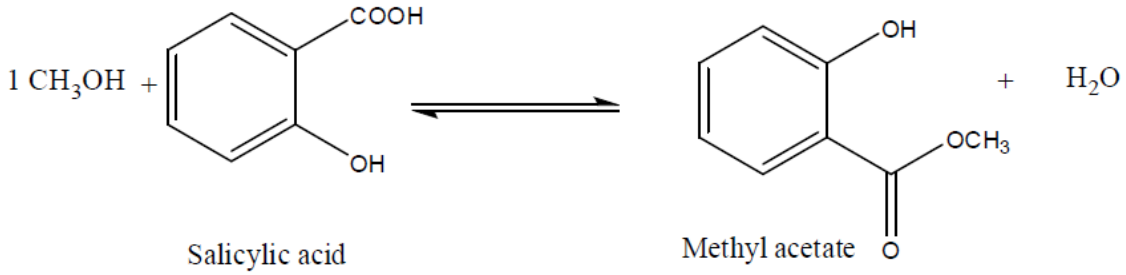
الكشف عن الغول الايتيلي بتفاعله مع حمض الخل لتشكيل استر خلات الاتيل

طريقة العمل : يؤخذ في أنبوب اختبار قطرتان من الغول الإتيلي ويضاف إليها قطرة من حمض الخل الثلجي ثم قطرتان من حمض الكبريت المركز ، يرج الأنبوب وتسد فوهته بورقة ترشيح ويوضع في حمام

مائي عند درجة الغليان لبضع دقائق يخرج الأنبوب ويتم رجه عدة مرات ثم يبرد ، إن انطلاق رائحة شبيهة برائحة التفاح (وهي رائحة خلات الإتيل) دليل على وجود الغول الإيتيلي .

الكشف عن الغول المتيلي بتفاعله مع حمض السالسيليك لتشكيل استر سالسيلات المتيل

تعتمد على تفاعل الغول المتيلي في وسط حمضي مع حمض الساليسيليك لإعطاء ساليسيلات المتيل (زيت البتول)،ذي الرائحة المميزة وفقاً للمعادلة الآتية:

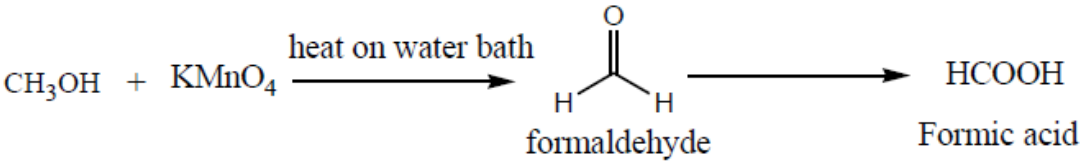


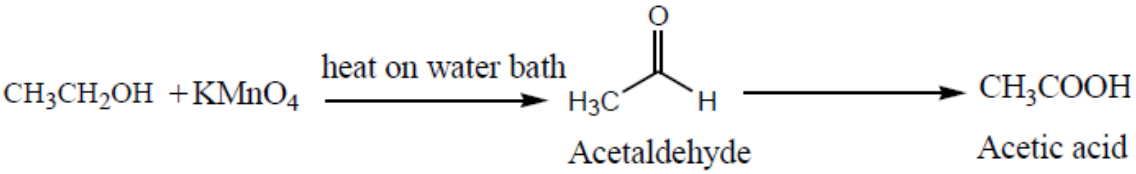
طريقة العمل: يؤخذ حوالي ٢مل من الميتانول في انبوب اختبار ويضاف إليه نقطتان من حمض الكبريت الكثيف ثم0.1 gr من حمض الساليسيليك،ترج محتويات الانبوب ثم يتم وضعه في حمام مائي في حالة الغليان لمدة بضع دقائق .إن انطلاق رائحة زيت البتول المميزة دلالة على وجود الغول المتيلي

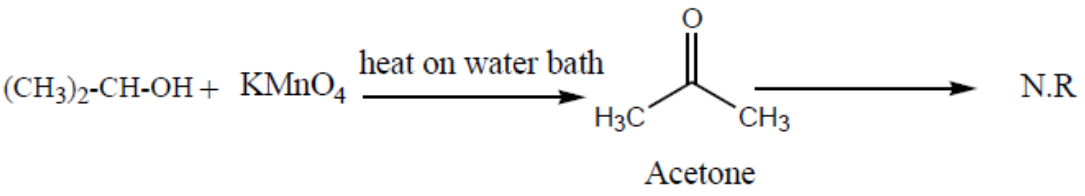
ملاحظة :يمكن اضافة عدة قطرات من محلول كربونات الصوديوم بنهاية التفاعل لتعديل الزيادة من الحمض ولانتاج ثاني اوكسيد الكربون المحل برائحة الاستر

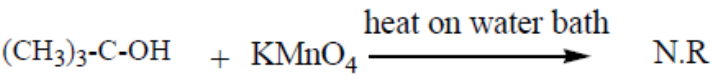
3- **تفاعلات الأكسدة:** حيث يتم التمييز بين الكحولات الأولية والثانوية والثالثية بأكسدتها بالمزيج الكرومي او بمحلول برمنغنات البوتاسيوم حيث تتأكسد الكحولات الأولية لألدهيدات ثم لحموض كربوكسيلية أما الكحولات الثانوية فتتأكسد لكيتونات أما الثالثية فلا تتأكسد

طريقة العمل :يؤخذ ثلاث انابيب جافة ويوضع في كل منها 1 مل من كحول اولي وثانوي وثالثي ثم يضاف لكل منها قطرة من محلول برمنغنات البوتاسيوم البنفسجي وقطرة من حمض الكبريت المركز وتوضع في حمام مائي فيتحول لون البرمنغنات للون البني بحال تمت الاكسدة (يمكن استعمال قطرات من المزيج الكرومي بدلا من محلول البرمنغنات فنلاحظ تغير اللون البرتقالي للون الاخضر المزرق المميز لشاردة الكروم ثلاثية التكافؤ)









4- تفاعلات الاستبدال مع الهالوجينات:

التفاعل مع محلول كلور التوتياء (كاشف لوكاس) : يستعمل هذا التفاعل للتفريق بين الأغوال الأولية والثانوية و الثالثية ، يستفاد من اختلاف سرعة تفاعل زمرة الهيدروكسيل مع محلول كلور التوتياء في حمض كلور الماء المركز لتشكيل كلوريد الألكيل:

$$CH_3OH + HCl/ZnCl_2 \xrightarrow{slaw} CH_3Cl + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + HCl/ZnCl_2 \xrightarrow{slaw} CH_3CH_2Cl + H_2O$$

$$(CH_3)_2\text{-}CH\text{-}OH + HCl/ZnCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2\text{-}CH\text{-}Cl + H_2O$$

$$(CH_3)_3\text{-}C\text{-}OH + HCl/ZnCl_2 \xrightarrow{fast} (CH_3)_3\text{-}C\text{-}Cl + H_2O$$

تتفاعل الأغوال الثالثية بسرعة كبيرة مع هذا الكاشف لإعطاء هالوجين الألكيل أما الأغوال الأولية فتتفاعل عند التسخين ، وتشغل الأغوال الثانوية مكانا وسطا .

طريقة العمل : تؤخذ ثلاثة أنابيب اختبار نظيفة وجافة ، يوضع في كل أنبوب عدة قطرات من كحول أولي وثانوي وثالثي ولكل منها ٠.٥ مل من محلول كاشف لوكاس(يتم تحضيره بحل 110 gr من كلوريد الزنك في100 مل من حمض كلور الماء المركز)وتوضع هذه الأنابيب في بيشر يحتوي على ماء درجة حرارته ٢٥ - ٣٠ م° ثم يحسب وقت تشكل العكر في كل من الأنابيب الثلاثة ، وبهذا يمكن معرفة نوع الغول من سرعة تشكل هالوجين الألكيل غير المنحل

المركب	المشاهدة	الاستنتاج
Methyl alcohol	محلول رائق ولا يعطي عكارة بيضاء حتى بعد التسخين	إذن هو كحول أولي لان التفاعل بطيء
Ethyl alcohol	محلول رائق ولا يعطي عكارة بيضاء حتى بعد التسخين	إذن هو كحول أولي لان التفاعل بطيء
Isopropyl alcohol	يعطي عكارة بعد التسخين لمدة خمس دقائق	إذن هو كحول ثانوي، لان التفاعليحتاج إلى وقت
t-Butyl alcohol	يعطي عكارة بيضاء في الحال تنفصل على هيئة طبقة زيتية	إذن هو كحول ثالثي، لان التفاعل سريع

5- اختبار تكوين اليودوفورم :للكشف عن الكحولات المحتوية مجموعة متيل مرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لزمرة هيدروكسيل وهيدروجين ،حيث تؤكسد هيبويودات الصوديوم الكحولات الثانوية لكيتونات ثم تحل ذرات اليود محل ذرات هيدروجين مجموعة المتيل ثم تتفكك الكيتونات بالوسط الاساسي لليودوفورم وملح الحمض المقابل كما هو موضح بالمعادلات :

$$2NaOH + I_2 \longrightarrow 2NaOI + 2HI$$

$$CH3CHROH+NaOI \longrightarrow CH_3COR + NaI + H_2O$$

$$CH3COR + 3NaOI \longrightarrow Cl_3COR + 3NaOH$$

$$Cl3COR + NaOH \longrightarrow NaOCOR + CHI_3$$

Sod.salt **Iodoform**

ملاحظة : يمكن للمركبات العضوية التي تحمل مجموعة أستيل أن تعطي هذا التفاعل اي يستكمل من المعادلة الثالثة ولاتعطي الكحولات الأولية -عدا الايتانول - هذا التفاعل

طريقة العمل : خذ 1 مل من الايتانول مع 2-4 بلورات اليود (تعطي لون بني عند انحلالها) ثم 1 مل محلول يود البوتاسيوم وحرك حتى تلون المحلول بلون بني ثم اضف محلول ماءات الصوديوم المركزة 10%قطرة قطرة حتى زوال اللون وظهور راسب اصفر أو ابيض مصفر من اليودو فورم ذو الرائحة الكريهة

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{I_2+KOH} CH_3CHO \xrightarrow{I_2} CI_3CHO \xrightarrow{KOH} CI_3H + HCOOH$$

غول اتيلي الايتانال يودال يودوفورم حمض النمل

ملاحظة :يمكن تحضير محلول اليود في يود البوتاسيوم بشكل مستقل بحل 5gr من اليود في 200 مل ماء مقطر يحتوي على 10gr من يود البوتاسيوم

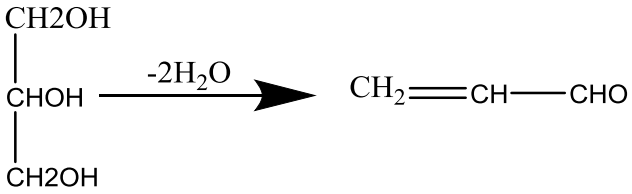
يوضح الجدول التالي النتائج التي سيتم الحصول عليها بحال استخدام عدة كحولات في هذا الاختبار

Comp.	1	2	3	4
Name	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	isopropyl alcohol	tert-Butyl alcohol
Iodoform test	لا تتكون عكارة صفراء	تتكون عكارة صفراء	تتكون عكارة صفراء	لا تتكون عكارة صفراء

الكشف عن غول متعدد الوظيفة (الغليسيرين):

الطريقة الأولى تشكل الأكرولئين :

عند تفاعل الغليسرين مع حمض الكبريت يتم حذف جزيئتي ماء معا وتشكيل الأكرولئين على شكل حلقة سمراء على الحد الفاصل بين الغليسرين وحمض الكبريت ويتم التفاعل مع التسخين وفق المعادلة



طريقة العمل : خذ في انبوب اختبار 1 مل من الغليسرين وقم بإمالة الانبوب واضف 2 مل من حمض الكبريت المركز بحذر وضع الانبوب في حمام مائي ولاحظ ظهور الحلقة السمراء واصفرار المحلول بالتدريج

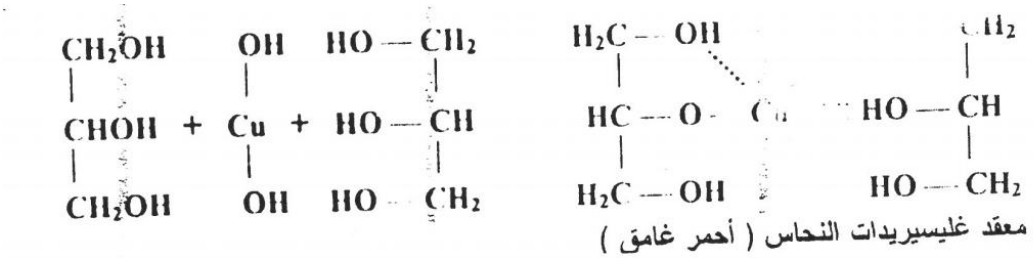
الطريقة الثانية تشكيل معقد غليسيريدات النحاس :

حيث يكشف عن الغليسرين وفق مرحلتين :

المرحلة الأولى تشكيل راسب أزرق هلامي من ماءات النحاس وذلك عن طريق تفاعل محلول كبريتات النحاس مع محلول ماءات الصوديوم وفق التفاعل

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

المرحلة الثانية :يتفاعل راسب ماءات النحاس مع الغليسرين ليتشكل معقد أحمر غامق من غليسريدات النحاس دليل وجود غول متعدد الوظيفة (الغليسرين)



معقد غليسيريدات النحاس (أحمر غامق)

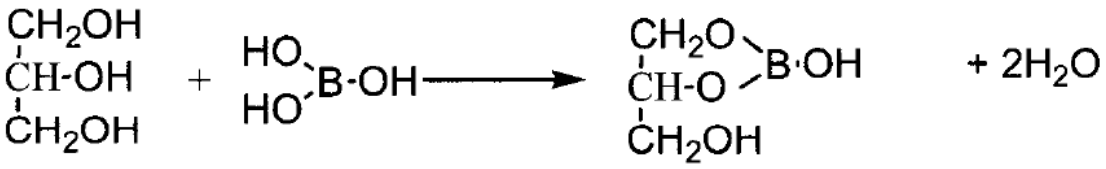
طريقة العمل : خذ في انبوب اختبار عدة قطرات من محلول كبريتات النحاس وعدة قطرات من محلول ماءات الصوديوم يتشكل راسب ازرق هلامي نضيف له عدة قطرات من الغليسرين ونخض الانبوب حتى زوال الراسب وتشكل محلول بلون احمر غامق

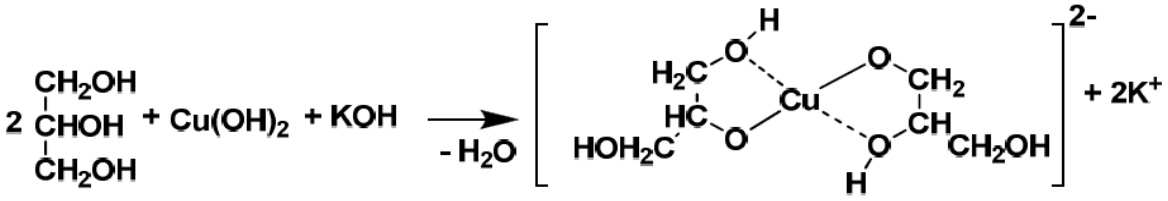
الطريقة الثالثة اختبار البوراكس :

تضاف عدة قطرات من الفينول فتالئين لمحلول مخفف من البوراكس (بورات الصوديوم)فيظهر لون ارجواني وعند اضافة الغليسرول يختفي اللون لكنه يعود للظهور ثانية عند التسخين ويختفي بالتبريد وذلك لان بورات الصوديوم تعطي حمض البوريك (حمض ضعيف) وهيدروكسيد الصوديوم(اساس قوي)لذا يكون محلول البوراكس قلوي اما بحال وجود الغليسرول فيتكون حمض قوي نتيجة تفاعل حمض البوريك الضعيف معهوالذي يتحلل بالتسخين ويعود بالتبريد

$$Na_2B_4O_7 + 7\,H_2O \longrightarrow 2NaOH + 4B(OH)_3$$

حمض البوريك





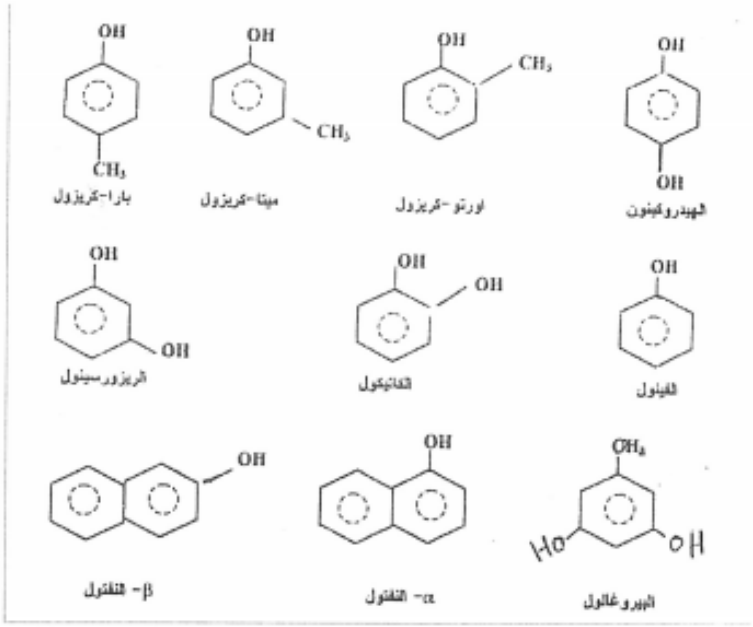
معقد غليسيريدات النحاس

الكشف عن الفينولات

الفينولات هي مركبات عطرية ترتبط فيها زمرة هيدروكسيلية أو أكثر مباشرة بالحلقة العطرية ، و يدعى أبسط حد في هذه المجموعة من المركبات بالفينول و هو عبارة عن بلورات لها رائحة مميزة ينصهر عند الدرجة ٤١ْم و من مشتقاته الكاتيول و الريزورسينول و الهيدروكينون و البيرغالول و غيرها :

و الجدير ذكره أن جميع الفينولات صلبة ما عدا ميتا–كريزول فهو سائل ، و هي عديمة اللون عندما تكون نقية و لكنها تتلون قليلاً عندنا تتأكسد بتأثير الوسط الخارجي و معظمها له تأثير مخرش للجلد لذا يجب الحذر عند التعامل معها.

عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه



<u>الكشف العام:</u>

<u>-الكشف عن الفينولات بواسطة كلور الحديد :</u>

تتصف الفينولات بإعطاء لون شديد عند تفاعلها مع كلور الحديد لتعطي مركب وفق التفاعل:

$$Ar\text{-}OH + FeCl_3 \longrightarrow Ar\text{-}OFeCl_2 + HCl$$

حيث تمتاز الشاردة $ArOFe^{+2}$ بتلونها و يختلف اللون حسب المركب الفينولي المستعمل من اللون البنفسجي إلى الأزرق أو الأحمر أو الأخضر .

<u>-طريقة العمل :</u>

<u>أولاً:</u> يؤخذ في أنبوب اختبار نظيف و جاف 1مل من الماء القطرو1 مل ايتانول و يضاف إليها بلورتين من المشتق الفينولي ثم يضاف قطرتان من محلول كلور الحديد ولاحظ اللون المتشكل

حمض السالسيليك	بينتا النفتول	الفا النفتول	بيروغالول	هيدروكينون	ريزوسينول	كاتيكول	فينول	اسم المركب
								صيغة المركب
								لون محلوله مع كلوريد الحديد

عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه

تجربة الفيتالين : نضع بعدة انابيب عدة بلورات من كل مشتق فينولي مع عدة بلورات من حمض الفتالئيك و5 مل حمض الكبريت المركز ونضعها في حمام مائي ساخن حتى تذوب المكونات ثم نتركها لتبرد وتسكب محتويات الانابيب على بياشر حاوية محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% وتتكون الوان مميزة

بيتا النفتول	الفا النفتول	بيروغالول	كاتيكول	الفينول - اورتو الكريزول
اصفر فاتح	اخضر	احمر مائل للبني	ازرق	وردي

اختبار للتمييز بين الفا النفتول وبيتا النفتول :

نأخذ في انبوبين عدة بلورات من كل منها مع 2مل محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% وعدة نقاط من محلول اليود فيتلون محلول الفا النفتول باللون الازرق البنفسجي أما محلول بيتا النفتول فلا يعطي اي لون