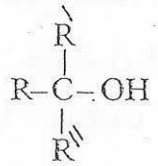
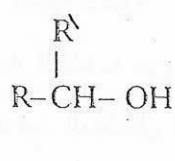
الفصل التاسع

الكشف عن الوظيفة الغولية

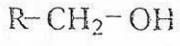
الأغوال عبارة عن فحوم هيدروجينية تم فيها إستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بعدد مماثل من الزمر الغولية . وهي إما أن تكون أحادية أو متعددة الهيدروكسيل . وتصنف الأغوال أحادية الهيدروكسيل حسب نمط ذرة الكربون الحاملة للوظيفة الغولية إلى :



الأغوال الثلاثية

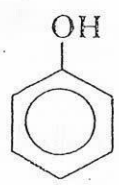


الأغوال الثانوية



الأغوال الأولية

بينما ترتبط الزمرة الوظيفية الهيدروكسيلية في الفينولات مباشرة بالحلقة العطرية وصيغتها العامة : Ar - OH ودعيت الفينولات نسبة إلى الفينول :

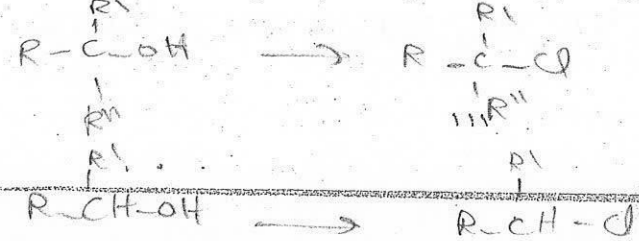


الفينول

٩-١- التمييز بين الأغوال الأليفاتية (الأولية ،الثانوية ،الثالثية) :

يمكن التمييز بين أنواع الأغوال الأليفاتية هذه من خلال تفاعلها مع **كاشف لوكاس** المؤلف من كلور التوتياء $ZnCl_2$ وحمض كلور الماء . إذ يجري تفاعل تبادل للزمرة الغولية في الأغوال الثالثية بذرة كلور بسرعة في حين تتفاعل الأغوال الثانوية ببطء ، ولا تتفاعل الأغوال الأولية .

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



١) يتأكسد الغول المتيلي بأكسجين الهواء بحضور البلاتين أو النحاس كوسيط معطياً الفورم ألدهيد :

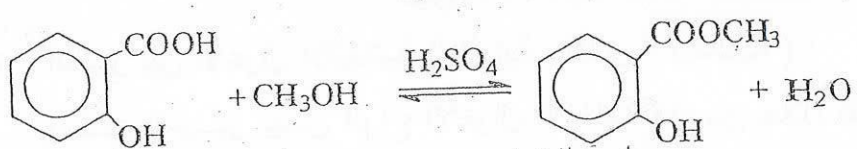
$$CH_3OH \xrightarrow[[O]]{Pt} H\text{-}CHO + H_2O$$

طريقة العمل :

أمسك سلكاً نحاسياً رفيعاً على شكل نابض بملقط وسخّنه حتى الاحمرار في القسم المؤكسد من اللهب ثم غطّسه وهو حار في أنبوب اختبار يحوي على محلول ممدد من الغول المتيلي عدة مرات . لاحظ كيف تتحول الطبقة السوداء على سطح السلك آنياً إلى طبقة لامعة ذهبية .

ويمكن في الوقت نفسه الكشف عن تكون الفورم ألدهيد برائحته الحادة المميزة . ويكشف عن الفورم ألدهيد المتشكل أيضاً باختبار الريزورسينول (وذلك بصب قطرتين من محلول الريزورسينول في أنبوب التفاعل وإمالة المزيج على جدار أنبوب آخر يحوي قليلاً من حمض الكبريت المركز بحيث لا يمتزج السائلان ، فيتشكل عند سطح الفصل حلقة بنفسجية اللون) أو باستخدام كاشف شيف وذلك بصب قطرتين من كاشف شيف في أنبوب التفاعل فيتلون المحلول باللون الأحمر القرمزي .

٢) يتأستر حمض الصفصاف (الساليسيليك) بالغول المتيلي في وسط حمضي معطياً ساليسيلات المتيل (زيت البتول) :



طريقة العمل :

ضع في أنبوب أختبار يحوي (٢) مل من الغول المتيلي قطرتين من حمض الكبريت المركز، ثم أضف (٠,١) غ من حمض الساليسيليك . سخن المزيج في حمام مائي في حالة الغليان بضع دقائق . لاحظ انطلاق رائحة عطرية مميزة دليلاً على تشكل زيت البتول وبالتالي دليلاً على وجود الغول المتيلي .

50

٩ – ٤ – ٢ – الكشف عن الغول الايتلي CH_3CH_2OH :

١) يمكن التعرف على الغول الايتلي عبر تشكيله لليود وفورم ، ذلك الراسب الأصفر ذو الرائحة المميزة :

$$C_2H_5OH + I_2 \rightarrow CH_3CHO + 2\,HI$$

الإيتانال

$$CH_3CHO + 3I_2 \rightarrow I_3C\text{-}CHO + 3HI$$

اليودال

$$I_3C\text{-}CHO + KOH \rightarrow CHI_3 + HCOOK$$

$$5HI + 5KOH \rightarrow 5KI + 5H_2O$$

بالجمع نحصل على :

$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6\,KOH \rightarrow CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O$$

اليودوفورم

طريقة العمل :

ضع في أنبوب أختبار (١) مل من الغول الإيتلي وأضف إليه بلورة من اليود التي تنحل بسرعة معطية محلولاً بنياً من صبغة اليود .

أضف إلى المحلول السابق محلول البوتاس المركز، قطرة قطرة، حتى زوال اللون البني . لاحظ تشكل راسب أصفر هو عبارة عن اليود فورم ذي الرائحة المميزة.

إن تفاعل تشكل اليود فورم حساس جداً ، ويتم بوجود كميات صغيرة جداً من الغول الإيتلي ، غير أنه ليس نوعياً ، إذ إنه يجري في الشروط نفسها مع مركبات أخرى كالأسيت ألدهيد والأسيتون ... وغيرها .

٢) يعطي الغول الإيتلي مع حمض الخل أستر خلات الايتيل :

$$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3\text{-}COOCH_2CH_3 + H_2O$$

خلات الإيتيل

طريقة العمل :

ضـــع قطرتين من الغول الإيتلي في أنبوب أختبار ، ثم أضف قطرة من حمض الخل الثلجي ثم قطرتين من حمض الكبريت المركز .

سد الأنبوب بورقة ترشيح وضعه في ماء في حالة الغليان لبضع دقائق . برد . انطلاق رائحة شبيهة برائحة التفاح هي رائحة خلات الإيتيل .

٣) تكوين إيتيلات الصوديوم :

ضع في أنبوب أختبار قطعة من الصوديوم المعدني ، وأضف إليها (٣) قطـــرات من الغول الإيتلي ثم أغلق فتحة الأنبوب بالأصبع ، عندئذ يحصل انطلاق سريع للهيدروجين. وعند انتهاء التفاعل قرب الأنبوب المغلق من اللهب.

لاحـــظ أن الهيدروجيـــن يحترق على شكل حلقة صغيرة زرقاء اللون . ويـــبقى فـــي قعـــر الأنبوب راسب أبيض من إيتيلات الصوديوم الذي ينحل عند إضـــافة (٢ــ٣) قطـــرات من الماء المقطر إليه ، وعند إضافة قطرة من الفينول فتالئيـــن إلى المحلول ، فإنه يتلون باللون الأحمر لأن إيتيلات الصوديوم تتفكك بالماء معطية هيدروكسيد الصوديوم .

$$C_2H_5OH + Na \longrightarrow C_2H_5ONa + H \quad ; \quad H + H \longrightarrow H_2\uparrow$$

تفكك
إيتيلات الصوديوم

$$C_2H_5ONa + HO\text{-}H \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

٤) أكسدة الغول الإيتلي ببرمنغنات البوتاسيوم :

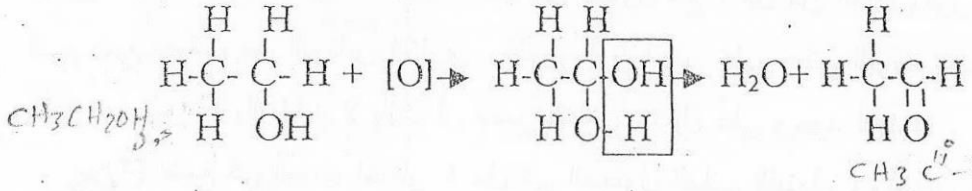
ضع في أنبوب اختبار قطرتين من الغول الإيتلي وقطرتين من محلول (٠,١) ن مـــن برمنغنات البوتاسيوم و(٣) قطرات من محلول (٢) ن حمض الكبريت . سخن الأنبوب تسخيناً لطيفاً على لهب، ولاحظ كيف يبدأ اللون الوردي بالاخـــتفاء وكـــيف يتشـــكل راسب قطني المظهر من أكاسيد المنغنيز الذي ينحل بـــزيادة مـــن حمـــض الكبريت معطياً محلولاً من كبريتات المنغنيز . وتنبه إلى الرائحة الخاصة بالأسيت ألدهيد.

خذ أنبوب أختبار آخر وضع فيه (٣) قطرات من محلول فوكسين حمض الكبريتـــي ثم أضف إليها قطرة من المحلول المدروس عديم اللون ، لاحظ ظهور اللون الوردي تدريجياً .

$$KMnO_4 + H\text{-}SO_4H \longrightarrow KSO_4H + HMnO_4$$

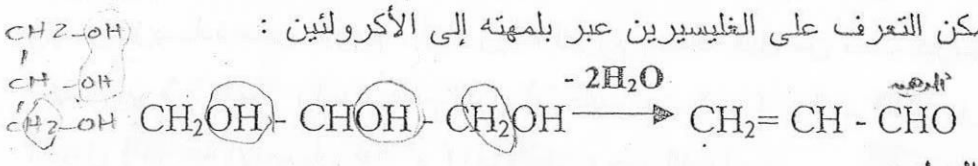
$$2HMnO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + H_2O$$

$$Mn_2O_7 \longrightarrow 2\,MnO + 5\,[O]$$



٩-٤-٣- الكشف عن الغليسيرين : $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$

١) يمكن التعرف على الغليسيرين عبر بلمهته إلى الأكرولئين :



طريقة العمل :

ضع في أنبوب أختبار (٢) مل من حمض الكبريت المركز ، وأضف إليه قليلاً من الغليسيرين، سخن حتى (١٠٠) °م ثم ارفع درجة الحرارة .

انحلال الغليسيرين في حمض الكبريت المركز ، واصفراره لدى تسخينه وتفحمه مطلقاً أبخرة خانقة دليل على وجود الغليسيرين .

٢) تفاعل الغليسيرين مع ماءات النحاس في وسط قلوي :

ضع في أنبوب أختبار (٣) قطرات من محلول (٠,٢) ن $CuSO_4$ و (٣) قطـرات مـن محلول (٢) ن NaOH ، ثم رج الأنبوب . لاحظ ظهور راسب أزرق هلامي من هيدروكسيد النحاس :

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

أضف بعد ذلك عدة قطرات من الغليسيرين ، ثم خض المزيج جيداً فينحل

الراسب ويظهر تلون أحمر غامق ناتج عن وجود معقد غليسريدات النحاس .

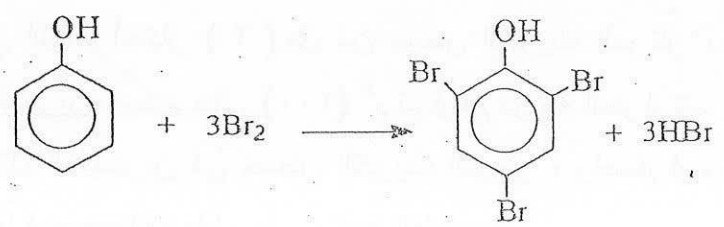
سخن المزيج حتى الغليان .لاحظ عدم تغير اللون أي أن هذا المعقد لايتفكك بالغليان . لاتسلك الأغوال وحيدة الوظيفة هذا السلوك ، لذلك يعتبر التفاعل السابق تفاعلاً مميزاً للأغوال المتعددة الوظيفة .

٩-٤-٤- الكشف عن الفينول : $C_6H_5 - OH$:

يكشف عن الفينولات بالاختبارات التالية :

١) ضع في أنبوب اختبار ١ مل من الفينول مع ١ مل من الكلوروفورم ثم ضع حبتين من البوتاس الكاوي . ظهور لون أحمر على حبتي البوتاس يبطء بالبارد وبسرعة بالساخن لا يلبث أن يغمر السائل ، دليل على وجود الفينول .

٢) ضع في أنبوب اختبار ١ مل في المحلول المائي للفينول ، وأضف إليه ١ مل من ماء البروم . خض المزيج جيداً ، ثم لاحظ تشكل لون أصفر دليلاً على وجود زيادة من البروم . أزل زيادة البروم بإضافة قليل من تحت كبريتيت الصوديوم . ظهور راسب عديم اللون أو حليبي من ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي بروم الفينول (درجة الانصهار ٩٥ °م) دليل على وجود الفينول :



٢ ، ٤ ، ٦- ثلاثي بروم الفينول

٣) أضف بضع قطرات من محلول ممدد من هيدروكسيد الأمونيوم إلى محلول ممدد من الفينول ، ثم أضف إلى المزيج بضع قطرات من محلول تحت كلوريت الصوديوم وسخن المزيج حتى الغليان لبضع دقائق . ظهور لون أزرق نيلي يتحول بإضافة حمض كلور الماء إلى اللون الأحمر ثم عودته إلى اللون الأزرق عند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم دليل على وجود الفينول .

٩ - ٤ - ٥ - الكشف عن البيروغاللول $C_6H_3(OH)_3$:

١) يستحول محلول البيروغاللول في الماء أو الغول إلى اللون البني عند تعريضه إلى الهواء ، أما إذا كان وسطه قلوياً فإنه يمتص الأكسجين متحولاً إلى اللون البني الغامق .

٢) يعطي البيروغاللول بتسخينه مع حمض الكبريت والغليسيرين لوناً أحمر بنفسجياً : أضف قطرة من الغليسيرين وخمس قطرات من محلول ممدد من البيروغاللول إلى (٢) مل من الماء ، ثم أضف إلى المزيج (٢) مل من حمض الكبريت .الظهور المباشر للون الأحمر البنفسجي دليل على وجود البيروغاللول .

٣) يعطي محلول البيروغاللول الممدد (١ %) مع الفورم ألدهيد في وسط حمضي راسباً أبيضَ يتحول إلى الأحمر فالقرمزي .

طريقة العمل :

أضف إلى (٢) مل من محلول البيروغاللول الممدد (١ %) بضع قطرات من الفورم ألدهيد ، ثم (٢) مل من حمض كلور الماء المركز . تشكل راسب أبيض يتغير لونه بمرور الزمن إلى الأحمر فالقرمزي دليل على وجود البيروغاللول .