

به نام خدا



## تست های الکل ها

گزارش کار آزمایشگاه جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی

استاد مربوطه: جناب آقای دکتر بهنیا فر

تهیه کنندگان:

بهرام حاج علی افضلی

نعمت شریف زاده

## شناسایی الکل ها :

الکل ها ترکیباتی خنثی هستند . از ترکیبات خنثی دیگر ؛ آلدهید ها ، کتون ها و استر ها هستند . معمولاً الکلها و استر ها به آزمایش ۲ و ۴ – دی نیترو فنیل هیدرازین پاسخ مثبت نمی دهند ، اما نتیجه این آزمایش برای آلدهید ها و کتون ها مثبت است . استر ها با واکنشگرهای استیل کلرید و یا واکنشگر لوکاس واکنش پذیری ندارند ، اما الکلها با این دو واکنشگر واکنش انجام می دهند . که این امر سبب سهولت شناسایی آنها از الکلها می باشد . الکل های نوع اول و دوم به سهولت اکسیده می شوند ، اما استرها و الکل های نوع سوم اکسیده نمی شوند . با انجام دو آزمایش لوکاس و کرومیک اسید ، می توان الکلهای نوع اول ، دوم و سوم را تشخیص داد .

برای شناسایی الکل ها ، آزمون های مختلفی وجود دارد که می توان از آنها به آزمون ؛ تشخیص هیدروژن فعال یا تست فلز سدیم ، آزمون آمونیوم هگزا نیتراتو سریم (IV) یا تست سریک آمونیوم نیترات ، تشخیص OH الکی به وسیله استری شدن یا تست استیل کلرید ، آزمون کرومیک اسید یا جونز ، تشکیل گزانتات ، آزمون لوکاس ، آزمون N – برمو سوکسین ایمید (NBS) و آزمون پریدیک اسید اشاره کرد .

## تشخیص هیدروژن فعال یا تست فلز سدیم :

از جمله خواص اساسی گروه هیدروکسیل ایجاد پیوند هیدروژنی و مبادله شیمیایی هیدروژن است . فلز هیدروژن ( مخصوصاً نمونه هایی که تازه بریده شده اند ) به آسانی با گروه هیدروکسیل واکنش داده و هیدروژن آزاد می کنند .



chemist-p.blogfa.com

توجه : گروههای عاملی دارای هیدروژن متصل به نیتروژن و گوگرد نیز می توانند ، تولید گاز هیدروژن نمایند .



chemist-p.blogfa.com

ترکیبات استیلنی نیز با سدیم وارد واکنش می شوند . ولی خروج گاز هیدروژن مشاهده نمی شود ، زیرا با همان سرعتی که هیدروژن تولید می شود ، با همان سرعت هیدروژن با پیوندهای دو گانه وارد واکنش افزایشی می شود .

روش کار تست فلز سدیم برای شناسایی الکل :

حدود ۰/۵ میلی لیتر از نمونه مجهول را در یک لوله آزمایش ریخته و یک قطعه سدیم به اندازه دانه گندم در آن بیندازید . در صورت خروج گاز هیدروژن می توان حضور هیدروژن فعال را اثبات نمود .

نکته : حضور رطوبت در داخل ترکیب نیز باعث خروج گاز هیدروژن می شود .



**خواص فیزیکی: خروج گاز هیدروژن**

**عوامل خطا: خشک نبودن لوله آزمایش، وجود ناخالصیهای حاوی هیدروژن فعال که باعث خطای مثبت در آزمایش میشود.**

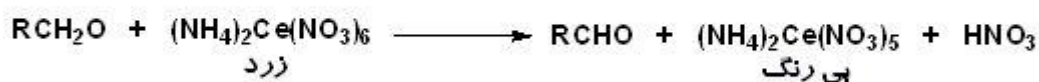
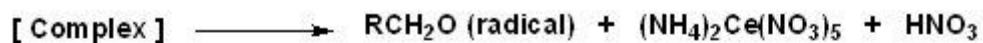
**تست سریک آمونیوم نیترات (NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>):**

معرف سریک آمونیوم نیترات با ترکیباتی که دارای گروههای هیدروکسیل الکلی هستند ، یک کمپلکس قرمز رنگ تشکیل می دهد . جواب آزمون برای الکل های نوع اول ، دوم و سوم که کمتر از ۱۰ کربن دارند ، مثبت است . تمام انواع گلیکول ها ، پلی ال ها ، کربوهیدرات ها ، هیدروکسی اسیدها ، هیدروکسی آلدئیدها و هیدروکسی کتون ها ، به این آزمون پاسخ مثبت داده و تولید محلول قرمز می کنند .



chemist-p.blogfa.com

بایستی دقت کرد ، که تشکیل کمپلکس قرمز رنگ ، یک حد واسط در اکسایش الکل ها توسط معرف فوق است . قسمت دوم واکنش شامل از بین رفتن رنگ قرمز و تشکیل کمپلکس بی رنگ  $Ce(III)$  است .



chemist-p.blogfa.com

روش تهیه معرف سریک آمونیوم نیترات :

۲۰۰ گرم سریک آمونیوم نیترات را در ۵۰۰ میلی لیتر نیتریک اسید  $N_2$  حل کنید ، یک محلول زرد رنگ

بدست می آید .

روش کار :

یک میلی لیتر از معرف فوق را در یک لوله آزمایش ریخته و حدود ۵ الی ۶ قطره از مجهول را روی آن اضافه کنید . تشکیل رنگ قرمز دلیل بر وجود گروه هیدروکسیل الکلی است .

نکته : فنول ها رنگ قرمز مشخص ایجاد نمی کنند ، و وقتی در محلول دی اکسان بررسی شوند ، به محصولات قهوه ای یا سیاه رنگ اکسید می شوند .

نکته : زمان لازم برای از بین رفتن رنگ قرمز در مورد الکل های نوع اول ۱ الی ۵ ساعت ، در مورد الکل های نوع دوم ۳ الی ۱۲ ساعت و در مورد الکل های نوع سوم ، بیش از دو روز است .

نکته : آمین های آلیفاتیک موجب تشکیل رسوب سفید رنگ سریک هیدروکسید می شوند .

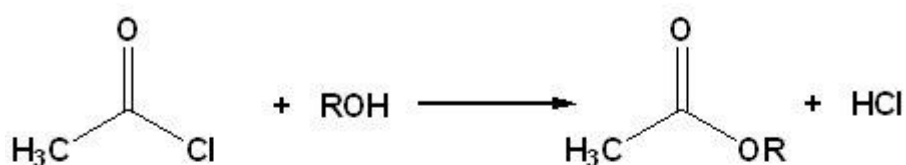
### تشخیص OH الکلی به وسیله استری شدن ( تست استیل کلرید ) :

اسید کلرید ها در اثر واکنش با الکل ها ، استر تولید می کنند . استیل کلرید در این واکنش استرهای استات می دهد . که معمولاً واکنش گرمزا است و گرمای حاصل به آسانی قابل تشخیص است .

### روش کار :

۰/۵ میلی لیتر از ترکیب مجهول را در یک لوله آزمایش به ۰/۵ میلی لیتر استیل کلرید اضافه کنید . حدود ۳ الی ۴ دقیقه محلول را هم بزنید . سپس به محلول حدود ۲ میلی لیتر آب افزوده و قطره قطره محلول سدیم بیکرینات ۵ درصد اضافه کنید . تشکیل استر به واسطه بوی مطبوعی که دارد ، دلیلی بر وجود گروه عاملی الکلی در ترکیب می باشد .

در شکل زیر واکنش استیل کلرید با الکل را مشاهده می کنید :



chemist-p.blogfa.com

نکته : فنول ها نیز مانند الکل ها با استیل کلرید وارد واکنش می شوند .

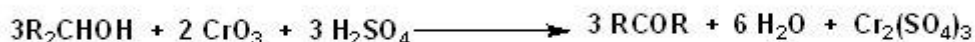
خواص فیزیکی:تشکیل کمپلکس واسطه قرمز رنگ وپاکاهش سریم کمپلکس بیرنگ میشود.

عوامل خطا :

آمینهای حلقوی و آمین هیدروکلریدها نیز ممکن است با معرف سربك آمونیم نیترات اکسید شده و تولید رنگ یا رسوب نماید.

آزمون کرومیک اسید ( معرف جونز ) :

این واکنش برای شناسایی و تشخیص الکل های نوع اول و دوم از الکل های نوع سوم است و بر اساس کاهش کروم (VI) زرد - نارنجی ، به کروم (III) سبز رنگ است . الکل بوسیله این واکنشگر اکسیده می شود . تغییر رنگ واکنشگر از نارنجی به سبز به عنوان پاسخ مثبت به آزمایش است . الکل های نوع اول و دوم بوسیله این واکنشگر ، به ترتیب به کربوکسیلیک اسید و کتون تبدیل می شوند .



chemist-p.blogfa.com

باید توجه داشت که الکل های نوع اول در اثر اکسایش ابتدا به آلدئید و سپس به کربوکسیلیک اسید تبدیل می شوند ، اما در مورد الکل های نوع دوم که کتون تولید می شود ، اکسایش متوقف می شود .

نکته : الکل های نوع اول و دوم به آزمون کرومیک اسید ( معرف جونز ) پاسخ مثبت می دهند ولی الکل های نوع سوم به این آزمون پاسخ مثبت نمی دهند .

نکته : آلدئید ها نیز به آزمون کرومیک اسید ( معرف جونز ) پاسخ مثبت می دهند .

روش کار :

در یک لوله آزمایش حدود ۱ میلی لیتر استون ریخته و حدود ۳ الی ۴ قطره از الکل مورد نظر را در آن حل کنید. سپس فقط یک قطره از کرومیک اسید (معرف جونز) به آن اضافه نمایید. تشکیل سریع سوسپانسیون سبز - آبی دلیل بر مثبت بودن آزمایش است.

**خواص فیزیکی:** تشکیل رسوب سبز مایل به آبی.

**عوامل خطا:** ۱/ فنلها و آلدهیدها نیز به تست جونز پاسخ مثبت میدهند.

۲/ آلوده بودن نمونه به الکل نوع سوم.

۳/ در تست جونز از تغییر رنگ اکسیدانت ما متوجه می شویم که واکنش انجام شده است بنابراین اگر خیلی اکسیدانت بزنیم تغییر رنگ بدهد و رنگ اکسیدانت با آن رنگ مخلوط شده و ما متوجه تغییر رنگ نمی شویم و منجر به خطا می شویم پس نباید از اکسیدانت زیاد استفاده کنیم محیط باید حتما اسید سولفوریک داشته باشد اسید سولفوریک قدرت اکسندگی کروم را افزایش میدهد و ما سریع به نتیجه میرسیم نقش استون این است که برای انجام واکنش شیمیایی باید محیط هموژن باشد تا مواد اولیه با هم ترکیب شوند اکثر واکنش های شیمیایی در داخل حلال انجام میشوند بنابراین باید حلالی انتخاب کنیم تا بتواند تمام مواد اولیه را حل کند اگر استون نزنیم خیلی از لکل ها ممکن است از اول در محیط حل نشوند بنابراین الکل شیری رنگ میشود

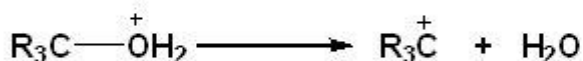
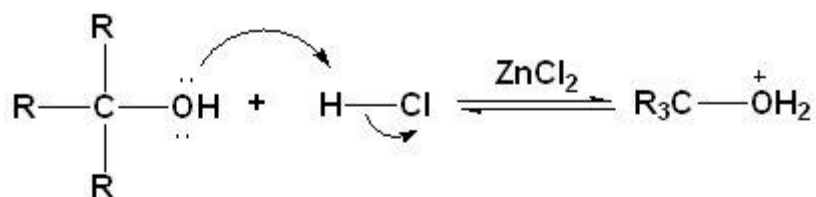
**آزمون لوکاس :**

تست لوکاس برای تشخیص الکل های نوع سوم ، آلیلی و بنزیلی از الکل های نوع اول و دوم می باشد .

این آزمایش بر اساس واکنش الکل ها با مخلوطی از هیدروکلریک اسید و روی کلرید ( واکنشگر لوکاس ) است که محصول آن آلکیل کلرید است که به صورت یک لایه نامحلول است .

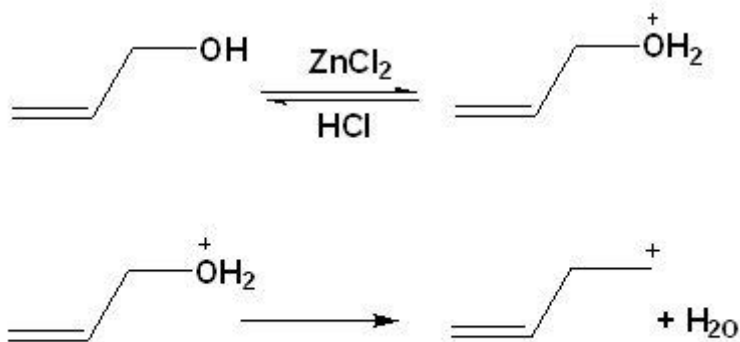
الکل های نوع اول در دمای اتاق با معرف لوکاس واکنش نمی دهند و بنابراین انحلال پذیری آنها آسان و قابل رویت است . الکل های نوع دوم به آزمون لوکاس به کندی پاسخ می دهند ، به طوری که این آزمون در مورد آنها منفی تلقی می شود . اما الکل های نوع سوم ، بنزیلیک و آلیلیک فوراً در واکنش شرکت می کنند .

این واکنش از دیدگاه مکانیسمی جزء واکنش های  $S_N1$  می باشد ، که به شکل یونی پیش می رود .  
در شکل زیر مکانیسم واکنش معرف لوکاس با یک الکل نوع سوم را مشاهده می کنید :



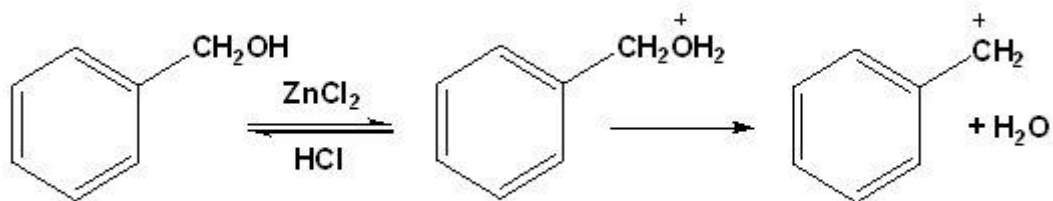
chemist-p.blogfa.com

واکنش یک الکل آلیلی با معرف لوکاس :



chemist-p.blogfa.com

واکنش یک الکل بنزیلی با معرف لوکاس :



chemist-p.blogfa.com



## روش تهیه معرف لوکاس :

مقدار ۱۳۶ گرم ( ۱ مول )  $ZnCl_2$  خشک را در ۱۰۵ گرم ( ۱ مول ) هیدروکلریک اسید غلیظ حل کنید .

## روش کار :

به ۰/۵ میلی لیتر از الکل مورد نظر ، ۱ میلی لیتر معرف لوکاس اضافه کرده و آن را بلافاصله در حمام آبی در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار دهید . الکل های نوع سوم ، بنزلی و آلیلی پس از مدت کوتاهی ، ابتدا کدر شده و نهایتاً تولید دو فاز جدا از هم را می کنند .

نکته : چون آزمون لوکاس به ظاهر شدن آلکیل کلرید به عنوان دومین فاز مایع بستگی دارد ، در نتیجه فقط برای الکلهایی که در این معرف حل می شوند ، قابل استفاده می باشد . لذا این آزمون مربوط به الکل های تک عاملی است که کمتر از ۶ اتم کربن دارند .

## خواص فیزیکی: کدر شدن محلول ظرف واکنش

**عوامل خطا:** باید الکل مورد آزمایش محلول باشد وگرنه به این تست جواب نمیدهد (به علت سهولت تبدیل الکل به کلراید)

## سوالات مربوط به تست لوکاس:

### دلیل کدر شدن محیط را در این تست توضیح دهید؟

پس از انجام واکنش دو محصول تولید می شود . چون آلکیل هالید تولید شده در محیط آبی و اسیدکلریدریک نامحلول است در نتیجه باعث کدر شدن می شود و پس از مدتی دو فاز از هم جدا می شوند .

### به چه دلیل الکل نوع اول دیرتر کدر می شود؟

مکانیسم این واکنش  $SN_1$  و کربوکاتیونی است پس پایداری کربوکاتیون حاصل در سرعت واکنش تاثیر گذار است . چون ترتیب پایداری کربوکاتیونها به صورت  $1 > 2 > 3$  می باشد پس الکل نوع

اول دیرتر کدر می شود زیرا سرعت انجام واکنش  $SN_1$  در الکل‌های نوع ۱ بسیار کمتر است و گاهی انجام نمی شود.

### نقش $ZnCl_2$ در این واکنش چیست؟

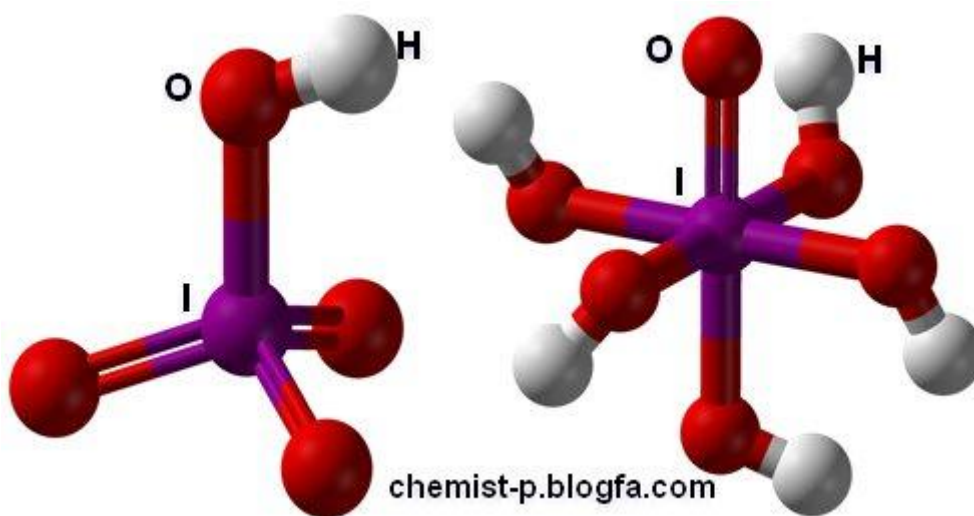
$ZnCl_2$  در این واکنش به عنوان اسید لوئیس عمل کرده و با در اختیار گذاشتن اربیتال خالی Zn با اکسیژن کئوردینه می شود، پیوند بین اکسیژن و کربن سست می شود و  $ZnCl_2$  تاثیر مستقیمی بر کربوکاتیون ندارد بلکه انرژی اکتیواسیون را کاهش می دهد و تولید کربوکاتیون را سرعت می بخشد و این کاتالیزور در انتهای واکنش مجددا احیا می شود.

### آزمون پریدیک اسید ( $HIO_3$ ):

تست پریدیک اسید ( $HIO_3$ )، برای شناسایی و تشخیص الکل‌های دارای عامل OH مجاور یا دی ال های مجاور (Vicinal Diols) می باشد.

روش: تهیه معرف پریدیک اسید ۰/۵ گرم پارا پریدیک اسید ( $HIO_3$ ) را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کنید.

در شکل زیر ساختار پارا پریدیک اسید ( $HIO_3$ ) و پریدیک اسید ( $HIO_4$ ) را مشاهده می کنید:

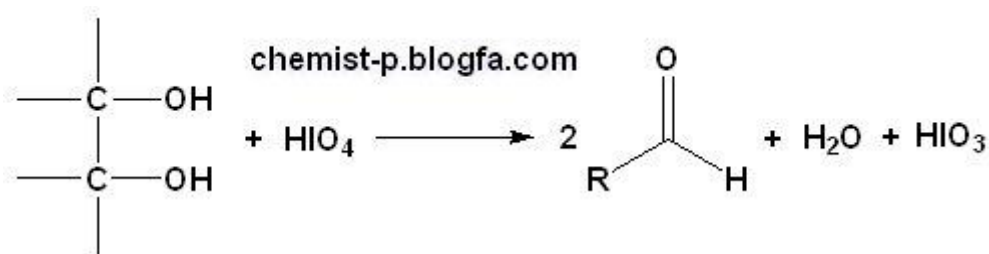


روش کار:

۲ میلی لیتر پیریدیک اسید (HIO) را در یک لوله آزمایش ریخته و به آن یک قطره (نه بیشتر) اسید نیتریک غلیظ اضافه کرده و خوب به هم بزنید. سپس ۱ قطره از نمونه مورد آزمایش را به آن اضافه کرده و مخلوط حاصل را به مدت ۱۵ الی ۲۰ ثانیه تکان دهید. حال ۱ الی ۲ قطره محلول نقره نیترات آبدار ۵ درصد به محتویات داخل لوله آزمایش اضافه کنید. تشکیل رسوب سفید رنگ نقره پدات (AgIO) نشان دهنده وجود عوامل OH مجاور است. عدم تشکیل رسوب سفید رنگ یا تشکیل رنگ قهوه ای دلیل بر منفی بودن نتیجه آزمایش می باشد.

نکته: در صورتی که ترکیب مورد آزمایش نامحلول در آب باشد، می توان برای تسهیل واکنش از حلال دی اکسان استفاده کرد.

در شکل زیر واکنش پیریدیک اسید (HIO) با یک الکل (دی ال) را مشاهده می کنید:



تهیه مشتق جامد برای الکل ها:

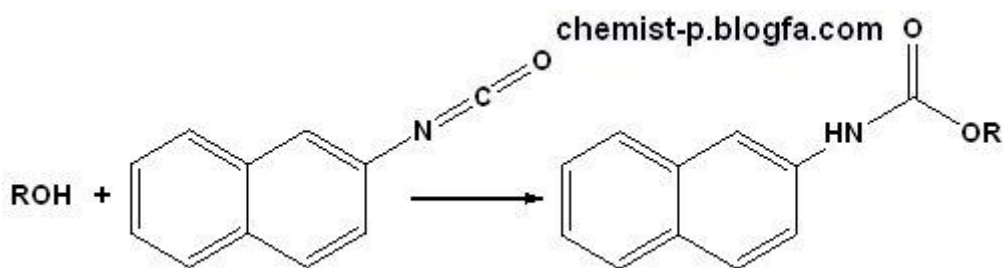
مشتق هایی که در مورد الکل ها عمومیت دارند، عبارتند از: فنیل اورتان، آلفا نفتیل اورتان، ۲ و ۵ - دی نیترو بنزوات و ۳ - نیترو فتالات.

روش تهیه مشتق آلفا نفتیل اورتان (α - نفتیل اورتان):

یک گرم الکل یا فنول بدون آب را در یک لوله آزمایش ریخته و ۰/۵ میلی لیتر فنیل ایزو سیانات به آن اضافه کنید. اگر ترکیب مجهول فنول باشد، باید واکنش را با ۲ یا ۳ قطره پیریدین یا اتانول آمین بی آب کاتالیز کرد. اگر واکنش به صورت خود به خود انجام نشد، محلول را به مدت ۵ دقیقه روی حمام بخار گرم کنید. سپس محلول مورد نظر را در یک بشر محتوی یخ، سرد کرده و دیواره بشر

را با هم زن شیشه ای خراش دهید ، از این طریق کریستالیزه شدن و تبلور تسریع می شود . اورتان تهیه شده را با حل کردن آن در ۵ میلی لیتر پترولیوم اتر یا کرین تترا کلرید تبلور مجدد نمائید .

در شکل زیر واکنش الکل با فنیل ایزو سیانات و تهیه مشتق آلفا نفتیل اورتان را مشاهده می کنید :



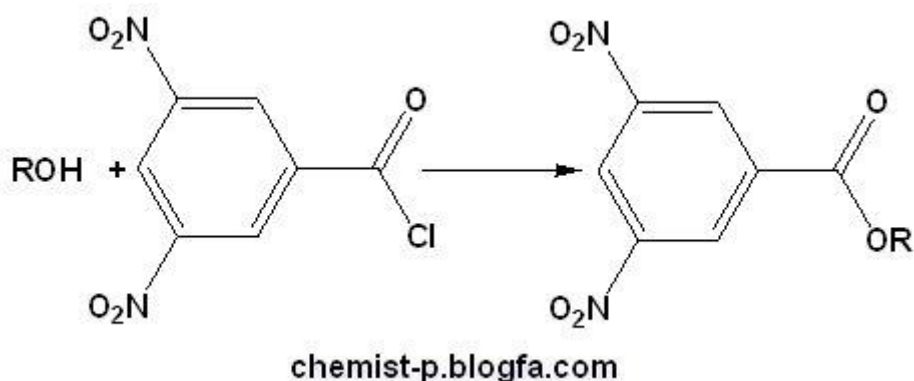
**خواص فیزیکی:** ایجاد رسوب بلوری

**عوامل خطا:** وجود آب در ظرف واکنش که باعث شکسته شدن مشتق اورتان شده و گاز کرین دی اکسید آزاد میشود.

**روش تهیه مشتق ۳ و ۵ - دی نیترو بنزوات :**

حدود ۰/۵ گرم ، ۳ و ۵ - دی نیترو بنزوییل کلرید را با ۲ میلی لیتر ماده مجهول ( الکل ) در یک لوله آزمایش مخلوط کرده و به آرامی حدود ۵ دقیقه بجوشانید . سپس ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده و محلول را در حمام یخ ، سرد کنید تا رسوب بدهد . رسوب را صاف کرده و با ۱۰ میلی لیتر محلول سدیم کربنات ۲ درصد بشویید . تبلور مجدد را با ۵ الی ۱۰ میلی لیتر محلول اتانول و آب انجام دهید .

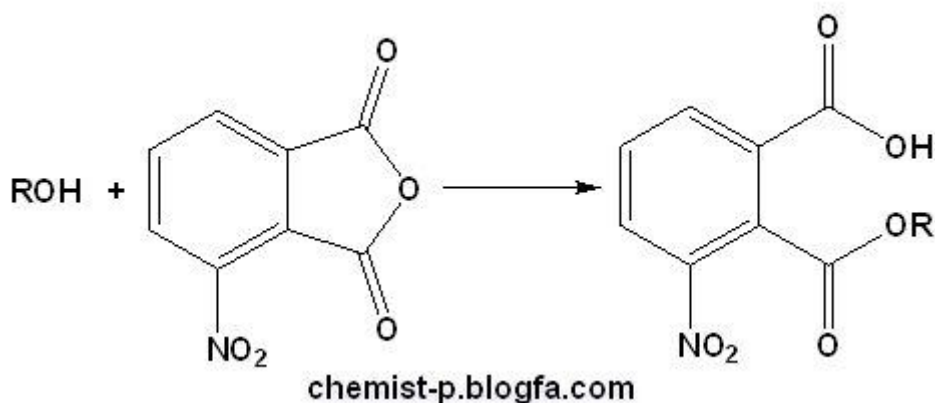
در شکل زیر واکنش الکل با ۳ و ۵ - دی نیترو بنزوییل کلرید و تولید مشتق ۳ و ۵ - دی نیترو بنزوات را مشاهده می کنید :



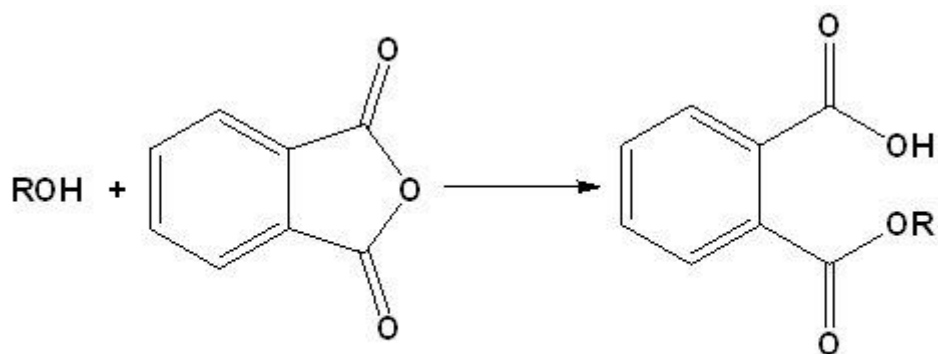
### روش تهیه مشتق ۳ - نیترو فتالات :

مخلوطی از ۰/۴ گرم ، ۳ - نیترو فتالیک انیدرید و ۰/۵ میلی لیتر الکل ( در صورتی که دمای جوش آن کمتر از ۱۵۰ درجه سلسیوس باشد . ) را در یک بالن بسیار کوچک متصل به چگالنده ( کندانسور ) به آرامی بجوشانید . پس از اینکه مخلوط به صورت مایع در آمد ، حرارت دادن را ۵ تا ۱۰ دقیقه دیگر ادامه دهید . مخلوط را سرد کرده با ۵ میلی لیتر آب رقیق نموده و تا جوشیدن حرارت دهید . اگر انحلال کامل نباشد ، ۵ تا ۱۰ میلی لیتر آب داغ اضافه نمائید . محلول را جهت تبلور سرد کنید . واگر ماده روغنی تشکیل شد ، به منظور تشکیل بلور باید یک شب بماند . محصول را یک یا دو بار با آب داغ تبلور مجدد نمائید .

در شکل زیر واکنش ۳ - نیترو فتالیک انیدرید با الکل و تهیه مشتق ۳ - نیترو فتالات را مشاهده می کنید :



### مشتق فتالات :



chemist-p.blogfa.com

روش تهیه معرف یدوفرم :

۲۵ گرم ید را در محلولی از ۵۰ گرم پتاسیم یدید و ۲۰۰ میلی لیتر آب حل کنید .

روش کار :

حدود ۵ الی ۶ قطره از نمونه مایع ( یا ۵۰ میلی گرم نمونه جامد ) را در ۱/۵ میلی لیتر آب مقطر حل کنید . چنانچه حل نشد ، تا انحلال کامل از حداقل مقدار دی اکسان استفاده کنید . سپس حدود ۰/۶ الی ۱ میلی لیتر محلول سود ۱۰ درصد افزوده و چنانچه محلول دوباره کدر شد ، دی اکسان اضافه کنید . حال قطره قطره از معرف فوق افزوده و مرتب هم بزنید . این عمل را تا زمانی که رنگ زایل نشود ، ادامه دهید . جهت از بین بردن رنگ از حمام بن ماری ۶۰ درجه سلسیوس استفاده کنید . باز معرف اضافه کرده و در خاتمه برای از بین بردن رنگ از چند قطره محلول سود ۱۰ درصد استفاده کنید . تشکیل رسوب زرد رنگ ، دلیل بر مثبت بودن آزمون است . برای ترکیباتی که در حضور مقادیر کم آب نیز حل نمی شوند ، از ۳ میلی لیتر دی اکسان استفاده کرده و پس از انجام آزمون ۱۰ میلی لیتر آب اضافه نمائید .

تست مثبت و منفی یدوفرم

نکته ۱ : یدوفرم به کمک بو و رنگ زرد آن یا به طور دقیق به کمک نقطه ذوب آن ( ۱۱۹ درجه سلسیوس ) مشخص می گردد .

نکته ۲ : یدوفرم در دی اکسان حل می گردد .

نکته ۳ : از آزمون یدوفرم برای شناسایی الکلهایی که دارای گروه متیل کربینول هستند نیز استفاده می شود .

تست فریدل کرافتس :

روش کار: ۰/۱ گرم نمونه جامد یا ۰/۳ میلی لیتر از مایع را در یک لوله آزمایش خشک و تمیز ریخته و به آن ۲ میلی لیتر کلروفرم اضافه کنید. به اندازه سر اسپاتول کلرید الومینیوم را روی دیواره لوله آزمایش بریزید. تغییر رنگ دیواره نشانه مثبت بودن آزمایش است.

## Complication

استرهای آروماتیک-کتون ها- آمین ها و ترکیبات دیگر حاوی اکسیژن و نیتروژن نیز ممکن است رنگ های آبی یا سبز ایجاد کنند.

در انجام این تست هم باید در استفاده از reagent و نحوه انجام آزمایش دقت کرد. اگر  $ALCL_3$  رطوبت بگیرد تبدیل به آلومینیم هیدروکسید می شود و دیگر  $ALCL_3$  برای واکنش فریدل کرافت استفاده نمی شود و اگر آن را حرارت دهیم به اکسید آلومینیم تبدیل می شود. در انجام این تست آب نباید به هیچ وجه وارد شود اگر آب وارد سیستم شود مشکلاتی را ایجاد میکند

آزمایش بارفود

(فقط به مونوساکاریدها جواب مثبت میدهند):

اگر رسوب قرمز در فاصله دو دقیقه تشکیل گردید، قند مورد آزمایش مونوساکارید است. دی ساکاریدها را باید مدت بیشتری (مثلا ۱۰ دقیقه) جوشانید تا رسوب قرمز رنگ ایجاد شود. این تست برای تشخیص مونوساکاریدها می باشد. به این صورت که چون در این تست محیط اسیدی است قدرت احیاکنندگی بیشتری برای احیا مس+۲ به مس+۱ احتیاج است و چون مونوساکاریدها احیا کننده تر هستند، بنابراین در محیط اسیدی فقط مونوساکاریدها به این تست جواب می دهند.

تست مولیش:

اسید سولفوریک غلیظ باعث هیدرولیز اتصالات گلیکوزیدی شده، ایجاد مونوساکارید میکند. مونوساکارید تولید شده آب خود را از دست میدهد و به فورفورال و مشتقات آن تبدیل میشود. سپس این ترکیب با آلفا نفتل کمپلکس بنفش رنگی ایجاد میکند.

منابع:

[www.wiki.pedia](http://www.wiki.pedia)

<http://chemed.chem.wise.edu>

<http://www.monashscientific.com.ac>

<http://www.chemguide.co.uk>