

Mustansiriyah University
College Of Science
Department Of Chemistry



ORGANIC IDENTIFICATION LABORATORY



Asmaa A. Al-Mutash

Determination of functional group and general test

تعيين المجموعة الفعالة للمجهول والكشف الرئيسي عنه

The determination of the functional group depends largely on the correct determination of elements once the functional group present in the organic compound is known, one can find out the name of the probable compound with the help of m.p and p.b. next procedure is to study some specific reactions of the compound and then to confirm its name by preparing suitable derivatives. It may be noted that elements C, H, and O are not tested. This means that functional groups containing C, H, and O are determined if no other element exists.

وتتم هذه الخطوة بعد معرفة صنف الاذابة للمركب العضوي المجهول عن طريق عملية الاذابة، حيث تعتبر الاذابة جزء اساسي ومهم في تحديد ومعرفة المجموعة التي ينتمي اليها المركب العضوي.

بعد ذلك يتم التأكد من صنف الاذابة عن طريق الكشف الرئيسي للمجموعة الفعالة، حيث يعتبر الكشف الرئيسي خطوة تأكيد مهمة لعملية الاذابة وكذلك خطوة مكملية لمعرفة المركب المجهول.

- A. Oxygen organic Compounds.
- B. Nitrogen Compounds.
- C. Aromatic Hydrocarbon Compounds.
- D. Alkyl Halide and Aryl halide Compounds.

A. Oxygen Organic Compounds.

الكشوفات الخاصة بالمجاميع الفعالة الحاوية على الأوكسجين

1. Carboxylic Acids:

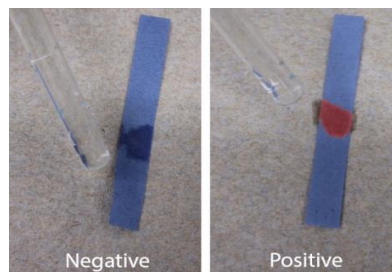
يمكن معرفة الحوامض الكربوكسيلية من صفتها الحامضية حيث أنها تذوب في محلول NaOH المخفف وكذلك ذوبانها في محلول NaHCO_3 المخفف وكذلك الحوامض السلفونية تذوب في هذين المحلولين لكونها اقوى حامضية من الحوامض الكربوكسيلية. إلا انها يمكن تمييزها عن الحوامض السلفونية لاحتوائها على S في تركيبها والذي يمكن تشخيصه من خلال Sodium fusion.

a-litmus test: -

Shake a small amount of the given substance in water and immerse a blue litmus paper (L.p.) in it. If the L.p. turns **red** means presence of Carboxylic acid (phenols being acidic in nature also give this test).

*يجرى الكشف مباشرة في حالة ذوبان المادة العضوية في الماء.

*اما اذا كانت غير ذائبة في الماء يتم تذويبها في الكحول ثم نستخدم كشف الفينونفثالين، ph.ph للكشف عن الحامضية كما ذكر سابقاً.

**b- Sodium bicarbonate test: -**

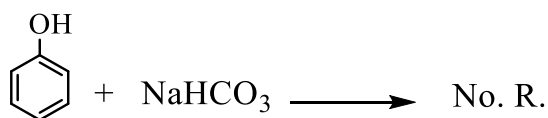
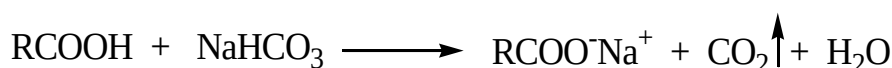
Add a pinch of the given organic substance if solid (2 drops of liquid) to 5 ml of saturated solution (aqueous) of NaHCO_3 and shake gently. The effectiveness or slow up and down movement of particles indicates the presence of a carboxylic group.

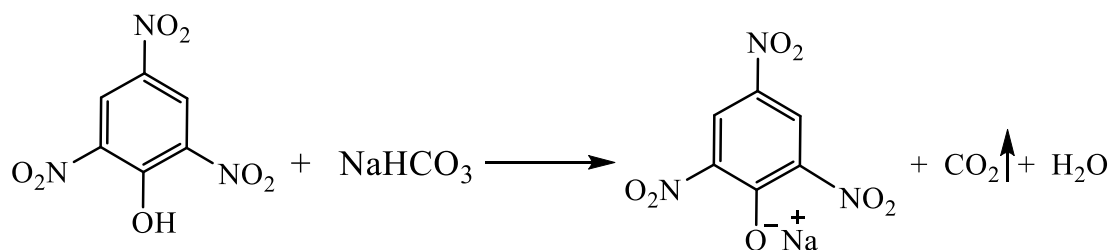
تعامل كمية قليلة من المجهول مع محلول مشبع من بيكربونات الصوديوم حيث نلاحظ حدوث ازيز وفوران بشكل فقاعات دلالة على تحرر غاز CO_2 دلالة على وجود حامض كربوكسيلي

Phenols < carbonic acid < carboxylic acid

→
Increase acidity

*الفينولات عادةً **اقل حامضية** من حامض الكربونيك **ولا تتفاعل** مع المحلول المائي لـ NaHCO_3 , ماعدى **picric acid** الذي يتفاعل مع المحلول المائي لـ NaHCO_3 ويحرر غاز CO_2 .





2. phenols ArOH

الفينولات عبارة عن حوامض ضعيفة وسبب حامضية الفينولات يعود الى سالبية ذرة الاوكسجين. إلا ان الأكثر أهمية من ذلك هو استقرار الايون السالب (ايون الفينوكسايد) من خلال توزيع الشحنة السالبة بسبب دخولها ضمن رنين الحلقة الاروماتية (resonance).

تذوب الفينولات في محلول 5% NaOH ولكنها **لا تذوب** في NaHCO₃ لذلك توصف بانها حوامض ضعيفة ماعد **picric acid** لانه معوض بمجاميع ساحبة في الموقع ortho و para لذلك يذوب في محلول NaHCO₃ ويعد من الحوامض القوية.

a-litmus test: -

Blue litmus paper change to **red** but no effervescence with NaHCO₃.

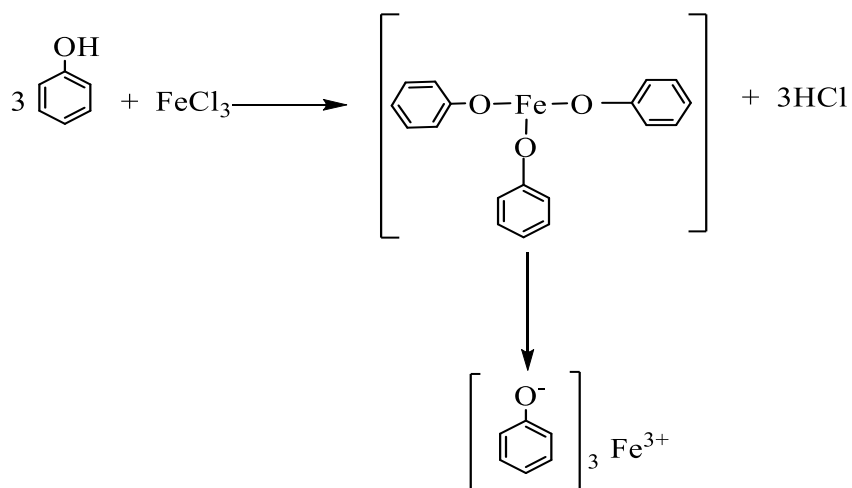
b- FeCl₃ test: -

Dissolve the organic substance in water in clean test tube and add drop of aq. Solution of FeCl₃.

يستعمل هذا الكاشف لمعرفة مجموعة الهيدروكسيل المتصلة مباشرةً بالحلقة الاروماتية وتعطي معظم الفينولات ألواناً مميزة عند تفاعلها مع هذا الكاشف تتراوح ألوانها بين (الازرق, الارجواني, الاخضر, البنفسجي, الاحمر والبنّي) متوقفة على تركيب الفينول. الفينولات التي لا تذوب في الماء تعطي كشف ضعيف لكن بعضها تعطي ألواناً مميزة عند اجراء الكشف لها في الميثانول.

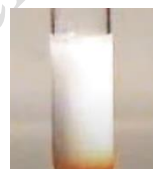
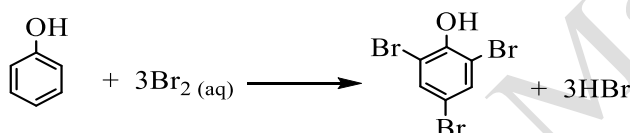


picric acid* لا يعطي هذا الكشف (-ve).

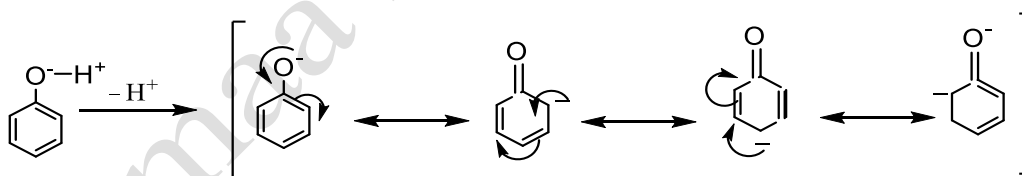


c- bromine water test: -

يتم اذابه المجهول او يعلق ب 2ml HCl 5% ثم يضاف اليه ماء البروم قطرة قطرة اختفاء لون البروم عند اضافته يعد كشف موجب وذلك نتيجة تعويض ذرات الهيدروجين للموقعين ortho و para بثلاث ذرات بروم.



* يختفي لون البروم عند اضافته الى الالكينات والالكينات نتيجة تفاعل الاضافة وفي هذا التفاعل لا يتحرر غاز HBr كما يحصل في الفينولات التي تدخل تفاعل تعويض.



دخول الشحنة السالبة في رنين مع الحلقة الاروماتية يجعل ارتباط (H⁺) بها ضعيفاً.

3- Alcohol ROH

معظم الكحولات مواد سائلة والكحولات البسيطة المحتوية على اقل من 5 ذرات كاربون تكون سهلة الاذابة في الماء.

اما الكحولات الثانوية تكون معظمها ذات روائح مقبولة تشبه رائحة النعناع والكافور.

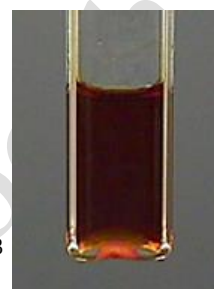
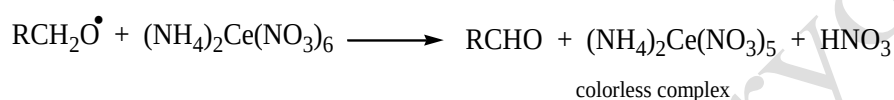
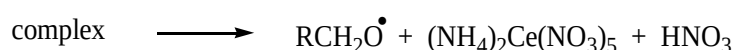
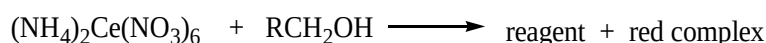
اما الكحولات المتعددة الهيدروكسيل مثل الكريسول والكلايكول فهي سوائل لزجة عديمة الرائحة او صلبة متبلورة ذائبة في الماء.

a- Ceric ammonium nitrate $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{+4}(\text{NO}_3)_6$

كشف عام عن الكحولات

To 1 ml of organic substance in H_2O , add a few drops of ceric ammonium nitrate change the yellow color of indicator to red that is means alcohol is present.

*في حالة عدم ذوبان الكحول في الماء يذاب في الدايوكسان (dioxan).



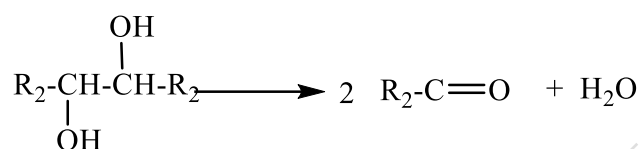
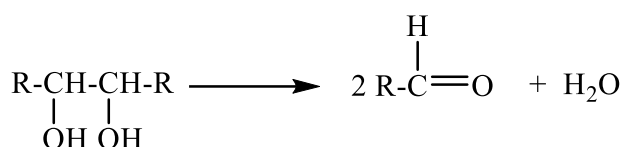
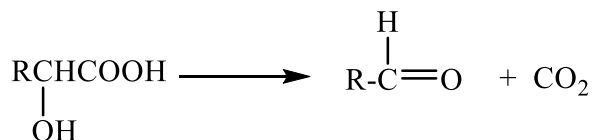
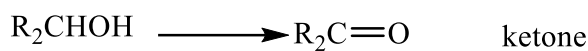
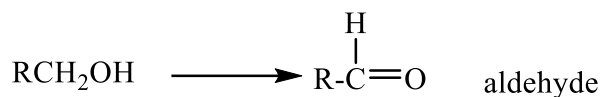
يكون هذا الكاشف معقدات حمراء مع الكحولات الأولية والثانوية والثالثية التي تحتوي على 10 ذرات كربون أو أقل كذلك الكلايكول والحوامض هيدروكسي وهيدروكسي الالديهايد وهيدروكسي الكيتونات تعطي كشف موجب مع هذا الكاشف.

*يختفي لون المعقد الأحمر عند تركه مده لأنه خطوة وسطية عند أكسدة الكحول بواسطة السيريوم (Ce^{+4}) تليه خطوة تكوين المعقد الأحمر واختزال السيريوم (Ce^{+4}) إلى معقد آخر غير ملون يحتوي على السيريوم (Ce^{+3}) .

لا تعطي الفينولات اللون الأحمر الخاص بالكحولات (عكس الكحولات لا تعطي معقد احمر) عند معاملتها مع Ceric ammonium nitrate بل تعطي محاليل ألوانها تتراوح بين القهوائي إلى الأسود كما يلي:-



* عند أكسدة الكحولات تتحول الى مركبات مختلفة بالاعتماد على نوع الكحول والمجاميع المعوضة فيه وكما يلي :



b- Chromic acid test. (Jones oxidation).

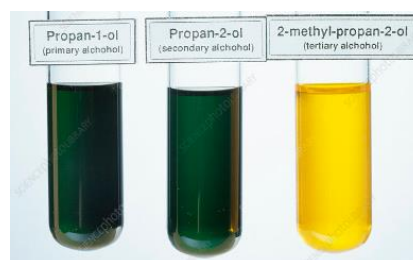
يستعمل هذا الكاشف للتمييز بين الكحولات الأولية والثانوية والثالثية ويستعمل للكشف عن الكحولات التي تحتوي على ذرة H واحدة مرتبطة بذرة C الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل. حيث يعمل الكاشف على أكسدة

Primary alcohol $\longrightarrow$ Aldehyde.

Secondary alcohol $\longrightarrow$ Ketone.

Tertiary alcohol $\longrightarrow$ (-ve).

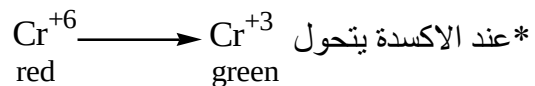
Aldehydes $\longrightarrow$ Carboxylic acid.



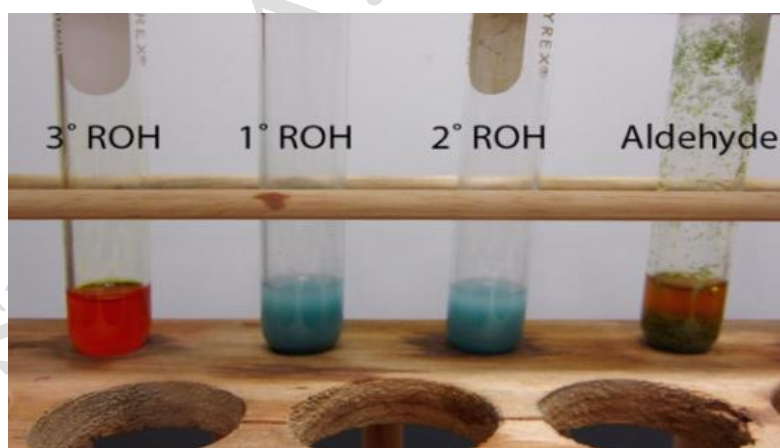
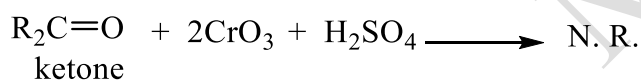
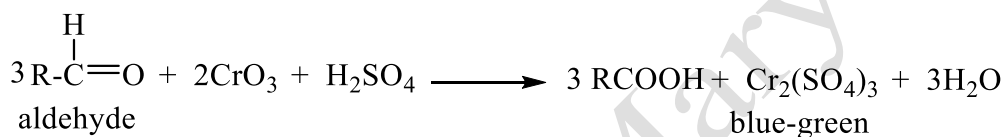
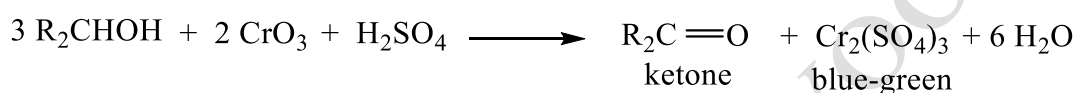
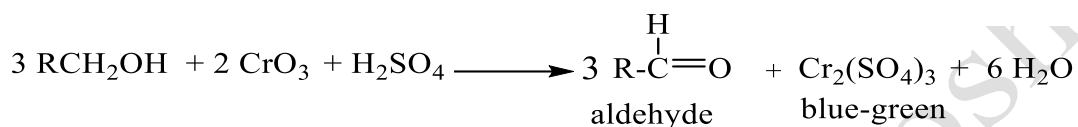
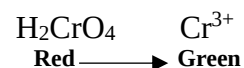
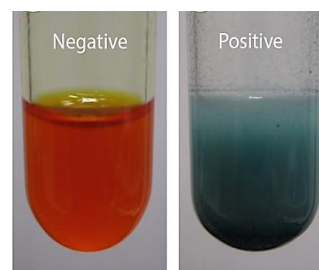
* إذن هو كشف يميز بين الكحولات الأولية والثانوية عن الكحول الثالثي.

Procedure:

In clean test tube dissolve 2 drops of alcohol in acetone and add 2 drops from chromic acid reagent change the color to green or blue green means presence (1°, 2° alcohols).

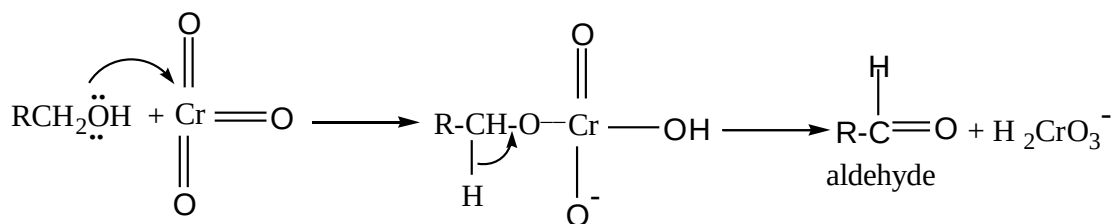


* عند الأكسدة يتحول



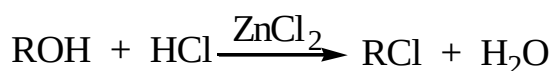
* لا يشبه مطلقاً اللون الأخضر المزرق أو الأخضر الغامق الذي تعطيه الكحولات.

Mechanism: -



c- Lucas test: - ZnCl_2/HCl

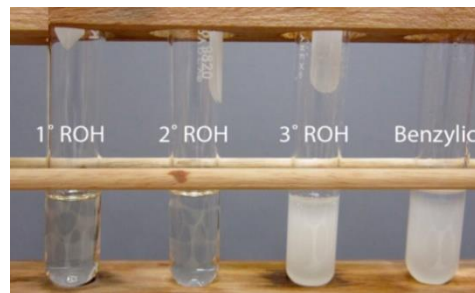
هذا الكشف مبني على اساس الفرق في سرعة تفاعل اضافة الكحولات الثلاثة مع حامض HCl بوجود حامض لويس ZnCl_2 ويتكون نتيجة لهذا التفاعل (RCl) كلوريد الالكيل الغير ذائب في الماء او مزيج التفاعل ويظهر المحلول بشكل مستحلب او عالق ثم ينفصل.



Procedure: -

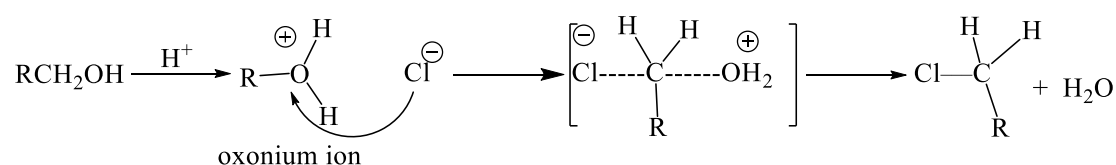
Add 5 ml from Lucas test to 1 ml of organic substant in clean and dry test tube, shake well and notice: -

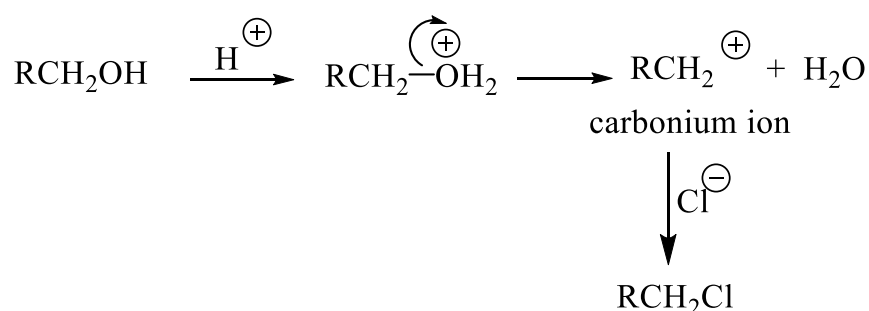
- 3° alcohol $\longrightarrow$ immediately
كشف فوري طبقة غير ذائبة.
- 2° alcohol $\longrightarrow$ مستحلب او طبقة غير ذائبة
بعد 5- 10 دقائق.
- 1° alcohol $\longrightarrow$ تفاعل بطيء جداً وقد لا يظهر حتى بعد 24 ساعة



Benzylic alcohol $\longrightarrow$ كشف فوري طبقة غير ذائبة immediately

$\text{S}_\text{N}2$ mechanism

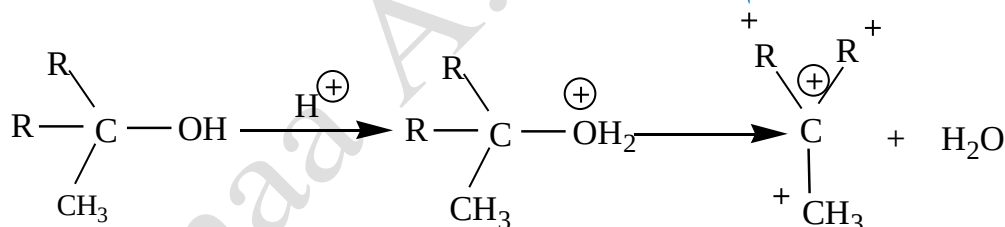


S_N1 mechanism

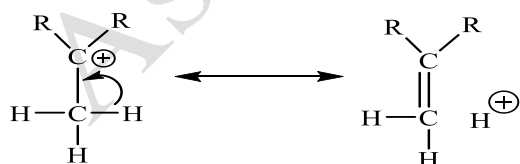
في حالة كحول 1° -: تفاعل Carbonium ion الكحول الأولي مع Cl⁻ بطيء من خلال S_N1 وذلك Carbonium ion غير مستقر (يتفكك في الحالة الوسطية) . وتفاعله من خلال S_N2 بطيء لأن Nu المهاجم ضعيف . لذلك تفاعل الكحول الأولي بطيء لأن كلا المسارين S_N1, S_N2 بطيء.

في حالة كحول 3° -: أيون الأوكسونيوم يتأين بسرعة مكون Carbonium ion ثالثي مستقر بالحث والتعاقب Hyperconjugation لذلك ككونه سريع وتفاعله مع Cl⁻ سريع . ولا يدخل تفاعل S_N2 بسبب صعوبة وصول Nu إلى ذرة C بسبب الإعاقة الفراغية لاحظتها بثلاث مجاميع R.

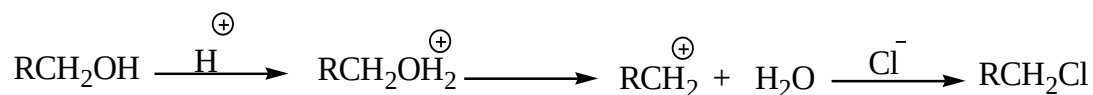
استقرارية أيون الكربونيوم بالحث



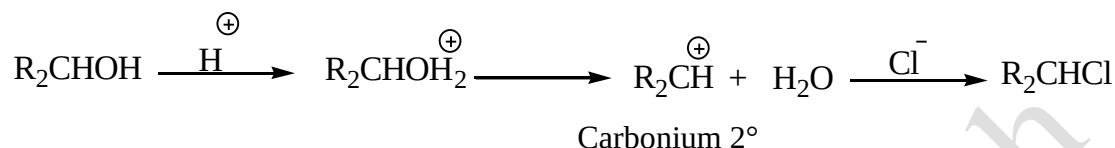
استقراريته بظاهرة فوق التعاقب Hyperconjugation



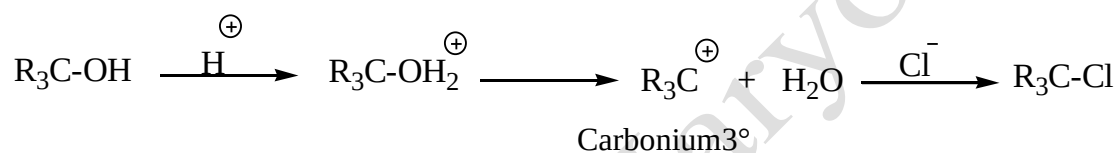
أما في حالة الكحول 2°: فسرعة تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك هو حاله وسط بين الكحول 1°, 3° حيث يتفاعل بعد مرور 5-10 دقائق.



*تكوين هاليد الالكيل من الكحول الاولي يكون بطيء جداً لانه يسلك ميكانيكه $\text{S}_{\text{N}}2$ ولايتكون
.Carbonium ion



*تكون هاليد الالكيل بعد مرور 5-10 دقائق يدل على ان الكحول الثانوي يسلك ميكانيكه $\text{S}_{\text{N}}1$



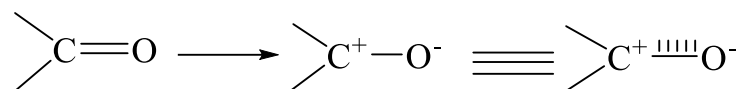
*هاليد الالكيل هنا يظهر فوراً لان الكحول الثالثي يسلك ميكانيكه $\text{S}_{\text{N}}1$ عبر 3° Carbonium المستقر.

*إذاً كل الكحولات القادرة على تكوين carbonium ion مستقر تعطي كشف فوري مع كاشف

Lucas

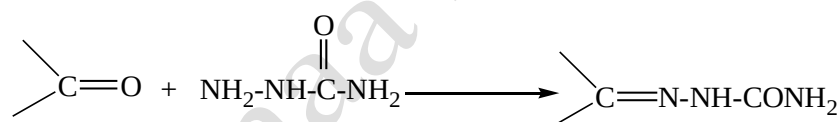
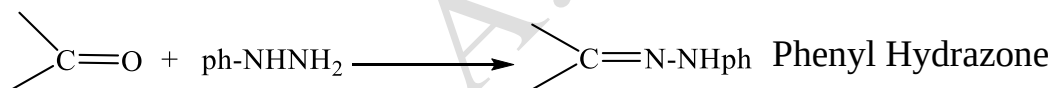
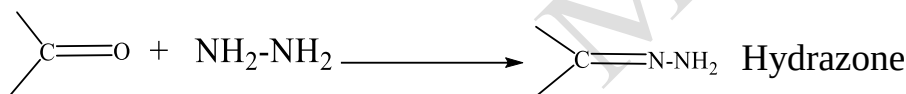
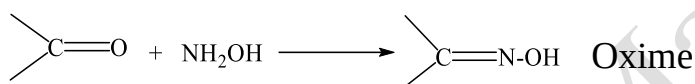
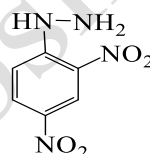
4-Aldehydes & Ketones.

تحتوي هذه المركبات على مجموعة الكربونيل التي تدخل في تفاعلات الاضافة الباعثة عن النواة (Nucleophilic addition) حيث تكون مجموعة الكربونيل في مثل هذه المركبات مجموعة مستقطبة.



a- 2,4-dinitro phenyl hydrazine (brady Test): -

افضل طريقة لمعرفة وجود مجموعه الكاربونيل >C=O هو تفاعلها مع مشتقات الامونيا وذلك لان نواتجها غالباً مواد غير ذائبة (رواسب صفراء) عند تفاعلها وللنواتج اسما مختلفة



semicarbazide

semicarbazone

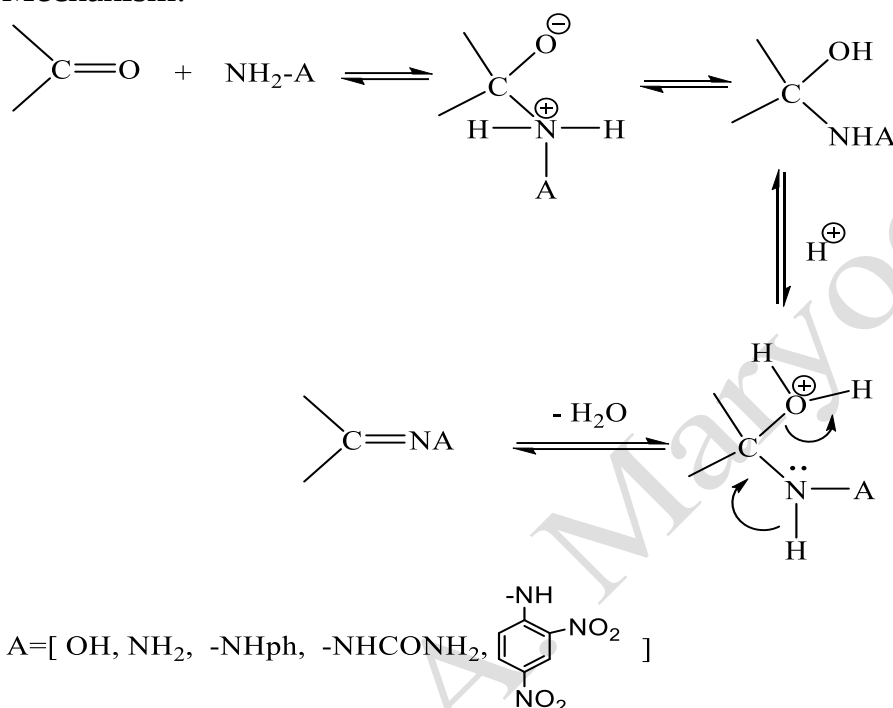
*تتفاعل الالديهيدات والكيئونات مع هذا الكاشف لذلك هو كشف عام للمجموعتين وتكون النواتج رواسب ذات اللون صفراء او برتقالية براق



Procedure: -

Add (1 mL) 2,4-dinitro phenyl hydrazine (2,4-DNPH) reagent to organic substance in water or Methanol (**safety note:** the reagent is highly toxic) and mix the test tube by agitating. we see colored ppt appear.

Mechanism: -



*هناك بعض الالديهيدات والكيثونات المعقدة والصعبة قد تحتاج الى تحريك المحلول او الى التسخين مثل benzophenone.

بما ان هذا الكشف عام لذلك نحتاج الى كشوفات خاصة للتمييز بين $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ و $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ وذلك بعد التأكد من احتواء المركب العضوي على مجموعة كاربونيل تكون احد مشتقات الامونيا السابقة.

وهناك عدة طرق مستعملة للتمييز بين الالديهيد والكيثون وتعتمد على الاختلاف في قابلية الاكسدة اكسدة الالديهيد اسهل بكثير من الكيثون حيث عند تفاعلها مع chromic acid او عوامل مؤكسدة مختارة اخرى تؤكسد الالديهيد ولا تؤكسد الكيثون وتعطي نواتج اختزالها اما رواسب او لونا معين حسب الكشف المستخدم

فيما يلي بعض العوامل المؤكسدة المعتدلة المستعملة للتمييز بين الالديهيد والكيثون

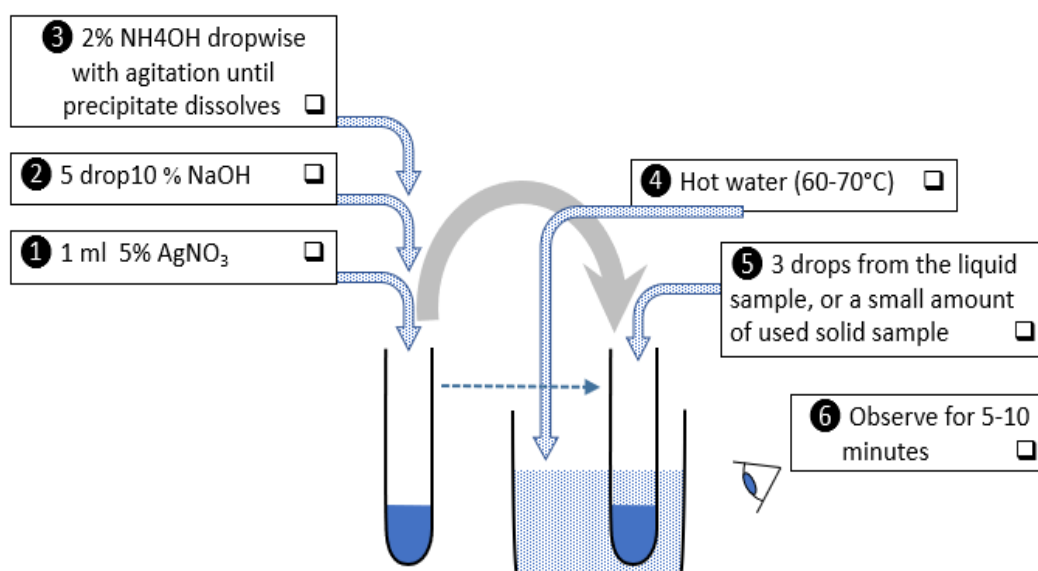
b-Tollen's Test كشف المرآة الفضية

The Tollen's reagent is a mild oxidizing agent that can oxidize aldehydes, but not alcohols or other carbonyl compounds. A positive test result is the formation of the element silver which precipitates out as a "silver mirror" on the test tube, or as a black colloidal precipitate.

procedure: -

تحضير الكاشف انياً لان الكاشف حساس جدا لا يخزن بسبب تحلله ويحضر انياً كما يلي :-

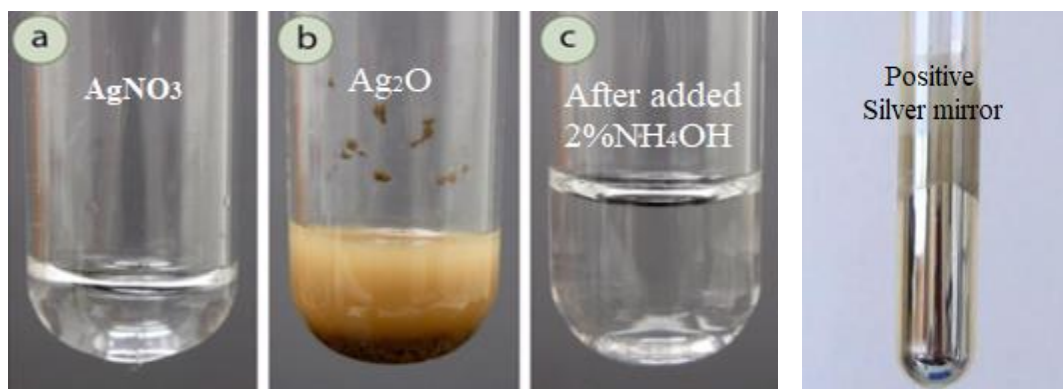
1- يوضع في انبوبة اختبار نظيفة (1 ml) من 5% AgNO_3 ويضاف له (5 قطرات) من محلول 10% NaOH نلاحظ تكون راسب اسود او بني نضيف اليه قطرة فقطرة من محلول مخفف 2% NH_4OH (لاحظ أنه يجب ترك بعض الوقت بين الإضافات) مع الرج حتى يختفي الراسب الاسود المتكون من اوكسيد الفضة (عدم اضافة كميات كبيرة لان الكاشف حساس جدا).



2- في أنبوبة اختبار نظيفة مغسولة بالماء المقطر ثم تجانس بـ 10% NaOH

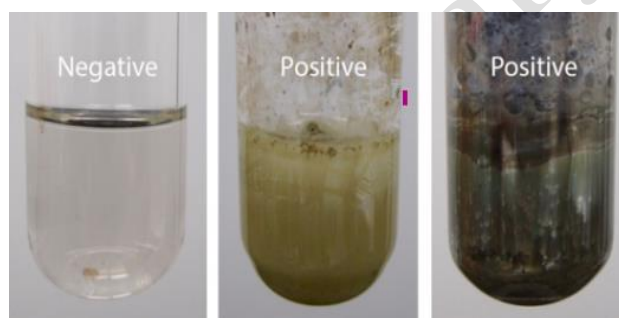
3- نأخذ قطرتين من الالديهيد السائل أو كمية قليلة اذا كان صلب (ويتم اذابتها في Methanol) في انبوبة الاختبار الثانية.

4- يضاف 2ml من الكاشف المحضر انياً (في انبوبة الاختبار الاولى) الى انبوبة الاختبار الثانية ثم يسخن في حمام مائي لمدة 5-10 دقائق في حالة وجود الديهايد نلاحظ مرآة فضية.

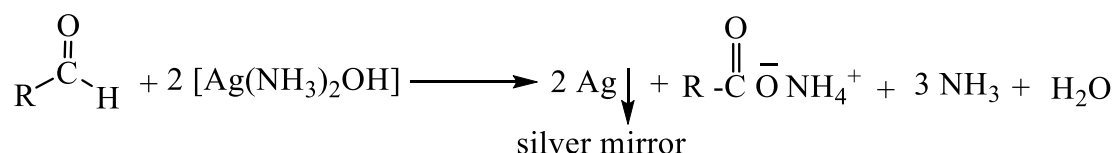
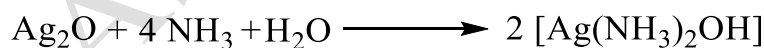
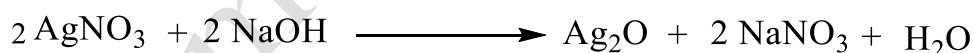


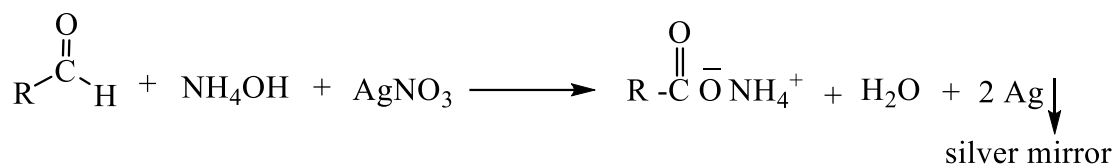
*في هذا التفاعل يتم ترسيب فلز الفضة على جدار الانبوبة نتيجة اختزال محلول نترات الفضة الى فلز Ag الذي يسبب طلاء جدار الانبوبة في حالة كون المركب الديهايد ويتم اكسدته الى الحامض ليعطي ملح الحامض كمنتوج نهائي في الوسط القاعدي المستخدم.

*اما الكيتونات لا تعطي هذا الكشف لانها لا تتأكسد تحت ظروف هذا التفاعل. (كشف سالب)

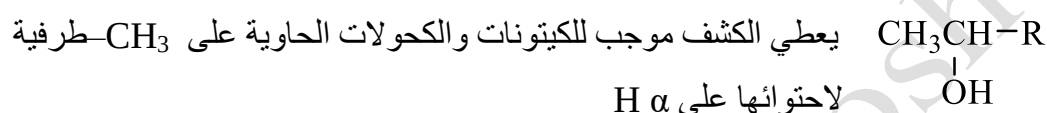


(left to right) 2-pentanone (ketone)(-ve), isobutyraldehyde, benzaldehyde (+ve)



General equation: -**C – Iodoform Test: - KI /I₂**

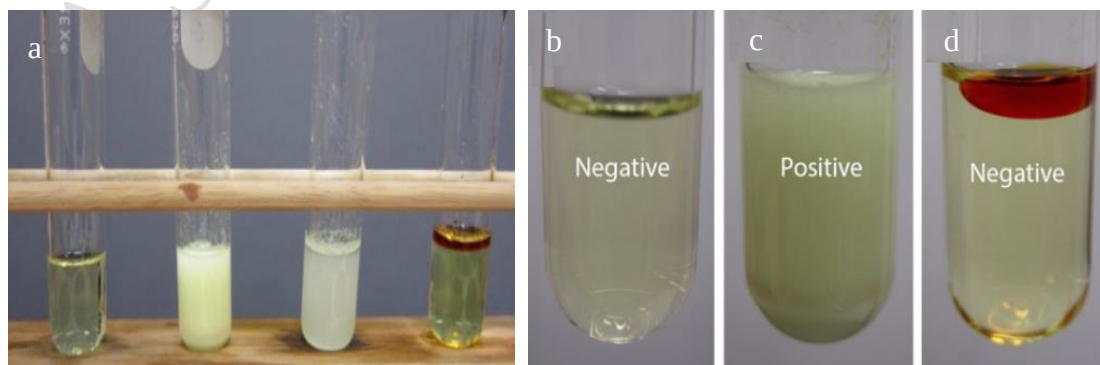
يستعمل هذا الكشف لمعرفة CH_3COR methyl ketone والكحولات الثانوية ذات التركيب

**Procedure: -**

add KI /I₂ (3drops) to organic substance in 10% NaOH, formation of ppt indicate presence of $-\text{CH}_3$ beside carbonyl group.

يذوب قليل من المجهول 3 قطرات أو 0.1gm في (2ml) ماء مقطر وإذا لم يذوب أستخدم
 الداويكسان للإذابة وللحصول على محلول متجانس أضف 2ml من محلول (10%NaOH) ثم
 أضف قطرة أو أكثر من كاشف اليود في يوديد البوتاسيوم مع الرج المستمر فإذا تكون

- راسب أصفر دليل على وجود CH_3 طرفية
- 1- unknown + 5ml H₂O (Dioxane)
 - 2- 10% NaOH
 - 3- Reagent drop by drop with shaking
- أي يوجد لدينا كيتون لأن الالديهايد
 لا يستجيب ماعدا الاسيتالديهايد.



* a) Iodoform results (left to right): 1-propanol, 2-propanol, acetone, 1-octanol (b) Negative result, c) Positive result, d) Negative result when the sample is insoluble in the reagent.

*ظهور راسب اصفر دلالة على كشف موجب.
 *إذا لم يظهر الراسب نحتاج الى التسخين (خصوصاً الكحولات).

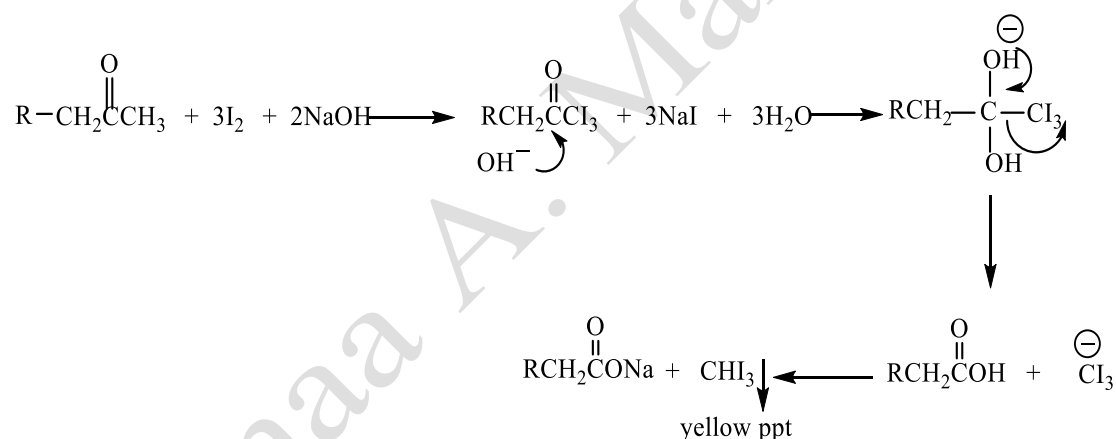
Note:

*A positive result is a cloudy yellow solution, or a yellow precipitate. A negative result is a clear, yellow, or orange solution with no precipitate.

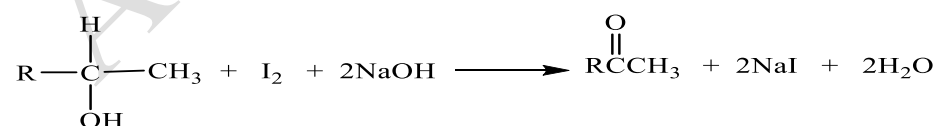
Note:

a false positive result may occur if the test tube was cleaned with acetone before use, and residual acetone remained in the tube.

ملاحظة: قد تحدث نتيجة إيجابية كاذبة إذا تم تنظيف أنبوب الاختبار بالأسيتون قبل الاستخدام، وبقي القليل من الأسيتون في الأنبوب.



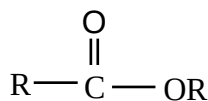
*كحول ثانوي حاوي CH₃ طرفية



d – Chromic acid Test: -

تستخدم نفس طريقة العمل التي ذكرت في كشف الكحول (راجع 33 page)

5- Esters:

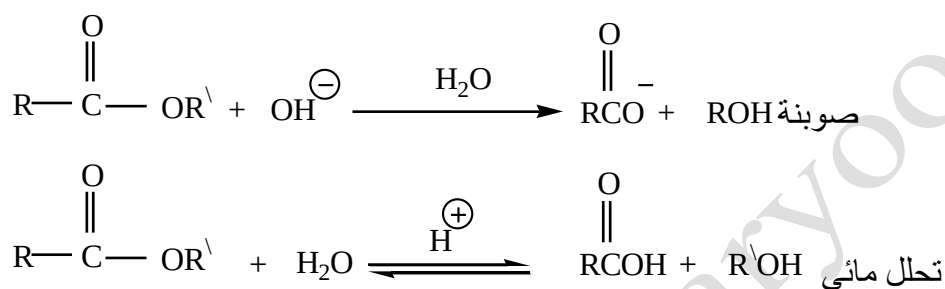


a – Hydrolysis test: -

خلاف الانهيدرايد وكلوريد الحامض لا تستطيع الاسترات اعطاء محاليل حامضية مع الماء لان تحللها المائي لا يحصل إلا باستعمال عامل مساعد.

* اذا كان العامل المساعد قاعدة تعرف العملية (بالصوبنة).

* اذا كان العامل المساعد حامض لاعضوي تعرف العملية (بالتحلل المائي).



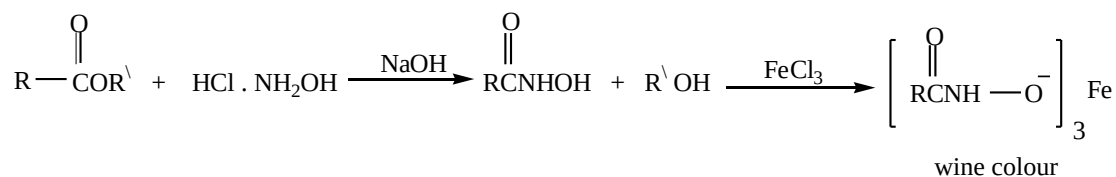
ويمكن بعد ذلك معرفة الحامض الكاربوكسيلي المرادف بأستعمال الطرق الخاصة بالحوامض الكاربوكسيلية ومعرفة الكحول بعد فصله من مزيج التحلل المائي باستعمال الطرق الخاصة بالكشف عن الكحولات.

Procedure: -

Dissolve 0.5 gm of organic substance in 2 ml methanol. To it add 4-5 drops dil. NaOH solution and 2-3 drops of ph. indicator. A pink color is produced. Now put the test tube in boiling water bath for 5-10 mint. If the pink color either fades or disappears, this shows presence of ester group.

b – Hydroxamic acid Test: - (Feigl Test)

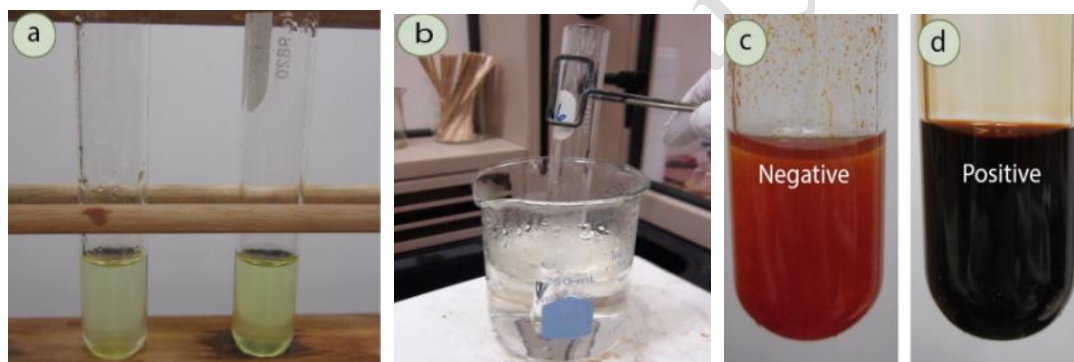
تتفاعل الاسترات مع Hydroxyl amine في محيط قاعدي مكونة حوامض الهيدروكساميك حيث يتم الكشف عنها باستعمال FeCl_3 (ferric chloride).



*يجب التأكد أولاً من عدم اعطاء المركب المجهول اي محلول ملون مع FeCl_3 قبل تحويل الاستر الى حامض الهيدروكساميك حيث لا يتم اجراء الكشف اذا اعطى المجهول محلول ملون مع FeCl_3 .

Procedure: -

Take 2 drops of Unknown or few grams of organic substance in a test. tube contain methanol, add 1ml of 5% methanolic solution of hydroxyl amine hydrochloride. Now, add a few drops of (2N) Methanolic KOH until the solution is just alkaline, Boil, Cool and acidify with dil. HCl until the solution became neutral (زيادة الحامض غير مفيدة), add FeCl_3 . If deep red or violet color produced, it indicates the presence of ester group.



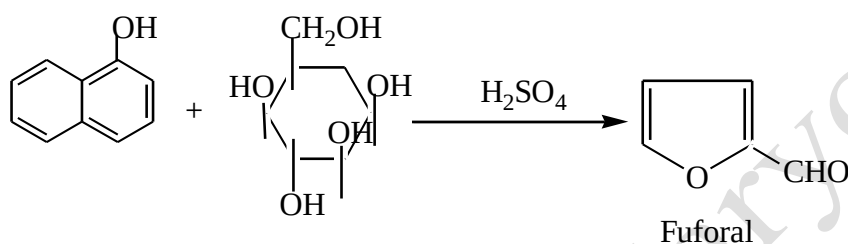
a) Preliminary procedure to be sure the test will not give a false positive, b) Heating the solution, c) Negative result (2-pentanone), d) Positive result (ethyl acetate).

6 -Carbohydrate.

a-Molisch's Test كشف مولش

procedure: -

To 2ml aq. Solution of organic substance add (2-3 drops) of Molisch's reagent (alcoholic ' α - naphthol) and shake well. Now add carefully (1 ml) of conc. H_2SO_4 from the side of the test tube. Allow to stand. A reddish violet ring of the junction of two liquids shows the presence of carbohydrate.

**b – Blackening with H_2SO_4**

Heat 0.2 gm of organic substance with 1ml of conc. H_2SO_4 . An immediate charring and blackening of the solution show presence of carbohydrate.

Secondary Test of sugar: الكشوفات الثانوية للسكريات

Procedure:

طريقة الكشف لكافة الكشوفات الثانوية هي بإذابة اقل كمية من السكر مع (5 drops) من الكاشف مع التسخين في حمام مائي من (3-5) دقائق.

