

دانشگاه سیام نور
په

شناسایی ترکیبات آلی

دکتر بخشعلی معصومی دکتر خدیجه دیده بان افشرد

دکتر قاسم رضانژاد بردجی

«امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.»^۱

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

۱. پیام مقام معظم رهبری به مناسبت آغاز هفته کتاب ۷۲/۱۰/۴

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

سیزده	پیشگفتار
۱	فصل اول: مراحل شناسایی ترکیبات آلی
۱	هدف کلی
۱	هدف‌های یادگیری
۲	مقدمه
۲	۱-۱ شناسایی نظام‌مند ترکیب‌های آلی: نیاز به تجزیه کیفی مواد
۴	۲-۱ تعیین ثابت‌های فیزیکی
۴	۱-۲-۱ دمای ذوب (mP)
۴	۲-۲-۱ دمای جوش (bP)
۵	۳-۲-۱ تعیین جرم مولکولی
۵	۳-۱ دسته‌بندی ترکیب‌های آلی برحسب انحلال‌پذیری
۶	۱-۳-۱ نظریه انحلال‌پذیری
۱۳	خلاصه فصل اول
۱۳	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول
	فصل دوم: شناسایی ترکیبات آلی هترواتم‌دار (Cl, Br, I) و X و S و N و تعیین فرمول مولکولی
۱۵	ترکیبات آلی
۱۵	هدف کلی
۱۵	هدف‌های یادگیری
۱۶	مقدمه
۱۶	۱-۲ تجزیه کیفی عناصر
۱۶	۱-۱-۲ ذوب قلیایی ترکیبات آلی با سدیم
۱۷	۲-۱-۲ شناسایی گوگرد
۱۷	۳-۱-۲ شناسایی نیتروژن
۱۸	۴-۱-۲ شناسایی هالوژن‌ها

۱۹	۲-۲ شناسایی هالید
۱۹	۱-۲-۲ شناسایی هالید با نقره نیترات (الکلی)
۲۱	۲-۲-۲ آزمایش سدیم پدید در استون
۲۱	۳-۲ شناسایی گروه‌های نیترو
۲۲	۴-۲ شناسایی گروه سیانو
۲۲	۵-۲ شناسایی ترکیبات آروماتیک
۲۳	۶-۲ شناسایی پیوند دوگانه در آلکن‌ها
۲۳	۱-۶-۲ واکنش برم در کربن تتراکلرید
۲۴	۲-۶-۲ واکنش پتاسیم پرمنگنات (آزمایش بایر)
۲۴	خلاصه فصل دوم
۲۶	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم
۲۹	فصل سوم: شناسایی و تأیید گروه‌های عاملی تعیین دقیق ساختمان مولکولی
۲۹	هدف کلی
۲۹	هدف‌های یادگیری
۳۰	مقدمه
۳۰	۱-۳ الکل‌ها
۳۱	۲-۳ آزمایش‌های طبقه‌بندی
۳۱	۱-۲-۳ آزمون CAN (واکنش با سریم آمونیوم نیترات)
۳۲	۲-۲-۳ آزمایش انیدرید کرومیک (تری‌اکسید کروم، معرف جونز)
۳۳	۳-۲-۳ تشخیص الکل‌های نوع اول، دوم و سوم از یکدیگر با استفاده از آزمون لوکاس
۳۴	۴-۲-۳ آزمون پرمنگنات پتاسیم خنثی و سرد برای شناسایی الکل‌های نوع اول و دوم
۳۶	۳-۳ روش‌های شناسایی آلدهیدها و کتون‌ها
۳۷	۴-۳ روش‌های شناسایی آلدهیدها و کتون‌ها
۳۷	۳-۴-۱ آزمون ۲، ۴-دی‌نیترو فنیل هیدرازین
۳۷	۳-۴-۲ اثر معرف تولنس (آزمون آئینه نقره)
۳۸	۳-۴-۳ آزمون جونز
۳۹	۴-۴-۳ واکنش با محلول بندیکت یا محلول فehلینگ
۴۰	۴-۴-۵ آزمون متیل کتون‌ها
۴۱	۵-۳ آزمون‌های شناسایی کربوکسیلیک اسیدها
۴۱	۳-۵-۱ آزمون سدیم بی‌کربنات ۱۰٪
۴۲	۳-۵-۲ آزمون نقره نیترات
۴۲	۳-۵-۳ معادل خنثی شدن
۴۳	۶-۳ آزمون‌های شناسایی فنل‌ها
۴۴	۳-۶-۱ آزمون فریک کلرید-پیریدین
۴۵	۳-۶-۲ آزمون آب برم فنول‌ها
۴۶	۳-۶-۳ آزمون لیبرمن فنول‌ها

۴۶	۳-۷ آمین‌ها
۴۷	۳-۷-۱ آزمون نیترواسید
۴۸	۳-۷-۲ آزمون هینزبرگ
۵۰	۳-۷-۳ آزمون pH سنجی محلول آبی
۵۰	۳-۸ استرها
۵۰	۳-۸-۱ شناسایی استرها
۵۰	۳-۸-۲ آزمون هیدروکسامیک اسید
۵۱	۳-۸-۳ آزمون آبکافت بازی استرها
۵۲	۳-۸-۴ معادل صابونی شدن استرها
۵۳	۳-۹ شناسایی اترها
۵۳	۳-۹-۱ آزمون تشکیل نمک اکسونیوم
۵۴	۳-۹-۲ آزمون تشکیل استر از اترها
۵۴	۳-۹-۳ انحلال ید در اتر
۵۴	۳-۱۰ اسیدهای آمینه
۵۵	۳-۱۰-۱ آزمون شناسایی اسیدهای آمینه با سدیم کربنات
۵۶	۳-۱۰-۲ آزمون اثر اسیدنیترو
۵۶	۳-۱۰-۳ آزمون نین هیدرین
۵۷	خلاصه فصل سوم
۵۷	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل سوم
۶۱	فصل چهارم: روش‌های جداسازی و تخلیص مخلوط‌ها
۶۱	هدف کلی
۶۱	هدف‌های یادگیری
۶۱	مقدمه
۶۲	۴-۱ روش‌های فیزیکی
۶۲	۴-۱-۱ تقطیر
۶۵	۴-۱-۲ تصعید
۶۶	۴-۲ کروماتوگرافی
۶۷	۴-۳ جداسازی به وسیله حلال
۶۷	۴-۳-۱ جداسازی مخلوط‌های انحلال‌ناپذیر در آب
۷۰	۴-۳-۲ جداسازی مخلوط‌های محلول در آب
۷۱	خلاصه فصل چهارم
۷۱	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم
۷۳	فصل پنجم: طیف‌سنجی فرابنفش
۷۳	هدف کلی
۷۳	هدف‌های یادگیری

۷۴	مقدمه
۷۴	۱-۵ مبانی نظری
۷۹	۲-۵ دستگاهوری و طرح سلول
۸۰	۳-۵ حلال‌ها
۸۱	۴-۵ رنگ‌سازها، رنگیارها و اثر مزدوج‌شدگی
۸۱	۱-۴-۵ رنگسازها و رنگیارها
۸۱	۲-۴-۵ اثر مزدوج‌شدن
۸۴	۵-۵ قواعد فیزر - وودوارد برای دی‌ان‌ها
۸۶	۱-۵-۵ ترکیبات کربونیل‌دار ساده
۸۷	۲-۵-۵ انون‌ها و دی‌انون‌ها (کربونیل‌های غیراشباع در مواضع α و β)
۹۰	۳-۵-۵ آلدئیدها، اسیدها و استرهای α ، β - غیراشباع
۹۲	۶-۵ ترکیبات آروماتیک
۹۲	۱-۶-۵ بنزن‌های یک استخلافی
۹۳	۲-۶-۵ بنزن‌های دو استخلافی
۹۴	۳-۶-۵ ترکیبات کربونیل‌دار آروماتیک
۹۵	۴-۶-۵ ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای و ترکیبات هتروسیکلی
۹۷	خلاصه فصل پنجم
۹۷	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل پنجم
۱۰۱	فصل ششم: طیف‌سنجی زیرقرمز
۱۰۱	هدف کلی
۱۰۱	هدف‌های یادگیری
۱۰۲	مقدمه
۱۰۲	۱-۶ مبانی نظری
۱۰۵	۲-۶ خصوصیات پیوندها و طرز محاسبه فرکانس جذب آن‌ها
۱۰۷	۳-۶ دستگاه‌های طیف‌سنج زیر قرمز تفکیکی
۱۰۸	۴-۶ تهیه نمونه برای طیف‌سنجی زیرقرمز
۱۰۹	۵-۶ استفاده عملی از طیف زیرقرمز
۱۱۱	۶-۶ جذب‌های مشخصه مولکول‌های آلی
۱۱۱	۱-۶-۶ آلکان‌ها و ترکیبات آلکیل‌دار شده
۱۱۳	۷-۶ آلکن‌ها و مشتقات آلکیل
۱۱۶	۸-۶ آلکین‌ها
۱۱۶	۱-۸-۶ ارتعاش کششی $C \equiv C$ و $C-H$
۱۱۷	۹-۶ حلقه‌های آروماتیک
۱۱۹	۱۰-۶ الکل‌ها و فنول‌ها
۱۲۱	۱۱-۶ ترکیبات کربونیلی
۱۲۲	۱-۱۱-۶ آلدئیدها

۱۲۳	۶-۱۱-۲ ارتعاش کششی $C=O$
۱۲۳	۶-۱۱-۳ ارتعاش های کششی پیوند $C-H$
۱۲۴	۶-۱۲-۱۲ کتون ها
۱۲۴	۶-۱۲-۱۱ ارتعاش های کششی $C=O$
۱۲۵	۶-۱۲-۲ کتون های حلقوی (کشش حلقه)
۱۲۶	۶-۱۳ اسیدهای کربوکسیلیک
۱۲۸	۶-۱۴ استرها، لاکتون ها، آسیل هالیدها و انیدریدها
۱۳۰	۶-۱۵ آمیدها و لاکتام ها
۱۳۲	۶-۱۶ آمین ها
۱۳۳	۶-۱۶-۱ نمک آمین ها
۱۳۴	۶-۱۶-۲ نیتریل ها
	۶-۱۶-۳ ایزونیتریل ها ($R-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$)، سیانات ها ($R-N=C=O$) تیوسیانات ها ($R-S-C\equiv N$) و ایزوتیوسیانات ها ($R-N=C=S$):
۱۳۵	۶-۱۷ ترکیبات نیترو
۱۳۵	۶-۱۸ آلکیل ها و آریل های هالوژن دار
۱۳۸	۶-۱۹ ترکیبات گوگردار
۱۳۸	۶-۲۰ اترها
۱۳۸	۶-۲۱ ترکیبات فسفردار
۱۳۹	خلاصه فصل ششم
۱۳۹	خودآزمایی چهارگزینه ای فصل ششم
۱۴۵	فصل هفتم: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون
۱۴۵	هدف کلی
۱۴۵	هدف های یادگیری
۱۴۶	مقدمه
۱۴۶	۷-۱ مبانی نظری
۱۴۶	۷-۱-۱ خواص مغناطیسی هسته
۱۴۷	۷-۱-۲ برانگیختگی هسته با اسپین ۱/۲
۱۵۱	۷-۲ شرح دستگاه و تهیه نمونه
۱۵۳	۷-۳ محیط شیمیایی و تغییر مکان شیمیایی
۱۵۳	۷-۴ آنیزوتروپی مغناطیسی
۱۵۵	۷-۵ پارامترهای NMR
۱۵۶	۷-۵-۱ انتگرال و انتگرال گیری
۱۵۷	۷-۵-۲ جفت شدن (کوپلاژ) اسپین، چندتایی، سیستم های اسپینی
۱۶۲	۷-۶ مثلث خیام-پاسکال
۱۶۳	۷-۷ ثابت کوپلاژ

۱۶۴	۷-۷-۱ ثابت‌های کوپلاژ تک‌پیوندی (J ^۱)
۱۶۵	۷-۷-۲ کوپلاژهای دو پیوندی (J ^۲)
۱۶۷	۷-۷-۳ کوپلاژهای سه پیوندی (J ^۳)
۱۶۹	۷-۸ معادل‌بودن مغناطیسی
۱۷۲	۷-۹ پروتون‌های مستقر در اکسیژن: الکل‌ها
۱۷۵	۷-۱۰ پروتون‌های مستقر در نیتروژن: آمین‌ها
۱۷۸	خلاصه فصل هفتم
۱۷۹	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل هفتم
۱۸۲	خودآزمایی تشریحی فصل هفتم
	فصل هشتم: طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (طیف‌های کربن-۱۳ شامل کوپلاژ ناهم‌هسته با هسته‌های دیگر)
۱۸۵	هدف کلی
۱۸۵	هدف‌های یادگیری
۱۸۶	مقدمه
۱۸۶	۸-۱ تغییرات مکان شیمیایی ^{۱۳} C
۱۸۷	۸-۲ مباحث نظری
۱۹۱	۸-۳ چند طیف نمونه-کربن‌های معادل
۱۹۳	۸-۳-۱ ترکیبات آروماتیک
۱۹۴	۸-۴ حلال‌های NMR کربن-۱۳، کوپلاژ ناهم‌هسته با دوتریم
۱۹۵	۸-۵ کوپلاژ ناهم‌هسته کربن با فلئور-۱۹
۱۹۷	خلاصه فصل هشتم
۱۹۷	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل هشتم
۱۹۹	خودآزمایی تشریحی فصل هشتم
۲۰۵	فصل نهم: طیف‌سنجی جرمی
۲۰۵	هدف کلی
۲۰۵	هدف‌های یادگیری
۲۰۶	مقدمه
۲۰۶	۹-۱ شرح دستگاه طیف‌سنجی جرمی
۲۰۸	۹-۲ روش‌های یونیزاسیون
۲۱۰	۹-۲-۱ تجزیه و تحلیل یون‌ها
۲۱۳	۹-۳ کاربرد فرمول مولکولی. اندیس کمبود هیدروژن
۲۱۴	۹-۴ تعیین فرمول مولکولی
۲۱۴	۹-۴-۱ یون مولکولی
۲۱۵	۹-۴-۲ فراوانی طبیعی ایزوتوپ‌ها
۲۱۶	۹-۵ جزء به جزء شدن

۲۲۰	۹-۵-۱ نوآرایی در فرایندهای جزء به جزء شدن
۲۲۱	۹-۶ فرایندهای قطعه قطعه شدن مربوط به گروه‌های عاملی
۲۲۱	۹-۶-۱ آلکان‌ها
۲۲۳	۹-۶-۲ آلکن‌ها (اولفین‌ها)
۲۲۵	۹-۶-۳ آلکین‌ها
۲۲۶	۹-۶-۴ هیدروکربن‌های آروماتیک و آلکیل آروماتیک
۲۲۷	۹-۶-۵ الکل‌ها و فنل‌ها
۲۳۰	۹-۶-۶ اترها
۲۳۲	۹-۶-۷ آلدهیدها و کتون‌ها
۲۳۴	۹-۶-۸ کتون‌های حلقوی
۲۳۵	۹-۶-۹ اسیدهای کربوکسیلیک، استرها و آمیدها
۲۳۹	۹-۶-۱۰ آمین‌ها
۲۴۱	۹-۶-۱۱ نیتрил‌ها
۲۴۲	۹-۶-۱۲ ترکیبات نیترو
۲۴۳	۹-۶-۱۳ ترکیبات گوگرد
۲۴۳	۹-۶-۱۴ هالوآلکان‌ها
۲۴۵	خلاصه فصل نهم
۲۴۵	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل نهم
۲۴۸	خودآزمایی تشریحی فصل نهم
۲۵۱	پاسخنامه
۲۵۳	منابع

پیشگفتار

کتاب دروازه‌ای به سوی گستره دانش و معرفت است و کتاب خوب یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است.

شیمی آلی سهم عمده و برجسته‌ای در توسعه علوم دارد و هرساله کاربردهای جدیدی از ترکیب‌های آلی در پزشکی، کشاورزی و فناوری‌های نو نظیر الکترونیک نوری و فوق‌هادی‌ها مطرح می‌شود که سنتز هزاران ترکیب جدید یا جداسازی، استخراج و شناسایی آن‌ها از منابع طبیعی را می‌طلبد.

هدف اصلی این کتاب که تلفیقی از دو مبحث جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی و نگرشی بر طیف‌سنجی است، ارائه اصولی است که آگاهی‌های لازم برای فرایندهای جداسازی، شناسایی ترکیبات آلی بر مبنای روش‌های طیف‌سنجی دستگاهی را فراهم کند. این کتاب به حول و قوه الهی و توجهات حضرت ولی عصر (عج) براساس برنامه مصوب شورای عالی برنامه‌ریزی برای درس شناسایی ترکیبات آلی تدوین شده است. در آماده‌کردن کتاب، از منابع پیشرفته در این زمینه استفاده شده است. امروزه مسئله بسیار دشوار جداسازی و شناسایی و تعیین ساختار ترکیبات، به‌طور عادی توسط شیمی‌دان‌ها حل می‌شود و چون ما به چیزی فراتر از تعیین ساختار، مثلاً آنزیم‌ها و مولکول‌های زیست‌شناختی مهم دیگر نیاز داریم، تردیدی نیست که در زمینه دستگاه‌های طیف‌سنجی، موفقیت‌های جدیدی کسب خواهد شد.

هدف از تألیف کتاب حاضر این است که به دانشجو آموزش خوبی در زمینه مبانی طیف‌سنجی ترکیبات آلی داده شود، به‌طوری‌که بتواند در آینده بر مسائل پیچیده و دشوار فائق آید. در واقع مقصود ما نگارش کتابی به‌نسبت پیشرفته بوده که در آن کوشش شده است تا چندان بر جنبه‌های دشوار تئوری تأکید نشود، بلکه سعی بر این بوده است که جنبه‌های مهم روش‌های جداسازی و شناسایی را به‌روش شیمیایی و طیف‌سنجی بررسی شوند تا دانشجویان بتوانند تعیین ساختار ترکیبات آلی سنتزی، طبیعی و تفسیر طیف‌ها را انجام دهند.

در هر فصل از این کتاب تمرینات زیادی برای آشنایی دانشجویان گنجانده شده است که با اطلاعات جمع‌آوری شده در هریک از روش‌های شیمیایی و طیف‌سنجی می‌توان ساختمان ترکیبات را تعیین کرد.

کتاب حاضر خالی از لغزش نخواهد بود. بنابراین به‌منظور رفع نقص احتمالی آن از پیشنهادات و انتقادات صاحب‌نظران، همکاران محترم علمی و دانشجویان عزیز استقبال می‌شود. در عین حال، جا دارد از شورای محترم تخصصی گروه شیمی دانشگاه پیام‌نور که تألیف این کتاب را تصویب کردند و از ارزیاب، ویراستار و داور محترم و همچنین از کلیه همکاران محترم گروه مدیریت تولید محتوا و تجهیزات آموزشی و چاپ انتشارات دانشگاه پیام‌نور و نیز از سرکارخانم بیتا علی‌زاده که نهایت دقت خویش را در امر تایپ و آماده‌سازی کتاب مبذول داشته‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنیم.

دکتر بخشعلی معصومی

دکتر خدیجه دیده‌بان - دکتر قاسم رضائزاد بردجی

تابستان ۹۸

فصل اول

مراحل شناسایی ترکیبات آلی

هدف کلی

دانشجوی عزیز هدف از ارائه مطالب این فصل، آشناساختن شما با مراحل شناسایی ترکیبات آلی، روش‌های تفسیر نتایج آزمایش‌های اولیه و فرایند انحلال‌پذیری و اهمیت آن در شناسایی گروه‌های عاملی و مفاهیم مربوطه است.

هدف‌های یادگیری

- پس از پایان این فصل، دانشجو باید توانایی‌های زیر را به‌دست آورده باشد:
۱. مواد را بر مبنای حالت فیزیکی، رنگ و بوی آن‌ها طبقه‌بندی کند.
 ۲. آزمایش شعله و مطالعه نحوه سوختن ترکیبات و استفاده از آن برای شناسایی مواد را انجام دهد.
 ۳. ثابت‌های فیزیکی، دمای ذوب، دمای جوش و جرم مولکولی را تعیین کند.
 ۴. انحلال‌پذیری ترکیبات در حلال‌های قطبی و غیرقطبی را بشناسد.
 ۵. اثر نیروهای بین مولکولی در فرایند انحلال‌پذیری را بداند.
 ۶. حلال‌های عمومی آزمایش انحلال‌پذیری را شناخته و انحلال‌پذیری ترکیبات در محلول هیدروکسید سدیم ۵٪، محلول اسیدکلریدریک ۵٪ و محلول سدیم بی‌کربنات ۵٪ را بداند.

۷. انحلال پذیری ترکیبات در اسیدسولفوریک غلیظ و اسیدفسفریک غلیظ و انحلال پذیری ترکیبات در اتر را آشنا باشد.

مقدمه

شناسایی ترکیب‌های آلی نیاز به تجزیه کیفی مواد دارد که امروزه باوجود دستگاه‌های پیشرفته‌ای مانند طیف‌سنجی‌های تبدیل فوریه - زیرقرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، جرمی (MS)، فرابنفش - مرئی (Uv-vis)، پرتو ایکس (X-ray) و نظایر آن، انجام کار شناسایی را تا حدودی سهل کرده است.

۱-۱ شناسایی نظام‌مند ترکیب‌های آلی: نیاز به تجزیه کیفی مواد

شناسایی یک ترکیب آلی از میان میلیون‌ها ترکیب آلی ممکن، کاری بسیار دقیق و قانونمند را می‌طلبد. البته امروزه که بسیاری از دستگاه‌های پیشرفته شناسایی ترکیب‌های آلی مانند طیف‌سنجی‌های تبدیل فوریه - زیرقرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، جرمی (MS)، فرابنفش - مرئی (Uv-vis)، پرتو ایکس (X-ray) و نظایر آن دردسترس بسیاری از شیمی‌دانان قرار دارد، کار شناسایی، به سختی دوران دوران‌های گذشته نیست. در اینجا، هدف شناسایی سازمان‌یافته ترکیب‌های آلی بدون استفاده از امکانات پیشرفته دنیای امروز است، تا بتوانیم با استفاده از خواص فیزیکی و شیمیایی مواد آلی و واکنش‌ها و واکنشگرهای جالب و مؤثر، تا حد امکان درجهت شناسایی یک ترکیب آلی قدم برداریم و لذت علم شیمی آلی را بیش از پیش احساس کنیم. باید توجه داشت که قبل از شناسایی یک ترکیب آلی، باید مرحله جداسازی اجزای یک مخلوط را انجام دهیم. برای جداسازی مخلوط‌ها (همگن یا ناهمگن) روش‌های متعددی از قبیل تبخیر، تقطیر، صاف کردن، تبلور، استخراج، جذب سطح و نظایر آن وجود دارد که بسته به نوع مخلوط روش جداسازی مناسب تعیین می‌شود. به‌طور کلی، مراحل جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی به قرار زیر است:

۱. حالت ظاهری مجهول از قبیل حالت فیزیکی، رنگ و بو.

الف) حالت فیزیکی: ممکن است جامد، مایع یا نیمه جامد باشد.

۳ مراحل شناسایی ترکیبات آلی

ب) رنگ: باید به رنگ نمونه اولیه، و هر تغییر رنگی که ممکن است در جریان تعیین دمای جوش، ذوب، تقطیر یا بعد از جداسازی به کمک روش‌های کروماتوگرافی رخ دهد، توجه کرد.

ج) بو: بسیاری از انواع ترکیبات آلی بوهای خاص دارند. توصیف بو، با یک شیوه دقیق امکان‌پذیر نیست، ولی دانشجو باید با بوی مواد معمولی آشنا شود.

۲. آزمایش شعله: در نوک یک اسپاتول تمیز و خشک کمی از ترکیب (مجهول جامد) یا چهار قطره (مجهول مایع) ریخته و روی شعله مستقیم در زیر هود حرارت دهید و نتایج آزمایش را یادداشت کنید. در این آزمایش اگر شعله کاملاً آبی بسوزد می‌تواند نشانگر این باشد که ماده مجهول دارای اکسیژن است و اگر شعله پررود باشد، بیانگر وجود ترکیبات آروماتیک است. هیدروکربن‌های آلیفاتیک با شعله‌هایی می‌سوزند که زرد هستند، ولی بسیار کمتر دود می‌کنند. اگر ماده اشتعال‌پذیر باشد، باید احتیاط‌ها و مراقبت‌های معمول به عمل آید.

۳. تعیین دمای ذوب (به روش میکرو) برای نمونه‌های جامد و تعیین دمای جوش (به روش میکرو) برای مجهول‌های مایع.

۴. آزمایش ذوب قلیا برای تعیین حضور گوگرد، نیتروژن یا هالوژن‌ها در نمونه مجهول.

۵. آزمایش انحلال‌پذیری.

به پخش شدن مولکول‌ها یا یون‌های ترکیب حل‌شونده بین مولکول‌های حلال، فرایند انحلال گویند. آزمایش انحلال‌پذیری مواد می‌تواند اطلاعاتی از قبیل گروه عاملی ترکیب، وزن مولکولی و تفکیک الکترولیتی و نظایر آن بدهد. در این آزمایش‌ها از حلال‌های آب، اتر، محلول سود ۵٪، سدیم بی‌کربنات ۵٪، هیدروکلریک اسید ۵٪، سولفوریک اسید غلیظ و فسفریک اسید غلیظ استفاده می‌شود.

در بررسی انحلال‌پذیری در یک حلال، به ترکیبی، «محلول» گفته می‌شود که ۳ گرم آن در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال حل شود. در مقیاس کوچک‌تر روی نمونه مجهول در آزمایشگاه، ۰/۲ میلی‌لیتر از نمونه‌های مایع در ۳ میلی‌لیتر حلال و برای نمونه‌های جامد ۰/۲ گرم از نمونه در ۳ میلی‌لیتر حلال است.

برای رهایی از توزین مکرر و جلوگیری از بروز اشتباه در آزمایش انحلال‌پذیری در همه حلال‌ها باید به نکات زیر توجه کرد:

- الف) نوک اسپاتول (محلول جامد) یا چهار قطره (مجهول مایع) طی چند مرحله به ۳ میلی لیتر حلال اضافه و خوب به هم زده شود.
- ب) محلول یا نامحلول بودن مجهول در حلال مورد آزمایش را در زمانی که حلال در دمای اتاق است مورد بررسی قرار دهید.
- ج) برای هر آزمون انحلال پذیری از مجهول اولیه تازه استفاده شود و از مخلوط یک آزمون برای آزمون دیگر استفاده نشود.
- د) به منظور افزایش سرعت انحلال پذیری، باید مواد جامد کاملاً پودر شوند.

۱-۲ تعیین ثابت های فیزیکی

بررسی و تعیین ثابت های فیزیکی هر ترکیب، در واقع خصوصیتی است که مربوط به طبیعت ترکیب است؛ که مانند دمای ذوب (جامدات) و دمای جوش (مایعات).

۱-۲-۱ دمای ذوب (mp)

با چگونگی تعیین دمای ذوب در آزمایشگاه شیمی آلی (۱) آشنا شدید و می دانید که با استفاده از دو روش زیر انجام می شود:

- الف) لوله موین و حمام روغن (پارافین)
- ب) با استفاده از دستگاه.

۱-۲-۲ دمای جوش (bp)

الف) با روش میکرو و در حمام پارافین (مقادیر کم ترکیب حدود سه قطره).

ب) با روش تقطیر؛ مقدار زیادی از نمونه را تقطیر می کنند و دمای جوش را اندازه می گیرند.

چنانچه دمای ذوب ترکیبی حدود ۵-۴ درجه تغییرات داشته باشد، باید آن را با روش تبلور مجدد یا تصعید خالص کرد. چنانچه نمونه مایع قبل از تقطیر خیلی رنگی باشد یا حدود تغییرات نقطه جوش وسیع باشد یا دمای ثابتی در طول تقطیر مشاهده نشود باید مایع را با تقطیر خالص کرد.

۳-۲-۱ تعیین جرم مولکولی

معمولاً با اندازه‌گیری انحراف از دمای ذوب d -کامفور تعیین می‌شود که به آن روش Rast می‌گویند و با استفاده از فرمول زیر، جرم مولکولی محاسبه می‌شود:

$$M = \frac{39.7 \times w \times 1000}{\Delta t \times W} \quad (1-1)$$

که در این رابطه:

w = وزن ترکیب W = وزن کامفور Δt = کاهش دمای ذوب

39.7 = ثابت کاهش مولی کامفور (نقطه انجماد یا دمای ذوب)

M = وزن مولکولی جسم

روش دیگر تعیین جرم مولکولی به روش نزول نقطه انجماد (کریوسکپی) است که اغلب در مورد ترکیباتی (مایع و جامد) که هنگام تبخیر از بین می‌روند به کار می‌رود. در این روش مقدار معینی از جسم را در مقدار معینی از حلال که نزول نقطه انجماد آن از قبل معین شده باشد حل می‌کنند و سپس نزول نقطه انجماد محلول را اندازه می‌گیرند.

$$M = k \frac{g \times 1000}{G(T_0 - T_1)} \quad (2-1)$$

g = جرم جسم حل شده

T_0 = دمای انجماد حلال

T_1 = دمای انجماد محلول

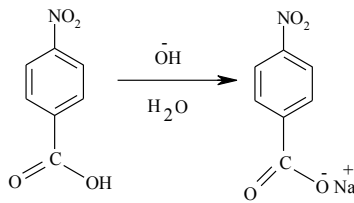
M = جرم مولکولی جسم حل شده

G = جرم حلال

ثابت‌های فیزیکی دیگر مانند ضریب شکست نور، وزن مخصوص و ضریب چرخش نوری، هر کدام از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند که در صورت لزوم باید از آن‌ها استفاده شود.

۳-۱ دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر حسب انحلال‌پذیری

انحلال‌پذیری ترکیب‌های آلی را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: انحلال‌پذیری که یک واکنش شیمیایی، نیروی محرکه آن است، مانند واکنش اسید - باز که یک نمونه از آن در زیر نشان داده شده است.



۴-نیتروبنزوات
(غیرمحلول در آب)

سدیم ۴-نیتروبنزوات
(محلول در آب)

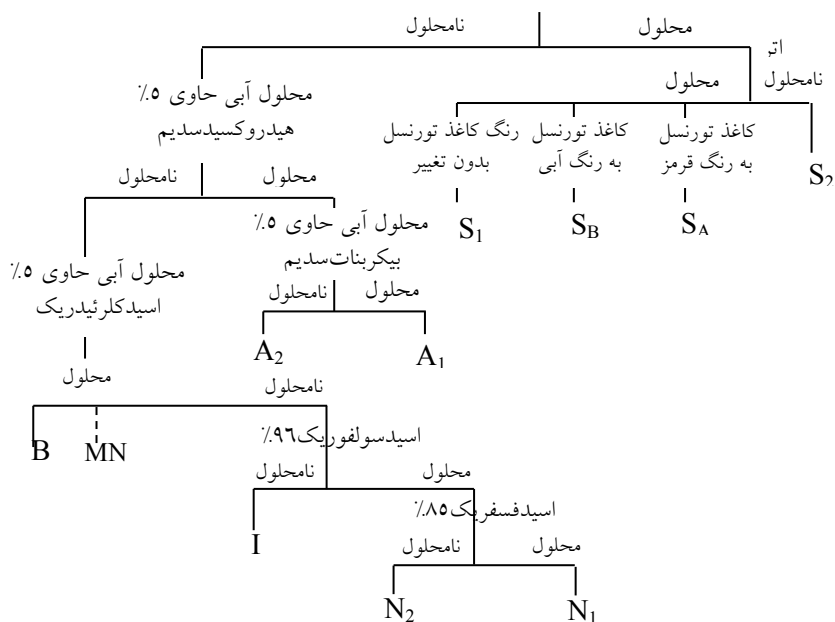
(۱-۱)

و انحلال پذیری که فقط یک مخلوط شدن ساده است، مانند حل شدن دی اتیل اتر در کربن تتراکلرید. اگرچه مباحث ارائه شده در زیر در مورد انحلال پذیری، به یکدیگر مرتبط هستند، ولی مبحث اول به طور عمده برای شناسایی گروه های عاملی و مبحث دوم برای تعیین حلال های مناسب برای تجدید تبلور، بررسی های طیفی و واکنش های شیمیایی به کار برده می شود.

۱-۳-۱ نظریه انحلال پذیری

قطبیت و انحلال پذیری: وقتی ماده ای در یک حلال حل می شود، مولکول ها یا یون های آن، کم و بیش به طور تصادفی در بین مولکول های حلال توزیع می شوند. به عنوان مثال، سدیم کلرید در آب به آسانی حل می شود و یون ها از یکدیگر جدا می شوند، در صورتی که در فاز جامد به ازای هر مول چند صد کیلوکالری انرژی لازم است تا یون ها را به تحرک مجبور کند. با وارد کردن ماده ای بین دو صفحه دارای بار مخالف و تحت تأثیر خاصیتی از ماده که ثابت دی الکتریک نامیده می شود، مقدار کار لازم برای جدا کردن آن صفحات از یکدیگر کاهش می یابد. بنابراین غیر عادی نیست که آب با ثابت دی الکتریک ۸۰، جدا شدن یون های سدیم و کلرید از یکدیگر و به عبارتی حل شدن سدیم کلراید در آب را آسان می سازد. در صورتی که اتر (ثابت دی الکتریک ۴/۴) و هگزان (ثابت دی الکتریک ۱/۹) حلال های بسیار ضعیفی برای نمک هایی از این نوع هستند. در حقیقت مولکول های آبی که بین دو یون (یا صفحات باردار یک خازن) قرار می گیرند، دو قطبی های کوچکی هستند که خود را به گونه ای آرایش می دهند که یون های باردار را به طور جزئی خنثی کرده و بدین ترتیب سیستم را پایدار می کنند. بنابراین می توان انتظار داشت که آب قدرت حلال پوشی و ثابت دی الکتریک بزرگی داشته باشد، ولی این تنها ویژگی مورد نیاز برای حلال پوشی یون ها نیست. برای مثال هیدروژن سیانید با ثابت دی الکتریکی ۱۱۶، حلال بسیار ضعیفی برای نمک هایی نظیر سدیم کلراید است. اگرچه

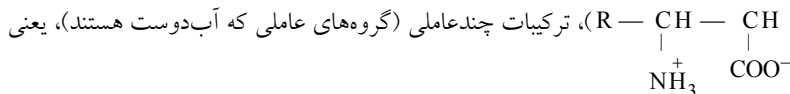
وضعیت کاملاً پیچیده است، ولی یک عامل اساسی درباره شایستگی آب و سایر حلال‌های دارای گروه‌های هیدروکسیل، ناشی از توانایی آن‌ها در ایجاد پیوند هیدروژنی است. آب به واسطه داشتن ثابت دی‌الکتریک بزرگ و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی، حلال خوبی برای نمک‌ها و البته حلال ضعیفی برای ترکیبات غیرقطبی است. در آب خالص، مولکول‌ها به گونه‌ای آرایش یافته‌اند که مراکز مثبت و منفی مجاور یکدیگر هستند. کوشش به‌منظور حل کردن یک ترکیب غیرقطبی مانند بنزن در آب، بدین معنی است که بارهای مخالف در یک محیط با ثابت دی‌الکتریک کم (بنزن) از یکدیگر جدا شوند. در این صورت، می‌توان انتظار داشت که به‌طور کلی یک حلال قطبی، فقط یک ماده حل‌شونده قطبی را به‌آسانی حل کند و یک حلال غیرقطبی فقط ترکیب‌های غیرقطبی را حل کند. این قانونمندی به‌طور مختصر به‌صورت «شبيه، شبيه را حل می‌کند» خلاصه شده است. جدول (۱-۱) که به‌شکل (۱-۱) ربط داده شده است، ترکیبات مختلفی را شرح می‌دهد که ساختار آن‌ها باعث شده هر کدام به یک دسته خاص انحلال‌پذیری تعلق گیرند. بحث منطقی و سیر منطقی در این جدول و شکل مربوطه وجود دارد، که در بخش ۱-۳-۱ به آن پرداخته شده است.



شکل ۱-۱. دسته‌بندی ترکیبات برحسب انحلال‌پذیری: بررسی‌ها در آب، اسیده‌ها، بازها و اتر انجام گرفته است. جدول (۱-۱) را برای شناختن ترکیبات هریک از دسته‌ها ملاحظه کنید.

جدول ۱-۱. ترکیب آلی تشکیل دهنده دسته‌های انحلال‌پذیری شکل (۱-۱).

S₂- نمک‌های اسیدهای آلی (R₃SO₃Na•R₂CO₂Na)، آمین هیدروکلراید (RNH₃Cl)، اسیدهای آمینه (



کربوهیدرات‌ها (قندها)، ترکیبات پلی‌هیدروکسی، اسیدهای چندبنیانی و غیره.

S_A- کربوکسیلیک اسیدهای تک‌عاملی با پنج اتم کربن یا کمتر، سولفونیک اسیدهای آروماتیک.

S_B- آمین‌های تک‌عاملی یا شش اتم کربن یا کمتر.

S₁- الکل‌های تک‌عاملی، آلدئیدها، کتون‌ها، اترها، نیتریل‌ها و آمیدها با پنج اتم کربن یا کمتر.

A₁- اسیدهای آلی قوی، کربوکسیلیک اسیدهای دارای بیشتر از شش اتم کربن، فنول‌ها یا گروه‌های الکترون گیرنده در موقعیت‌های ارتو و پارا، بتا-دی‌کتون‌ها.

A₂- اسیدهای آلی ضعیف، فنول‌ها، انول‌ها، ایمیدها، سولفونامیدها، تیوفنول‌ها (همگی با بیش از پنج اتم کربن، بتادی‌کتون‌ها، ترکیبات نیترو دارای هیدروژن‌های آلفا، سولفونامیدها.

B- آمین‌های آلفاتیک با هشت اتم کربن یا بیشتر، آنیلین‌ها (فقط یک گروه فنیل به نیتروژن متصل است)، بعضی اکسی‌اترها.

M_N- ترکیبات خشی، متفرقه دارای نیتروژن یا گوگرد که بیش از پنج اتم کربن داشته باشند.

N₁- الکل‌ها، آلدئیدها، متیل‌کتون‌ها، کتون‌های حلقوی، و استرها دارای یک گروه عاملی و بیشتر از پنج اتم کربن ولی کمتر از نه اتم کربن، اترهای دارای کمتر از هشت اتم کربن، اپوکسیدها.

N₂- آلکن‌ها، آلکین‌ها، اترها، بعضی ترکیبات آروماتیک (به‌خصوص آن‌هایی که دارای گروه‌های جانشینی فعال‌کننده هستند)، کتون‌ها (به‌غیر از آن‌هایی که در دسته N₁ آمده‌اند).

I- هیدروکربن‌های اشباع‌شده، هالوآلکان‌ها، آریل‌هالیدها، دی‌آریل‌اترها، ترکیبات آروماتیک با گروه‌های جانشینی غیرفعال‌کننده.

چون اکثر مولکول‌های آلی یک قسمت قطبی و یک قسمت غیرقطبی دارند، می‌توان انتظار داشت که انحلال‌پذیری به توازن بین این دو جزء بستگی داشته باشد. هرچه قسمت هیدروکربنی مولکول بزرگ‌تر شود، خواص آن‌ها به خواص