الفصل الثامن

الكشف عن الوظيفة الألدهيدية والكيتونية

إن **الألدهيدات والكيتونات** هي مركبات عضوية حاوية على زمرة كربونيلية $\rangle C=O$ ، وتعتبر هذه الزمرة من أهم الزمر الوظيفية في الكيمياء العضوية ، فإذا ارتبطت هذه الزمرة بذرة هيدروجين وجذر ألكيلي أو أريلي سميت المركبات الناتجة **بالألدهيدات** ويشذ عن هذه القاعدة الفورم ألدهيد وهو أبسط أنواع الألدهيدات وفيه ترتبط الزمرة الكربونيلية بذرتي هيدروجين ، أما إذا ارتبطت الزمرة الكربونيلية بجذري ألكيليين أو أريليين دعيت المركبات الناتجة عن هذا الارتباط **بالكيتونات** :

$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$	$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$
الزمرة الكربونيلية	فورم ألدهيد	ألدهيد	كيتون

تعود فعالية الزمرة الكربونيلية إلى الإستقطاب الحاصل ما بين ذرتي الكربون والأوكسجين لاختلافهما الواضح في الكهرسلبية :

$$\rangle C=\ddot{O} \longleftrightarrow \rangle C^{+}-\ddot{O}:^{-}$$

هذه الفعالية العالية للزمرة الكربونيلية تمكن الألدهيدات من الدخول في تفاعلات كيماوية مختلفة مثل تفاعلات الضم وخاصة تفاعلات الضم النيكليوفيلية.

جميع الألدهيدات عديمة اللون والحد الأول منها الفورم ألدهيد غاز في الدرجة العادية من الحرارة وينحل بالماء بشكل جيد ويدعى المحلول المائي للفورم ألدهيد ٣٥ % بالفورم ألدهيد ، والحدود التي تليه سوائل ، أما الحدود العليا فهي أجسام صلبة . أما الكيتونات فهي عبارة عن سوائل ترتفع درجات غليانها بارتفاع أوزانها الجزيئية والأسيتون هو أبسط أنواع الكيتونات وهو يوجد على شكل سائل يغلي في الدرجة ٥٦ °م .

يمكن أن نحصل على الألدهيدات من أكسدة الأغوال الأولية :

$$R - CH_2 - OH \xrightarrow{[O]} R - CHO + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3 - CHO + H_2O$$

ويمكن أن نحصل على الكيتونات من أكسدة الأغوال الثانوية :

$$R - \underset{R}{\underset{|}{CH}} - OH \xrightarrow{[O]} R - \overset{O}{\overset{||}{C}} - R + H_2O$$

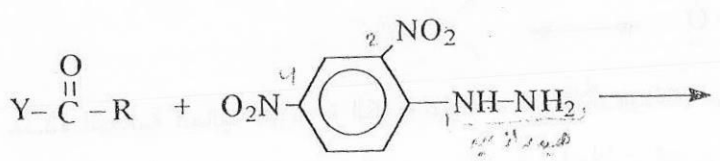
$$CH_3 - \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - OH \xrightarrow{[O]} CH_3 - \overset{O}{\overset{||}{C}} - CH_3 + H_2O$$

٨ – ١ – التفاعلات المشتركة والمميزة للزمرة الكربونيلية

(الألدهيدات والكيتونات معاً) :

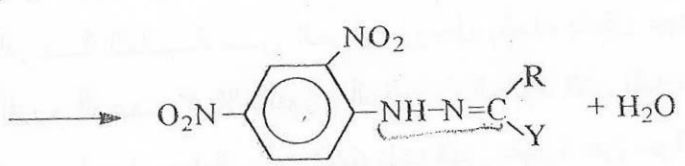
١ – التفاعل مع ٢ ، ٤ – ثنائي نتروفينيل الهيدرازين :

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع ٢ ، ٤ – ثنائي نتروفينيل الهيدرازين مؤدية إلى تشكل رواسب ملونة (صفراء ، برتقالية ، حمراء) وذلك وفقاً للمعادلة التالية :



Y = H ألدهيد

Y = R كيتون



٢ ، ٤ – ثنائي نتروفينيل هيدرازون

طريقة العمل :

خـذ ثلاثـة أنابيب أختبار جافة ونظيفة وضع في كل منها (٢) مل من كاشف ٢ ، ٤ – ثنائي نتروفينيل هيدرازين، ثم أضف إلى الأنبوب الأول (١) مل مـن الأسيتون وإلى الثاني (١) مل من الفورم ألدهيد وإلى الثالث (١) مل من البنز ألدهيد خض الأنابيب جيداً ودعها ترقد .

لاحـظ تشكل راسب برتقالي في الأنبوب الأول وراسب أصفر في الأنبوب الثاني و راسب برتقالي في الأنبوب الثالث.

٢ – التفاعل مع كلور هيدروجين هيدروكسيل أمين :

يتفاعل مع هذا الكاشف الألدهيدات بشكل عام ومعظم الكيتونات ويحصل بنتـيجة هذا التفاعل على الأوكسيمات وحمض كلور الماء ويتم هذا التفاعل وفق المعادلة التالية :

$$C=O + H_2N-OH\,(HCl) \rightarrow C=N-OH + HCl + H_2O$$

طريقة العمل :

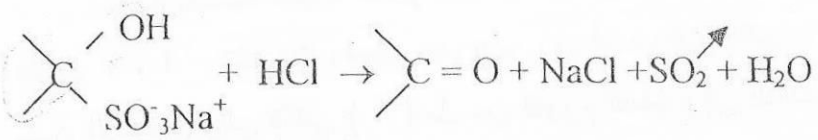
ضع في أنبوب أختبار (١) مل من كاشف كلور هيدروجين هيدروكسيل أمين وأضف إليه (١) مل من إحدى المواد التالية :(الأسيتون ــ الفورم ألدهيد ــ البنز ألدهيد) ،إذا لم يتغير اللون في درجة حرارة المخبر سخن الأنبوب ورجه قليلاً . لاحظ تغير اللون بالنسبة للمادة المدروسة .

٣ – التفاعل مع هيدرو سلفيت الصوديوم (بيسلفيت الصوديوم) :

تخضع المركبات الكربونيلية عند تفاعلها مع هيدروسلفيت الصوديوم إلى تفاعلات ضم لتعطي رواسب بلورية بيضاء مميزة :

$$C=O + Na^+[SO_3H]^- \rightarrow C(OH)(SO^-_3Na^+)$$

يعالج ناتج الضم بعد ترشيحه بمحلول ممدد (حمضي أو قلوي) فيتفكك معطياً الألدهيد أو الكيتون :



طريقة العمل :

خذ ثلاثة أنابيب أختبار وضع في كل منها حوالي (٣) مل من محلول هيدروسلفيت الصوديوم ثم أضف إلى الأنبوب الأول (١) مل من الأسيتون وإلى الثاني (١) مل من أسيت ألدهيد وإلى الثالث (١) مل من البنز ألدهيد . هل يتشكل راسب في كل من الأنابيب الثلاثة ؟ وفي حال تشكله ، افصله بالإبانة وعالجه بحمض كلور الماء أو ماءات الصوديوم ، تحسس الرائحة التي تنطلق من الأنابيب الثلاثة وسجل ملاحظاتك .

٨-٢ - التفاعلات الخاصة للكشف عن الألدهيدات فقط :

هناك عدد من التفاعلات التي تميز الوظيفة الألدهيدية عن الوظيفة الكيتونية نذكر منها ما يلي :

١ - التفاعل مع كاشف تولانز :

يرجع الألدهيد كاشف تولانز متأكسداً إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق ومرسباً الفضة المعدنية على شكل مرآة :

$$2Ag(NH_3)_2OH + R\text{-}CHO \rightarrow R\text{-}COOH + 2Ag + H_2O + 4NH_3$$

طريقة العمل :

ضع في أنبوب أختبار (١) مل من نترات الفضة (٢ %) وبعض القطرات من البوتاس فيتشكل راسب . حل هذا الراسب بالكمية الضرورية من محلول هيدروكسيد الأمونيوم فتحصل على محلول تولانز . صب فوق محلول تولانز المتشكل (١) مل من المركب الألدهيدي ، وسخن بلطف في حمام مائي

حوالـــي (٥) دقائق . تشكل مرآة فضية على جوانب الأنبوب دليل على وجود الوظيفة الألدهيدية .

٢ – التفاعل مع كاشف فهلنغ :

يـــرجع الألدهيد شاردة النحاس ثنائية التكافؤ Cu^{++} إلى شاردة النحاسي Cu^{+} التي ترسب على شكل أكسيد النحاسي Cu_2O الأحمر الآجري :

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

$$R - CHO + 2\,Cu(OH)_2 \rightarrow R - COOH + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

أما الألدهيدات العطرية فهي تستجيب لهذا الكاشف إستجابة بطيئة جداً .

• **طريقة العمل :**

ضع في أنبوب أختبار (١) مل من المركب الألدهيدي و (١) مل من محلول فهلنغ . سخن ولاحظ أثناء ذلك اختفاء اللون الأزرق وتشكل راسب أصفر برتقالي ينقلب إلى أحمر من أكسيد النحاسي Cu_2O.

٣ – **التفاعل مع فوكسين حمض الكبريتي (كاشف شيف):**

يعيد الألدهيد لكاشف شيف المزال لونه بغاز الكبريتي ، لونه الأحمر القرمزي :

$$R - CHO + \text{كاشف شيف} \rightarrow \text{لون أحمر قرمزي}$$

$$(\text{الفوكسين} + S \text{ ومعقد ألدهيدي}) \quad (\text{أو صباغ الفوكسين} + SO_2)$$

طريقة العمل

خـــذ ثلاثة أنابيب أختبار وضع في كل منها (١) مل من محلول فوكسين حمـــض الكبريتـــي عديم اللون . أضف إلى الأول عدة قطرات من محلول مائي للفـــورم ألدهيد (الفورمالين) وإلى الثاني بنز ألدهيد وإلى الثالث أسيتون . وأضف بعـــد ذلـــك إلى الأنابيب الثلاثة المحتوية على الألدهيدات (٠,٥) مل من حمض كلور الماء المركز . ماهي التغيرات التي تلاحظها ؟

يتحول الفوكسين المزال لونه بفعل حمض الكبريتي عند إضافته إلى الألدهيدات إلى لون بنفسجي – أرجواني ، يزول اللون عند إضافة زيادة من حمض معدني . يكون التلون الناتج عن الفورم ألدهيد أكثر ثباتاً .

تؤدي معالجة بعض الكيتونات والمركبات غير المشبعة بهذا الكاشف إلى عودة تلون الفوكسين تلوناً جزئياً ، ولذلك فإن ظهور لون وردي خفيف لا يعد أختباراً إيجابياً . إن بعض الألدهيدات العطرية لا تستجيب لهذا التفاعل .

٤ – تفاعل كانيزارو :

تخضع الألدهيدات التي لا تملك ذرة هيدروجين في الموقع – α من الزمرة الكربونيلية إلى نوع خاص من التفاعلات ، يطلق عليه تفاعل **كانيزارو** : وهو عبارة عن تفاعل أكسدة وإرجاع بين جزئيين من الألدهيد نفسه وفي وسط قلوي حيث تتحول إحدى هذه الجزيئات إلى حمض والأخرى إلى غول أي أن إحدى هذه الجزيئات تتأكسد على حساب إرجاع الجزيئة الأخرى .

إن الفورم ألدهيد والبنز ألدهيد عبارة عن ألدهيدات لا تحوي على ذرة كربون – α وبالتالي لاتحوي على هيدروجينات في الموقع – α من الزمرة الكربونيلية لذلك تخضع هذه الألدهيدات لتفاعل كانيزارو فمثلاً تفاعل البنز ألدهيد يتم مع ماءات الصوديوم وفق ما يلي :

$$2\ C_6H_5\text{-}CHO + NaOH \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2OH + C_6H_5COONa$$

$$C_6H_5COONa + HCl \rightarrow C_6H_5COOH + NaCl$$

طريقة العمل :

ضع في أنبوب أختبار (١) مل من البنز ألدهيد وأضف إليها (٣) مل من ماءات الصوديوم ، سخن الأنبوب في حمام مائي مع رج الأنبوب لمدة خمس دقائق . برد الأنبوب وأضف إليه عدة قطرات من الماء المقطر لإذابة بنزوات الصوديوم . أفصل الطبقة المائية عن البنز ألدهيد بالإبانة ، ثم أضف إلى الطبقة

المائية حوالي (١) مل من حمض كلور الماء المركز . لاحظ تشكل بلورات حمض البنزوئيك البيضاء .

٨-٢-١- الكشف عن الفورم ألدهيد H-CHO :

هناك العديد من التفاعلات التي تمكننا من الكشف عن الفورم ألدهيد نذكر منها :

ـ تفاعل تشكل الأوروتروبين :

ضع (١٠) مل من الفورم ألدهيد في جفنة مع زيادة طفيفة من هيدروكسيد الأمونيوم وسخن الجفنة بما فيها على حمام بخاري ، شم من آن لآخر وبحذر رائحة النشادر . وفي الحالة السلبية أضف من جديد (١ - ٢) مل من هيدروكسيد الأمونيوم . بخر حتى الجفاف . لاحظ تشكل بلورات بيضاء من سداسي ميتيلين رباعي الأمين (الأوروتروبين) :

$$6\ CH_2O + 4\ NH_3 \rightarrow C_6H_{12}N_4 + 6\ H_2O$$

ـ أختبار الريزورسينول :

يؤخذ (١) مل من الفورم ألدهيد في أنبوب أختبار نظيف ويمزج بقطرة من الريزورسينول. ثم يسال المزيج على جدار أنبوب مائل يحوي (٢) مل من حمض الكبريت المركز. فيلاحظ حلقة بنفسجية عند سطح الفصل بين السائلين وتشكل راسب أبيض بمرور الزمن يتحول شيئاً فشيئاً إلى البنفسجي وهذا دليل على وجود الفورم ألدهيد .

٨-٢-٢- الكشف عن الأسيت ألدهيد CH_3CHO :

ـ أختبار β ـ النفتول :

يعطي β - النفتول مع الأسيت ألدهيد في وسط حمضي راسباً بلورياً أبيضَ من الأيتيليدن ثنائي β - النفتول ، درجة انصهاره ١٧٢ - ١٧٣ °م .

طريقة العمل :

أذب في أنبوب أختبار (٠,٢) غ من β - النفتول في (٢) مل من

حمض الخل الثلجي الحاوي على قطرتين من حمض كلور الماء المركز أضف إلى المزيج قطرتين من محلول مركز من المجهول ٥٠ % . خض المزيج جيداً ثم سخن لمدة خمس دقائق في الدرجة ٦٠ °م . ثم أغل المزيج . برد ، ثم خض السائل جيداً ، ثم أضف قطرة من الغول الإيتلي الممدد (٥٠ %) ، ثم خض السائل ثانية . يلاحظ راسب أبيض يتبلور في الغول الإيتلي وينصهر في الدرجة ١٧٢ – ١٧٣ °م دليل على وجود الأسيت ألدهيد .

٨-٢-٣- الكشف عن البنز ألدهيد C_6H_5-CHO :

يتم الكشف عن البنز ألدهيد بتفاعل كانيزارو المذكور سابقاً .

٨-٢- الكشف عن الأسيتون : CH_3-CO-CH_3 :

١ – تعطي المحاليل المائية للأسيتون حتى الممدة جداً منها مع كاشف نسلر رواسب بيضاء مصفرة، عديمة الشكل ، حلولة في الحموض وفي ملح سيان الصوديوم NaCN أو ملح سيان البوتاسيوم KCN.

لا يعتبر هذا التفاعل نوعياً من أجل الأسيتون لأنه مشترك مع الكيتونات العليا . ولكنه أكثر وضوحاً مع الأسيتون .

طريقة العمل :

ضع قطرة من الأسيتون في أنبوب أختبار ، وامزجها جيداً مع (٥) مل من الماء ، وأضف الناتج إلى أنبوب آخر يحوي (١٠) مل من كاشف نسلر . إن تشكل راسب أبيض مصفر على شكل كتلة عديمة الشكل دليل على وجود الأسيتون .

٢ – يعطي الأسيتون مع حمض الكبريت المركز لوناً رمادياً ، وإذا ما سخن المزيج ، تفحم الأسيتون وتصاعد غاز ثنائي أكسيد الكبريت .

٣– يعطي الأسيتون مع ثنائي كبريتيت الصوديوم(هيدروسلفيت الصوديوم) ناتج ضم بلورياً أبيضَ.

٤- الكشف عن الأسيتون بتحويله إلى اليودوفورم :

ضع في أنبوب أختبار قطرة من محلول اليود في يود البوتاسيوم و(٥) قطـرات مـن محلول (٢) ن NaOH . ثم أضف إلى محلول هيبويوديت الصوديوم المتشكل والعديم اللون قطرة من محلول مائي للأسيتون . لاحظ تشكل راسب أبيض مصفر ذي رائحة مميزة هو اليودوفورم. يجري هذا التفاعل بسرعة ودون تسخين .

$$I_2 + 2NaOH \longrightarrow NaOI + NaI + H_2O$$

$$3NaOI + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 \longrightarrow 3NaOH + I_3C\text{-}CO\text{-}CH_3$$

$$I_3C\text{-}CO\text{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow CHI_3 + NaO\text{-}CO\text{-}CH_3$$

أسيتات الصوديوم يودوفورم

٥- يعطـي الأسـيتون مع محلول نتروبروسيات الصوديوم في وسط قلوي لوناً أحمر برتقالياً .

طريقة العمل :

أذب (٥) قطـرات مـن الأسيتون في (٢) مل من الماء المقطر وأضف إلى المحلـول الـناتج (٣) قطـرات من محلول محضر حديثاً من نترو بروسيات الصـوديوم (١ %) $Na_2\ [Fe(CN)_5\ (NO)]$ ، و (٣) قطرات من محلول الصود الكاوي NaOH (١٠ %) ، لاحظ تلون المحلول بلون أحمر برتقالي .

يتغـير لون قسم منه عند معالجته بثلاث قطرات من حمض الخل الثلجي إلى اللون الأحمر الأرجواني الثابت ، بينما يتغير القسم الآخر الذي لم يضف إليه شيء إلى اللون الأصفر الفاتح بعد مضي ٢٠ دقيقة تقريباً .

يستخدم التفاعل الملون مع نتروبروسيات الصوديوم (أختبار ليغال) بالإضافة إلى الأختبار اليودوفورمي (أختبار ليبين) في الكشف عن الأسيتون . ولهـذا فهمـا يسـتعملان علـى نطاق واسع في المختبرات الطبية للكشف عن الأسيتون في البول (في حالة مرضى السكري) .