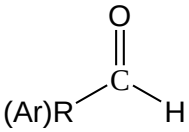
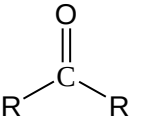
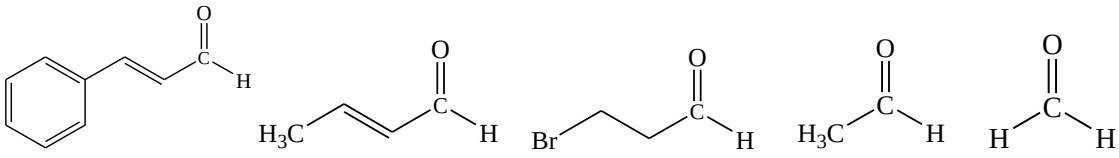
عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه
الجلستين الرابعة والخامسة : الكشف عن الألدهيدات والكيتونات

Aldehydes and Ketones

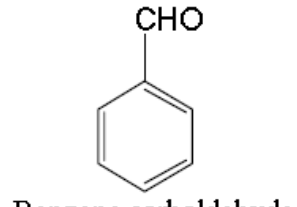
تحتوي الألدهيدات والكيتونات على زمرة الكربونيل C= O > كمجموعة وظيفية،وهي مركبات واسعة الانتشار في الطبيعه حيث توجد بالكربوهيدرات وبعض الهرمونات وفي غدد بعض الحيونات، يرمز للألدهيدات بالصيغة العامة  وفيها تتصل زمرة الكربونيل بجذر ألكيلي(أو عطري) وبذرة هيدروجين،بينما تأخذ الكيتونات الصيغة العامة  حيث ترتبط زمرة الكربونيل بجذرين ألكيلين أو عطريين.

تسمية الألدهيدات والكيتونات :تسمى الألدهيدات وفق قواعد الIUPAC بإسم الفحم الهيدروجيني مضاف اليه اللاحقة (ال) بحيث يبدأ الترقيم من زمرة الألدهيد

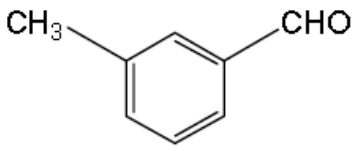


ميتانال إيتانال 3–برومو بروبانال بوتِنال 3–فنيل بروبِنال

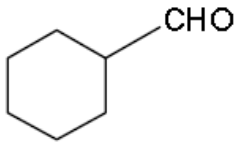
وعند اتصال مجموعة الألدهيد بمركب حلقي يتم تسمية المركب الحلقي ثم يتبع الاسم بكلمة كاربالدهيد Carbaldehyde مثل:



Benzene carbaldehyde
[Benzaldehyde]



3-Methyl benzene carbaldehyde

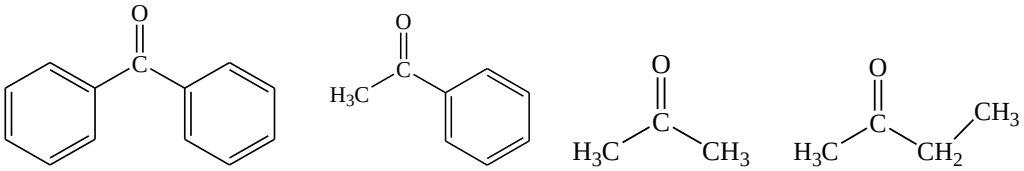


Cyclohexane carbaldehyde

كما تسمى بأسمائها الشائعة نسبة للحمض الكربوكسيلي المشتق منه بحذف كلمة حمض واستبدال النهاية وئيك بالنهاية ألدهيد

الألدهيد	التسمية	الحمض	التسمية
HCHO	فورم ألدهيد (ميتانال)	H-COOH	حمض الفورميك(حمض النمل)-حمض الميتانوئيك
CH3CHO	أسيت ألدهيد	CH3COOH	حمض الأسيتيك (حمض الخل)
CH3CHCHO	بروبيل ألدهيد(بروبانال)	CH3CH2COOH	حمض البروبانوئيك
PhCHO	بنز ألدهيد	PhCOOH	حمض البنزوئيك

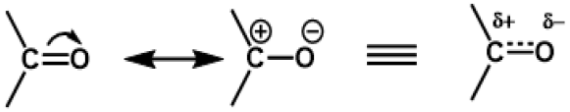
– تسمى الكيتونات حسب IUPAC بإسم الفحم الهيدروجيني الموافق مع إضافة اللاحقة (ون) ويرقم بحيث تأخذ مجموعة الكربونيل أصغر الأرقام كما تسمى الكيتونات بأسماء شائعة بوضع كلمة كيتون بعد مجموعتي الألكيل المرتبطتان بزمرة الكربونيل



بوتانون –2 بروبانون–2 (أسيتون) أسيتوفينون بنزوفينون

اتيل متيل كيتون دي متيل كيتون متيل فنيل كيتون دي فنيل كيتون

<u>مجموعة الكربونيل</u> : تعتبر زمرة الكربونيل زمرة غير مشبعة وقطبية بسبب فرق الكهرسلبية بين الكربون والأوكسجين بالإضافة لوجود رابطة ثنائية مشتركة بينهما حيث ينزاح الزوج الالكتروني باتجاه ذرة الأوكسجين ويحدث التشرد الجزئي الموضح بحيث تصبح ذرة الكربون مركز الكتروفيلي معرض لهجوم النوكليوفيلات وحدوث تفاعلات ضم عليها

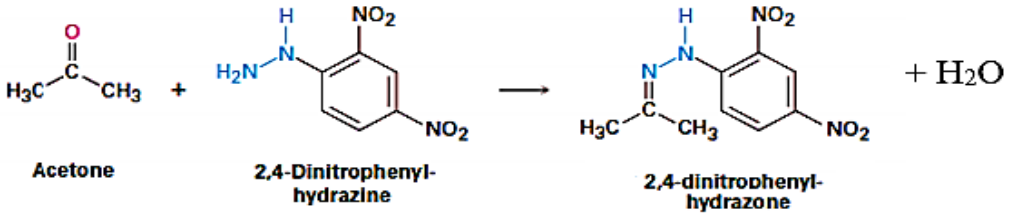


لذلك سيتم التركيز أولاً على الاختبارات التي تدل على وجود **الزمرة الكربونيلية** بالألدهيدات والكيتونات

عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه

أولاً تفاعل الاضافة لمجموعة الكربونيل مع مركب 4,2- ثنائي نترو فنيل هيدرازين

تعطي الألدهيدات والكيتونات بتفاعلها مع هذا الكاشف رواسب ملونة من الأصفر للبرتقالي مباشرة بعد عدة دقائق، ويسمى الناتج 2، 4 – ثنائي نترو فينيل الهيدرازون. وهذا دليل على وجود مجموعة كربونيل (ألدهيد أوكيتون) اليفاتية أما الالدهيدات والكيتونات العطرية فتعطي رواسب حمراء إلى صفراء غامقة.



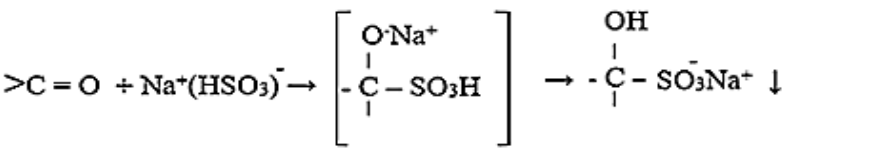
- **طريقة العمل:** ضع في ثلاث أنابيب إختبار نظيفة وجافة على التوالي المواد التالية:

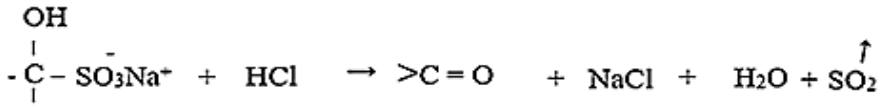
في الأنبوب الأول 1 مل فورم ألدهيد ، وفي الثاني 1 مل أسيتون وفي الثالث 1 مل بنز ألدهيد، ثم أضف إلى كل منها 1 مل من محلول 2، 4 – ثنائي نترو فينيل الهيدرازين في الميتانول بوجود حمض الكبريت ،خض الأنابيب الثلاثة قليلاً ثم اتركها فترة زمنية، لاحظ تشكل راسب أصفر في الأنبوب الأول وراسب برتقالي في الثاني وراسب برتقالي إلى أحمر في الثالث. سجل ملاحظاتك وأكتب المعادلات المعبرة عن التفاعلات.

ثانياً :تفاعل الإضافة لمجموعة الكربونيل مع ثاني كبريتيت الصوديوم:

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع ثاني كبريتيت الصوديوم ($NaHSO_3$) معطية نواتج ضم بلورية مميزة. وبمعالجة ناتج الضم المتشكل بحمض أو أساس يتحرر المركب الكربونيلي من جديد، ويستعمل هذا التفاعل لتنقية المركبات الكربونيلية من الشوائب.

أما المركبات الكربونيلية الحاوية على جذور كبيرة الحجم فلا تتفاعل مع هذا الكاشف بسبب الإعاقة الفراغية.

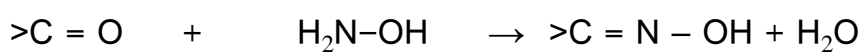




طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار 1 مل من الأسيتون وفي أنبوب ثاني 1 مل من الأسيت ألدهيد ، وفي أنبوب ثالث 1 مل من البنز ألدهيد، أضف إلى كل من الأنابيب الثلاث 3 مل من محلول كبريتيت الصوديوم 40% ، لاحظ انتشار كمية من الحرارة. ماهو لون الراسب المتشكل في كل حالة ؟ لاحظ الشكل البلوري للراسب. بعد ذلك افصل بالإبانة الراسب المتشكل في الأنابيب الثلاثة وأضف حمض كلور الماء أو هيدروكسيد الصوديوم وتحسس الرائحة المنطلقة من الأنابيب الثلاثة، دون ملاحظاتك واكتب المعادلات للتفاعلات الجارية .

ثالثاً :تفاعل الاضافة لمجموعة الكربونيل مع الهيدروكسيل أمين:

تتفاعل الألدهيدات وأغلب الكيتونات مع هذا الكاشف معطية نواتج تسمى بالأوكسيمات:

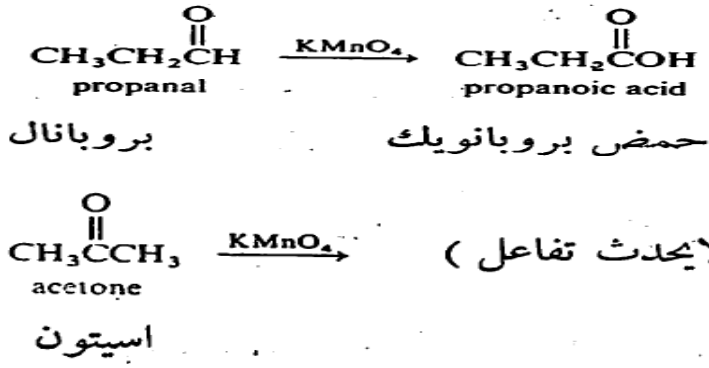


أوكسيم هيدروكسيل أمين مركب كربونيلي

طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار نظيف 1 مل من الكاشف وأضف إليه 1 مل من الفورم ألدهيد أو الاسيتون أو البنز ألدهيد، إذا لم تلاحظ أي تفاعل في درجة الحرارة العادية ، سخن أنبوب التفاعل مع خضه، ولاحظ تغير اللون. دون ملاحظاتك.

التفاعلات المميزة للألدهيدات: تتفاعل بعض الكواشف مع الألدهيدات فقط وهذا ما يميزها عن الكيتونات،من هذه الكواشف كواشف الأكسدة (محلول البرمنغنات ومحلول ثاني الكرومات، كاشف تولانز وكاشف فهلنغ) والتفاعل مع النشادر وأخيراً تفاعل كانيزارو.

1- <u>كواشف الأكسدة:</u> تتأكسد الألدهيدات بسهولة للحموض الكربوكسيلية الموافقه بمحاليل المؤكسدات الشائعة كالبرمنغنات أو ثاني الكرومات وغيرها من كواشف الأكسدة بينما تقاوم الكيتونات الأكسدة ضمن هذه الشروط



لذا ونظراً لسهولة أكسدة الألدهيدات مقارنه مع الكيتونات فتعتبر تفاعلات أكسدتها من أهم طرق التمييز بينها وبين الكيتونات ومن أهم كواشف الأكسدة الخاصة بالألدهيدات :

كاشف تولانز (Tollen's test): يتفاعل كاشف تولانز(محلول نترات الفضة النشادرية) مع الألدهيدات فقط مرجعاً شاردة الفضة Ag^+ إلى معدن الفضة، الذي يرسب على جدار الأنبوب على شكل مرآة ويتأكسد الألدهيد بدوره إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق، لذلك يستعمل هذا التفاعل في تفضيض الزجاج (تشكيل المرايا).

$$2Ag(NH_3)_2OH + RCHO \longrightarrow RCOOH + 4NH_3 + 2Ag\downarrow + H2O$$

ملاحظة : يتم تحضير كاشف تولانز(بحل 30gr من نترات الفضة في 500 ml ماء مقطر ثم يضاف للناتج محلول ماءات الأمونيوم10% فيتشكل راسب من أوكسيد الفضة في بادئ الأمر لا يلبث أن ينحل،يمدد بعد ذلك الحجم الى لتر فنحصل على الكاشف المطلوب.

طريقة العمل : خذ ثلاثة أنابيب ،ضع في الانبوب الأول 1 مل من الأسيت ألدهيد وفي الثاني 1 مل من البنز ألدهيد وفي الثالث 1 مل من الأسيتون. ثم أضف إلى كل منها 2 مل من كاشف تولانز. سخن

الأنابيب على حمام مائي حوالي 5 دقائق في حال عدم تشكل المرآة الفضية. ماذا تلاحظ؟ هل تتشكل المرآة في الآنابيب الثلاثة؟ دون ملاحظاتك.

كاشف فهلنغ (Fehling test): ترجع الألدهيدات أيضاً شوارد النحاس في كاشف فهلنغ (المحلول القلوي لكبريتات النحاس وطرطرات الصوديوم والبوتاسيوم) إلى شوارد النحاسي مشكلة راسباً بلون أحمر أو بني محمر من أكسيد النحاسي وتتأكسد بدورها إلى الحموض الكربوكسيلية حسب المعادلة التالية:

$$R\text{-}CHO + 2\ Cu^{+2} + 5OH^{-} \rightarrow RCOO^{-} + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

ويجب الانتباه إلى أن أغلب الألدهيدات العطرية لا تتفاعل مع كاشف فهلنغ.

طريقة العمل: ضع في ثلاثة أنابيب اختبار نظيفة وجافة 2 مل من مزيج محلولي فهلنغ الأول والثاني ثم أضف إلى الانبوب الأول 0.5 مل من الأسيت ألدهيد أو الفورم ألدهيد وإلى الثاني 0.5 مل من البنزألدهيد وإلى الثالث 0.5 من الأسيتون. ضع الأنابيب الثلاثة في حمام مائي يغلي مدة 5 دقائف. هل يتشكل راسب؟ ماهو لونه؟ سجل ملاحظاتك واكتب معادلات التفاعل.

ملاحظة : يتم تحضير محلول كاشف فهلنغ الأول بحل (34.64 gr) كبريتات النحاس $CuSO_4.H_2O$ بحوالي(350 ml) ماء مقطر ثم يمدد الحجم حتى 500 ml.

أما محلول فهلنغ الثاني فيحضر بإذابة 173 grمن ملح روشيل (طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم) و65 gr من هيدروكسيد الصوديوم في 350 ml ماء مقطر ثم يمدد الحجم حتى 500 ml.

عند الاختبار يمزج حجمان متساويان من المحلولان الأول والثاني

2- التفاعل مع النشادر: (تفاعل تشكل الأوروتروبين) (خاص بالفورم ألدهيد)

يتفاعل الفورم ألدهيد مع النشادر بوسط قلوي مشكلاً مركب بلوري ثابت بإسم الأوروتروبين (سداسي ميتيلين رباعي الأمين) المستخدم كمطهر للمجاري البولية، إذ يحرر الأوروتروبين ثانية الفورم ألدهيد بوجود حمض ما.

$$6HCHO + 4\ NH_3 \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

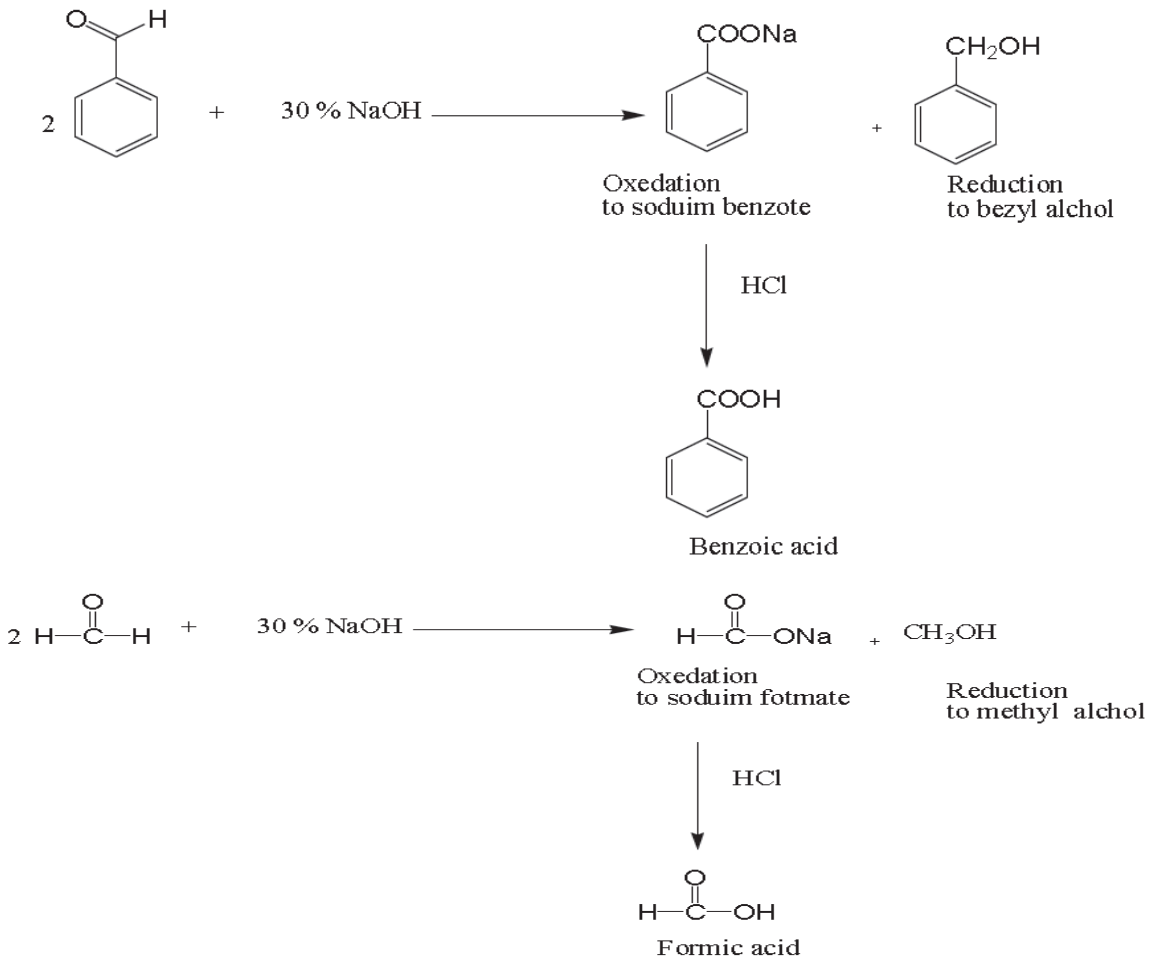
$$(CH_2)_6N_4 + 4H^{+} + 6H_2O \rightarrow 6\ HCHO + 4NH_4^{+}$$

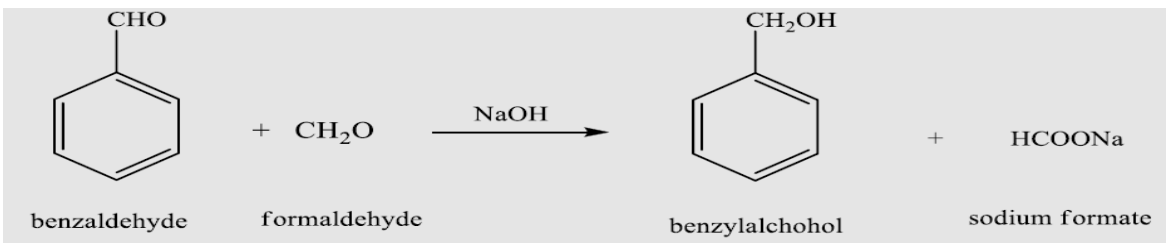
طريقة العمل: ضع في جفنة 5 مل من الفورمول وأضف إليها 2 مل من ماءات الأمونيوم المركزة، سخن الجفنة بلطف ولاحظ إنطلاق غاز النشادر، إذا لم تلاحظ ذلك أضف ثانية 1 مل من ماءات الأمونيوم المركزة وسخن حتى تمام الجفاف. بذلك تحصل على بلورات بيضاء من الأوروتروبين حلوة المذاق عديمة الرائحة . سجل ملاحظاتك وأكتب معادلة التفاعل.

إترك الجفنة تبرد ثم أضف إلى الراسب بضع قطرات من حمض كلور الماء، ماذا يحصل؟ أكتب معادلة التفاعل.

3- تفاعل كانيزارو Cannizaro reaction (الأكسدة والارجاع الذاتي للألدهيدات):

تعاني الألدهيدات التي لا تحوي على ذرة هيدروجين في الموقع α من زمرة الكربونيل(بنزألدهيد،فورم ألدهيد ،ثلاثي متيل أسيت الدهيد) في وسط قلوي أكسدة جزيئة ألدهيد إلى الحمض المقابل وإرجاع جزيئة أخرى إلى الغول الموافق أي أن إحدى جزيئات الألدهيد تتأكسد على حساب إرجاع جزيئة أخرى. يسمى هذا التفاعل بتفاعل كانيزارو:





عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه

طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار 1 مل من البنز ألدهيد، ثم أضف إليه 2 مل من محلول ماءات الصوديوم 3%، سخن أنبوب الإختبار على حمام مائي مع التحريك مدة 5 دقائق. برد الأنبوب وأضف إلى المزيج عدة قطرات من الماء المقطر لإذابة بنزوات الصوديوم المتشكلة. أفصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية بالإبانة ثم أضف إلى الطبقة المائية 0.5 مل من حمض كلور الماء المركز. لاحظ ترسب بلورات حمض البنزويك البيضاء، أكتب معادلات التفاعل

التفاعلات المميزة للكيتونات:

1- **التفاعل مع كاشف نسلر:** تعطي الكيتونات مع هذا الكاشف (K_2 (HgI_4) رواسب سبيخية بيضاء مصفرة عديمة الشكل ذوابة في الحموض وفي محلول سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم محررة الكيتون من جديد.

طريقة العمل : ضع في أنبوب اختبار نظيف قطرة من الأسيتون مثلاً وامزجها جيداً مع ٥ مل من الماء المقطر، أضف هذا المزيج إلى أنبوب آخر يحوي ٦ مل من كاشف نسلر. لاحظ تشكل راسب أبيض سبيخي.

ملاحظة: يحضر كاشف نسلر على قسمين حيث يتم بالقسم الأول اذابة 13.55grمن كلور الزئبق مع 36 gr من يود البوتاسيوم بالماء المقطر ويمدد الحجم حتى 500 مل

القسم الثاني يذاب 135 gr من هيدروكسيد الصوديوم في 500 مل ماء مقطر قبل اجراء الاختبار بكاشف نسلر يمزج 190 مل من القسم الأول مع 80 مل من القسم الثاني فنحصل على كاشف نسلر جاهز للاستعمال.

2- تفاعل الكيتونات مع محلول نتروبروسيد الصوديوم :

تتفاعل الكيتونات أيضاً مع محلول نتروبروسيد الصوديوم Na_2 $(Fe(CN)_5NO).3H_2O$.في وسط قلوي ملونه المحلول بلون أحمر يسمى هذا التفاعل تفاعل "ليفال" .

طريقة العمل :ضع في أنبوب اختبار ١ مل من الأسيتون وفي أنبوب آخر ٢ مل من الأسيتوفينون، ثم أضف إلى كل منهما ٠,٥ مل من كاشف نتروبروسيد الصوديوم ١٪ المحضر حديثاً وعدة قطرات من

محلول ماءات الصوديوم ١٠٪ حتى ظهور اللون الأحمر البرتقالي ، خذ قسماً من المحلول النهائي وعالجه بثلاث قطرات من حمض الخل الثلجي، لاحظ تغير اللون إلى الأحمر الأرجواني الثابت في حين يتغير لون القسم غير المعالج بحمض الخل الثلجي تلقائياً إلى اللون الأصفر الفاتح بعد مايقارب عشرين دقيقة.

3- تفاعل الكيتونات مع اليود ويود البوتاسيوم (تفاعل اليودوفورم):

تتفاعل الكيتونات الحاوية على مجموعة أستيل /- CH3CO/ مثل الأسيتون والأسيتوفينون .. مع اليود في يود البوتاسيوم وفي وسط قلوي في درجة الحرارة العادية معطيةً راسباً أصفراً من اليودوفورم. إن إختبار اليودوفورم حساس جداً تجاه الأسيتون حتى لو كان بنسبه ضئيلة ٠،٠٤٪ يستخدم هذا التفاعل للكشف عن الأسيتون في بول مرضى السكري.

$$2NaOH + I_2 \longrightarrow 2NaOI + 2HI$$

$$CH3CHROH + NaOI \longrightarrow CH_3COR + NaI + H_2O$$

$$CH3COR + 3NaOI \longrightarrow Cl_3COR + 3NaOH$$

$$Cl3COR + NaOH \longrightarrow NaOCOR + CHI_3$$

Sod.salt **Iodoform**

<u>طريقة العمل:</u> ضع في أنبوب اختبار ١ مل من محلول اليود في يود البوتاسيوم (٢,٥ غ يود في ١٠٠ مل ماء يحوي ٥ غ يود البوتاسيوم) وأضف إليه ٣ مل من محلول ماءات الصوديوم ٢ نظامي ، ثم أضف إلى المزيج ٠,٥ مل من الاسيتون . لاحظ تشكل راسب أصفر ذي رائحة مميزة، ما هو هذا الراسب ؟ واكتب معادلات التفاعل.

عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه