

## الألدهيدات والكيونات

مجموعة الكربونيل مميزة لكل من الألدهيدات والكيونات، تتميز هذه المجموعة الوظيفية بالنشاط الكيميائي وذلك بسبب الاختلاف في السالبية الكهربائية بين ذرة الأكسجين وذرة الكربون، فُتَشَحَن ذرة الأكسجين بشحنة سالبة بينما يتم شحن ذرة الكربون بشحنة موجبة، مما يجعل مجموعة الكربونيل نشطة كيميائياً.

تختلف الألدهيدات عن الكيونات في احتواء الألدهيدات على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل ترتبط مع ذرة كربون الكربونيل، ولكن في الكيونات ترتبط ذرة كربون الكربونيل مع ذرتين كربون أخرتين، والتي قد تكون تابعة لمجموعة ألكيل أو أريل أو تكون كجزء من الحلقة.

لاحظ عند تسمية الألدهيدات والكيونات:

Ethane (alkane) & Ethanal (aldehyde)

Methane (alkane) & Methanal (aldehyde)

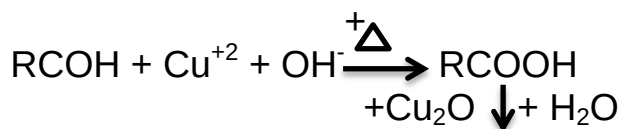
.

Propane (alkane) & Propanone (ketone)

Butane (alkane) & Butanone (ketone)

| الكيونات | الألدهيدات                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | اسم الاختبار                                                                                                                       |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| —        | <p style="text-align: center;">+</p> <p>نتيجة الفعل الاختزالي للألدهيدات يتم اختزال نترات الفضة النشادرية وتترسب الفضة في صورة راسب أسود، بزيادة التعرض للتسخين تظهر الفضة في صورة مرآة لامعة على جدار الأنبوبة، ويمكن تفسير النتيجة الموجبة أيضاً من خلال، أن عنصر الفضة عامل مؤكسد، يؤكسد الألدهيد إلى الحامض العضوي المقابل ويُخْتَزَل هو إلى راسب أسود.</p> <p> <math display="block">\text{AgNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{AgOH} + \text{NaNO}_3</math> <math display="block">2\text{AgOH} + \text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH} + 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}</math> </p> <p>ولا بد من ملاحظة أنه يلزم استخدام نترات الفضة في صورة نشادرية في هذا الاختبار وذلك حتى لا تترسب في الوسط القلوي (علل استخدام نترات الفضة في صورة نشادرية؟).</p> | <p style="text-align: center;">(1)<br/> <math>\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}</math><br/> نترات الفضة النشادرية<br/> (تولين)</p> |

|   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |          |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| - | <p style="text-align: center;">+</p> <p>جوهر كشاف شيف يتم تحضيره بإذابة صبغة أحمر الفوكسين (الروزأنيلين) في الماء ثم إزالة لونها بإمرار غاز ثاني أكسيد الكبريت أو بإضافة كبريتيت الصوديوم أو بيكبريتيت الصوديوم، ونتيجة هذا يحدث اتحاد بين صبغة الـروز أنيلين وبين حمض الكبريتوز ويتكون ناتج عديم اللون وهذا الناتج غير ثابت، حيث بمجرد أن يتم إضافة الألدheid، يُفقد حمض الكبريتوز ويظهر لون الصبغة مرة أخرى، ولذلك نجد أن النتيجة الموجبة لاختبار شيف هو ظهور لون أحمر قرمزي.</p> <p><u>يجب الأخذ في الاعتبار أن:</u> 1- الحرارة</p> <p>2- المحاليل القلوية</p> <p>3- الأملاح القلوية للأحماض الضعيفة،</p> <p>كل هذه العوامل تساعد على فك الارتباط بين حمض الكبريتوز وبين صبغة الـروز أنيلين، لذلك لا يتم إجراء اختبار شيف إلا على البارد وفي غياب العوامل السابقة، حيث أن هذه العوامل من المعلوم عنها أنها تفك الارتباط بين حمض الكبريتوز والصبغة وبالتالي فإنه في هذه الحالة لن يكون من الممكن معرفة هل ظهور اللون راجع إلى قدرة الألدheid الاختزالية في فك الارتباط بين الحمض والصبغة، أم أن اللون قد ظهر بسبب أحد هذه العوامل.</p> <p><u>لاحظ أيضاً أن بعض الألدheids العطرية لن ينجح معها اختبار شيف، مثل الفانيلين.</u></p> | (2) شيف  |
| - | <p style="text-align: center;">+</p> <p>ألدheid + فينيل هيدرازين هيدروكلوريد + حديدي سيانيد البوتاسيوم في وجود حمض الهيدروكلوريك المركز، يظهر لون أحمر ناصع.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | (3) شريف |



راسب أحمر طوبي من أكسيد النحاسوز

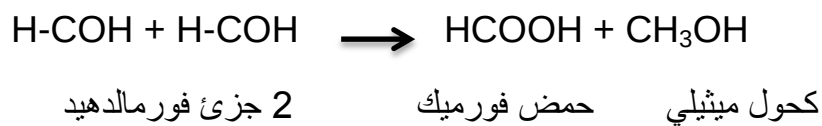
يجب الأخذ في الاعتبار أن اختبار فهلنج وبندكت لهم نفس الأساس النظري، بشرط أن تحتوي الألدهيدات على ذرة هيدروجين ألفا، أي تكون أول ذرة كربون بعد المجموعة الفعالة محتوية على هيدروجينة واحدة على الأقل، ولذلك من الناحية النظرية يمكن القول أن اختبار بندكت (فهلنج) يعطي نتيجة سالبة مع ألدهيدات مثل الفورمالدهيد (الميثانال) وكذلك البنزالدهيد، حيث أن كليهما لا يحتوي على هيدروجين ألفا، إلا أنه في حالة ألدheid مثل الفورمالدهيد وُجد أنه من الناحية العملية، أي عند إجراء الاختبار معملياً نجح اختبار بندكت (فهلنج) مع الفورمالدهيد وأعطى نتيجة موجبة، وقد تم تفسير هذه الظاهرة بواسطة العالم "ستانسلاو كاتيزارو"، الذي أوضح أنه في حالة الفورمالدهيد وعند اتباع نفس الظروف التي يتم إجراء تفاعل بندكت (فهلنج) فيها، من حيث توفير الوسط القلوي والعامل المؤكسد، وُجد أنه لم تختفي القدرة الاختزالية بالكامل للألدheid حيث تكون جزئ من ح. الفورميك وجزئ آخر من الميثانول، وبالتالي لم تختفي القدرة الاختزالية بالكامل للفورمالدهيد، بل ضُعفت فقط، حيث أن ح. الفورميك ضعيف من حيث القدرة الاختزالية وليست مختفية منه تماماً.

وعلى الجانب الآخر مع ألدheid مثل البنزالدهيد، أوضح كاتيزارو أنه نتج عن إجراء تفاعل بندكت عليه، نتج جزئ من ح. البنزويك، وجزئ آخر من الكحول البنزيلي، وبالتالي اختفت القدرة الاختزالية تماماً.

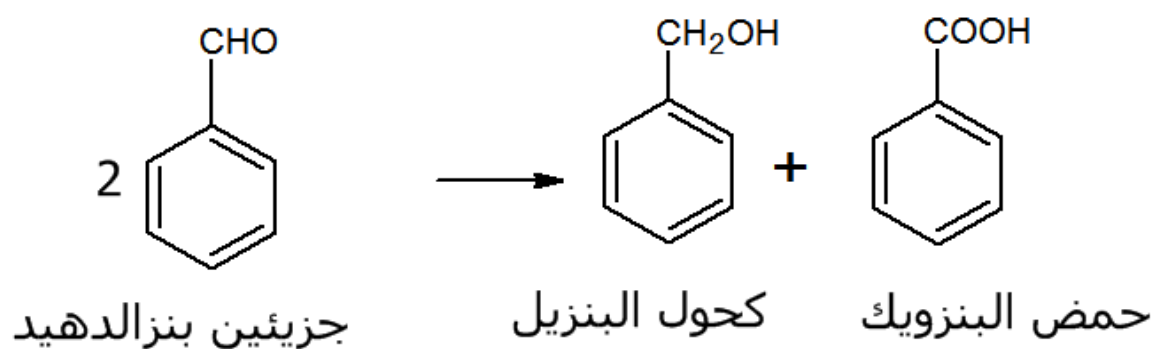
(4)  
فهلنج "بندكت له نفس الأساس  
النظري"

تفاعل كاتيزارو:

1- الفورمالدهيد:



2- البنزالدهيد:



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>—</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <p>+</p> <p>ألدهيد + ريزورسينول(فينول ثنائي) + حمض كبريتيك مركز، النتيجة الموجبة تكوّن حلقة حمراء(قرمزية)(بنفسجية) مع الفورمالدهيد، بينما في حالة الأسيتالدهيد، تتكوّن حلقة بنية.</p>                                                                                            | <p>(5)</p> <p>الريزورسينول</p>                                                                                                             |
| <p>—</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <p>أسيتالدهيد + هيدروكسيد صوديوم، ثم التسخين على لهب مباشر، تكون النتيجة الموجبة هي ظهور راسب أصفر مع تكوّن رائحة كريهة.</p>                                                                                                                                                     | <p>(6) صمغ الألدهيد</p> <p>NaOH test</p> <p>"ينجح مع الأسيتالدهيد فقط"</p>                                                                 |
| <p> <math display="block">\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 \longrightarrow \text{Cl}_3\text{COCH}_3 + 3\text{HI}</math> <math display="block">\text{Cl}_3\text{COCH}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Cl}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{COONa}</math> </p> <p>أسيئات الصوديوم</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <p> <math display="block">\text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{I}_2 \longrightarrow \text{Cl}_3\text{CHO} + 3\text{HI}</math> <math display="block">\text{Cl}_3\text{CHO} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Cl}_3\text{H} + \text{HCOONa}</math> </p> <p>يودفورم فورمات الصوديوم</p> | <p>(7) اليودفورم على البارد</p> <p>ينجح مع المركبات التي تحتوي على مجموعة أسيثيل، لذلك ينجح مع الأسيتالدهيد، وكذلك مع الأسيتون "كيتون"</p> |
| <p>+</p> <p>أسييتون + نيتروبروسيد الصوديوم + هيدروكسيد الصوديوم، والنتيجة الموجبة لون أحمر برتقالي.</p> <p> <math display="block">\{\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}\}^{-2} + \text{RCOCH}_2^-</math> </p> <p>↓</p> <p>أنيون الكيتون      أنيون نيتروبروسيد الصوديوم</p> <p> <math display="block">\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}-\text{CH}_2(\text{OR})^{-2}</math> </p> <p>أنيون المعقد</p> <p>هناك بعض الكيتونات الأخرى التي يعطي معها اختبار نيتروبروسيد الصوديوم نتيجة موجبة مثل: الإيثايل ميثيل كيتون، والأسيتوفينون، بينما يعطي هذا الاختبار نتيجة سالبة مع كيتون مثل البنزوفينون.</p> | <p>—</p>                                                                                                                                                                                                                                                                         | <p>(8)</p> <p>نيتروبروسيد الصوديوم</p> <p>"مميز للأسيتون"</p>                                                                              |

|   |                                                                                                                                                                                                 |                  |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| - | $\text{R-CO-H} + \text{H}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{R-COOH} + \text{Cr}^{+3}$ <p>(يتأكسد الأدهيد إلى الحمض العضوي المقابل ويظهر أيون الكروميوم الذي يتدرج لونه من الأزرق للأخضر).</p> | (9) حمض الكروميك |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|

### العمل:

#### 1- اختبار شيف

5 نقط أدهيد (فورمالدهيد- أسيتالدهيد) + 5 نقط جوهر كشاف شيف والنتيجة الموجبة هي ظهور لون أحمر قرمزي.

#### 2- اختبار الريزورسينول

5 نقط أدهيد (فورمالدهيد- أسيتالدهيد) + 2 نقطة ريزورسينول + 15:10 نقطة حمض كبريتيك مركز على الجدار مع تجنّب الرجّ، والنتيجة الموجبة ظهور حلقة حمراء (قرمزية) (بنفسجية) مع الفورمالدهيد، وظهور حلقة بنية مع الأسيتالدهيد.

#### 3- اختبار اليودوفورم على البارد

5 نقط (أسيتالدهيد أو أسيتون) + 5 نقط يود + 1 نقطة هيدروكسيد صوديوم، والنتيجة الموجبة هي ظهور بلورات سمنية كثيفة (راسب سمني).

#### 4- اختبار نيتروبروسيد الصوديوم

5 نقط أسيتون + 5 نقط نيتروبروسيد الصوديوم + 5 نقط من هيدروكسيد الصوديوم، والنتيجة الموجبة معقدّ لونه أحمر برتقالي.

#### 5- اختبار صمغ الأدهيد

5 نقط (أسيتالدهيد) + 5 نقط هيدروكسيد صوديوم، ثم التسخين على لهب مباشر، والنتيجة الموجبة تكوّن راسب أصفر مع ظهور رائحة كريهة (رائحة الصمغ).

