جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

التشخيص العضوي العملي

الكشف عن الالديهايدات والكيتونات والتمييز بينهما

لطلبة المرحلة الرابعة

المحاضرة الخامسة

المدرس المساعد

احمد حاجم سلطان

aSultan@tu.edu.iq

الكشف عن الالديهايدات والكيتونات

أ-كاشف برادي (Brady's Reagent)

تحذيـــــــــــــــر : العديد من مركبات الفنل هيدرازين يعتقد بان لها تاثيرات سرطانية. لذلك عليك الحذر عند استخدام هذا الكاشف وتجنب ملامسة الكاشف .

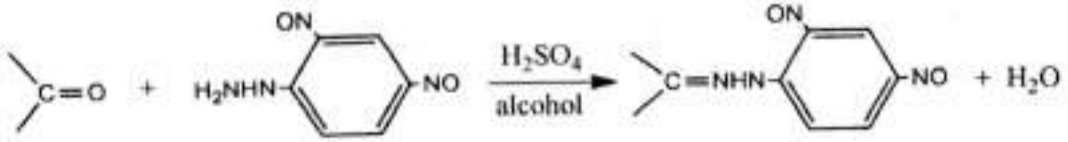
تحضيـر الكاشف: اذب (3غم) من 2,4-dinitrophenyhydrazine في (15 مل) من حامض الكبريتيك المركز في بيكر. ببطئ شديد اضف مع التحريك (23 مل) من الماء المقطر حتى تذوب المادة الصلبة . اضف (75 مل) من الايثانول)95٪ الى المحلول الدافئ خلال عملية التحريك. بعد التحريك الشديد، قم بترشيح المحلول من اية شوائب ربما تكون عالقة. الكاشف المحضر يكون ذا لون برتقالي-احمر.

(الكاشف يجب ان يحضر بشكل جديد عند كل عملية استخدام)

طريقة الكشف: اضف قطرة واحدة من السائل المجهول الى انبوبة اختبار واضف لها (1 مل) من كاشف برادي. اذا كان المجهول صلب، اذب (10 ملغم) من المجهول في اقل كمية ممكنة من الايثانول 95٪ او ايثر. رج المحلول جيدا قبل اضافة الكاشف. معظم الالديهايدات والكيتونات سوف تعطي راسب اصفر مباشرة بعد الاضافة. بعض المركبات تحتاج الى 15 دقيقة حتى يتم التفاعل والحصول على كشف ايجابي.

(اذا لم يتكون راسب انتظر 10 دقائق).

النقـــــــاش: هذا الكشف خاص بالكشف عن مجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات. الاسترات في العادة لا تعطي كشف ايجابي لذلك لا يتم الكشف عنها في هذا الكاشف. لون الراسب المتكون في العادة هو المرشد لمعرفة عدد الاواصر المزدوجة المتعاقبة في المركب الاصلي (الالديهايد او الكيتون). المركبات التي لا تحتوي على اواصر مزدوجة متعاقبة مثل سايكلوهكسانون ، تعطي راسب اصفر ، بينما الكيتونات المتعاقبة ، مثل بنزوفينون تعطي رواسب برتقالية الى حمراء . المركبات التي تكون عالية الاقتران (تحتوي على نسبة عالية من الاواصر المزدوجة المتعاقبة) تعطي راسب احمر في العادة . لكن يجب الاخذ بنظر الاعتبار ان الكاشف هو نفسه ذا لون برتقالي الى احمر ، لذلك يجب الحذر في تشخيص المركبات المتعاقبة.



بعض مركبات الاليل والبنزيل للكحولات تعطي كشف ايجابي بسبب تاكسد هذه المركبات بسهولة بواسطة هذا الكاشف الى الالديهايدات والكيتونات المقابلة. بعض انواع الكحولات الغير نقية (تحتوي شوائب محتوية على مجموعة كاربونيل)

ممكن ان تعطي كشف ايجابي بواسطة كاشف برداي . لكن في هذه الحالة فان كمية الراسب تكون قليلة جدا لذلك ممكن تجاهلها. الاعتماد على الكشف الطيفي يجب ان يؤكد هوية المركب ويعطي تشخيص ادق.

ب-كشف الايودوفورم (الكشف عن مجموعة CH_3CO)

تحذيـــــــــــــــــر : يجب الحذر عند التعامل مع محلول اليود لانه يحتوي على نسبة عالية من السمية

تحضير الكاشف: يحضر محلول اليود من خلال اذابة (20 غم) من يوديد البوتاسيوم مع (10غم) من اليود الصلب في (100 مل) من الماء المقطر . محلول هيدروكسيد الصوديوم 10٪ يحضر باذبة (10 غم) هيدروكسيد الصوديوم في (100 مل) من الماء المقطر.

طريقة الكشف: حضر حمام ماني (60-70 م) في بيكر. باستخدام الماصة . اضف 6 قطرات من المادة السائلة المجهولة الى انبوبة اختبار كبيرة . اذا كانت المادة المجهولة صلبة اذب 0.06 غرام في 1 مل من الماء المقطر (يستخدم الدايوكسان او 1,2-داي ميثوكسي ايثان اذا كانت المادة غير ذائبة في الماء). اضف (2 مل) من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10٪ وضع انبوبة الاختبار في الحمام المائي. اضف (4 مل) من محلول اليود الى انبوبة الاختبار (الاضافة تكون على شكل دفعات 1 مل في كل مرة) . احكم اغلاق فوهة انبوبة الاختبار بسداد ورج المحلول بشكل جيد بعد كل اضافة.

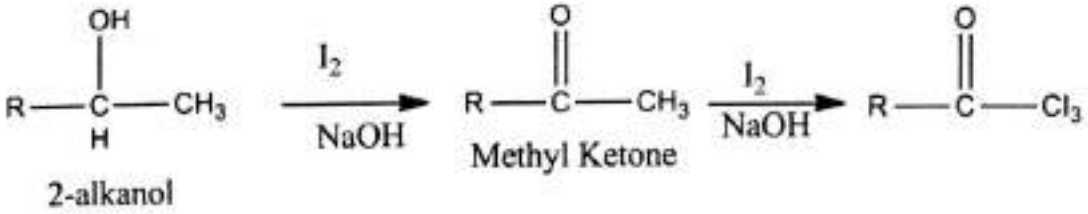
سخن المحلول داخل الحمام المائي لمدة 5 دقائق (قم بتحريك انبوبة الاختبار بين فترة واخرى). من المحتمل في هذه المرحل تغير اللون الغامق لمحلول اليود.

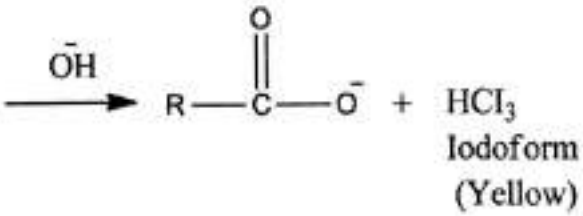
اذا كان اللون الغامق للكاشف ما يزال ظاهرا، تابع تسخين المحلول. اضف محلول هيدروكسيد الصوديوم 10٪ الى انبوبة الاختبار الى حين اختفاء اللون الاسود. اغلق انبوبة الاختبار بسداد ورجها بشكل جيد اثناء عملية الاضافة. تجنب اضافة كمية كبيرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

بعد تغير لون المحلول، اضف (10 مل) من الماء المقطر الى انبوبة الاختبار. احكم غلق انبوبة الاختبار بسداد ورج بشكل قوي. اترك المحلول ليستقر لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة. ظهور راسب اصفر باهت هو الايودوفورم CHI_3 هو دليل على احتواء المجهول على مجموعة مثيل كيتون او مركب من السهولة اكسدته الى المثل كيتون ، مثل 2-الكانون. الكيتونات الاخرى من الممكن ان تغير لون محلول اليود الاسود ، ولكنها لن تعطي راسب اصفر الا اذا كانت هناك شوائب محتوية على المثل كيتون. الايودوفورم المتكون هو راسب اصفر ينصهر عند 119-121 م .

ملاحظة : في بعض الاحيان يتكون محلول اصفر بدل الراسب الاصفر. في هذه الحالة يجب الاعتماد على التشخيص الطيفي لاعطاء تشخيص ادق.

النقـــاش: يعتمد هذا الكشف على وجود مجموعة المثل كيتون حيث ان هذه المركبات المحتوية على هذه المجموعة لها القابلية على اعطاء راسب اصفر عند معاملتها مع محلول اليود القاعدي . بصورة عامة هذا الكشف يكشف عن مجموعة المثيل المرتبطة بمجموعة كاربونيل او مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بمجموعة مثيل (2-الكانول) مثل ايزوبروبانول.





ملاحظة : (الاستلديهايد هو الالديهايد الوحيد الذي يعطي كشف ايجابي في هذا الاختبار).

التمييز بين الالديهايدات والكيتونات

كاشف تولن (كشف المراة الفضية) Tollen's Reagent

تحذيـــــــــر : يجب ان يحضر الكاشف مباشر قبل عملية الاستخدام . بعد عملية الكشف يجب التخلص من الكاشف المتبقي من خلال تحميضه بواسطة 5٪ حامض الهيدروكلوريك والتخلص منه في حاويات خاصة مصممة لهذا الغرض. يميل هذا الكاشف لتكوين مادة (Silver Fulminate) ، مادة شديدة الانفجار ، لذلك لا يجب الاحتفاظ بالمحاليل المحتوية على مزيج من كاشف تولن.

تحضير الكاشف :

تحضير محلول A : اذب (3غم) من نترات الفضة في (30 مل) من الماء المقطر.

تحضير محلول B : حضر محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 10٪.

يجب ان يحضر الكاشف بشكل مباشر كل مرة يتم فيها الكشف. لتحضير الكاشف ، امزج (1 مل) من محلول A مع (1مل) من محلول B . تكون راسب اوكسيد الفضة مباشرة بعد الاضافة. اضف مع التحريك قطرات من محلول الامونيا (10٪) الى ان تذوب المادة الصلبة. الاضافة تكون قطرة قطرة.

طريقة العمل: اذب قطرة واحدة من المادة المجهولة اذا كانت سائلة او (10 ملغم) من المادة المجهولة اذا كانت صلبة في اقل كمية ممكنة من الايثر. اضف هذا المحلول بشكل بطئ الى انبوبة اختبار تحتوي (2-3 مل) من الكاشف ، رج المزيج بشكل جيد ، في بعض الاحيان تحتاج الى تدفئة المحلول في حمام مائي دافئ اذا لم يتكون راسب.

النتـــائج: معظم الالديهايدات تختزل محلول نترات الفضة الامونياكية لتعطي معدن الفضة بشكل راسب (مراة فضية). بينما تتاكسد الالديهايدات الى الحوامض الكاربوكسيلة المقابلة.

$$RCHO + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow 2Ag_{(s)} + RCOONH_4 + H_2O + 3NH_3$$

ملاحظة :الكيتونات لا تعطي كشف ايجابي في هذا الاختبار. هذا الكشف يستخدم فقط في حالة اظهر المركب المجهول احتوائه على مجموعة الديهايد او كيتون .

كاشف جونز Jones Oxidation

هذا الكاشف يكشف عن الالديهايدات والكحولات الاولية والثانية (لا يكشف عن الكحولات الثالثية) . يعتمد هذا الكاشف على مبدأ سهولة تاكسد الالديهايدات الى الحوامض الكاربوكسيلية المقابلة بواسطة حامض الكروميك. الراسب الاخضر المتكون هو بسبب تكون (Chromous sulfate).

$$2CrO_3 + 2H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} 2H_2CrO_4 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

$$\underset{\text{Orange}}{3RCHO + H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4} \longrightarrow 3RCOOH + \underset{\text{Green}}{Cr_2(SO_4)_3} + 4H_2O$$

ملاحظة: هذا الكشف لا يميز بين الالديهايدات وبين الكحولات الاولية والثانوية . لذلك من اجل الحصول على دقة اعلى في التشخيص يتم الكشف عن المجهول الذي اعطى كشف ايجابي في كاشف جون بكشوفات اخرى مثل كشف 2,4-dinitrophenyl hydrazine **(الكشف عن مجموعة الكاربونيل) اذ ان الالديهايدات تعطي كشف ايجابي بينما الكحولات لا تستجيب. يمكن استخدام كاشف تولن كذلك للتميز بين الالديهايدات والكحولات حيث يعطي مراة فضية مع الالديهايدات بينما لا يستجيب مع الكحولات.**

ارجع الى صفحة(5)

طريقة الكشف: اذب كمية قليلة من المادة المجهولة في 2 مل من الماء او الاسيتون ثم اضف قطرة من محلول (CrO_3/H_2SO_4) **ظهور لون ازرق الى اخضر يدل على وجود الالديهايد او الكحول الاولي او الثانوي . اما الكحول الثالثي فلا يستجيب للكاشف**