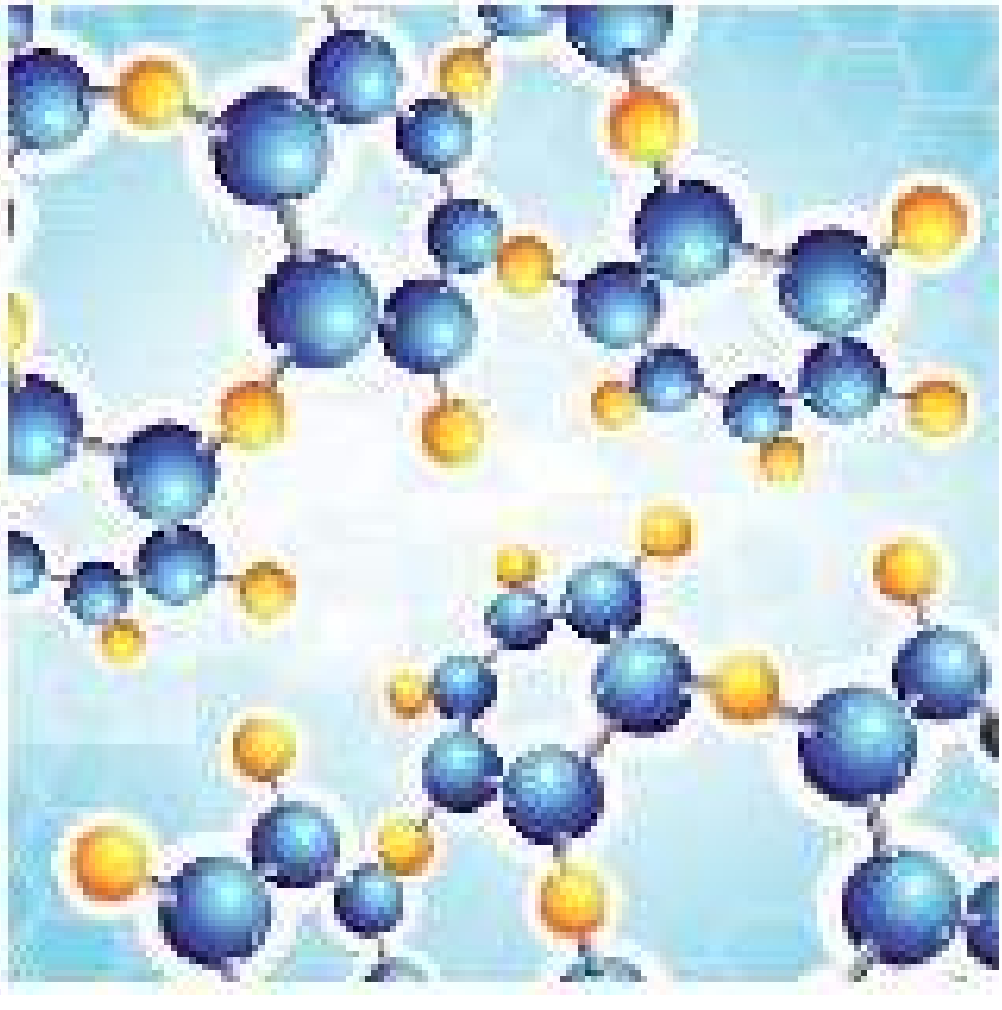
الفصل السابع

7

الكيمياء العضوية للهيدروكاربونات المعوضة

Organic Chemistry for Substituted Hydrocarbons



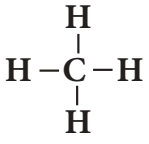
بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يحدد المجموعة الوظيفية في المركب من خلال الصيغة البنائية له .
- ☐ يطبق نظام التسمية ايوباك (IUPAC) لتسمية المركبات العضوية (الهيدروكاربونات المعوضة) .
- ☐ يعرف الخواص الفيزيائية للمركبات الهيدروكاربونية المعوضة ودراسة الخواص الكيميائية وتفاعلاتها .
- ☐ يعرف طرائق التحضير لهذه المركبات .
- ☐ يميز بين انواع الكحولات وبين الالديهايدات والكيتونات باستخدام طرائق كشف خاصة .
- ☐ يعرف اهمية واستخدامات هذه المركبات في الحياة اليومية .

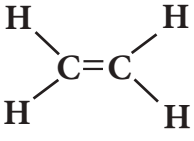
1-7 مقدمة

درست سابقاً الكيمياء العضوية والتي هي احد فروع علم الكيمياء الذي يهتم بدراسة خواص وتركيب وتفاعلات الانواع المختلفة للمركبات التي يكون فيها عنصر الكاربون اساسياً في تكوينها اضافة الى عناصر اخرى. ومنها الهيدروكاربونات بوصفها ابسط المركبات العضوية، اذ تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين فقط وعرفت ان هذه المركبات ترتبط فيها ذرات الكاربون بأواصر تساهمية مفردة وتسمى هيدروكاربونات مشبعة الكانات (اليفاتية ذات سلسلة مفتوحة وحلقية)، وهيدروكاربونات غير مشبعة ترتبط فيها ذرات الكاربون فيما بينها بأواصر تساهمية مزدوجة كالالكينات وثلاثية كالالكاينات ومنها الاروماتي كالبنزين ومشتقاته.

عرفنا الصيغ البنائية (التركيبية) للمركبات العضوية واهميتها في التمييز بين مركبات مختلفة تشترك في صيغة جزيئية واحدة وتعرف بالايزومرات حيث تكون مختلفة في درجات الغليان والانصهار والخواص الفيزيائية والكيميائية.



(ميثان)
هيدروكاربون مشبع
اصرة مفردة



(اثيلين)
هيدروكاربون غير مشبع
اصرة مزدوجة

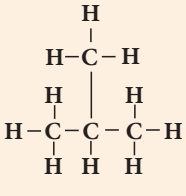
(استيلين)
هيدروكاربون غير مشبع
اصرة ثلاثية

(بنزين)
هيدروكاربون غير مشبع
مركب اروماتي (حلقي)

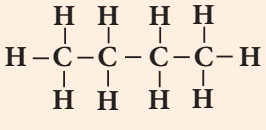
مثال 7-1

ما الصيغتان البنائيتان للمركبين ن - بيوتان و 2 -مثيل بروبان(ايزو بيوتان) واللذان لهما نفس الصيغة الجزيئية C_4H_{10}.

الحـل:



2 - مثيل بروبان



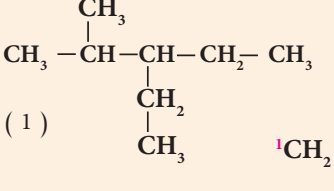
ن - بيوتان

وكما هو متوقع فالمركبين مختلفين في خواصهما الفيزيائية والكيميائية على الرغم من كونهما يمتلكا نفس الصيغة الجزيئية.

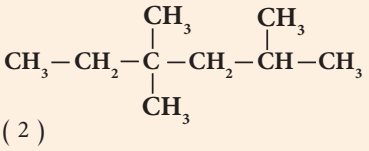
تسمى المركبات العضوية كما تعرفت سابقاً حسب تسمية نظام الايوباك IUPAC ويمكن الاستعانة بالجدول (7 - 1) لهذا الغرض.

مثال 7-2

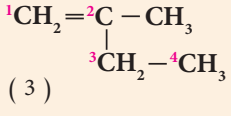
ما اسم كل من المركبات التالية وفق نظام IUPAC :



(1)



(2)



(3)

الحـل:

(1) 3 - اثيل - 2 مثيل بنتان

(2) 2، 4، 4 - ثلاثي مثيل هكسان

(3) 2 - مثيل - 1 - بيوتين

تمرين 7-1

اكتب جميع الصيغ التركيبية للمركب C_5H_{12} مع تسميتها.

الجدول 7 - 1

اختلاف تسمية الالكانات والالكينات والالكاينات

عدد ذرات الكاربون	المقطع اللاتيني	الكان (ان)	الكين (ين)	الكاين (اين)
C1	ميث	ميثان	-	-
C2	إيث	إيثان	إيثين	إيثاين
C3	بروب	بروبان	بروبين	بروباين
C4	بيوت	بيوتان	بيوتين	بيوتاين
C5	بنت	بنتان	بنتين	بنتاين
C6	هكس	هكسان	هكسين	هكساين
C7	هبت	هبتان	هبتين	هبتاين
C8	اوكت	اوكتان	اوكتين	اوكتاين
C9	نون	نونان	نونين	نوناين
C10	ديك	ديكان	ديكين	ديكاين

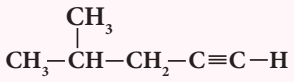
ان كل مركب هيدروكاربوني عضوي لا بد وان يحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين بشكل اساسي، إلا ان هناك عدد كبير من المركبات العضوية تحتوي على عناصر أخرى مثل الاوكسجين والنتروجين والهالوجين والكبريت وغيرها.

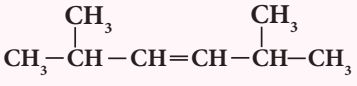
فما أنواع هذه المركبات؟ وما أهم خصائصها؟ وما العلاقة بينها وبين الهيدروكاربونات؟

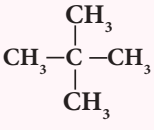
ان وجود أي من العناصر غير الكاربون والهيدروجين في المركب العضوي يكسبه بعض الصفات التي تميزه عن المركبات التي تخلو من ذلك العنصر. وقد اصطلح على العنصر او مجموعة العناصر التي تكسب المركب العضوي صفات خاصة بالمجاميع الوظيفية أو المجاميع الفعالة (المميزة).

تمرين 7-2

اكتب اسماء المركبات التالية حسب نظام ايوباك (IUPAC)

(1) 

(2) 

(3) 

فالمجموعة الوظيفية (الفعالة) هي ذرة أو مجموعة ذرات ترتبط بذرة الكاربون في المركبات العضوية فتكسب هذه المركبات صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة تميزها عن غيرها من المركبات العضوية. والجدول (7 - 2) يبين المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية والتي سنتناول بعضها بالتفصيل.

الجدول 7 - 2 المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية

اسم المركب	الصيغة العامة	المجموعة الفعالة (الوظيفية)	مقطع التسمية	القانون العام	مثال
هاليدات الالكيل	$R-X$ $X=(Cl, Br, I)$	$-X$	يل	$C_nH_{2n+1}X$	CH_3Br بروميد المثيل
الكحولات	$R-OH$	$-OH$	ول	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3CH_2-OH ايثانول
الايثرات	$R-O-R'$	$-OR'$ الكوكسي	إيثر	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3-O-CH_3 ثنائي مثيل ايثر
الالديهايدات	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ الكاربونيل	آل	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ايثانال
الكيتونات	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ الكاربونيل	ون	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ بروبانون
الحوامض الكاربوكسيلية	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$ الكاربوكسيل	ويك	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حامض الايثانويك
الاسترات	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'$ استر	اسم الالكيل + وات	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ مثيل ايثانوات
الامينات	$R-\overset{H}{\overset{\|}{N}}-H$ اولي $R-\overset{H}{\overset{\|}{N}}-R'$ ثانوي $R-\overset{R''}{\overset{\|}{N}}-R'$ ثالثي	$-NH_2$	امين	$C_nH_{2n+3}N$	$CH_3CH_2-NH_2$ اثيل امين

2 - 7 هاليدات الالكيل Alkyl Halides

تعرفت من دراستك السابقة الى مجاميع الالكيل وهي ما ينتج عند حذف ذرة هيدروجين من الالكان . والجدول (7 – 3) يبين بعض مجاميع الالكيل المشتقة من بعض الالكانات .

$$(R-H) \xrightarrow{-H} R-$$

الكان — الكيل

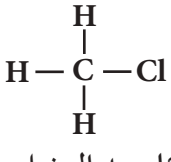
الجدول 7 – 3

بعض مجاميع الالكيل المشتقة من بعض الالكانات .

اسم الالكان	صيغته	مجموعة الالكيل المشتقة منه	اسم المجموعة
ميثان	CH_4	CH_3-	مثيل
ايثان	C_2H_6	C_2H_5-	اثيل
بروبان	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_2-$	ن – بروبيل
بروبان	C_3H_8	$CH_3-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH_3$	ايزو – بروبيل

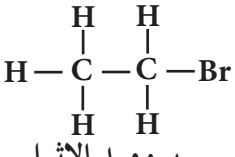
عندما ترتبط بمجموعة الالكيل (R –) ذرة هالوجين (X –) ، فان المواد الناتجة من هذا النوع من التآصر تدعى بهاليدات الالكيل وهذه المركبات ناتجة من احلال ذرة هالوجين محل ذرة هيدروجين في الالكانات ، لذلك تعد من مشتقات الالكانات .

والمجموعة الوظيفية (الفعالة) فيها هي $-\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}-X$ او $R-X$ ، حيث R = مجموعة الكيل ، X = Cl , Br , I ذرة هالوجين ، ومن امثلتها :



كلوريد المثيل

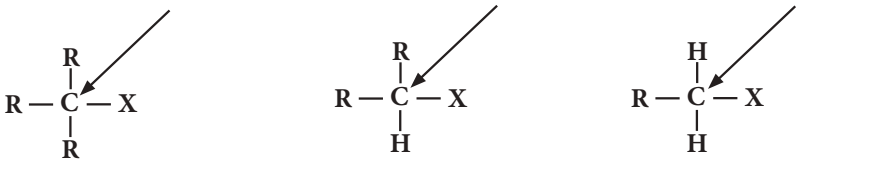
Methyl chloride



بروميد الاثيل

Ethyl bromide

تصنف هاليدات الالكيل الى هاليدات الكيل أولية (1°) وثانوية (2°) وثالثية (3°) بالاعتماد على ذرة الكاربون التي تحمل ذرة الهالوجين فيما اذا كانت أولية أو ثانوية أو ثالثية وكما هو مبين في ادناه .



هاليد الكيل أولي (1°) — هاليد الكيل ثانوي (2°) — هاليد الكيل ثالثي (3°)

وهناك هاليدات الكيل اخرى يتم فيها استبدال اكثر من ذرة هيدروجين بذرات هالوجين وقد تكون على نفس الذرة او على ذرات مختلفة :

انتبه !

ان **mono** تعني احادي

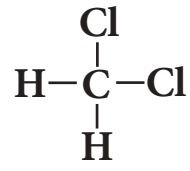
و **primary** (1°) تعني اولي

و **di** تعني ثنائي

و **secondary** (2°) تعني ثانوي

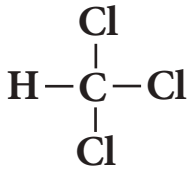
بينما تعني **tri** ثلاثي

و **tertiary** (3°) تعني ثالثي



ثنائي كلورو ميثان

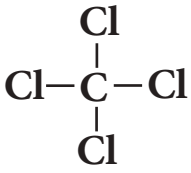
dichloromethane



ثلاثي كلورو ميثان (كلوروفورم)

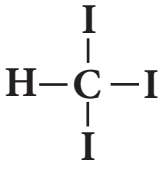
trichloromethane

chloroform



رباعي كلورو ميثان (رابع كلوريد الكاربون)

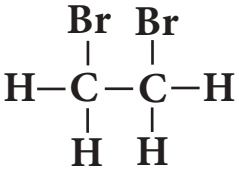
tetrachloromethane



ثلاثي يودو ميثان (ايودوفورم)

Triiodomethane

Iodoform



1 ، 2 –ثنائي برومو ايثان

1,2 dibromoethane

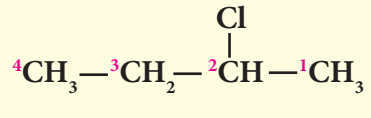
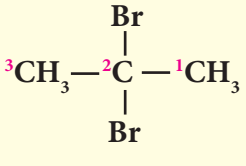
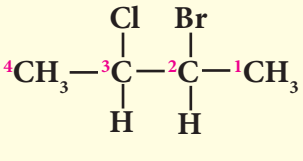
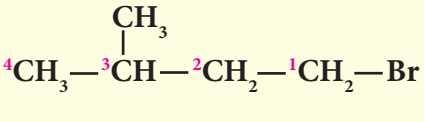
7 - 2 - 1 تسمية هاليدات الالكيل

تسمى هاليدات الالكيل حسب الطريقة النظامية (ايوباك IUPAC)، وتتبع في ذلك الخطوات الاتية :

1 – يتم اختيار أطول سلسلة مستمرة لذرات الكاربون تحتوي ذرة هالوجين، ثم نرقمها من الطرف الاقرب لذرة الكاربون الحاملة لذرة الهالوجين حيث تأخذ اصغر الارقام.

2 – يكتب اسم المركب بوضع رقم يحدد موقع ذرة الكاربون المرتبطة بذرة الهالوجين، ثم علامة (–) ثم كتابة اسم الهالوجين مع اضافة حرف الواو الى نهايته (كلورو، برومو، يودو) ، ثم وضع علامة (–) قبل ذرة الهالوجين الاخرى عند وجودها وهكذا مع باقي ذرات الهالوجين في المركب ان وجدت ويراعى في تسلسل كتابة اسماء ذرات الهالوجين المختلفة عند وجودها في نفس المركب الابجدية فالبروم يسبق الكلور ثم اليود. من الامثلة على ذلك ما هو موضح في الجدول 7–4.

الجدول 7 – 4 الاسماء النظامية لبعض هاليدات الالكيل.

المركب	الاسم النظامي
	2 – كلورو بيوتان **2–chlorobutane**
	2،2 – ثنائي برومو بروبان **2,2–dibromopropane**
	2 – برومو – 3 – كلورو بيوتان **2–bromo–3–chlorobutane**
	1 – برومو – 3 – مثيل بيوتان **1–bromo–3–methylbutane**

انتبه !

عند كتابة اسماء المركبات يراعى عدم وضع فراغات ضمن التسمية وكما هو ملاحظ عند كتابة اسماء المركبات باللغة الانكليزية، ولكن ولاجل السهولة تم وضع فراغات عند كتابة الاسماء نفسها باللغة العربية.

7 - 2 - 2 تحضير هاليدات الالكيل

هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير هاليدات الالكيل وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي :

اضافة هاليد الهيدروجين الى الالكين

عند تفاعل هاليد الهيدروجين HX والذي يشمل (HBr و HCl و HI) مع الالكين ستضاف ذرة الهيدروجين الى احدى ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة وذرة الهالوجين الى ذرة كاربون الاصرة المزدوجة الاخرى لينتج عن ذلك هاليد الالكيل، ويعتبر هذا التفاعل من تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية (الباحثة عن الالكترونات). يحصل هذا النوع من التفاعلات في المركبات التي تحتوي على أواصر كاربون - كاربون مزدوجة وثلاثية. ومن امثلة ذلك اضافة بروميد الهيدروجين الى الاثيلين والى 2 - بيوتين :

$$CH_2=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_2(H)-CH_2(Br)$$

الاثيلين — بروموايثان

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3-CH(Br)-CH_2-CH_3$$

2 - بيوتين — 2 - بروموبيوتان

وتتم ميكانيكية التفاعل حسب الخطوات الاتية :

1 - بروميد الهيدروجين يعطي (H^+) بروتون وأيون البروميد السالب (Br^-).

$$H-Br \longrightarrow H^+ + Br^-$$

الكتروفيل — نيوكليوفيل

2 - يضاف البروتون (الايون الموجب) (الالكتروفيل) الى الآصرة المزدوجة للاثيلين ليعطي أيون الكاربونيوم (Carbonium ion)

$$H^+ + CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2$$

carbonium ion

أيون الكاربونيوم

3 - يهاجم أيون البروميد السالب (الذي يسلك سلوك نيوكليوفيل) أيون الكاربونيوم (الذي يسلك سلوك الكتروفيل) ليعطي ناتج الاضافة هاليد الالكيل هو بروموايثان.

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 + Br^{\ominus} \longrightarrow CH_3CH_2-Br$$

بروموايثان

تمرين 7-3

1 - ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي :

أ - 1،1 - ثنائي كلورو ايثان

ب - 2 - برومو - 2 - يودو هكسان

ج - 2 - يودو - 2 - مثيل بيوتان

2 - اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي :

أ - $CHCl_3$

ب - $CH_2(Br)-CH(Cl)-CH_3$

ملاحظة

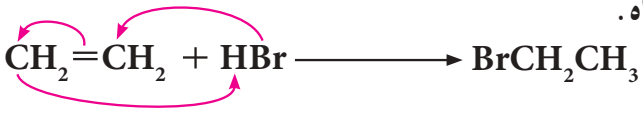
ميكانيكيات التفاعل اينما وجدت للاطلاع فقط.

انتبه !

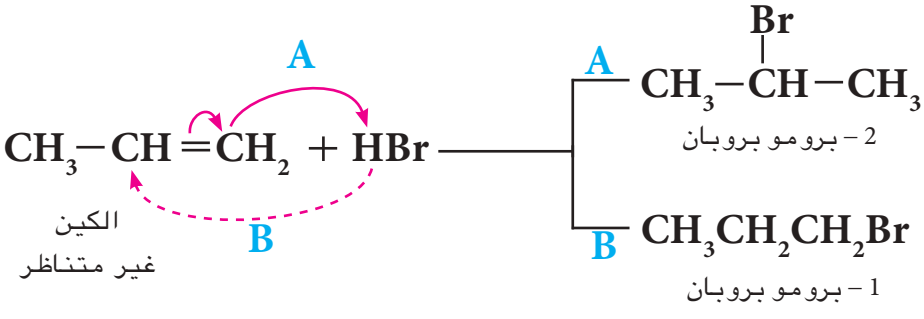
النيوكليوفيل هو كاشف باحث عن النواة لانه غني بالالكترونات (تمتلك مزدوج واحد او اكثر من الالكترونات) غير المتآصرة.

الالكتروفيل هو كاشف باحث عن الالكترون (فقير بالالكترونات) لانه يمتلك اوربيتال فارغ مهيأ لاستقبال مزدوج الكتروني.

وهذه الخطوات تحصل لجميع الالكينات المتناظرة (التي تكون متشابهة على طرفي الآصرة المزدوجة) فيكون الناتج هو نفسه لعدم اهمية موقع اضافة ذرة الهيدروجين وذرة الهاليد حيث انها في النهاية سوف تنتج نفس المركب وكما هو موضح في ادناه.



اما في حال كون الالكين غير متناظر (لا يكون المركب متشابه على طرفي الاصرة المزدوجة). تتم الميكانيكية حسب قاعدة ماركوفينيكوف.



تمرين 7–4

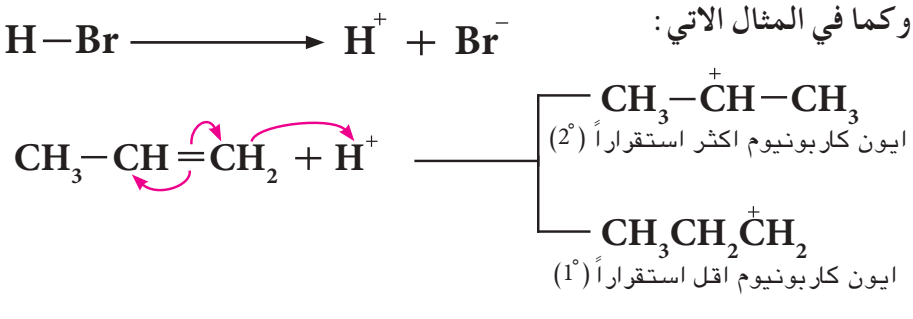
اكتب تفاعل اضافة HCl مرة الى 1– بيوتين واخرى الى 2– بيوتين.

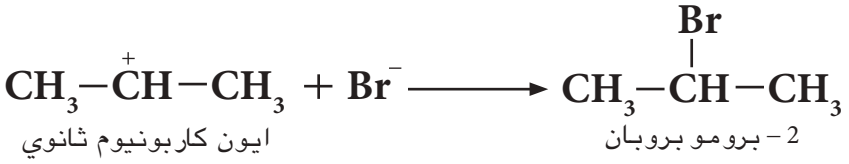
وهنا يكون التفاعل (حسب قاعدة ماركوفينيكوف) هو التفاعل A والناتج الرئيسي هو 2 – برومو بروبان وليس 1 – برومو بروبان.

بعد دراسة العديد من التفاعلات من هذا النوع. وضع العالم الروسي فالديمر ماركوفينيكوف (Valdimir Markovnikov) قاعدته التي تنص:

عند اضافة الكاشف غير المتناظر الى مركبات الآصرة المزدوجة غير المتناظرة فأن أيون الهيدروجين (الأيون الموجب) من الكاشف يضاف الى ذرة كاربون الآصرة المزدوجة التي تحمل العدد الاكبر من ذرات الهيدروجين وتكوين ايون الكاربونيوم الاكثر استقراراً.

ان أيون الكاربونيوم الثالثي (3°) اكثر استقراراً من أيون الكاربونيوم الثانوي (2°) والاخير اكثر استقراراً من ايون الكاربونيوم الاولي (1°). وفي المثال السابق للبروبين يكون الناتج A هو الاكثر تكون لأنه أكثر استقراراً. وكما في المثال الاتي:





مثال 7-3

حضر كل مما يأتي :

1) كلورو ايثان من الاثيلين .

2) 2 - يودو بروبان من البروبين .

الحـــل :

1) $CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl$

اثيلين — كلورو ايثان

2) $CH_3-CH=CH_2 + HI \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{I}{|}}{CH}-CH_3$

بروبين — 2 - يودو بروبان

تمرين 7-5

اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الاتية :

1 - تحضير (2 - برومو بيوتان) من الالكين المناسب .

2 - اضافة حامض الهيدروكلوريك HCl الى (2 - مثيل بروبين) .

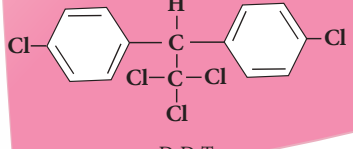
7 - 2 - 3 خواص هاليدات الالكيل

1 - الخواص الفيزيائية

هاليدات الالكيل CH_3Cl و CH_3Br و CH_3CH_2Cl هي غازات في درجة حرارة الغرفة ، وهاليدات الالكيل الاخرى فهي سوائل عديمة اللون الى غاية C_{18} ، اما الهاليدات التي تتكون من اكثر من ثمانية عشر ذرة كاربون (C_{18}) فهي مواد صلبة عديمة اللون . لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية ويرجع ذلك لعدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء .

هل تعلم

انه يمكن استخدام بعض هاليدات الالكيل كرباعي كلوريد الكاربون CCl_4 في عمليات اطفاء الحريق . لارتفاع كثافته فيكون طبقة عازلة لاخماد الحريق . لكن قل استخدامه لما يسببه من تلوث . وتستخدم هاليدات الالكيل ايضاً في صناعة المبيدات الحشرية التي ترش بها النباتات المصابة ببعض الآفات مثل مركب D.D.T . لكن البعض منها منع استخدامه لخطورته على الحياة .



D.D.T

2 - الخواص الكيميائية

تكون الاصرة بين ذرتي الكاربون والهالوجين في هاليدات الالكيل ذات صفة قطبية بسبب الكهرسلبية العالية لذرة الهالوجين نسبة الى الكهرسلبية لذرة الكاربون ، وتختلف قطبية هذه الاصرة بحسب نوع ذرة الهالوجين ففي حالة اليود يكون الاستقطاب ضعيف جداً . لكن استقطاب الاصرة يكون كبيرا في هذه المركبات ، لهذا تكون ذرة الكاربون المرتبطة بذرة هالوجين هدفاً جيداً للاضافة من قبل النيوكليوفيل (كواشف باحثة عن النواة) وتعتبر تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية من اكثر تفاعلات هاليدات الالكيل اهمية :

$$Nu^- + R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C^{\delta+}}}-X^{\delta-} \longrightarrow R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-Nu + X^-$$

نيوكليوفيل — هاليد الكيل — ناتج التعويض — مجموعة مغادرة

ومن تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية :

أ - تفاعل هاليد الالكيل مع محلول مائي لهيدروكسيد البوتاسيوم KOH :

وهنا التفاعل يعطي الكحولات حيث يتم تعويض (استبدال) ذرة الهالوجين بمجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) وحسب المعادلات الاتية :

$$CH_3I + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3OH + KI$$

يودو ميثان — كحول ميثانول

$$CH_3CH_2Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3CH_2OH + KBr$$

بروموايثان — كحول ايثانول

ب – تفاعل هاليدات الالكيل مع KOH الكحولي :

يتفاعل هاليد الالكيل مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي لانتاج الالكين. يتضمن هذا التفاعل حذف جزيء HX من هاليدات الالكيل. وهي احدى طرائق تحضير الالكينات مثال ذلك :

$$CH_2(H)-CH_2(Br) + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_2=CH_2 + KBr + H_2O$$

بروموايثان — اثيلين

$$CH_3CH_2CH_2-Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_3CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

بروموبروبان — بروبين

ج – التفاعل مع فلز المغنيسيوم

تتفاعل هاليدات الالكيل مع فلز المغنيسيوم Mg في وسط من الايثر الجاف (الخالي من الرطوبة) لتنتج كاشف كرينيارد والذي تحضر منه الالكانات (كما مر بك سابقاً). ومثال ذلك :

$$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3MgI$$

يودو ميثان — يوديد مغنيسيوم المثيل (كاشف كرينيارد)

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2MgBr$$

بروموايثان — بروميد مغنيسيوم الاثيل (كاشف كرينيارد)

تمرين 7–6

وضح بالمعادلة الكيميائية ماذا يحدث عند مفاعلة :

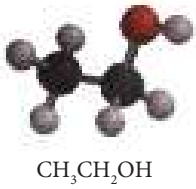
1 – محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في محلولها المائي مع 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان.

2 – محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولي مع 1 – برومو – 3 – اثيل بنتان.

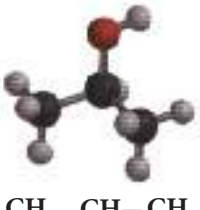
7 - 3 الكحولات

مركبات هيدروكاربونية تكون فيها مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بذرة كاربون مشبعة، وتعتبر (OH–) المجموعة الوظيفية (الفعالة) في هذه المركبات، وصيغتها العامة هي R – OH وقانونها العام ($C_nH_{2n+2}O$). تدعى الكحولات التي تحتوي مجموعة هيدروكسيل واحدة الكحولات الاحادية وقد مر ذكرها في المراحل الدراسية السابقة وهي الانواع الاكثر شيوعاً مثل :

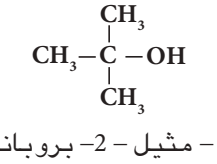
CH_3OH
ميثانول



CH_3CH_2OH
ايثانول

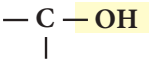


$CH_3-CH(OH)-CH_3$
2 – بروبانول



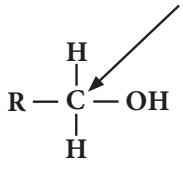
2 – مثيل – 2– بروبانول

المجموعة الوظيفية



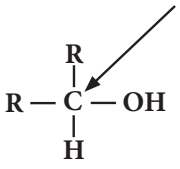
وتصنف الكحولات حسب ارتباط مجموعة الهيدروكسيل بذرة الكاربون اذا كانت أولية فالكحول أولي (1°) واذا كانت ذرة الكاربون ثانوية فالكحول ثانوي (2°) والثالثية فالكحول ثالثي (3°) .

ذرة كاربون اولية



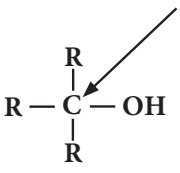
كحول اولي (1°)

ذرة كاربون ثانوية



كحول ثانوي (2°)

ذرة كاربون ثالثية



كحول ثالثي (3°)

7 - 3 - 1 تسمية الكحولات

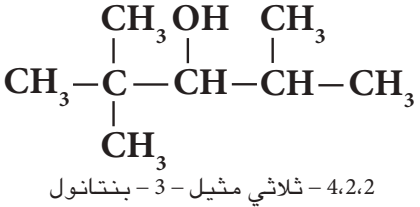
تسمى الكحولات حسب الطريقة النظامية الايوباك IUPAC ، وتتبع الخطوات الاتية :

1 - اختيار اطول سلسلة كاربونية مستمرة تحتوي مجموعة الهيدروكسيل، وترقيمها من الطرف الاقرب اليها لكي تأخذ ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل اصغر رقم.

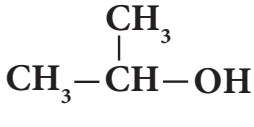
2 - تكون التسمية بالاعتماد على عدد ذرات كاربون السلسلة المختارة حيث يتم اعطاء اسم الالكان المقابل واضافة المقطع (ول).

3 - تحديد عدد التفرعات والمجاميع المعوضة الاخرى وموقعها في السلسلة ان وجدت كما في الامثلة الاتية :

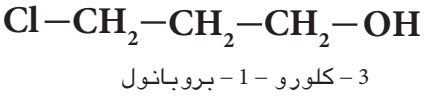
1 - بروبانول



4،2،2 - ثلاثي مثيل - 3 - بنتانول



2 - بروبانول



3 - كلورو - 1 - بروبانول

7 - 3 - 2 تحضير الكحولات

هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير الكحولات وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي :

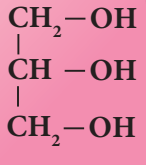
اضافة جزيء ماء الى الالكين

تحصل عملية اضافة جزيء ماء الى الالكين بوجود حامض الكبريتيك المركز الساخن كعامل مساعد، حيث يتفاعل حامض الكبريتيك مع الالكين في بداية التفاعل ليكون كبريتات الالكيل الهيدروجينية (حسب قاعدة ماركوفينيكوف عند الاضافة) وهذه بدورها تتحلل مائياً لتعطي الكحول المقابل واعادة تكوين حامض الكبريتيك :

هل تعلم

ان هناك انواع اخرى من الكحولات شائعة الاستعمال منها الكحولات الثنائية الهيدروكسيل والتي تحتوي مجموعتي هيدروكسيل كالاثيلين كلايكول أو ثلاثية الهيدروكسيل كالكلسرين والتي صيغها التركيبية كالاتي :

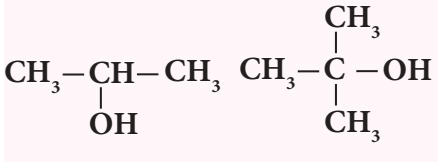
اثيلين كلايكول
(ثنائي الهيدروكسيل)

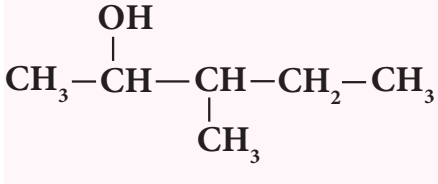


الكلسرين
(ثلاثي الهيدروكسيل)

تمرين 7-7

أ - اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية :





ب - اكتب الصيغة البنائية لكل مما يأتي :

1) 2 - مثيل - 2 - هكسانول

2) 2،2 - ثنائي مثيل - 1 - بيوتانول

3) 3 - مثيل - 3 - بنتانول

$$CH_3-CH=CH_2 \;+\; H-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

1 – بروبين — 2 – بروبانول

وحسب ميكانيكية التفاعل الاتية :

$$CH_3-CH=CH_2 \;+\; \overset{+}{H}\,\overset{-}{O}SO_3H \xrightarrow{\Delta} CH_3-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

1 – بروبين — مركز — كبريتات الايزو بروبيل الهيدروجينية

$$CH_3-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \;+\; \overset{H}{\underset{|}{O}}-H \xrightarrow{\Delta} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \;+\; H_2SO_4$$

2 – بروبانول — مخفف

مثال 7–4

ما هي الصيغ البنائية المحتملة للكحولات ذوات الكتلة المولية $74\ g/mol$ ؟
علماً ان الكتل الذرية للذرات كالاتي $H = 1\ ,\ C = 12\ ,\ O = 16$

الحـــل :

القانون العام للكحولات ($C_nH_{2n+2}O$)

$$C_nH_{2n+2}O = (n \times 12) + [(2n+2) \times 1] + (1 \times 16)$$

$$C_nH_{2n+2}O = 12n + 2n + 2 + 16 = 74\ g/mol$$

$$14n = 74 - 18 \quad \Rightarrow \quad n = 4$$

لذا فالكحول هو $C_4H_{10}O$ والصيغ البنائية المحتملة لها هي :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH$$

2 – مثيل – 1 – بروبانول
كحول اولي (1°)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$$

1 – بيوتانول (1°)
كحول اولي (1°)

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

2 – بيوتانول (2°)
كحول ثانوي (2°)

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

2 – مثيل – 2 – بروبانول (3°)
كحول ثالثي (3°)

انتبه !

تحل مجموعة OH^- محل مجموعة OSO_3H^- الموجودة في المركب الوسطي لان الاولى اكثر قاعدية واكبر تركيزاً من الثانية. وتعتبر عملية التحضير هذه الطريقة العامة التجارية لتحضير الكحولات.

تمرين 7–8

اكتب الصيغ البنائية المحتملة لخمسة متجانسات للكحولات ذوات الكتل المولية $88\ g/mol$ ؟

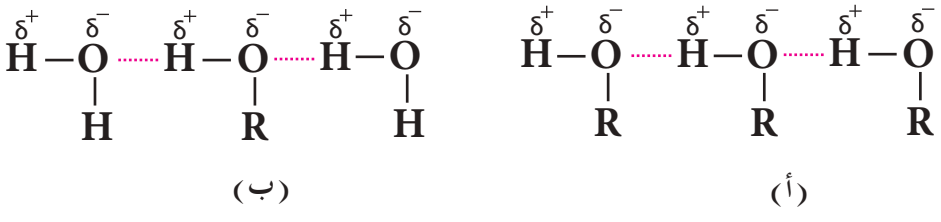
تمرين 7–9

حضر :
1) 2 – بيوتانول من 1 – بيوتين
2) الايثانول من الاثيلين

7 - 3 - 3 خواص الكحولات

1 – الخواص الفيزيائية

تمتاز الكحولات ذات الكتل المولية الصغيرة بانها سوائل ذات سمية، عديمة اللون وذات رائحة مميزة، وتكون درجات غليان الكحولات عالية جداً نسبة الى الالكانات المقابلة لها. ويعود السبب الى قابلية الكحولات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها، [الشكل (7 – 1)]. كما تمتزج الكحولات من ($C_1 - C_3$) بشكل تام مع الماء بسبب قابلية جزيئاتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء.



(أ) (ب)

الشكل 7-1
أ – الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الكحول ب – الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء والكحول.

2 – الخواص الكيميائية :

الكحولات مركبات فعالة، تتفاعل مع الكواشف الايونية والقطبية وكما مبين في الامثلة التالية :

أ – تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم أو البوتاسيوم مكونة الكوكسيدات مع تحرر غاز الهيدروجين

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

الايثانول — ايثوكسيد الصوديوم

ب – تتفاعل الكحولات مع ثلاثي كلوريد الفسفور (PCl_3) وخماسي كلوريد الفسفور (PCl_5) لتكون هاليد الالكيل كما مبين في ادناه :

$$CH_3CH_2-OH + PCl_5 \xrightarrow{\text{بيريدين}} CH_3CH_2-Cl + POCl_3 + HCl$$

الايثانول — كلورو ايثان

$$3CH_3-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} 3CH_3-Cl + H_3PO_3$$

الميثانول — كلورو ميثان

انتبه !

لا تصنف مجموعة OH الكحولية ضمن القواعد القوية لانها لا تتأين لتعطي ايون الهيدروكسيد.

ج – التفاعل مع هاليد الهيدروجين

تتفاعل الكحولات مع هاليد الهيدروجين HX لتكوين هاليدات الالكيل المقابلة.

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + H_2O$$

2- بروبانول — 2- كلورو بروبان

يكون هذا التفاعل سريعاً للكحولات الثالثية وخصوصاً عند استعمال حامض الهيدروكلوريك المركز، لكن تفاعل الكحولات الاولية والثانوية يكون بطيئاً. كما وتعتمد سرعة التفاعل على نوع هاليد الهيدروجين وكما يأتي :

$$HI > HBr > HCl$$

يدعى مزيج (محلول كلوريد الزنك المذاب في حامض الهيدروكلوريك المركز) بكاشف لوكاس، ويستعمل للتمييز بين الكحولات الاولية والثانوية والثالثية حيث تتفاعل الكحولات الثالثية مباشرة مع هذا الكاشف مكونة عكرة في المحلول نتيجة لتكون هاليد الالكيل غير الذائب في وسط التفاعل واما الكحولات الثانوية فيستغرق تفاعلها مع كاشف لوكاس (وتكون عكرة في المحلول) عادة حوالي 5 دقائق ، بينما لاتتفاعل الكحولات الاولية مع هذا الكاشف عند درجة حرارة الغرفة.

مثال 7 – 5

ميز كيميائياً بين 1 – بروبانول و 2 – بروبانول و 2 – مثيل – 2 – بروبانول

الحـــل :

يمكن التمييز بينهما باستخدام كاشف لوكاس $ZnCl_2/HCl$ اللامائي، حيث يتفاعل مع 2 – بروبانول (كحول ثانوي) بعد 5 دقائق حيث يكون طبقة من 2 – كلورو بروبان ، اما 1 – بروبانول (كحول اولي) فلا يتفاعل مع كاشف لوكاس. اما 2 – مثيل – 2 بروبانول (كحول ثالثي) فتفاعله يكون مباشرة.

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} N.R$$

1 – بروبانول

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-Cl + H_2O$$

2 – بروبانول — 2 – كلورو بروبان

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl + H_2O$$

2 – مثيل – 2 – بروبانول — 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان

مما تقدم يمكن القول انه يمكن التمييز بين الكحولات الاولية والثانوية والثالثية بواسطة كاشف لوكاس :

1 – تظهر عكرة في المحلول نتيجة لتكون هاليد الالكيل مباشرةً مع الكحول الثالثي (3°) .

2 – تظهر عكرة في المحلول بعد مرور 2 – 5 دقائق مع الكحول الثانوي (2°) .

3 – يبقى المحلول رائق لان الكحول الاولي (1°) لا يتفاعل مع كاشف لوكاس في درجة حرارة الغرفة لانه يحتاج الى حرارة عالية.

د – نزع جزيء الماء من الكحولات لتكوين الالكينات

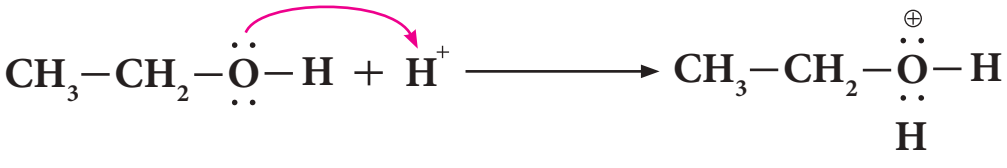
يعامل كحول الاثيل مع حامض الكبريتيك المركز في درجة حرارة $(170\,^{\circ}C)$ مكوناً الاثيلين.

$$\underset{\text{الايثانول}}{CH_3-CH_2-OH} \xrightarrow[(170^{\circ}C)]{H_2SO_4\ \text{مركز}} \underset{\text{اثيلين}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

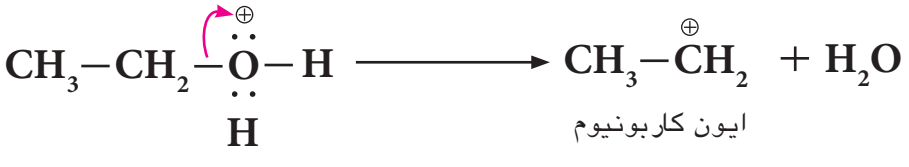
الميكانيكية:

تتضمن ميكانيكية التفاعل اعلاه الخطوات الاتية:

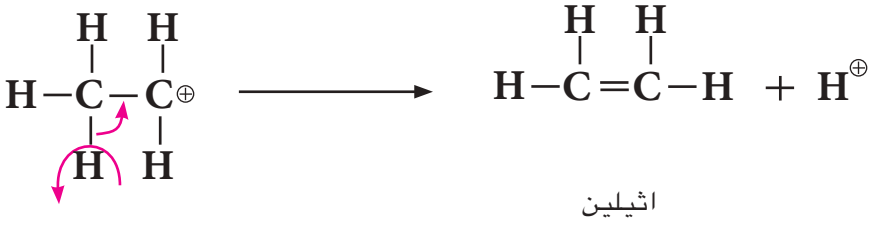
1 – اضافة بروتون الى جزيء الكحول:



2 – نزع او حذف جزيء ماء من المركب الوسطي اعلاه ليعطي ايون كاربونيوم الاكثر استقراراً:



3 – فقدان بروتون من أيون الكاربونيوم ليعطي الالكين:



تسحب مجموعة OH من ذرة الكاربون مع ذرة هيدروجين من ذرة الكاربون المجاورة لذرة الكاربون التي تحمل OH والتي تحمل اقل عدد من ذرات الهيدروجين وذلك وفق قاعدة ستيسيف للحذف التي تنص على ان الايون الموجب H^+ يسحب من ذرة الكاربون الحاملة اقل عدد من ذرات الهيدروجين المجاورة لذرة الكاربون التي يسحب منها الايون السالب.

تمرين 7 – 10

عند سحب جزيء ماء من 2 – بيوتانول يكون الناتج 2 – بيوتين وليس 1 – بيوتين ، علل ذلك.

هـ - الاكسدة

يمكن اكسدة الكحولات، حيث تعتمد طبيعة الناتج على نوع الكحول وظروف التفاعل. ومن العوامل المؤكسدة الاكثر استعمالاً هي مزيج مكون من $KMnO_4/H_2SO_4$ أو $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ يعتبر هذا التفاعل كطريقة أخرى للتمييز بين انواع الكحولات حيث ان الكحولات الاولية (1°) تتأكسد اولاً الى الديهايدات ثم الى حامض كاربوكسيلي، وكما في المثال الاتي:

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

كحول اولي — الديهايد — حامض عضوي

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[[O]]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

كحول أولي (ايثانول) — الديهايد (ايثانال) — حامض عضوي (حامض الايثانويك)

اما الكحول الثانوي فانه يتأكسد الى الكيتون المقابل كما في الاتي

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[[O]]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2 - بروبانول (ثانوي) — بروبانون (اسيتون)

ولا تتأكسد الكحولات الثالثية بسبب استقرارية مركباتها لان ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة OH الكحولية خالية من ذرة الهيدروجين.

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H^+} NR$$

2 - مثيل - 2- بروبانول (ثالثي)

حيث NR من (NO Reaction) وتعني عدم حدوث تفاعل.

تمرين 7 - 11

ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية:

1) 1 - بيوتانول

2) 2 - بيوتانول

3) 2 - مثيل - 2 - بروبانول

تمرين 7 - 12

مركب عضوي يحتوي على اربع ذرات كاربون يستجيب لكاشف لوكاس وعند اكسدته يعطي كيتون. اكتب التفاعلات اعلاه وما صيغته البنائية.

4 - 7 الايثرات Ethers

تمثل الصيغة العامة للايثرات ($R-O-R'$)، وقانونها العام يشبه القانون العام للكحولات وهو ($C_nH_{2n+2}O$). والايثرات مركبات عضوية تحتوي على ذرة اوكسجين مرتبطة بمجموعتي الكيل حيث يمكن ان تكون مجموعتي الالكيل متشابهة وبذلك تكون $R=R'$ وتكون الايثرات في هذه الحالة متناظرة او ان لا تكون مجموعتي الالكيل متشابهتين فتكون $R\neq R'$ وتكون الايثرات عندها غير متناظرة.

والمجموعة الوظيفيـــــــة (الفعالة) في الايثرات هي مجموعة C – O – C

ايثر غير متناظر

$CH_3-O-CH_2CH_3$

اثيل مثيل ايثر

ايثر متناظر

CH_3-O-CH_3

ثنائي مثيل ايثر

7 - 4 - 1 تسمية الايثرات

تسمى الايثرات بإسم الكوكسي الكان وحسب الطريقة النظامية الايوباك IUPAC، وتتبع في التسمية الخطوات الاتية:

1 – نختار اطول سلسة من مجموعتي الالكيل (المجموعة الاكبر) المرتبطتان بذرة الاوكسجين ونعتبرها السلسلة الام (الاساس لاسم المركب) ومنها نشتق الاسم النهائي للمركب.

2 – نرقم السلسلة الام من الطرف الاقرب لذرة الكاربون المرتبطة بذرة الاوكسجين.

3 – نعتبر الفرع RO المتصل بالسلسلة الام تفرعاً يأخذ الاسم: الكوكسي بحسب نوع مجموعة الالكيل.

4 – نكتب موقع واسم التفرعات الاخرى ان وجدت، وعلى الصورة الاتية:

رقم التفرع ـ اسم التفرع — رقم الكاربون المتصل بالمجموعة RO — اسم المجموعة RO + اسم الالكان وفق اطول سلسلة

وفي ادناه بعض اسماء مجاميع (RO –) الكوكسي:

1) ميثوكسي – CH_3O-

2) ايثوكسي – CH_3CH_2O-

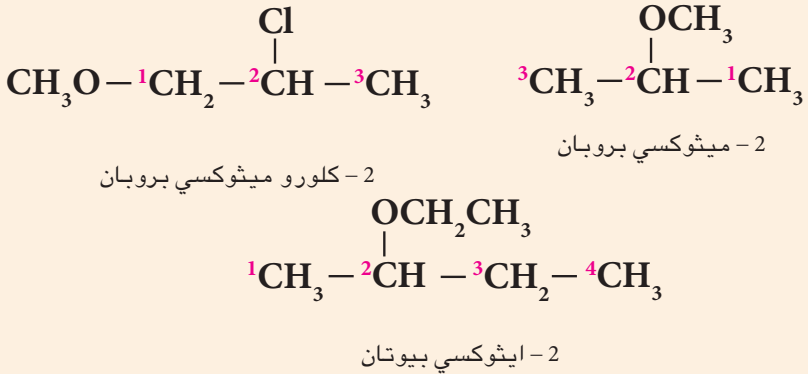
3) بروبوكسي – $CH_3CH_2CH_2O-$

4) ايزوبروبوكسي $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-$

مثال 7 – 6

اكتب الاسم النظامي للمركبات الاتية:

الحـــل:



تمرين 7 – 13

أ – اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية:

CH_3-O-CH_3

$CH_3-O-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

ب – اكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية:

1) 2،2 – ثنائي اثيل ميثوكسي هكسان

2) 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبوكسي بنتان

7 - 4 - 2 تحضير الايثرات

هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير الايثرات وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي :

طريقة وليمسون

تحضر الايثرات بطريقة وليمسون (Williamson) نسبة الى العالم وليمسون حيث تتم مفاعلة فلز الصوديوم مع كحول مناسب لتكوين الكوكسيد الصوديوم المناسب ، وكما يأتي :

$$ROH + Na \longrightarrow \underset{\text{الكوكسيد الصوديوم}}{RONa} + \frac{1}{2}H_2$$

وبعد ذلك يتم مفاعلة الكوكسيد الصوديوم مع هاليد الالكيل المناسب لتكوين الايثر المطلوب

$$\underset{\text{الكوكسيد الصوديوم}}{R\text{-}ONa} + \underset{\text{هاليد الالكيل}}{R'\text{-}X} \longrightarrow \underset{\text{ايثر}}{ROR'} + NaX$$

يمكن تحضير ميثوكسي ايثان او ايثوكسي ايثان من فلز الصوديوم مع الميثانول او الايثانول لتكوين ميثوكسيد الصوديوم وايثوكسيد الصوديوم ومن ثم مفاعلتهما مع برومو ايثان للحصول على الناتج المطلوب وكما مبين في المعادلات الاتية :

$$\underset{\text{ميثوكسيد الصوديوم}}{CH_3\text{-}ONa} + \underset{\text{برومو ايثان}}{C_2H_5\text{-}Br} \longrightarrow \underset{\text{ميثوكسي ايثان}}{CH_3OC_2H_5} + NaBr$$

$$\underset{\text{ايثوكسيد الصوديوم}}{C_2H_5\text{-}ONa} + \underset{\text{برومو ايثان}}{C_2H_5\text{-}Br} \longrightarrow \underset{\text{ايثوكسي ايثان}}{C_2H_5OC_2H_5} + NaBr$$

وهنا يجب الملاحظة انه في هذا النوع من التفاعلات يجب استخدام هاليد الكيل اولي ، لان استخدام ثانوي اوثالثي في التفاعل يؤدي الى تكوين مركبات اخرى غير مرغوب فيها .

تمرين 7 - 14

1 - اكتب معادلة تحضير ايثوكسي بيوتان ، من الايثانول .

2 - اكمل نواتج التفاعل الاتي :

$$\underset{\text{ميثوكسيد الصوديوم}}{CH_3CH_2CH_2\text{-}Br} + \underset{\text{برومو بروبان}}{CH_3\text{-}ONa}$$

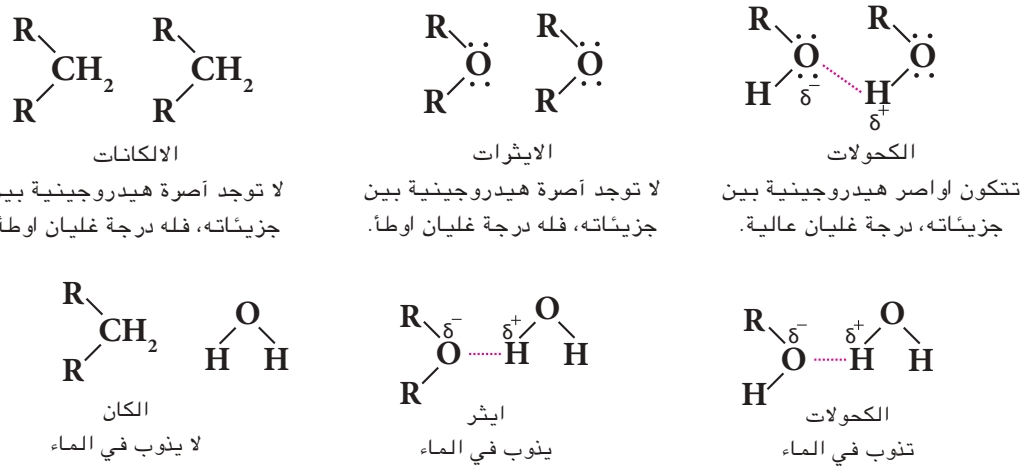
هل تعلم

ان تفاعل الايثرات مع اوكسجين الهواء يكون الايبوكسيدات ، فعند تقطير الايثرات تتركز الايبوكسيدات في المادة المتبقية من التقطير ولذلك فعند نهاية عملية التقطير ترتفع درجة الحرارة فيؤدي ذلك الى انفجار المادة المتبقية من الايبوكسيد . لذلك يجب عدم تقطير الايثرات الى حد الجفاف (dryness) .

7 - 4 - 3 خواص الايثرات

1 - الخواص الفيزيائية

ان ميثوكسي ميثان وميثوكسي ايثان هي غازات في درجة الحرارة الاعتيادية بينما تكون معظم الايثرات الاخرى سوائل متطايرة بدرجة حرارة الغرفة لكونها تمتلك درجات غليان واطئة وهي قابلة للاشتعال بصورة كبيرة وتكون عديمة اللون تمتاز بروائح مقبولة . والايثرات تكون ذات درجات غليان اوطأ من تلك التي تكون للكحولات المناظرة لها وذلك بسبب عدم قدرة الايثرات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها ، وهي ايضاً قليلة الذوبان في الماء بسبب عدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء عدا تلك التي تمتلك مجاميع الكيلية صغيرة فتكون ذائبة في الماء بشكل جزئي كما هو الحال في الكحولات اما الالكانات فلا تذوب في الماء وكما موضح في الامثلة الاتية :



2 – الخواص الكيميائية

تعتبر الايثرات مركبات مستقرة الى حد ما ، فهي لا تتفاعل مع القواعد ولا مع العوامل المؤكسدة او العوامل المختزلة ولا مع الفلزات الفعالة . تدخل الايثرات في التفاعلات الاتية :

تمرين 7 – 15

كيف تميز كيميائياً بين ميثوكسي ميثان والايثان . معلومة : يمكن للطالب الاعتماد على تفاعل الايثرات مع الماء بوجود حامض الكبريتيك الساخن للتمييز بين هذين المركبين .

أ – تتفاعل مع حامض الكبريتيك المخفف وبالتسخين لتعطي الكحولات :

$$CH_3CH_2\text{–}O\text{–}CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2CH_3CH_2OH$$

ايثوكسي ايثان — كحول الايثانول

اما اذا تفاعلت مع حامض الكبريتيك المركز البارد أو HCl فانها تعطي املاح الاوكسونيوم حيث تهب الايثرات زوج من الالكترونات الى ايون الهيدروجين لتكوين هذه الاملاح والتي تكون ذائبة في المحلول المحمض .

ومن الممكن ان يعاد تكون الايثرات من معاملة املاح الاوكسونيوم مع الماء . يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الايثرات والالكانات لكون الالكانات لا تتفاعل مع الحوامض المركزة . وكما في المثال الاتي :

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-CH_2-CH_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{بارد}} \left[CH_3-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\overset{\oplus}{O}}}-CH_2-CH_3\right] HSO_4^-$$

ايثوكسي ايثان — مركز — ملح الاوكسونيوم لايثوكسي ايثان

ب – التفاعل مع PCl_5

تتفاعل الايثرات مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5 لتعطي كلوريدات الالكيل .

$$RO\text{–}R' + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} R\text{–}Cl + R'\text{–}Cl + POCl_3$$

وعلى سبيل المثال :

$$CH_3CH_2\text{–}O\text{–}CH_2CH_3 + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} 2CH_3CH_2\text{–}Cl + POCl_3$$

ايثوكسي ايثان — كلورو ايثان

تشترك الاليديهايدات والكيتونات في مجموعة وظيفية واحدة هي مجموعة الكاربونيل والتي تتكون من ارتباط ذرة اوكسجين بذرة كاربون بآصرة مزدوجة $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ ولهذا اطلق على المركبات التي تحتوي على هذه المجموعة الفعالة بمركبات الكاربونيل، وقانونها العام $C_nH_{2n}O$ ترتبط في الالديهايدات ذرة كاربون الكاربونيل بذرة هيدروجين ومجموعة الكيل واحدة او ذرة هيدروجين اخرى، اما في الكيتونات فترتبط ذرة كاربون الكاربونيل بمجموعتي الكيل متشابهتين أو مختلفتين.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

الصيغة العامة للالديهايدات

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

الصيغة العامة للكيتونات

7 - 5 - 1 تسمية الاليديهايدات والكيتونات

تسمى الالديهايدات والكيتونات حسب الطريقة النظامية الايوباك IUPAC، وتتبع في التسمية الخطوات الاتية:

أ - تسمية الالديهايدات

1 - يبدأ بترقيم الالديهايد من ذرة كاربون الكاربونيل حيث تأخذ الرقم 1، ونستمر باتجاه اطول سلسلة كاربونية.

2 - تسمى الالديهايد بالاعتماد على اسم الالكان المقابل لعدد ذرات الكاربون واضافة المقطع (آل) الدال على مجموعة كاربونيل الالديهايد.

3 - تسمى التفرعات ان وجدت كما تعلمنا ذلك سابقاً.

لا حاجة لكتابة رقم موقع مجموعة الكاربونيل عند تسمية الالديهايدات بالطريقة النظامية وذلك لكونها في طرف السلسلة الكاربونية دائماً. كما في الامثلة الاتية:

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

ميثانال Methanal

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

ايثانال Ethanal

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

بروبانال

propanal

$$CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

2 - كلورو بروبانال

2 - chloropropanal

هل تعلم

المحلول المستخدم في إزالة بعض انواع الطلاء - كطلاء الاظافر مثلاً والذي يتميز برائحة قوية ومميزة، غالباً ما تتكون من مادة عضوية، تسمى الاسيتون (بروبانون) وهي ابسط الامثلة على الكيتونات.

هل تعلم

عند قيامك بعملية تشريح في مادة الاحياء لضفدع واحتجت عندها مادة لحفظ ذلك المخلوق فانك تستخدم محلولاً تغمره به، هذا المحلول هو الفورمالين الذي هو محلول مائي لمادة عضوية تسمى: الفورمالديهايد، يعتبر ابسط الامثلة على مركبات الالديهايدات.

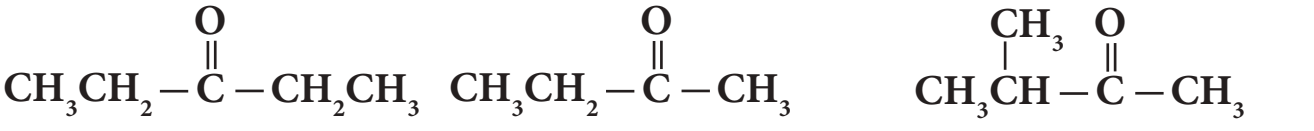
ب – تسمية الكيتونات

نتبع نفس الخطوات السابقة لتسمية الالديهايدات :

1 – نختار اطول سلسلة من ذرات الكاربون ونرقم من الطرف الاقرب الى مجموعة كاربونيل الكيتون .

2 – نعطي الاسم للكيتون استناداً الى اسم الالكان المقابل واضافة المقطع (ون) الدال على مجموعة كاربونيل الكيتون .

3 – تسمى التفرعات مع موقعها كما تعلمنا ذلك سابقاً :



3 – بنتانون — 2 – بيوتانون — 3 – مثيل – 2 – بيوتانون

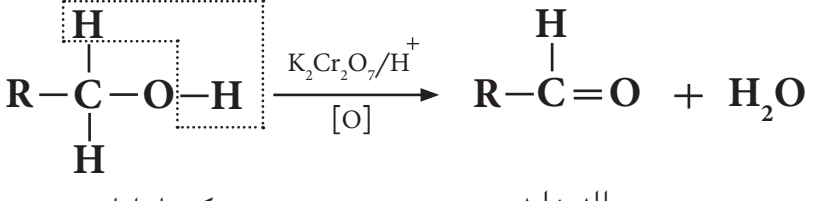
3 – pentanone — 2 – butanone — 3 – methyl – 2 butanone

7 - 5 - 2 تحضير الالديهايدات والكيتونات

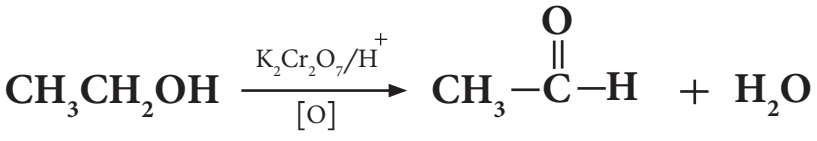
هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير الالديهايدات والكيتونات وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي :

اكسدة الكحولات

تحضر الالديهايدات والكيتونات بالسيطرة على عملية اكسدة الكحولات الاولية (1°) والثانوية (2°) باستخدام محلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم $(K_2Cr_2O_7)$ او البرمنكنات $(KMnO_4)$ ، فالكحول الاولي ينتج الديهايد . وفيما يأتي المعادلات العامة :

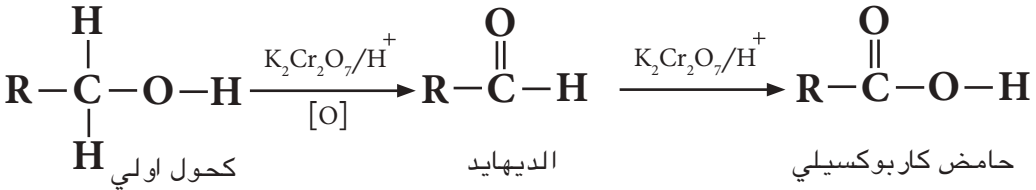


كحول اولي — الديهايد



الايثانول — ايثانال

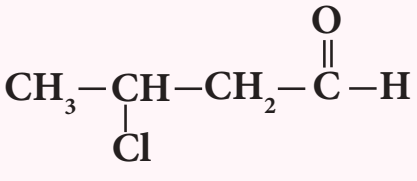
من السهولة اكسدة الالديهايد المتكون في التفاعل اعلاه ليعطي حامض كاربوكسيلي اذا بقي في مزيج التفاعل (اكسدة تامة) ، لذلك يكون من الضروري السيطرة على عملية الاكسدة .

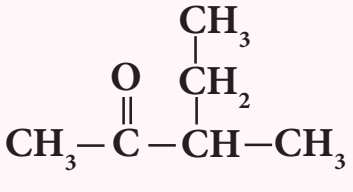


كحول اولي — الديهايد — حامض كاربوكسيلي

تمرين 7 – 16

1 – اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي :



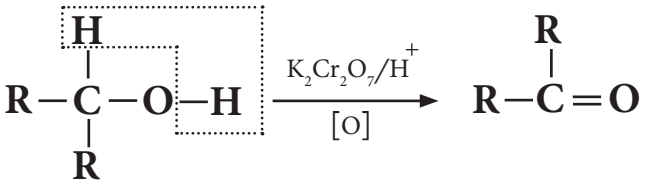


2 – ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي :

أ) 3 – مثيل بيوتانال

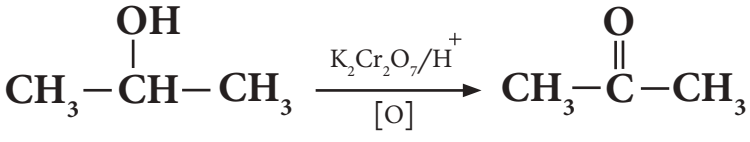
ب) 2 – هكسانون

اما الكيتونات فتحضر من اكسدة الكحولات الثانوية (2°) .



كحول ثانوي — كيتون

مثال ذلك :



2 – بروبانول — بروبانون

وهنا يجب ملاحظة ان عملية الاكسدة لا تشمل الكحول الثالثي لانه لا يتأكسد في هذه الظروف .

مثال 7 – 7

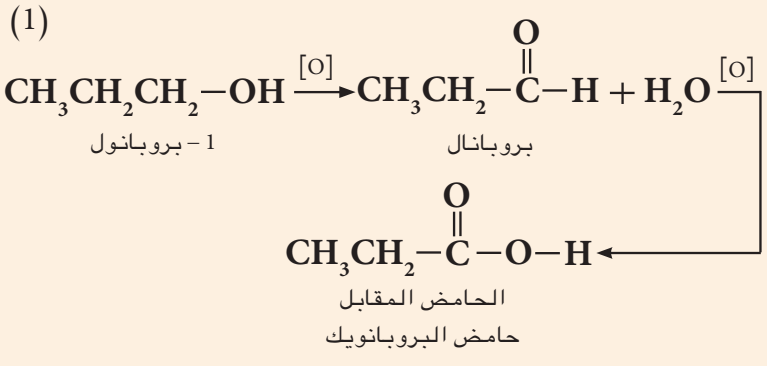
ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات :

1) 1 – بروبانول

2) 2 – بنتانول

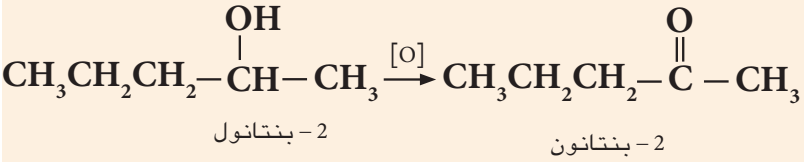
الحـــل :

(1)



1 – بروبانول — بروبانال — الحامض المقابل حامض البروبانويك

(2)



2 – بنتانول — 2 – بنتانون

انتبه !

عند وضع الكواشف الكيميائية المستخدمة لاجراء التفاعلات الكيميائية فوق السهم في المعادلة الكيميائية، فهذا يعني انه يمكن ان تكتب المعادلة بغض النظر عن الموازنة .

هل تعلم

تستخلص مركبات الالديهايد والكيتون في الطبيعة من بعض النباتات الطبيعية ،فالبنزلديهايد يستخلص من نبات اللوز

بنزلديهايد — لوز

دارسين

بينما تستخلص بعض الكيتونات من الدارسين (القرفة) .

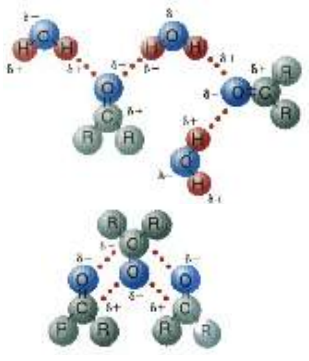
تمرين 7 – 17

حضر كلاً من المركبات التالية باستخدام كحول مناسب :

1) ايثانال

2) 2 – بيوتانون

7 - 5 - 3 خواص الالديهايدات والكيتونات

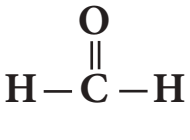


تذوب الالديهايدات في الماء لقابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية معه.

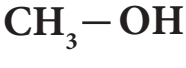
1 – الخواص الفيزيائية

تكون جميع الالديهايدات والكيتونات سوائل في درجة حرارة الغرفة (عدا الفورمالديهايد (الميثانال) فهو غاز)، وتتميز الالديهايدات بامتلاكها روائح غير مقبولة بينما تمتلك الكيتونات روائح مقبولة وتكون كثافة هذه المواد اقل كثافة من الماء، وبسبب قطبية مجموعة الكاربونيل، تعتبر هذه المركبات قطبية ويمكنها ان تمتزج مع الماء كما يمكنها ان تذوب في المذيبات العضوية كالايثر. وتكون درجات غليان الالديهايدات والكيتونات اعلى من تلك للجزيئات غير القطبية للالكانات، لكنها اقل من الكحولات التي لها كتل مولية متقاربة، ومثال ذلك:

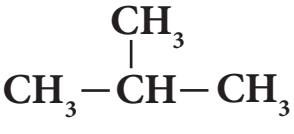
ايثان
M = 30 , bp = –89 °C



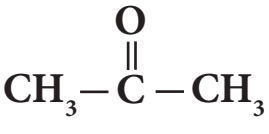
فورمالديهايد
M = 30 , bp = –21 °C



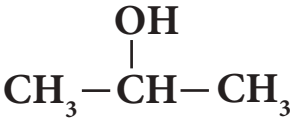
كحول المثيل
M = 32 , bp = 64.5 °C



ايزوبيوتان
M = 58 , bp = –12 °C



اسيتون
M = 58 , bp = 56 °C

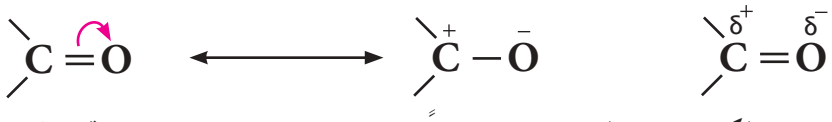


كحول الايزوبروبيل
M = 60 , bp = 82.5 °C

حيث (bp) تعني درجة الغليان و (M) هي الكتلة المولية.

2 – الخواص الكيميائية

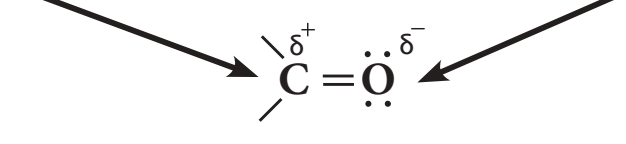
ان مجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات مجموعة عالية القطبية ويمكن تمثيلها بالشكل الاتي:



وكاربون الكاربونيل المشحون جزئياً بشحنة موجبة يهاجم من قبل كاشف نيوكليوفيلي (باحث عن النواة غني بالالكترونات (Nu:)) اما الاوكسجين المشحون جزئياً بشحنة سالبة فيهاجم من قبل كاشف الكتروفيلي (باحث عن الالكترونات).

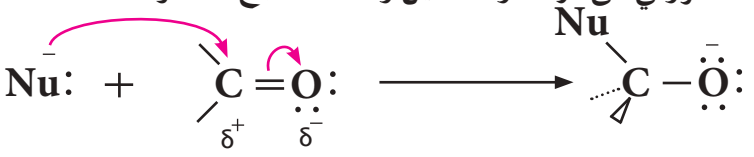
تتفاعل ذرة الاوكسجين كنيوكليوفيل مع الكواشف الباحثة عن الالكترونات

تتفاعل الكاربون كالالكتروفيل مع الكواشف الباحثة عن النواة



تتفاعل الالديهايدات والكيتونات تفاعلات اضافة نيوكليوفيلية، وتكون بخطوتين:

الخطوة الاولى: يهاجم الكاشف الباحث عن النواة كاربون الكاربونيل مكونة اصرة جديدة تؤدي الى كسر الاصرة π بين الاوكسجين والكاربون حيث يذهب الزوج الالكتروني الى ذرة الاوكسجين وبذلك تصبح مشحونة بشحنة سالبة.

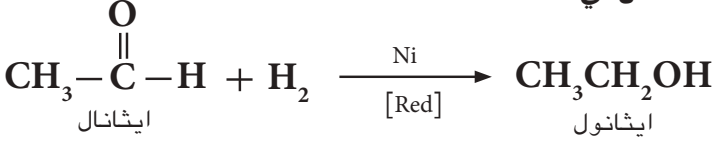


الخطوة الثانية: هي مهاجمة الالكتروفيل (الكاشف الباحث عن الالكترونات) مثل ايون الهيدروجين H^+.

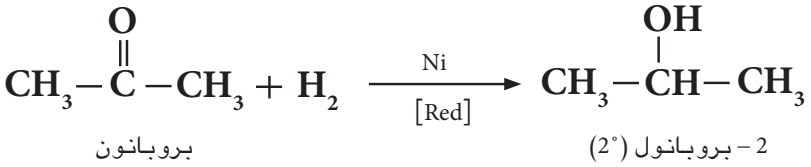
ومن تفاعلات الالديهايدات والكيتونات:

أ - اختزالها بالهيدروجين

تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الكحولات بمعاملتها مع H_2 بوجود Ni أو Pt كعامل مساعد. الالديهايدات تعطي كحولات اولية والكيتونات تعطي كحولات ثانوية كما مبين في المعادلات الاتية:



ايثانال — ايثانول

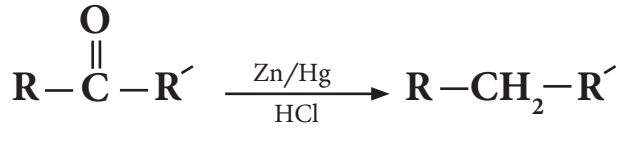


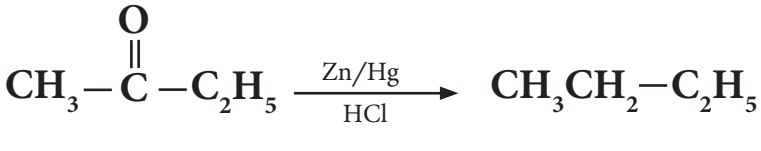
بروبانون — 2 - بروبانول (2°)

حيث [Red] من Reduction وتعني اختزال.

ب - الاختزال الى الالكانات

تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الالكانات المقابلة بطريقة اختزال كلمنسون (Clemmensen reduction) التي تتضمن استخدام ملغم (الزئبق - خارصين) في حامض الهيدروكلوريك كعامل مختزل وكما في المثال الاتي:

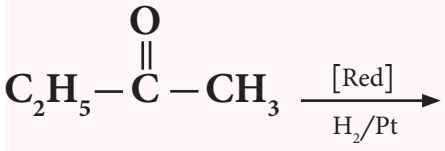


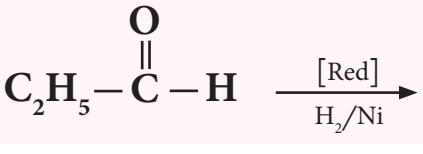


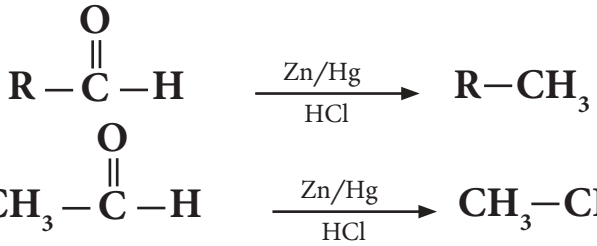
2 - بيوتانون — بيوتان

تمرين 7 - 18

اكمل المعادلتين الاتيتين:







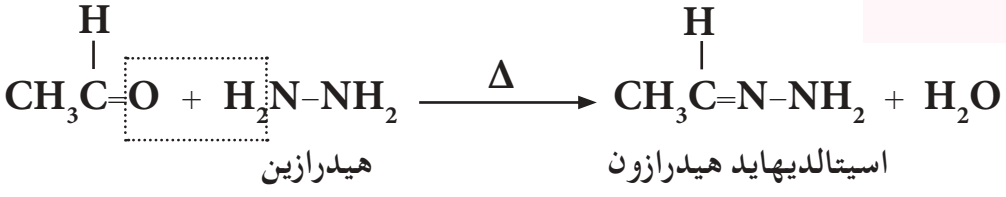
تمرين 7 - 19

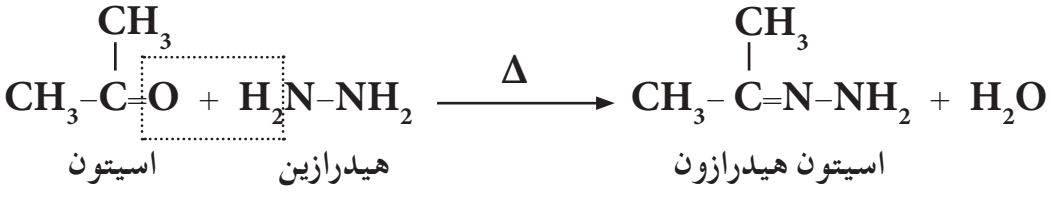
1 - حضر البروبان من البروبانال.

2 - اكتب تفاعل اضافة الهيدرازين الى البروبانال.

ج - التفاعل مع الهيدرازين

تتفاعل الالديهايدات والكيتونات مع الهيدرازين (NH_2NH_2) لتعطي الهيدرازون، والتي تدعى بقواعد شيف.





يستخدم هذا التفاعل للتعرف على وجود مجموعة الكاربونيل للالديهايد أو الكيتون، اذ تدل نواتج الهيدرازون (الملونة الصفراء البرتقالية) على وجود تلك المجموعة.

هل تعلم

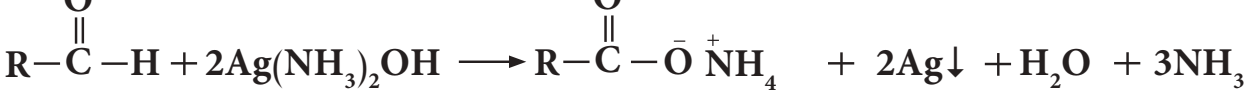
ان ترسب طبقة رقيقة من الفضة على سطح الزجاج عند تفاعل الالديهايدات مع كاشف تولن على شكل مرآة تعكس الصور والاشياء الساقطة عليها ولذا فقد تمكن الكيميائيين من خدمة البشرية بانتاج انواع مختلفة من المرايا تمكنهم من استعمالها في استخدامات عديدة.

د - الاكسدة

نظراً لوجود ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة كاربونيل الالديهايد فان تفاعلات خاصة تميز تلك المجموعة عن مثيلتها في الكيتون الذي لا يحوي ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكاربونيل. ان من ابرز التفاعلات التي يمكن حدوثها للالديهايدات دون الكيتونات هي تفاعل الاكسدة، حيث وجد ان الالديهايد يتأكسد بتأثير بعض المواد المؤكسدة الى الحامض العضوي (الكاربوكسيلي) المقابل في حين لا يستجيب الكيتون لعملية الاكسدة عند الظروف المعتادة. ويمكن التمييز بين الالديهايدات والكيتونات بحسب التفاعلات الاتية:

1 - كاشف تولن Tollen's Reagent

يستخدم كاشف تولن (محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي) للكشف عن وجود الالديهايدات، حيث يختزل في هذا التفاعل ايون الفضة من المحلول ليترسب على شكل فلز الفضة على جدران انبوبة التفاعل وعلى هيئة مرآة فضية مميزة جداً، دلالة على وجود مجموعة الالديهايد في الجزيء، بينما لا تتفاعل الكيتونات مع هذا الكاشف. ويمكن التعبير عن هذا التفاعل حسب الاتي:



6 5 4 3 2 1

كاشف تولن

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow NR$$

ب - محلول فهلنك Fehling's Solution

محلول فهلنك

محلول فهلنك محلول قاعدي ازرق غامق وهو محلول لملح كبريتات النحاس (II) القاعدية، يحتوي على جذور سالبة مثل السترات والترترات لمنع تكون راسب هيدروكسيد النحاس وذلك لانها تكون معه معقدات مستقرة دائماً، يستخدم لاكسدة الالديهايد حيث تختزل نتيجة لذلك ايونات النحاس (II) الى اوكسيد النحاس (I) ذا اللون الاحمر. ويدل تكون الراسب الاحمر لاوكسيد النحاس (I) على وجود مجموعة الالديهايد في الجزيء. اما الكيتون فلا يتفاعل مع هذا الكاشف وكما هو مبين في المعادلة العامة ادناه.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2Cu^{2+} + 5OH^- \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

الديهايد في معقد — راسب احمر

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + 2Cu^{2+} + 5OH^- \longrightarrow NR$$

كيتون في معقد

تمرين 7 - 20

كيف تميز عملياً بين مركب البروبانال والبروبانون باستخدام :

أ - محلول فهلنك.

ب - كاشف تولن.

7 - 6 الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic acid

تشترك جميع الاحماض الكاربوكسيلية باحتوائها مجموعة وظيفية (فعالة) هي مجموعة الكاربوكسيل ($-COOH$) أو ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$) وهي مكونة من مجموعتين: مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة الكاربونيل. الصيغة العامة للحوامض الكاربوكسيلية هي $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$، حيث R مجموعة الكيل أو ذرة هيدروجين، قانونها العام $C_nH_{2n}O_2$

حامض الخليك (الايثانويك)

7 - 6 - 1 تسمية الحوامض الكاربوكسيلية

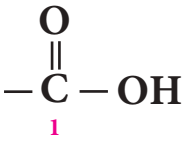
تسمى الحوامض الكاربوكسيلية حسب الطريقة النظامية الايوباك IUPAC، وتتبع في التسمية الخطوات الاتية:

1 - يبدأ بترقيم اطول سلسلة كاربونية تحوي اكبر عدد ممكن من المعوضات

ما امكن ابتداء من ذرة الكاربون الكاربوكسيلية اي ان ذرة كاربون مجموعة الكاربوكسيل تعطى دائماً رقم (1).

حامض الستريك

يحتوي الليمون على حامض كاربوكسيلي



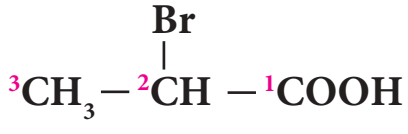
2 – تكتب كلمة حامض.

3 – تسمى المعوضات إن وجدت بحسب الابجدية العربية.

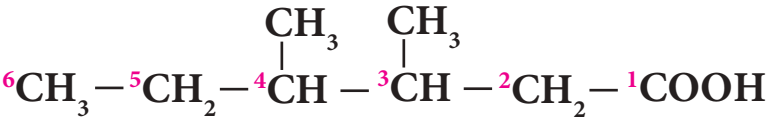
4 – يكتب اسم الالكان الذي تدل عليه اطول سلسلة من ذرات الكاربون، ويضاف الى آخر الاسم المقطع (ويك) الدال على وجود مجموعة كاربوكسيل في المركب وكما في الامثلة الاتية:

$HCOOH$ حامض الميثانويك

CH_3COOH حامض الايثانويك



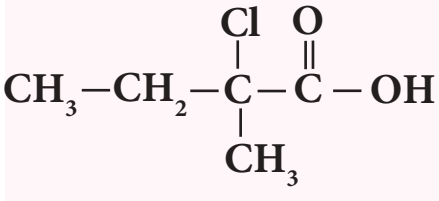
حامض 2 – برومو بروبانويك



حامض 4،3 – ثنائي مثيل هكسانويك

تمرين 7 – 21

1 – اكتب الاسم النظامي للمركب



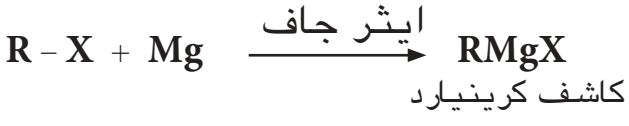
2 – ارسم الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية:

أ) حامض 2 – مثيل بيوتانويك

ب) حامض 3 – كلورو بروبانويك

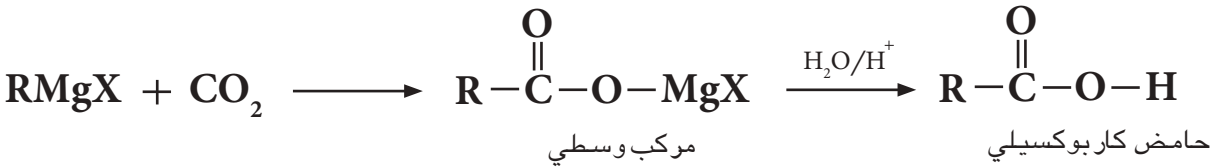
7 - 6 - 2 تحضير الحوامض الكاربوكسيلية

هناك عدة طرائق لتحضير الحوامض الكاربوكسيلية منها ما سبق وان تطرقنا اليه، كأكسدة الكحولات الاولية (1°) أوالالديهايدات. وسنشرح هنا طريقة واحدة تعتمد على استخدام كاشف كرينيارد ويعتبر هاليد الالكيل هو المادة الاولية في هذا التفاعل مع غاز CO_2 ثم اجراء عملية التحلل المائي في وسط حامضي للحصول على الحامض الكاربوكسيلي المطلوب وكما يأتي:



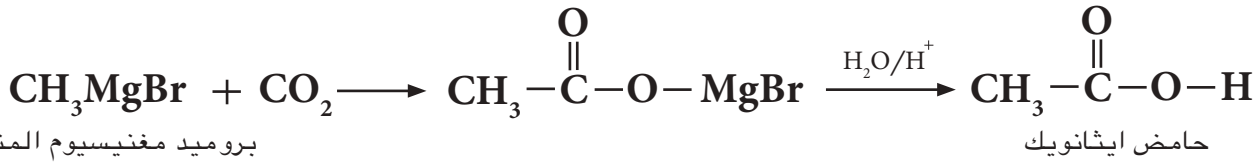
$R-X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} RMgX$

كاشف كرينيارد



$RMgX + CO_2 \longrightarrow R-C(=O)-O-MgX \xrightarrow{H_2O/H^+} R-C(=O)-O-H$

مركب وسطي — حامض كاربوكسيلي



$CH_3MgBr + CO_2 \longrightarrow CH_3-C(=O)-O-MgBr \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3-C(=O)-O-H$

بروميد مغنيسيوم المثيل — حامض ايثانويك

لاحظ ان الحامض الكاربوكسيلي الناتج بهذه الطريقة يحتوي ذرة كاربون اضافية اكثر من مجموعة الالكيل لكاشف كرينيارد الاولية.

تمرين 7 – 22

حضر حامض البروبانويك من:

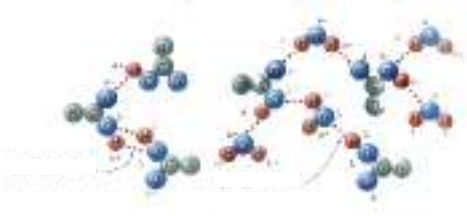
1) بروميد الاثيل

2) البروبانال

7 - 6 - 3 الخواص العامة للحوامض الكاربوكسيلية

1 – الخواص الفيزيائية

الحوامض الكاربوكسيلية ذات الكتل المولية الواطئة (اقل من C_{10}) سوائل ذات رائحة حادة وغير مقبولة، وكما هو متوقع تزداد درجات الغليان لها بزيادة كتلتها المولية وهي عادة اعلى من تلك للكحولات المقابلة لها، وهذا يرجع الى تكون اصرتين هيدروجينيتين بين كل جزيئتين من جزيئات الحامض بسبب الصفة القطبية الكبيرة لجزيئات مجموعتي الكاربوكسيل في جزيئة الحامض والتي تفوق تلك المناظرة لها في الكحولات.



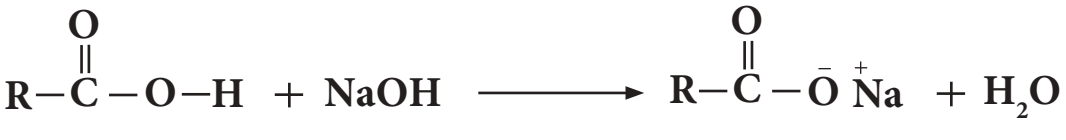
اواصر هيدروجينية

وتكون الحوامض الكاربوكسيلية ذات الكتل المولية الصغيرة جيدة الذوبان في الماء اما الاكبر فتقل قابلية ذوبانها.

2 – الخواص الكيميائية

أ – حامضية الحوامض الكاربوكسيلية

تكتسب الحوامض الكاربوكسيلية صفتها الحامضية وذلك من قابليتها على فقدان بروتون مجموعة الكاربوكسيل مما يمكنها ان تتفاعل بسهولة مع القواعد لتكوين ملحاً وماء.



حامض كاربوكسيلي — ملح الحامض الكاربوكسيلي

ب – تفاعل الحوامض مع الكاربونات والبيكاربونات

نلاحظ ان تفاعل الحوامض الكاربوكسيلية مع الكاربونات والبيكاربونات محررة غاز CO_2 هو احد التفاعلات الهامة التي تستخدم للكشف عن مجموعة الكاربونيل في الحوامض العضوية الكاربوكسيلية.

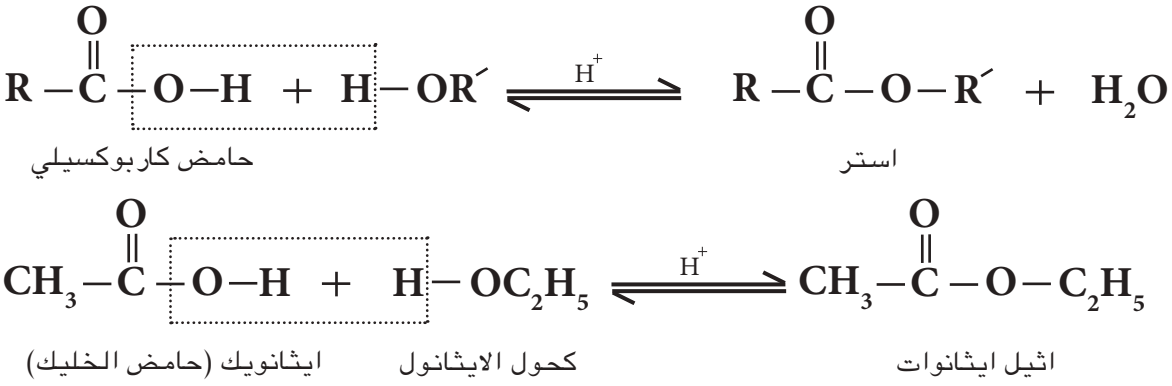
$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + CO_2 + H_2O$$

تمرين 7 – 23

اكتب معادلة تفاعل حامض الخليك مع بيكاربونات الصوديوم $NaHCO_3$.

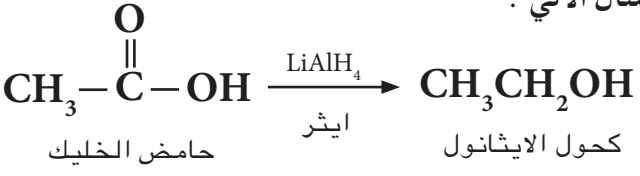
ج – تفاعل الحوامض مع الكحولات (الاسترة)

تتفاعل الحوامض الكاربوكسيلية مع الكحولات بوجود عامل مساعد مناسب مثل (H_2SO_4 أو HCl) لتكوين الاستر المقابل ويكون هذا التفاعل انعكاسي (Reversible) ويدعى بالاسترة (Esterification) وكما في الامثلة الاتية:



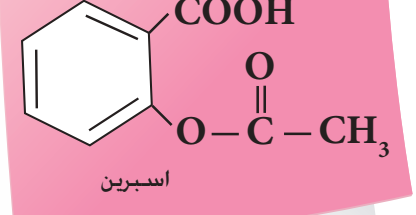
د – اختزال الحوامض الكاربوكسيلية

يمكن اختزال الحوامض الكاربوكسيلية بعوامل مختزلة مثل هدريد الليثيوم الالمنيوم $LiAlH_4$ لتعطي الكحولات الاولية، ولكنها لا تختزل باستخدام H_2 / Ni ، كما في المثال الاتي :



هل تعلم

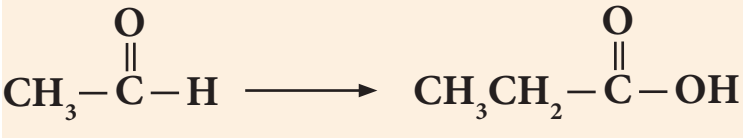
لا تخلو صيدلية من اقراص الاسبرين التي اشتهر استخدامها منذ زمن بعيد كمسكن وخافض للحرارة وكمانع لتخثر الدم خاصة للمرضى الذين يعانون من ضيق الشرايين وغيره من امراض القلب، يعرف بصيغته البنائية التي تحوي مجموعة كاربوكسيلية واحدة وهو من اهم الحوامض الكاربوكسيلية.



اسبرين

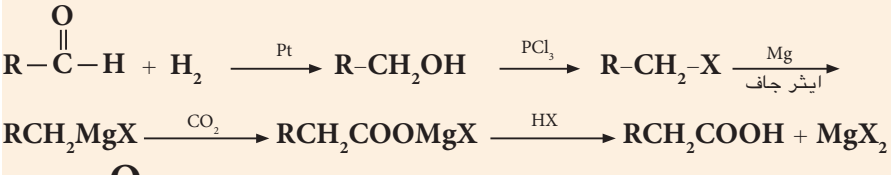
مثال 7 – 8

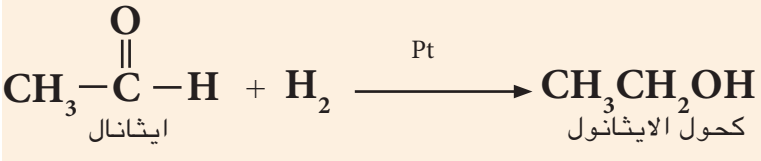
مبتدأ بالايثانال حضر حامض البروبانويك ؟

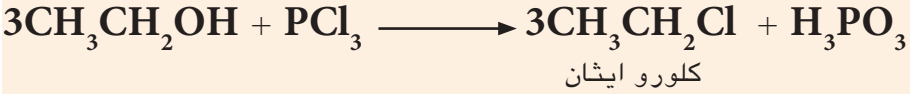


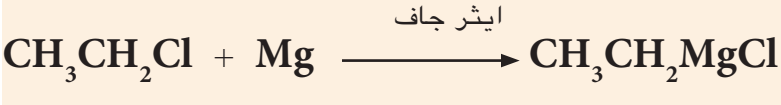
الحـــل :

نبتدأ بالمعادلات العامة للحل :









تمرين 7 – 24

مبتدآ بالبروبانال حضر حامض البيوتانويك ؟

مثال 7 – 9

مبتدأ بكلوريد الاثيل حضر حامض البروبانويك.

الحـــل:

هذه الطريقة لتحضير حوامض كاربوكسيلية بزيادة عدد ذرات الكاربون ذرة واحدة في المركب الناتج:

$$CH_3-CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2-MgCl$$

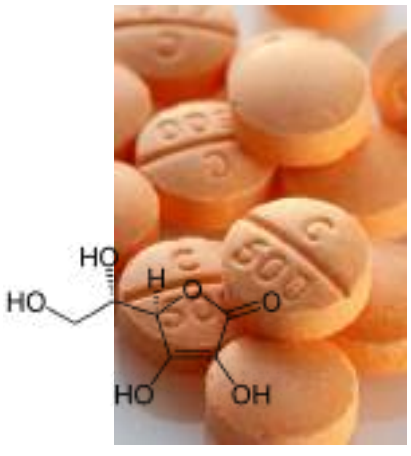
كاشف كرينيارد

$$CH_3CH_2MgCl \xrightarrow[2)\ H_2O/H^+]{1)\ CO_2} CH_3CH_2COOH$$

يكون من المفيد ان نذكر هنا ان فيتامين C (Vitamine C)، يدعى حامض الاسكوربيك وهو من اشهر انواع الفيتامينات المتداولة في حياتنا اليومية يتوفر في معظم الحمضيات بنسب متفاوتة، عرف بدوره الكبير في رفع مقاومة الجسم وتنشيط الاجهزة المناعية والدفاعية فيه ويتوفر على شكل اقراص فوارة تعطي نسبة من الاحتياج اليومي وتصرف للمرضى المصابين بنقص هذا الفيتامين،وهو مثال علىالحوامض الكاربوكسيلية.

تمرين 7 – 25

حضر حامض البيوتانويك من كحول البيوتانول؟



يتوفر فيتامين C في اغلب الفواكه

7 - 7 الاسترات Esters

تعد الاسترات مواد عضوية مشتقة من الحوامض الكاربوكسيلية حيث تشترك معها بوجود الجزء $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-)$ بينما يكمن الاختلاف بينهما في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين، فاذا كان مجموعة الكيل R فسيكون المركب واحد من مجموعة الاسترات.

الصيغة العامة للاسترات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'$، وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$ حيث $R = R'$ أو $R \neq R'$ كما ان R يمكن ان تكون ذرة H خلافاً لـ R'.

ومن الامثلة على الاسترات هي:

$H_3C-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$

Methyl butanoate

مثيل بيوتانوات

$H_3C-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3$

Ethyl propanoate

اثيل بروبانوات

هل تعلم

تتميز معظم الاسترات بروائح عطرية محببة تتواجد في كثير من الفواكه والخضروات ولقد اشتهر استخدامها كثيراً في اضفاء بعض النكهات الصناعية المرغوبة على بعض المنتجات الغذائية وفي كثير من الصناعات خاصة صناعة العطور وحلويات الاطفال وبعض ادواتهم.

7 - 7 - 1 تسمية الاسترات

شمع عسل النحل استر لحامض كاربوكسيلي والتفاح ايضاً.

تسمى الاسترات وذلك باتباع طريقة بسيطة هي بان تقسم جزيئة الاستر $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'$، الى قسمين احدهما مشتق من الحامض الكاربوكسيلي $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ والثاني مشتق من الكحول $R'-OH$ وكما يأتي:

1 - يكون الاسم الاول للاستر هو الخاص بمجموعة الالكيل الموجودة في الشق الكحولي للاستر (R') المرتبط بذرة الاوكسجين.

2 - يكون بقية اسم الاستر هو الخاص بالحامض الكاربوكسيلي بعد اضافة مقطع وات الى نهاية اسم الالكان المشتق من الحامض .وكما في الامثلة الاتية:

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$

مثيل ايثانوات

$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$

اثيل - 2 - كلورو بروبانوات

تمرين 7 - 26

1 - اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي:

أ)

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

ب)

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

2 - ارسم الصيغة البنائية للمركب الاتي:

بروبيل - 2، 3 - ثنائي مثيل هكسانوات

7 - 7 - 2 تحضير الاسترات

هنالك طرائق متعددة لتحضير الاسترات، منها ماسبق وان تطرقنا اليه عند دراستنا للخواص الكيميائية للحوامض الكاربوكسيلية (تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول لتكوين الاستر). كما يمكن تحضير الاسترات من مفاعلة كلوريد الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول بوجود البيريدين المستخدم لازالة حامض HCl المتكون كما في المثال الاتي:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + H-OR' \xrightarrow{\text{بيريدين}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' + HCl$$

$$CH_3COCl + CH_3OH \xrightarrow{\text{بيريدين}} HCl + CH_3COOCH_3$$

كلوريد الاستيل — ميثانول — مثيل ايثانوات

تمرين 7 - 27

1- مبتدئاً بالميثانول حضر اثيل ميثانوات.

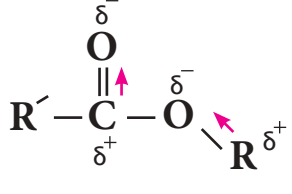
2 - مبتدئاً بالايثانول حضر مثيل بروبانوات.

3 - مبتدئاً بكلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات.

7 - 7 - 3 الخواص العامة

1 - الخواص الفيزيائية للاسترات.

تظهر الاسترات صفة قطبية في جزيئاتها إلا انه يقل تأثيرها على الجزيء بازدياد الجزء الهيدروكاربوني غير القطبي، ولا يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها، لذا فان درجات غليانها اقل مما هي عليه في الحوامض الكاربوكسيلية المقابلة. ولا يمكن لمعظم الاسترات ان تذوب في الماء لكنها تذوب في اغلب المذيبات العضوية، كما ويمكن استخدام هذه المركبات كمذيبات عضوية جيدة لمواد عضوية كثيرة.



2 – الخواص الكيميائية للاسترات

تشترك الاسترات في التفاعلات الاتية :

أ – التحلل المائي للاستر في محيط حامضي

هو عكس التفاعل المستعمل لتحضيرها من الكحولات مع الحوامض الكاربوكسيلية حيث يتضمن جزيء ماء بوجود عامل مساعد (H_2SO_4 أو HCl) ليعطي الحامض الكاربوكسيلي والكحول

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}-R' + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R'-OH$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3CH_2OH$$

اثيل ايثانوات — حامض الايثانويك — ايثانول

ب – التحلل المائي للاستر في محيط قاعدي

يمكن لجزيء الاستر ان يتفاعل مع جزيء الماء في وسط قاعدي مثل NaOH لينتج ملح الصوديوم للحامض الكاربوكسيلي مع الكحول، ويكتسب هذا التفاعل شهرة كبيرة لانه يستخدم في تحضير الصابون وهو لذلك يدعى بتفاعل الصوبنة (Saponification) كما يمكن ان يستخدم للكشف عن الاسترات وكما مبين في المعادلة الاتية :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3 + NaOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{O}\,\overset{+}{Na} + CH_3CH_2OH$$

اثيل ايثانوات — ايثانوات الصوديوم — ايثانول

تمرين 7 – 28

اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ميثانوات مرة في وسط حامضي واخر في وسط قاعدي.

8 - 7 الامينات Amins

تعد الامينات مشتقات للامونيا NH_3 حيث تحل مجموعة الكيل واحدة أو أكثر محل ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر، وعلى هذا تصنف الامينات بحسب عدد مجاميع الالكيل فيها، ومنها ما يدعى بالامين الاولي (1°) حيث تستبدل ذرة هيدروجين بمجموعة الكيل واحدة في جزيء الامونيا RNH_2، والامين الثانوي (2°) حيث يتم استبدال ذرتي هيدروجين بمجموعتي الكيل في جزيء الامونيا R_2NH، والامين الثالثي (3°) تستبدل فيه ثلاث ذرات هيدروجين بثلاث مجاميع الكيل R_3N، وكما في الامثلة الاتية :

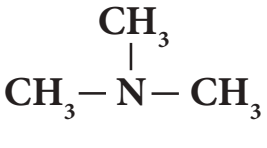
$$R-\overset{H}{\underset{|}{N}}-H$$ اولي (1°)

$$R-\overset{R'}{\underset{|}{N}}-H$$ ثانوي (2°)

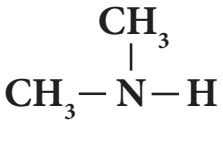
$$R-\overset{R'}{\underset{|}{N}}-R''$$ ثالثي (3°)

الامينات هي المسؤولة عن رائحة السمك الميت.

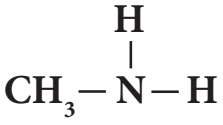
ومن امثلتها :



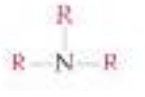
ثلاثي مثيل امين



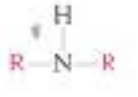
ثنائي مثيل امين



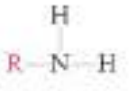
مثيل امين



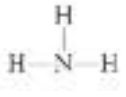
امين ثالثي (3°)



امين ثانوي (2°)



امين اولي (1°)



امونيا

ثلاثي مثيل امين

ثنائي مثيل امين

مثيل امين

امونيا

7 - 8 - 1 تسمية الامينات

أ – تسمية الامينات وفق الطريقة الشائعة

1 – تسمى الامينات بالطريقة الشائعة بتسمية مجموعة الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين ويتبع بكلمة امين .

مثال :

مثيل امين — اثيل امين — ن – بروبيل امين

2 – اذا كانت مجموعتين أو ثلاث مجاميع الكيل متشابهة مرتبطة بذرة النتروجين فتضاف كلمة ثنائي أو ثلاثي على التوالي الى اسم الامين .

مثال :

ثلاثي مثيل امين — ثنائي مثيل امين

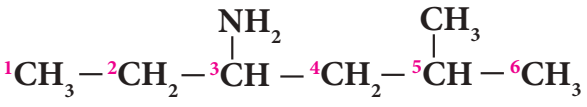
3 – تسمى مجاميع الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين ، اذا كانت مختلفة حسب الاحرف الابجدية .

اثيل ايزوبروبيل مثيل امين — اثيل مثيل امين

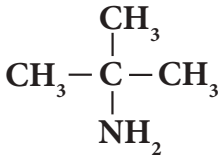
ب – يمكن تسمية الامينات حسب نظام الايوباك IUPAC كالاتي :

1 – ترقم السلسلة الكاربونية التي تحتوي على ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة الامين ($-NH_2$) والتي تاخذ اقل رقم ممكن . اما مجموعة الامين فتعامل معاملة مجموعة معوضة .

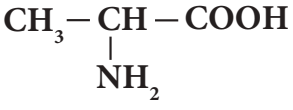
2 – تتبع جميع الخطوات المذكورة في تسمية المركبات السابقة عند تسمية المركبات الامينية وكما في الامثلة الاتية :



3 – امينو –5 – مثيل هكسان



2 – امينو – 2 – مثيل بروبان



حامض 2 – امينو البروبانويك

7 - 8 - 2 تحضير الامينات

هناك طرائق عديدة لتحضير الامينات سنقتصر على اثنين منها :

1 – تفاعل الامونيا مع هاليدات الالكيل

يمكن تحضير الامينات بأنواعها الثلاثة باستخدام الامونيا NH_3 كمادة اولية، حيث يتم خلالها تسخين هاليد الالكيل مع محلول الامونيا الكحولي في انبوبة اختبار محكمة ليتكون الامين ، وكما في المثال الاتي :

مثال :

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_3^+I^- \xrightarrow{NaOH} CH_3NH_2 + NaI + H_2O$$

يودو ميثان — مثيل امين (1°)

ولا بد هنا من الاشارة الى ان هذه الطريقة غير ناجحة مختبرياً لان الناتج عبارة عن مزيج من عدة امينات ، اولية وثانوية وثالثية ، فيصعب فصلها عن بعضها ، لذا سنكتفي بتحضير الامينات الاولية فقط .

تمرين 7 – 29

حضر اثيل امين من هاليد الكيل مناسب .

2 – تفاعل الكحولات مع الامونيا

يمكن تحضير الامينات الاولية من امرار بخار الكحول والامونيا على الالومينا الساخنة Al_2O_3 عند درجة حرارة $(400^\circ C)$ كما في المعادلة التالية . وهذا التفاعل شأنه شأن التفاعل اعلاه حيث ينتج مزيج من الامينات الاولية والثانوية والثالثية ، لكنه عند استخدام زيادة كبيرة من الامونيا ممكن الحصول على الامين الاولي كناتج رئيسي .

$$CH_3OH + HNH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{\Delta} CH_3 - NH_2 + H_2O$$

ميثانول — امونيا — مثيل امين

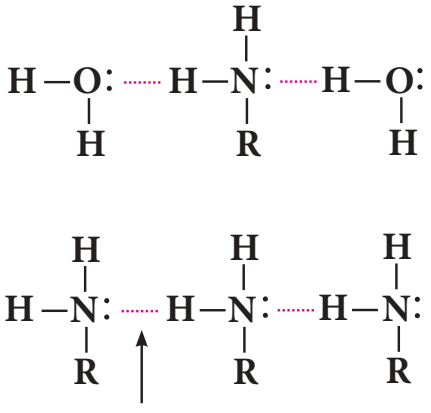
تمرين 7 – 30

حضر بروبيل امين باستخدام كحول مناسب .

7 - 8 - 3 الخواص العامة

1 – الخواص الفيزيائية

تمتلك الامينات ذات الكتل المولية الواطئة رائحة مشابهة لرائحة الامونيا ، تكون غازات او سوائل في درجة حرارة الغرفة ، وبسبب قطبية هذه المركبات لذلك يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية لهذا تكون ذات درجات غليان اعلى من تلك للمركبات المقابلة لها غير القطبية ، الشكل (7 – 2) .



اصرة هيدروجينية

الشكل 7-2
أ - الاصرة الهيدروجينية بين جزيئات الماء والامين .
ب - الاصرة الهيدروجينية بين جزيئات الامين نفسها .

وهذه المركبات قابلة للذوبان في الماء بسبب قابليتها لتكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء كما يمكنها ايضاً الذوبان في بعض المذيبات العضوية مثل البنزين والايثر .

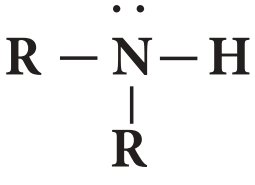
2 - الخواص الكيميائية

تعتبر الامينات قواعد، بسبب وجود المزدوج الالكتروني غير المشترك (زوج حر) لذرة النتروجين والذي يمكن ان يكون اصرة جديدة مع بروتون او حوامض لويس .

ويدل على ذلك قدرتها على التفاعل مع الحوامض مثل HCl وكما في ادناه :

$$R - NH_2 + HCl \longrightarrow R - NH_3^+Cl^-$$

امين — ملح الامين



ومن شأن هذا الملح ان يعود ثانية الى الامين الاصلي بمفاعلته مع قاعدة قوية مثل NaOH .

$$R - NH_3^+Cl^- \xrightarrow{NaOH} R - NH_2 + NaCl + H_2O$$

الامين قاعدة بسبب وجود الزوج الالكتروني لذرة النتروجين .

كما وتتفاعل الامينات مع كلوريدات الحامض (الاسيلة) لتكون مركبات عضوية تسمى الاميدات وحسب المثال الاتي :

كلوريد الاستيل — مثيل امين — N - مثيل اسيتامايد

7-1 انبوبتا اختبار تحتويان على سائلين غير ملونين في احداهما 1-هكسانول وفي الاخرى هكسان ، كيف تميز بين السائلين ؟

7-2 اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل تحضير المركبات التالية من المادة الاولية المذكورة واي مواد اخرى مناسبة :

أ) 1 - بروبانول من 1 - كلورو بروبان .
ب) الايثانول من الايثين .
ج) الايثانال من الايثانول .
د) ايثانوات الصوديوم من مثيل ايثانوات .

7-3 يتوافر في المختبر كل من المركبين 1 - كلورو بيوتان و 1 - بيوتين ، ايهما تختار لتحضير 1 - بيوتانول ؟

7-4 اعط اسماء المركبات العضوية التالية على وفق نظام ايوباك

1) $CH_3(CH_2)_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$

2) $CH_3CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2OH$

3) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$

4) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

5) $CH_3(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$

6) $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$

7) $CH_3(CH_2)_4\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

8) $CH_3(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

7-5 ما الصيغة البنائية للمركبات العضوية الاتية :

1) حامض 2،3 - ثنائي مثيل الهكسانويك
2) بيوتيل بيوتانوات
3) 3 - اثيل هبتانول
4) 3 - مثيل - 4 - هبتانون
5) 2 - مثيل - 2 - بنتانول
6) 3 - اثيل - 2 - امينوهكسان
7) 3 - كلورو هكسان
8) 2 - امينو - 2 - مثيل بيوتان
9) بيوتوكسي بيوتان
10) حامض - 3 - مثيل بنتانويك

6-7 اكتب المعادلات الكيميائية التي تعبر عن التفاعلات الاتية :

1) مبتدئاً بالميثانال حضر حامض الايثانويك .

2) مبتدئاً بالميثانول حضر الايثانول .

3) مبتدئاً ببروموبروبان حضر حامض البروبانويك .

7-7 مركب عضوي قانونه العام $C_nH_{2n+2}O$ كتلته المولية $60g/moL$ لا يستجيب لكاشف لوكاس ولكنه يتأكسد تماماً . اكتب الصيغة الجزئية والتركيبية للمركب . ثم اذكر التفاعل مع تسمية النواتج وكتابة القانون العام والمجموعة الفعالة لكل ناتج .

8-7 اختر الاجابة الصحيحة فيما يأتي :

1 - عند تسخين الايثانول CH_3CH_2OH مع حامض الكبريتيك المركز ينتج المركب العضوي :

أ) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ ب) $CH_2=CH_2$ ج) CH_3COOH د) CH_3-CH_3

2 - المركب الناتج من اكسدة المركب 2 - بروبانول باستخدام $K_2Cr_2O_7$ في وسط حامضي هو :

أ) بروبانال ب) بروبانون ج) بروبين د) حامض البروبانويك

3 - عند اختزال البروبانال بوساطة H_2 وبوجود Ni فان المركب الناتج :

أ) حامض البروبانويك ب) 1 - بروبانول ج) 2 - بروبانول د) بروبانون

4 - الغاز الناتج من تفاعل فلز الصوديوم مع كحول الايثانول :

أ) CO_2 ب) O_2 ج) CO د) H_2

5 - عند اضافة ملغم (الزئبق - خارصين) الى الايثانال بوجود حامض HCl ينتج :

أ) كحول اولي ب) كحول ثانوي ج) كحول ثالثي د) ألكان

6 - الغاز الناتج من تفاعل حامض الايثانويك مع كاربونات الصوديوم الهيدروجينية هو :

أ) H_2 ب) CO_2 ج) O_2 د) CO

7 - يستخدم كاشف لوكاس (اللامائي $HCl/ZnCl_2$) للتمييز بين :

أ) الكحولات الاولية والثانوية والثالثية . ب) الالديهايدات والكيتونات . ج) الامينات الاولية والثانوية .

8 - عدد الصيغ البنائية المحتملة للمركب $C_3H_6Br_2$ هو :

أ) 2 ب) 3 ج) 4 د) 5

9 – تتكون المرآة الفضية نتيجة مفاعلة محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ لاحد المركبات التالية وهو ما يدعى كاشف تولن .

أ) كيتون ب) الديهايد ج) كحول ثالثي د) الكان

10 – اي من المركبات التالية تتفاعل مع محلول فهلنك :

أ) $CH_3C(=O)OCH_3$ ب) $CH_3C(=O)H$ ج) $CH_3C(=O)OH$ د) $CH_3C(=O)CH_3$

11 – نوع التفاعل الذي يحول البروبانون الى 2 – بروبانول يسمى تفاعل :

أ) تأكسد ب) حذف ج) اختزال د) استبدال

9-7 اكتب ممثلاً بالمعادلات تحضير حامض البيوتانويك ، باستخدام كاشف كرينيارد وهاليد الكيل مناسب .

10-7 فيما يلي سلسلة من التفاعلات التي تبدأ بالايثين $CH_2=CH_2$ ، اكتب الصيغ البنائية لكل من النواتج العضوية بدءاً من A الى E :

$$CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow A$$

$$A + KOH \xrightarrow{H_2O} B$$

$$B \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} C \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} D$$

$$D + NaHCO_3 \longrightarrow E + CO_2 + H_2O$$

11-7 كيف تميز مختبرياً بين كل زوج من المركبات الاتية :

1) بروبانال و بروبانون 2) 1 – بنتانول و بنتان

3) بيوتانال و حامض البيوتانويك 4) 2 – مثيل – 2 – بروبانول و 1 – بروبانول

5) الايثانول و حامض الايثانويك 6) اثيل امين و الايثان

12-7 وضح بمعادلات كيميائية ، كيف تحدث التحولات الاتية :

أ) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

ب) $CH_3-C(=O)-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH=CH_2$

ج) 2 – بيوتانول ⟶ 1 – بيوتين

13-7 اكتب الاسم والصيغة البنائية للكحول الذي يتأكسد ليعطي :

أ) ايثانال ب) 2 – مثيل بروبانال ج) 2 – بيوتانون

14-7 ادرس مخطط التفاعل التالي وأجب عن الاسئلة التي تليه :

$$C_4H_9Br \xrightarrow[A]{OH^-} C_4H_9OH \xrightarrow[B]{K_2Cr_2O_7} C_4H_8O \xrightarrow[C]{\text{محلول فهلنك}} \text{لا يتفاعل}$$

أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من : A و B و C

ب) اعط اسماء كل من : A و B و C

ج) ايهما اعلى درجة غليان C أم B ، لماذا؟

د) اكتب صيغة بنائية اخرى للمركب B لا يتأكسد بوساطة $K_2Cr_2O_7$ المحمضة .

15-7 يتفاعل اثنان من المركبات الواردة ادناه في وسط حامضي، لينتج مركب له رائحة مقبولة وصيغته $C_4H_8O_2$، حدد المركبين، ومثل التفاعل الحاصل بينهما بمعادلة كيميائية .

CH_3CH_3 ، CH_3CH_2OH ، CH_3CHO ، CH_3COOH ، $CH_3CH_2OCH_3$

16-7 اكتب معادلات كيميائية تبين تحضير المواد التالية، مبتدئاً من الايثانول وأي مواد غير عضوية او عضوية مناسبة .

أ) حامض الايثانويك CH_3COOH ب) اثيل ايثانوات $CH_3COOCH_2CH_3$

ج) كلورو ايثان CH_3CH_2Cl د) اثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl

17-7 مبتدئاً من الاثيلين $CH_2=CH_2$ بين بالمعادلات تحضير كل من :

أ) الايثانال ب) اثيل كلوريد المغنيسيوم ج) اثيل هكسانوات

18-7 استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية A , B , C , D , E في مخطط التفاعلات التالية اذا علمت ان A مركب عضوي يحوي على ثلاث ذرات كاربون :

$$A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow[\text{ايثر جاف}]{Mg} C \xrightarrow{CO_2} D \xrightarrow{HCl} E$$

19-7 يتكون المركب (A) من ثلاث ذرات كاربون ، يتأكسد ليعطي المركب (B) وهذا بدوره لا يعطي كشف محلول فهلنك . وعند تفاعل المركب (A) مع فلز الصوديوم ينتج المركب (C) ، اما اذا اختزل المركب (B) فانه يعطي المركب (A) .

أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من : A و B و C ب) اكتب المعادلات الكيميائية لتكوين المركبات : A و B و C