الوحدة الخامسة : الكيمياء العضوية

الدرس 1 : المجموعات الوظيفية

- لكل مركب عضوي خصائص معينة
- تتحدد هذه المركب من خلال ما يعرف بالمجموعة الوظيفية .

تعرف المجموعة الوظيفية بأنها :
ذرة أو مجموعة ذرات مرتبطة بذرة كربون في المركب العضوي وتحدد الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركب .

ملاحظة :
عندما نريد تحديد المجموعة الوظيفية لمركب نبحث عن الذرات المختلفة عن C و H مثل ذرات O , N , Cl , ---- الخ

مثال توضيحي :
في المركب CH_3CH_2Br

- الذرة المختلفة : Br (ذرة هالوجين)
- تصنيف (نوع أو عائلة) المركب : هاليد الكيل . وكل مركب يحتوي C و H مع ذرة هالوجين مثل Br , Cl يعد هاليد الكيل .

أنواع المركبات العضوية :
سوف ندرس بالتفصيل الأنواع الآتية :
هاليدات الألكيل الكحولات الألدهيدات الكيتونات الحمض الكربوكسيلية
الإسترات الأمينات الأميدات .

الدرس 2 : هاليدات الألكيل

تعرف بأنها :
مركبات عضوية تحتوي على ذرة هالوجين أو أكثر مرتبطة بذرة كربون .

- الرمز العام لهاليد الألكيل هو : $R-X$

حيث X تمثل ذرة هالوجين مثل [F , Cl , Br , I] و R تمثل سلسلة مكونة من C و H ويطلق عليها مجموعة ألكيل مثل CH_3- أو CH_3CH_2- ... الخ

تصنيف هاليدات الألكيل :

١- هاليد ميثيل : مركب يحتوي ذرة كربون واحدة فقط مثل :

CH_3Br CH_3Cl [يوجد 3 ذرات H على نفس الذرة]

٢- هاليد ألكيل أولي (1°) :

يوجد في نفس مكان الهالوجين ذرتي H مثل :

$CH_3-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Br$ و $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ ..... الخ

٣- هاليد ألكيل ثانوي (2°) :

يوجد في نفس مكان الهالوجين ذرة H واحدة مثل :

$CH_3-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-CH_3$ و $CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_2CH_3$ $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{Br}{CH}-CH_3$

٤- هاليد ألكيل ثالثي (3°) :

لا يوجد H في نفس مكان ذرة الهالوجين مثل : $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{Cl}{C}}-CH_3$

ويمكن القول بأن : 1° : يوجد مجموعة ألكيل واحدة.

2° : يوجد مجموعتي ألكيل.

3° : يوجد 3 مجموعات ألكيل.

س/ صنف هاليدات الألكيل الآتية :

$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-X$	$R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-X$	$R-\overset{R}{\underset{H}{C}}-X$	$R-\overset{R}{\underset{R}{C}}-X$
هاليد ميثيل	هاليد أولي 1°	هاليد ثانوي 2°	هاليد ثالثي 3°

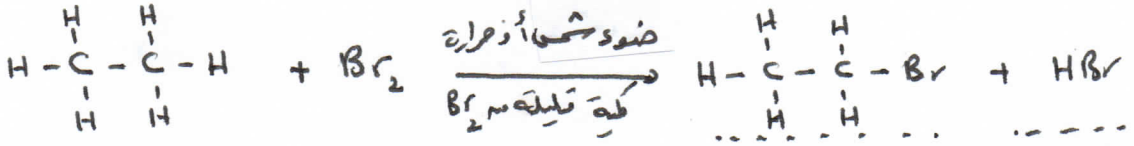
الدرس 3 : طرق تحضير هاليدات الألكيل

أ- هالجنة الألكانات :

تعني تفاعل الهالوجين مع الألكان

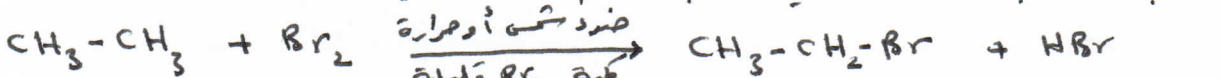
الهالوجين يعني Cl_2 , Br_2 ... الخ الألكان : مركب يحتوي C + H فقط ونكمل المعادلة بحذف ذرة H واحدة ونعبرها بذرة Cl أو Br حسب المتفاعل

مثال: أكمل المعادلة:



نحذف H واحدة ونضع مكانها Br

وغالباً ما تكتب المعادلات في الاختبار على الصورة الآتية



س / أكمل المعادلة الآتية

علل: تعتبر هاليدات الالكانات (بالاستبدال) طريقة غير ملائمة لتحضير هاليدات الالكيل.
ج/ لأنها تعطي مزيجاً من هاليدات الالكيل المختلفة حسب ظروف التفاعل.

للإطلاع:

لو تم زيادة Cl_2 مثلاً في التفاعل السابق ينتج واحداً أو أكثر من المركبات الآتية
CH_3Cl أو CH_2Cl_2 أو $CHCl_3$ أو CCl_4

مهم: الالكان مركب يحتوي C + H فقط وجميع الروابط فيه احادية
(لا يوجد $C=C$ أو $C\equiv C$) ويجب حفظ الالكانات السبعة
أو الثمانية الأولى لأهميتها في تسمية المركبات

CH_4 ميثان — CH_3-CH_3 ايثان — $CH_3-CH_2-CH_3$ بروبان — $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ بيوتان

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ بنتان — $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ هكسان

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ هبتان

* وبعدها نونان و ديكان. وكل واحد كما ترى يزيد CH_2 عن السابق
* يمكنك اختصار الروابط للسرعة مثل: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ولا يؤثر ذلك على الصيغة

ومن الطريف أن أحداً صاغها مرتبة حسب المقطع الأول في البيت:

متى أتيت برب البيت بنتانا هكسانة هبتاً فأكتا النون ديكانا

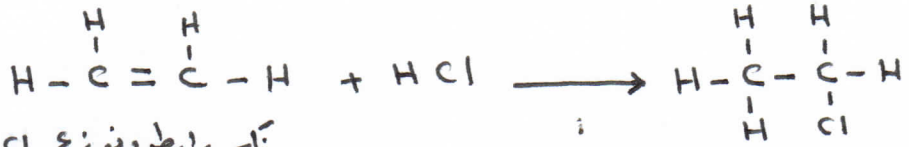
ب- اضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات:

. هاليدات الهيدروجين تشمل HF , HI , HCl , HBr ورمزها العام HX
. الألكين مركب يحتوى رابطة ثنائية C = C واحدة سيجما والأخرى باى

> عندما نجد رابطة ثنائية C=C نأخذ واحدة (π) ونفتح المادة المتفاعلة على طرفي الرابطة الباقية.

تعد هذه قاعدة عامة في التفاعل تفاعل إضافة. والرابطة التي تنكسر هي الأضعف (باي)

مثال: أكمل المعادلة:



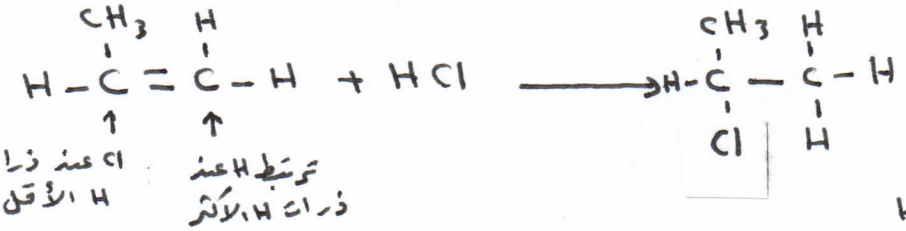
نأخذ رابطة ونفتح Cl و H على المتبقية

ماذا يحدث عند وجود ألكين غير متماثل أي عدد ذرات غير متساوي مثل المركب $CH_3-C=C(H)(H)$ ؟

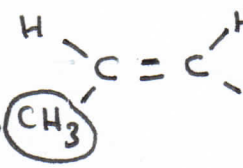
تتم الإضافة هنا حسب قاعدة ماركوفنيكوف والتي تنص على أنه:

> عند إضافة هاليد الهيدروجين إلى الكين غير متماثل فإن ذرة الهيدروجين ترتبط بذرة الكربون التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين

مثال: أكمل المعادلة:

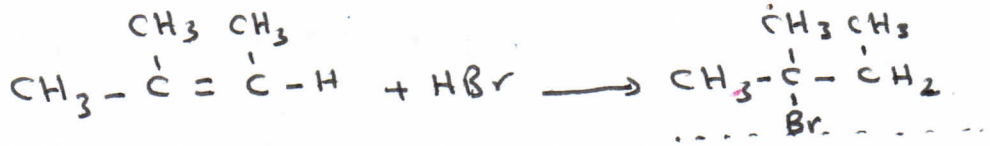


تنبيه!



H هنا ليس للرابطة الثنائية فلا يؤخذ في الاعتبار فقد نفقد هذه المجموعة عليها H أكثر.

س/ أكمل المعادلة:



د- تفاعل هالوجينات الهيدروجين مع الكحولات

الكحول مركب يحتوي مجموعة OH مثل CH_3-OH وهالوجينات الهيدروجين HCl و HBr

> ذرة C تفضل الارتباط بذرة Br أو Cl بدل OH
> (يبقى H و OH فيتكون الماء)

مثال: أكمل المعادلة الآتية

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2OH + HCl \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2Cl + H_2O$$

ذرة C تفضل Cl أو Br على OH. يبقى H + OH (ماء)

س/ أكمل المعادلات:

$$CH_3CH_2OH + HI \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots\ldots$$

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-OH + HCl \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots\ldots$$

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + HBr \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots\ldots$$

في كل حالة ذرة C تترك OH من أجل الارتباط بالهالوجين وينتج الماء ومن الجدير أن نترك ناتج غير عضوي في المعادلة لا يؤثر على عكسها فلو تركنا كتابة الماء لأنه غير عضوي فلا يهم كثيراً.

الدرس 4: الخواص الكيميائية لهالوجينات الألكيل

تتفاعل هالوجينات الألكيل الأولية وهاليد ميثيل مع هيدروكسيدات الفلزات القلوية مثل: LiOH NaOH KOH ويعتمد الناتج على المذيب.

> القواعد مثل NaOH المائية (الذائبة في الماء) تسترد Cl أو Br من الكربون وترجع البديل OH.

مثال: أكمل المعادلة:

$$CH_3Cl + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{H_2O} CH_3-OH + NaCl$$

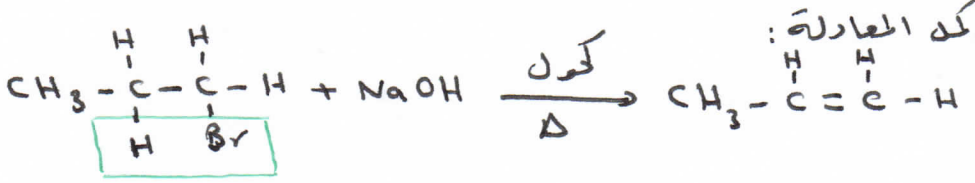
القاعدة المائية تسترد Cl وترجع OH

مركب غير عضوي يعني غير مهم

ملاحظة: تعرف أنه القاعدة مائية مثل $NaOH_{(aq)}$ أو $KOH_{(aq)}$ فعلل وجود H_2O فوق السهم أو كليهما.

القواعد الكحولية مثل NaOH الذائب في الكحول تنزع ذرة Cl أو Br + ذرة H من ذرة مجاورة فتتكون رابطة ثنائية

مثال: أكمل المعادلة:



القاعدة الكحولية تحذف Br و H مجاورة لتكون رابطة ثنائية

الخلاصة:

- ذرة C تفضل الارتباط بـ Br أو Cl فبدل OH فتأخذ Br من HBr ... الخ
- القاعدة المائية تنزع Br أو Cl وترجع OH لذرة C
- القاعدة الكحولية تنزع Br أو Cl + H فتتكون رابطة C = C

س/ كيف تحضر 1 بنتين من 1- بروموبنتان؟

الحل

سؤال كيف نحضر يعد من الأسئلة المهمة لأنه يعالج مهارتين هما: كتابة الصيغ وأكمال المعادلة

• تحول الصيغة الكحولية إلى صيغة نفطية بحيث المطلوب هو الناتج دائماً

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$$

1- بروموبنتان — 1-بنتين

بما أن يلزم قاعدة كحولية لتأخذ Br وتكون الرابطة C = C فتصبح المعادلة كاملة على الصورة

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br + NaOH \xrightarrow{\text{كحول}} CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$$

ولا فيوتك أهم الشرح للتوضيح والالتزام في اختبار المعادلة النهائية فقط

* مراجعة كتابة الصيغ

1- بنتين: تعني رابطة ثنائية على الذرة الأولى

بنتين ← مركب أصله بنتان يعني 5 ذرات كربون

2- بروموبيوتان: ذرة C الثانية عليها Br

بيوتان ← مركب 4 ذرات كربون

مثال: اكتب صيغة المركب 2 - بروبانول . [متطلع (ول) يأتي OH]

الحل

(ول) تعني OH على الذرة الثانية

2 - بروبانول ⇐ $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

تعني المركب 3 ذرات كربون

تمرين : اكتب صيغ كل مما يأتي :

1- كلورو بروبان 2- بنتين 1- بيوتانول 3- بروموهكسان

سؤال : كيف تحضر 2- بروبانول من 2- كلورو بروبان

الحل

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + NaCl$$

2- كلورو بروبان — تلزم قاعدة مائية لأخذ Cl وإرجاع OH

أسئلة الدرس

س1/ ما المقصود بكل من :

هاليد الألكيل قاعدة ماركوفنيكوف هاليد سيئل

س2/ أكمل المعادلات الآتية :

$CH_4 + Br_2 \xrightarrow{\text{ضوء شمس}}$

$CH_3CH=CH_2 + HCl \longrightarrow$

$CH_3CH=CH_2 + HBr \longrightarrow$

$CH_3CH_2Br + KOH \xrightarrow{\text{كحول}}$

$CH_3CH_2CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{\text{ماء}}$

س3/ كيف تحضر كلاً من:

أ- 1 - بروبين من 1- كلورو بروبان

ب- 1 بروموبيوتان من 1- بيوتين .

الدرس 5 : الكحولات

تعرف الكحولات بأنها :
مركبات عضوية تحتوي مجموعة هيدروكسيل (OH) أو أكثر وصيغتها العامة R-OH

تسمية الكحولات حسب النظام الدولي (أيوباك)
1- نرقم ذرات الكربون من الطرف الأقرب إلى مجموعة OH
2- نكتب رقم ذرة الكربون المتصلة بـ OH مع كتابة مقطع ول في نهاية الإسم.

أمثلة:

$CH_3\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_2OH$
1- بروبانول

$CH_3\overset{2}{C}H(OH)\overset{1}{C}H_3$
2- بيوتانول

CH_3OH ميثانول

CH_3CH_2OH ايثانول

لا يلزم رقم 1 إذا كان هناك ذرة أو ذريتين فقط.

$CH_3CH_2\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}H_2OH$
2- ميثيل -1- بيوتانول

تسمى مجموعة ميثيل ويكتب اسمها ورقمها في البداية.

$CH_3-\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}(CH_3)_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3$
2- ميثيل - 3- هكسانول.

تصنيف الكحولات :

مثل تصنيف هاليدات الألكيل تماماً

س/ صنف الكحولات الآتية :

CH_3OH
كحول ميثيلي
(ذرة C واحدة أو 3 ذرات H)

$CH_3\overset{OH}{C}H\,CH_3$
كحول ثانوي 2°
(ذرة H واحدة في نفس ذرة OH)

CH_3-CH_2OH
كحول أولي 1°
(ذرتي H مع OH)

$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OH$
كحول ثالثي 3°
(لا توجد H مع OH)

$R-CH_2OH$
كحول أولي 1°

$R-\overset{OH}{C}H-R'$
كحول ثانوي 2°

$R'-\overset{OH}{\underset{R''}{C}}-R$
كحول ثالثي 3°

الدرس 6 : تحضير الكحولات

ب- إضافة الماء إلى الألكينات بوجود عامل ساقد H^+ ويقصد بها حمض مثل H_2SO_4 .

> الرابطة C = C تتفاعل بنفس الطريقة دائماً تكسر واحدة وتوزع المادة المتفاعلة (الماء = H + OH) على الرابطة الأخرى

مثال : أكمل المعادلة

$$CH_2=CH_2 + H-OH \xrightarrow{H^+} CH_3-CH_2OH$$

وتتم الإضافة حسب قاعدة ماركوفنيكوف إذا كان الألكين غير متماثل (عدد H غير متساوي على الرابطة C = C)

$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

(H - OH =)

H يرتبط عند H الأكثر

ب- تفاعل القواعد المائية مع هاليدات الألكيل وقد تعلمنا ذلك في درس هاليدات الألكيل .

س/ اكتب نواتج تفاعل 1- كلورو بيوتان مع هيدروكسيد الصوديوم المائي

الحل

نحول المعادلة الكلامية إلى رمزية ثم نكملها حسب القواعد التي تعلمناها

$$CH_3CH_2-CH_2-CH_2-Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

تمرين : ما ناتج التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم الكحولي .

الدرس 7 : الخواص الكيميائية للكحولات

علل : تمتاز الكحولات بصفات أمفوتيرية .

ر/ بسبب وجود مجموعة $H-\ddot{O}-$ حيث يمكن لها أن :

- تفقد H^+ بسبب قطبية الرابطة O-H وتسلك كحمض .
- أو تكتسب H^+ بسبب وجود أزواج غير رابطة وتسلك كقاعدة .

٢ـ تفاعل الكحولات كحموض :

تتفاعل مع الفلزات القلوية مثل Na ، K ، Li ---الخ

ذرة الأكسجين O تفضل الارتباط بذرة فلز مثل Li Na K بدلاً من H .

مثال : أكمل المعادلة :

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$$

إيثوكسيد الصوديوم

↑ تفضل الارتباط بذرة Na وتطرد H

ملاحظة : بالنسبة لتسمية الناتج نعتبره مكون من شقين .

CH_3CH_2O Na

مشتق من أكسيد الصوديوم | مشتق من الإيثانول

فيصبح اسمه : إيثوكسيد الصوديوم

بالمثل يسمى المركب CH_3OK ميثوكسيد البوتاسيوم وهكذا.

التمييز مخبرياً بين الكحول والإيثانول

يضع في كل منهما قطعة صغيرة من الصوديوم (أو البوتاسيوم)

- الكحول يحوي (OH) فتتحد ذرة O مع Na وتطرد H على هيئة فقاعات غازية من غاز H_2.
- الإيثانول لا يحوي (OH) فلا يتفاعل.

س/ كيف تفرق عملياً بين الإيثانول والهكسان ؟ وضح ذلك بالمعادلات .

الحل

الإيثانول كحول يحوي (OH) يتفاعل مع Na وتتصاعد فقاعات من غاز H_2

أما الهكسان فلا يتفاعل

* $CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + \frac{1}{2}H_2$

* $C_6H_{14} + Na \longrightarrow$ (لا يتفاعل لأنه لا يحوي OH)

ملاحظة : كتابة المعادلة الأولى على هذه الصورة أو على صورة المثال في بداية الصفحة لا يؤثر أبداً.

ب- تفاعل الكحولات كقواعد:

1- تفاعل الكحولات مع الحموض الهالوجينية (هاليدات الهيدروجين) مثل HCl و HBr وقد تعلمنا ذلك في تحضير هاليدات الالكيل

تمرين: اكتب معادلة تفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك HCl ؟

2- تفاعل الكحولات مع حمض الكبريتيك (حذف الماء)

حمض الكبريتيك H_2SO_4 الساخن مشره جداً للماء يحذف OH و H (ماء) فتتكون رابطة ثنائية

مثال: أكمل المعادلة:

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-H \xrightarrow[160\,^\circ C]{H_2SO_4} H-C=C-H + H_2O$$

حمض الكبريتيك يجب الماء بشدة فيأخذ OH و H فتتكون رابطة ثنائية

س/ أكمل المعادلة:

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow[160\,^\circ C]{H_2SO_4} \text{.....} + \text{.....}$$

ملاحظة:

عند وضع قطعة من السكر في حمض الكبريتيك الساخن يمتص الماء منها ويحولها إلى قطعة من الفحم

س/ أكمل المعادلة الآتية:

$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H \xrightarrow[160\,^\circ C]{H_2SO_4} CH_3-C=C-C-H + CH_3-C-C=C-H$$

ناتج رئيسي (الرابطة C=C في المركز) — ناتج فرعي (الرابطة C=C في الطرف)

لكنه يحذف أيضاً من H الأكثر لكنه بنسبة أقل ويكون ناتج يكون فرعي

يفضل H_2SO_4 أنه يحذف من H الأقل بنسبة أكبر ويكون ناتج يكون رئيسي

قاعدة زايتسف (أو سايتزف):

يتم حذف الماء من الكحول بخروج ذرة الهيدروجين من الكربون المجاور للهيدروكسيل الذي يحتوي عدداً أقل من ذرات الهيدروجين.

تمرين : أكمل التفاعل الآتي ثم حدد الناتج الرئيسي

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{س}^\circ 160]{H_2SO_4} CH_3-CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_3 + CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$$

ناتج رئيسي — ناتج فرعي

تحذف H من الأكثر فيتكون الناتج الرئيسي

تحذف H من الأكثر فيتكون الناتج الفرعي

٥ - أكسدة الكحولات :

أكسدة في الكيمياء العضوية أو تأكسد تعني زيادة الأكسجين أو نقص الهيدروجين أو الإثنين معاً .

وسوف نستخدم ثلاث عوامل مؤكسدة هي مرتبة حسب قدرتها :

بيرمنغانات البوتاسيوم $KMnO_4$ بوجود حمض H^+ > ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ بوجود حمض H^+ > أكسجين الهواء على سطح النحاس الساخن

ومن الجدير بالذكر أن الكحولات الأولية والثانوية تتأكسد بينما الثالثية لا تتأكسد

عند إستخدام $KMnO_4/H^+$ كعامل مؤكسد فإن :

- الكحول الأولي يتحول إلى حمض كربوكسيلي يعني (CH_2OH) تصبح $(COOH)$
- الكحول الثانوي يتحول إلى كيتون يعني $(\overset{OH}{\overset{|}{C}}H)$ تصبح $(\overset{O}{\overset{\|}{C}})$.

مثال : أكمل المعادلات الآتية

- $CH_3CH_2\underset{(COOH \text{ تتحول إلى } KMnO_4)}{\underbrace{CH_2OH}} \xrightarrow{KMnO_4/H^+} CH_3CH_2COOH$

- $CH_3\underset{C=O \text{ تتحول إلى } KMnO_4}{\underbrace{\overset{OH}{\overset{|}{C}}H}}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

تمرين : أكمل المعادلات الآتية

- $CH_3-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H^+}$

- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{KMnO_4/H^+}$

عند إستخدام $H^+/K_2Cr_2O_7$ كعامل مؤكسد فإن:

- الكحول الأولي يتحول إلى ألدهيد أي أن (CH_2OH) تصبح ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)
- إن بقي الالدهيد يتأكسد مرة أخرى ويتحول الى حمض أي ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$) تصبح ($COOH$) (أو $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$)
- الكحول الثانوي يتحول إلى كيتون كما هو الحال مع $KMnO_4$ ($\overset{OH}{\overset{|}{CH}}$) ← ($\overset{O}{\overset{\|}{C}}$)

مثال: أكمل المعادلات الآتية

$$CH_3-\underset{\text{كحول أولي}}{CH_2OH} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$
(تصبح $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ أولاً)

$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$
(حمض)

لاستمرار الأكسدة (مرتين) يؤكسد الالدهيد الناتج إلى حمض

تمرين: أكمل المعادلة:

$$CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} \text{.....} \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} \text{.....}$$

* قد يستخدم في الأكسدة الثانية $KMnO_4$ أو يكتب على السهم (أكسدة) لكن الناتج لا يتغير.

مثال: أكمل المعادلة

$$\underset{\text{كحول ثانوي}}{CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{كيتون}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}$$

س/ هل يمكن تحضير الألدهيدات من طريق أكسدة الكحولات الأولية بمحلول الدايكرومات؟
ج/ يصعب ذلك لأن الألدهيد الناتج قد يتأكسد بسرعة إلى حمض كربوكسيلي

علل/ يمكن تحضير الألدهيدات ذات الكتلة المولية الصغيرة من طريق أكسدة الكحول بالدايكرومات
ج/ لأن الالدهيدات الصغيرة في الكتلة المولية تتطاير من المحلول قبل أن تتأكسد الى حمض.

تمرين: علل/ لا يمكن تحضير الألدهيدات ذات الكتلة المولية الكبيرة من طريق أكسدة الكحولات المناظرة بمحلول الدايكرومات.

* مناظرة تعني نفس العدد من ذرات الكربون.

عند إستخدام سحوق النحاس الساخن (200 - 400) عامل مؤكسد تام :

- الكحولات الأولية تتأكسد إلى الدهيدات وتتوقف الأكسدة عند تكون الالدهيد
أي $(CH_2OH) \leftarrow (H-\overset{O}{\overset{\|}{C}})$
- الكحولات الثانوية تتأكسد إلى كيتونات $(\overset{OH}{\underset{|}{CH}}) \leftarrow (\overset{O}{\overset{\|}{C}})$

علل : يفضل تحضير الالدهيدات بأكسدة الكحولات المقابلة على سطح النحاس الساخن.

ح/ لانه التفاعل يتوقف عند مرحلة الالدهيد ولا يتأكسد إلى حمض كما في حال الهايدروكربونات

س/ اكمل المعادلات الآتية

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[200-400\,^\circ C]{Cu} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$CH_3-\overset{OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow[200-400\,^\circ C]{Cu} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

ملاحظات:

1- الالدهيد الناتج لا يتأكسد مرة أخرى بواسطة Cu لكنه يمكن أن يتأكسد بواسطة $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$ كتفاعل تام.

مثال : اكمل المعادلة الآتية

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[200-400\,^\circ C]{Cu} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

2- مع النحاس الذي يؤكسد هو O_2 من الهواء الجوي لكن النحاس يوفر السطح المناسب لحدوث التفاعل (يعد عامل مساعد)

الخلاصة :

1- الكحول الثالثي لا يتأكسد

2- الكحول الثانوي يتأكسد بأي عامل مؤكسد إلى كيتون دائماً

3- الكحول الأولي
- مع $KMnO_4/H^+$ ← يعطي حمض كربوكسيلي مباشرة
- مع $K_2Cr_2O_7/H^+$ ← يعطي الدهيد ← إذا بقي في المحلول يتأكسد إلى حمض
- على سطح النحاس الساخن ← يعطي الدهيد فقط

4- $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ مع H^+ قادرة على أكسدة الالدهيد إلى حمض.

التعرف عملياً بين الكحولات .

يضاف إلى الكحول $KMnO_4/H^+$ أو $K_2Cr_2O_7/H^+$

- إن بقي لون المحلول كما هو ⟸ لا يوجد تفاعل ونستنتج أنه الكحول ثالثي
- إن تغير اللون ⟸ يوجد تفاعل ونستنتج أنه الكحول أولي أو ثانوي

ملاحظة : $KMnO_4$ لونه أرجواني (بنفسجي محمر) ⟸ يتحول إلى راسب بني
$K_2Cr_2O_7$ لونه برتقالي ⟸ يتحول إلى اخضر

س/ كيف نتعرف بين CH_3CH_2OH و $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OH$ ؟

الحل

يضاف لكل منهما محلول $K_2Cr_2O_7$ في الحمض H^+

- المركب الذي يغير اللون هو الأول لأنه كحول أولي يتفاعل
- المركب الذي لا يغير اللون هو الثاني لأنه كحول ثالثي لا يتفاعل.

تمرين : اكتب معادلة التفاعل .

أسئلة على موضوع الكحولات

س/ ما المقصود بكل من : الكحولات قاعدة زايتسف

س/ أكمل المعادلات الآتية :

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[200-400\,^\circ C]{Cu}$$

$$H_3C-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{CH_2}} \xrightarrow[160\,^\circ C]{H_2SO_4}$$

$$\begin{matrix} H_3C & & H \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{H^+}$$

$$CH_3-CH_2-Cl + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{H_2O}$$

$$2\,CH_3OH + 2\,K \longrightarrow$$

66 $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$

س3/ عبر بالمعادلات الكيميائية عن كل من التفاعلات الآتية وسمّ المركب الناتج

1- أكسدة 1- بروبانول باستخدام داي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي.
2- تميؤ 1- بروبين (يعني تفاعله مع الماء H_2O بوجود H^+)
3- تفاعل 2- بروبانول مع بيرمنغانات البوتاسيوم في وسط حمضي.

س6/ إختر الإجابة الصحيحة فيما يلي:

1- ماذا ينتج عن أكسدة الكحولات الأولية باستخدام بيرمنغانات البوتاسيوم وإضافة حمض قوي.
أ- الدهيد ب- حمض كربوكسيلي ج- كيتون د- هاليد ألكيل

2- تسمى المجموعة الفعالة في الكحولات:
أ- هيدروكسيل ب- كربونيل ج- كربوكسيل د- كحول

3- أكسدة الكحولات الثانوية بعوامل الأكسدة المناسبة ينتج عنه
أ- الدهيدات ب- كيتونات ج- حمض كربوكسيلية د- يعتمد على المادة المؤكسدة

س5/ علل ما يأتي:

1- تمتلك الكحولات خواصاً امفوتيرية
2- تستخدم البيرمنغانات أو الداي كرومات الحمضة للتفريق بين الكحولات

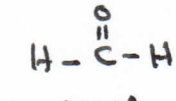
الدرس 8: الألدهيدات والكيتونات

الألدهيدات	الكيتونات
• تحتوي مجموعة وظيفية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ تسمى كربونيل	تحتوي مجموعة كربونيل أيضاً $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$
• تكون مجموعة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ طرفية دائماً (أول ذرة) لذلك ترتبط بذرة H	تكون مجموعة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ غير طرفية (ليست أول ذرة) لذلك لا ترتبط بذرة H
أمثلة: $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$	أمثلة: $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
• الرمز العام $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ (RHO)	الرمز العام $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$

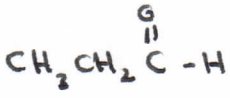
تسمية الألدهيدات :

يشتق الاسم باضافة مقطع (ال) في نهاية الاسم بدون رقم يدل على مكان $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ لأنها رقم 1 دائماً .

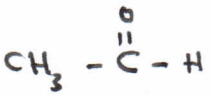
أمثلة :



ميثانال



بروبانول

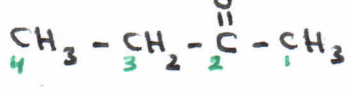


إيثانال

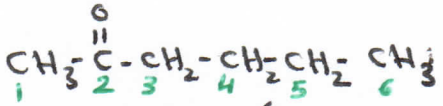
تسمية الكيتونات :

يشتق الاسم باضافة مقطع (ون) في نهاية الاسم مع رقم يدل على مكان $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ لأنه مكانها يختلف من كيتون لآخر .

أمثلة :

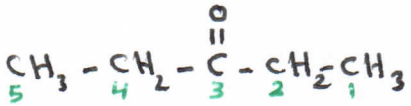


2- بيوتانون

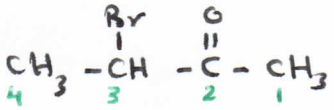


2- هكسانون

* الذرة رقم (1) من الطرف الأقرب الى $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$



3- بنتانون



4- هيدروكسي - 2 - بيوتانون

طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات

1- تحضر الألدهيدات من طريق أكسدة الكحولات الأولية

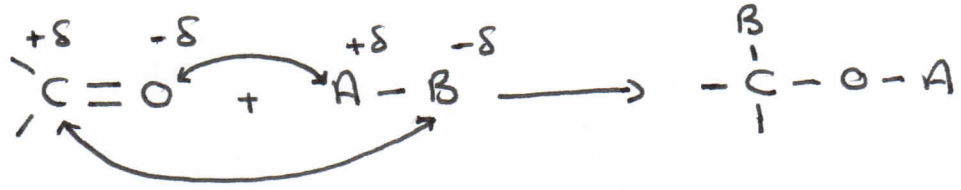
2- تحضر الكيتونات من طريق أكسدة الكحولات الثانوية

وقد تعلمنا ذلك في دروس الكحولات .

الدرس ٩ : الخواص الكيميائية للألدهيدات والكيتونات

الرابطة $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$- مثل $C=C$ تماماً مكونة من رابطة σ ورابطة π ولذلك تمثل لتفاعلات الاضافة التي يتم فيها كسر الرابطة π لأنها أضعف

عند تفاعل المجموعة $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ تكسر الرابطة وتوزع المادة المتفاعلة عليها بحيث : يرتبط الجزء الموجب بذرة "O" ويرتبط الجزء السالب بذرة "C"



علل لما يأتي :

١ـ تعد الرابطة في مجموعة الكربونيل مستقطبة (أو قطبية)

ج/ لأن ذرة O أعلى كهروسالبية فتحمل شحنة سالبة صغيرة δ- بينما تحمل ذرة C شحنة موجبة صغيرة δ+ .

2 ـ تميل الألدهيدات والكيتونات لتفاعلات الإضافة .

ج/ لأن مجموعة الكربونيل غير مشبعة (رابطة ثنائية) فتنكسر الرابطة باي أثناء التفاعل .

تفاعل جرينيار

عبارة عن تفاعل الالدهيد أو الكيتون مع مركب جرينيار (كاشف جرينيار)

مركب جرينيار : مركب تحمل فيه ذرة الكربون شحنة سالبة (δ-)

من أمثلة مركبات جرينيار :

$\overset{-\delta}{C}H_3\overset{+\delta}{Mg}Br$ ، $CH_3CH_2^{-\delta}\overset{+\delta}{Mg}Br$ ، $CH_3-CH_2-\overset{-\delta}{CH_2}\overset{+\delta}{Mg}Br$

> ملاحظة :
> مركبات جرينيار صيغتها العامة $\overset{-\delta}{R}\overset{+\delta}{Mg}X$ وتحضر بتفاعل هاليد الكيل مع عنصر المغنيسيوم Mg في الإيثر الجاف
>
> $R-X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}}$
>
> وللعلم فإن الانجاز الذي حققه جرينيار هو جعل الكربون يحمل شحنة سالبة كي يتحد مع الكربون الذي يحمل شحنة موجبة في $\rangle\overset{+\delta}{C}=O^{-\delta}$

١ـ تفاعل مركب جرينيار مع الميثانال $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ + مركب جرينيار ⟵ كحول أولي

عدد ذرات C الكحول = مجموع ذرات C من المركبين

مثال :

$$H-\overset{\overset{-\delta}{O}}{\overset{\|}{\underset{+\delta}{C}}}-H + \overset{-\delta}{C}H_3\overset{+\delta}{Mg}Br \longrightarrow H-\underset{CH_3}{\overset{OMgBr}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H \xrightarrow{HBr} H-\underset{CH_3}{\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H + MgBr_2$$

تتحد الأقطاب المتعاكسة في الشحنة .

يتحلل الناتج بواسطة HBr ليعطي كحول .

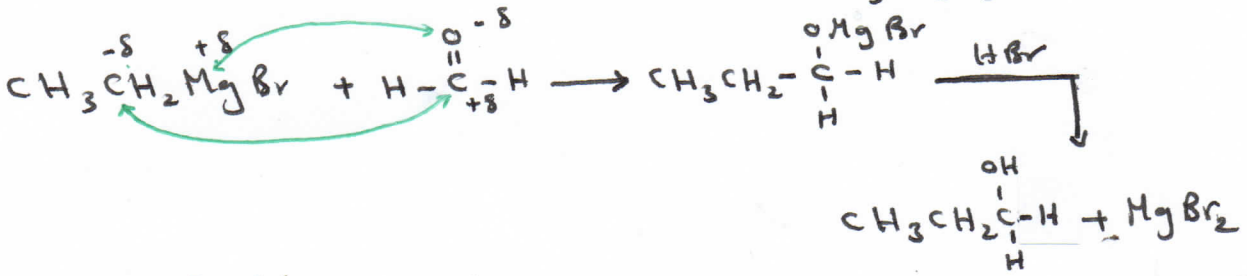
كحول أولي (إيثانول)

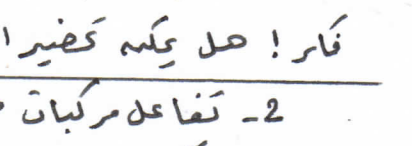
لاحظ عدد ذرات C في الناتج = مجموع ذرات C في المتفاعلات . لذلك نختار مركب جرينيار حسب الطلب ليعطي الكحول المطلوب ويتضح ذلك في المثال الآتي .

69 س/ كيف تحضر 1- بروبانول $CH_3CH_2CH_2OH$ بطريقة تفاعل جرينيار ؟

الحل

OH- طرفية يعني كحول أولي لذلك يلزم $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ولأنه الكحول يحتوي ثلاثة ذرات C فيلزم مركب جرينيار يحتوي ذرتين ليتحد مع $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ وينتج ثلاثة وهو CH_3CH_2MgBr





$$CH_3CH_2\overset{OH}{\underset{H}{C}}-H + MgBr_2$$

فكر ! هل يمكن تحضير الميثانول CH_3OH من تفاعل جرينيار ؟

2- تفاعل مركبات جرينيار مع ألدهيد غير الميثانال

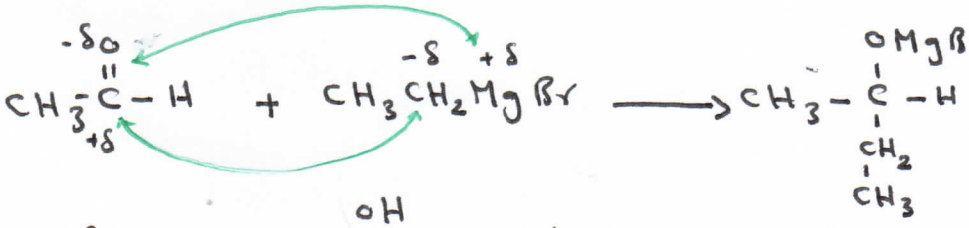
ينتج كحول ثانوي

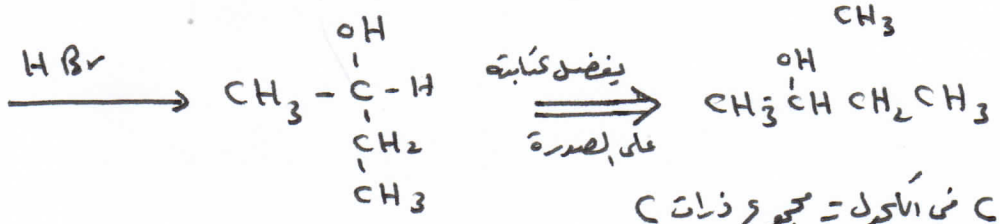
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \quad + \quad \text{مركب جرينيار} \longrightarrow \quad \text{كحول ثانوي}$$

الألدهيد

(فعدا $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)

مثال:



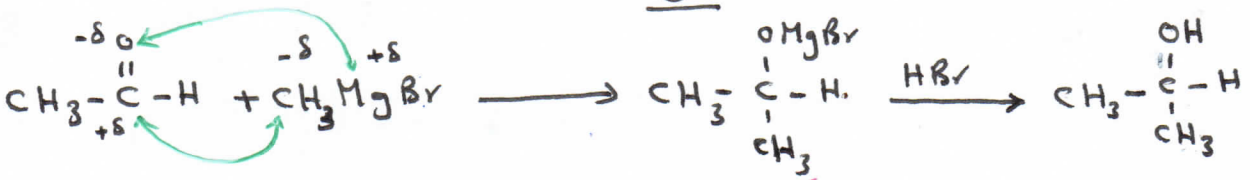


[عدد ذرات C في الكحول = مجموع ذرات C]

* نلاحظ أن عدد ذرات C في الكحول الناتج = مجموع ذرات C في المتفاعلات

س/ اكتب معادلة توضح تفاعل CH_3MgBr مع الإيثانال

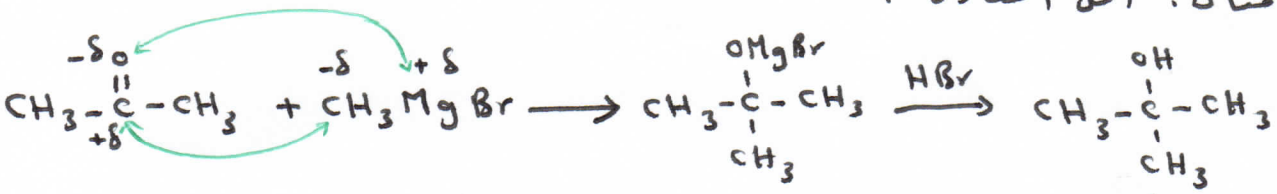
الحل



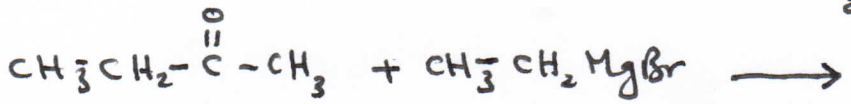
3- تفاعل مركب جرينيار مع كيتون

ينتج كحولاً ثالثياً عدد ذراته أيضاً يساوي مجموع الذرات في المتفاعلات

مثال: أكمل المعادلة:



تمرين: أكمل المعادلة الآتية



الخلاصة:

عندما يتفاعل مركب جرينيار مع

- $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ينتج كحول أولي
- الدهيد آخر ينتج كحول ثانوي
- كيتون ينتج كحول ثالثي

- عدد ذرات C في الكحول = عدد ذرات C من الالدهيد + عدد ذرات C في مركب جرينيار

تفاعلات الأكسدة

علل/ تتأكسد الالدهيدات بسهولة إلى حمض كربوكسيلية بينما لا تتأكسد الكيتونات في الظروف العادية.

ر/ لأن الالدهيدات تحتوي ذرة هيدروجين مرتبطة بالكربونيل ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$) يسهل فقدها أثناء الأكسدة.

* تعلمنا أكسدة الالدهيدات في درس الكحولات بواسطة $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ وهنا سنتعلم تأكسدها بواسطة محلول فهلنج ومحلول تولنس.

الأكسدة بمحلول فهلنج:

* رمز محلول فهلنج: $2Cu^{2+} + 5OH^-$

* تحضيره:

تفاعل كبريتات النحاس (محلول فهلنج A) مع ترترات الصوديوم والبوتاسيوم وهيدروكسيد الصوديوم (محلول فهلنج B) ويعد أيون Cu^{2+} العامل المؤكسد فيه.

إستخدام محلول فهلنغ للتفريق بين الألدهيدات والكيتونات

	الألدهيدات	الكيتونات
عند إضافة محلول فهلنغ $2Cu^{2+} + 5OH^-$	يتحول لونه من أزرق إلى راسب بني محمر من أكسيد النحاس الأحادي Cu_2O	لا يتفاعل مع الكيتونات فيظل لونه أزرق

س/ كيف تفرق بين أيثانال $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ وبروبانون $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ باستخدام محلول فهلنغ مع كتابة المعادلات؟

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + (2Cu^{2+} + 5OH^-) \xrightarrow[\Delta]{\text{الكل}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Cu_2O + 3H_2O$$

محلول فهلنغ (أزرق) — راسب بني محمر

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + (2Cu^{2+} + 5OH^-) \longrightarrow \text{لا يتفاعل}$$

ملاحظات:
- المركب الذي ينتهي اسمه بمقطع (ال) هو الذي يعطي لون محلول فهلنغ.
- لو نسيت رمز المحلول في الاختبار اكتب اسمه في المعادلة بدل الرمز ولا تترك السؤال

س/ ما استخدام محلول فهلنغ في المختبرات الطبية؟
ج/ يستخدم للكشف عن سكر الجلوكوز في البول
علل: يستخدم محلول فهلنغ للكشف عن سكر الجلوكوز في البول.
ج/ لأن سكر الجلوكوز يحتوي مجموعة ألدهيد تتفاعل مع محلول فهلنغ فيتحول لونه من الأزرق إلى راسب بني محمر.

2- الأكسدة بواسطة محلول تولنز

* رمز محلول تولنز: $2Ag^+ + 3OH^-$

* تحضيره:
تفاعل نترات الفضة مع محلول الأمونيا (النشادر) ويعد أيون Ag^+ العامل المؤكسد في المحلول.

إستخدام محلول تولين للتفريق بين الألدهيدات والكيتونات

	الألدهيدات	الكيتونات
عند إضافة محلول تولين $2Ag^+ + 3OH^-$	تترسب الفضة على هيئة مرآة على جدران انبوب التفاعل	لا يتفاعل مع الكيتونات

س/ فرق باستخدام محلول تولين بين إيثانال وبروبانون.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + (2Ag^+ + 3OH^-) \xrightarrow[\Delta]{\text{الحل}} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Ag$$

إيثانال (ألدهيد) — مرآة فضية

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + (2Ag^+ + 3OH^-) \xrightarrow{\Delta}$$ لا يحدث تفاعل

س/ ما استخدامات محلول تولين في الصناعة؟

ج/ يستخدم لصناعة المرايا حيث يستخدم الميثانال لترسيب طبقة من الفضة على الزجاج.

ملاحظة:

لو طلب في الإختبار التفريق بين ألدهيد وكيتون دون تحديد فاننا نستخدم فهلنج أو تولين.

من أشهر الألدهيدات الميثانال ويسمى محلوله المائي تركيز 40% فورمالين

س/ ما أهم إستخدامات الفورمالين

1- حفظ الأنسجة الحية مثل الحيوانات المخبرية بسبب قدرته على قتل البكتيريا
2- يدخل في صناعة الميلامين المستخدم لصناعة الأطباق
3- يعد مادة أولية لصناعة مواد بلاستيكية مثل الباكليت والفورمايكا
4- صناعة المرايا (مع محلول تولين)

ملاحظة:

عند استخدام الفورمالين يجب إتخاذ احتياطات السلامة اللازمة لانه مادة شديدة السمية ومهيجة.

وسم أشهر الكيتونات البروبانون $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ وسم التجاري أسيتون

سم خواص الأسيتون:
سائل عديم اللون ذو طعم لاذع ورائحة مميزة ويذوب في الماء بجميع النسب.

س/ ما أهم استخدامات الأسيتون؟
١- إزالة طلاء الأظافر
٢- يعد مادة أولية في صناعة المبرمات البلاستيكية والورنيش

علل/ يستخدم الأسيتون في إزالة طلاء الأظافر.
و/ بسبب قدرته على إذابة الأصباغ الكيميائية المستخدمة في الطلاء وسرعة تطايره مما يسهل التخلص منه.

أسئلة على موضوع الألدهيدات والكيتونات

س/ ما المقصود بكل من:
الألدهيدات الكيتونات محلول فهلنج محلول تولنس

س/ أكمل المعادلات الآتية بكتابة الناتج العضوي فقط

$$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$$

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[300\,^\circ C]{Cu}$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + (2Ag^+ + 3OH^-) \longrightarrow$$

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

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3MgBr \xrightarrow{HBr}$$

$$CH_3CH_2CH_2MgBr + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{HBr}$$

$$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + (Cu^{2+} + 5OH^-) \xrightarrow{\Delta}$$

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + (2Ag^+ + 3OH^-) \xrightarrow{\Delta}$$

س3/ كيف تحضر كلاً مما يلي :
أ- بروبانال من 1- بروبانول
ب- 2- بيوتانون من 2- بيوتانول
ج- 1- بنتانول عن طريق تفاعل جرينيار

س4/ كيف تفرق عملياً بينهما ؟
1- ميثانال و 2- بيوتانون باستخدام محلول فهلنج
2- إيثانال و بروبانون باستخدام محلول تولنس

س5/ إختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :
1- ما المركب الذي يختزل كاشف تولنس ؟
أ- بروبانون ب- إيثانال ج- إيثانول د- حمض إيثانويك
2- ما المجموعة التي تميز الألدهيد والكيتون ؟
أ- $C=O$ ب- $-NH_2$ ج- $-COOH$ د- $-OH$
3- جميع ما يلي يتفاعل مع محلول فهلنج باستثناء
أ- ميثانال ب- بروبانون ج- إيثانال د- بروبانال
4- عند تفاعل مركب جرينيار مع الميثانال فإنه الناتج :
أ- كحول أولي ب- كحول ثانوي ج- كحول ثالثي د- يعتمد على مركب جرينيار
5- الألدهيد المستخدم لحفظ الأنسجة الحية
أ- ميثانال ب- إيثانال ج- بروبانال د- بيوتانال
6- الإسم العلمي لمركب أسيتون هو
أ- بروبانول ب- بروبانال ج- بروبانون د- حمض بروبانويك

الدرس 10 : الحموض الكربوكسيلية

سميت بذلك نسبة لاحتوائها على مجموعة الكربوكسيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (رباعي $-COOH$)

* تعد مجموعة الكربوكسيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ مكونة من اتحاد كربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ مع هيدروكسيل $-OH$

تسمية الحموض الكربوكسيلية حسب النظام الدولي (أويك)
تتم بإضافة مقطع (ويك) في نهاية الإسم

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$
حمض إيثانويك	حمض بروبانويك	حمض ميثانويك

طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية :

أكسدة الكحولات الأولية باستخدام $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمض H^+

وقد تعلمنا ذلك بالتفصيل في تفاعل الكحولات

س/ أكمل المعادلات الآتية :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4/H^+} \text{.....}$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} \text{.....} \xrightarrow{\text{أكسدة}} \text{.....}$$

علل/ الحموض الكربوكسيلية قابلة للذوبان في الماء.

ح/ بسبب خصائصها القطبية وقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء

س/ قارن بين $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ و $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ من حيث الذوبان في الماء.

ح/ $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ أكثر ذوباناً لأن الذوبان يقل عند زيادة عدد ذرات الكربون (زيادة الكتلة المولية)

علل/ تقل قابلية الحمض للذوبان في الماء بزيادة الكتلة المولية.

ح/ عندما يزيد عدد ذرات الكربون يزيد الجزء غير القطبي مما يقلل الذائبية في الماء

ملاحظة :

الماء عالي القطبية وزيادة الكتلة المولية يقلل تأثير COOH القطبي فيقل الذوبان

الخواص الكيميائية للحموض الكربوكسيلية

تعلمنا في درس الكحولات أن ذرة الأكسجين في (OH-) تفضل أن ترتبط بذرة فلز مثل Na أو K وتطرد H_2 وهذا ينطبق تماماً على ذرة الأكسجين في (COOH-)

> عند تفاعل الحموض مع الفلزات أو مركباتها مثل Na, NaOH ... الخ فإن ذرة الأكسجين في COOH- تفضل الارتباط بالفلز وطرد H

س/ أكمل المعادلات الآتية:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + Na \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + \frac{1}{2}H_2$$

* يستدل على حدوث هذا التفاعل من تصاعد فقاعات من غاز H_2 القابل للاشتعال

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NaOH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + H_2O \quad CH-OH)$$

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + KOH \longrightarrow H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OK + H_2O$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Na + H_2CO_3$$

* ملحوظة: H_2CO_3 يتحلل إلى $H_2O + CO_2$ ويسمى $NaHCO_3$ كربونات الصوديوم الهيدروجينية المعروفة تجارياً باسم الكربونة وتستخدم في صناعة الأسيد والعجائن.

تسمية المركب الناتج:

ينظر إليه على أنه مكون من شقين فمثلاً

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,Na$ صوديوم ← يسمى إيثانوات لأنه مشتق من حمض إيثانويك $H-$

فيكون الإسم: إيثانوات الصوديوم

وبالمثل: $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OK$ إيثانوات البوتاسيوم — $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa$ ميثانوات الصوديوم — $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa$ بروبانوات الصوديوم

إختزال الحموض الكربوكسيلية:

إختزال في الكيمياء العضوية يعني اكتساب هيدروجين أو فقد أكسجين أو كليهما (ليكن التأكد تماماً) ويعتمد الناتج هنا على نوع العامل المختزل.

- إستخدام H_2/Pd (غاز H_2 على سطح البلاديوم كعامل مساعد) يختزل الحمض إلى الدهيد
- إستخدام $LiAlH_4$ (هيدريد الليثيوم المنيوم) بوجود الإيثر الجاف يختزل الحمض إلى كحول

س/ اكتب معادلات توضح إختزال حمض الإيثانويك بواسطة كل من H_2/Pd و $LiAlH_4$ في الإيثر الجاف

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{H_2/Pd} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \quad \text{الدهيد}$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[\text{إيثر جاف}]{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$$

تمرين : اكتب الناتج العضوي في التفاعلين الآتيين .

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{H_2/Pd} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow[\text{إيثر جاف}]{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$$

ملاحظة :
أيهما أقوى كعامل مختزل H_2/Pd أم $LiAlH_4$ ؟
نلاحظ في التفاعلات أن H_2/Pd يحذف O بينما $LiAlH_4$ يحذف O ويزيد H_2 أيضاً فيعتبر أقوى كعامل مختزل .

س أشهر الحموض الكربوكسيلية :

1- حمض الميثانويك

- رمزه $HCOOH$ ويسمى حمض النمليك لأنه يوجد في لسعات بعض أنواع النمل
- سائل عديم اللون له رائحة نفاذة
- يستخدم في صناعة النسيج

2- حمض الإيثانويك

- رمزه CH_3COOH
- سائل عديم اللون رائحته نفاذة ويسمى حمض الخليك لأنه المكون الرئيسي في الخل .
- يصنع بأكسدة الإيثانول عن طريق التخمر البكتيري أو بطرق صناعية أخرى
- يستعمل في حفظ الطعام مثل المخللات وفي دباغة الجلود والنسيج وبعض المستحضرات الصيدلانية .

للإطلاع :

س أقدم الصناعات التي عرفها الإنسان التخمر فكانت الخمر تصنع من عصير العنب أو الفاكهة بتركه في آنية مغلقة فتقوم البكتيريا الهوائية بتحويل السكر (الجلوكوز أو الفركتوز) إلى إيثانول والذي يعد من الكحولات ويعتبر المادة المسكرة في الخمر . ووجدوا أنهم لو تركوا الآنية مفتوحة فإنهم يحصلون على الخل (حمض الإيثانويك) وهو ناتج تأكسد الإيثانول بواسطة نوع من البكتيريا الهوائية (تستهلك الجيم الهواء للتفاعل) ولا تزال هذه الطريقة متبعة إلى الآن . وللعلم فإن الإيثانول يباع بالأطنان لصناعة العطور والمطهرات لكنه غير صالح للشرب كنوع من الخمر بسبب إضافة مواد سامة إليه وتقوم الشركات بفعل ذلك ليس للتدنيس ونشر الفضيلة لكن لأن الخمر يفرض عليها ضرائب باهظة وتشكل جزءاً كبيراً من دخل بعض الدول أعاذنا الله منها .

أسئلة على موضوع الحموض الكربوكسيلية

س1 / إختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

1- ما المجموعة الوظيفية في الحمض الكربوكسيلية

أ- $-OH$ ب- $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ج- $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ د- $-COOH$

2- ما المادة التي تختزل الحمض الكربوكسيلي إلى الكحولات الأولية مباشرة

أ- O_2 ب- $LiAlH_4$ ج- MnO_4^- د- P_2O_5

3- ما نوع المركب العضوي CH_3COOH ؟

أ- حمض كربوكسيلي ب- كحول ج- إستر د- كيتون

س2 / عبر بالمعادلات الكيميائية عن كل من التفاعلات الآتية ثم سمِّ المركبات الناتجة

1- إختزال حمض الإيثانويك بوجود عامل مساعد (بلاديوم)

2- إختزال حمض بروبانويك بواسطة $LiAlH_4$ في الإيثر الجاف.

3- تفاعل حمض الميثانويك مع كربونات الصوديوم الهيدروجينية

4- تفاعل حمض الإيثانويك مع فلز المغنيسيوم Mg .

5- أكسدة 1- بروبانول باستخدام بيرمنغانات البوتاسيوم

6- أكسدة الإيثانول بإستخدام داي كرومات البوتاسيوم ثم أكسدة الناتج مرة أخرى بواسطة بيرمنغانات البوتاسيوم .

الدرس 11 : الإسترات

نعرف أنه عند تفاعل حمض مع قاعدة ينتج ملح + ماء وبنفس الطريقة عند تفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول ينتج مركب يسمى إستر + ماء.

الإستر : مركب ناتج من اتحاد حمض كربوكسيلي مع كحول وله الصيغة العامة

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

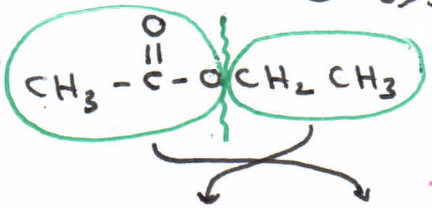
تسمية الإسترات حسب النظام الدولي (أيوباك) :

لمعرفة ذلك نتبع المثال الآتي :

مثال : سمِّ المركب الآتي $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3$

الحل

نقسم المركب تقسيما من عند ذرة "O"

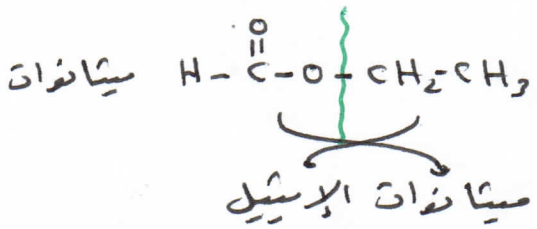


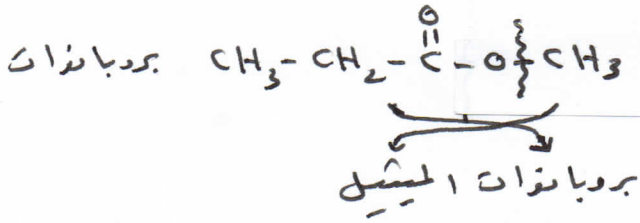
يسمى هذا الجزء إيثيل لأنه إيثان - H

يسمى هذا الجزء إيثانوات لأنه حمض إيثانويك - H

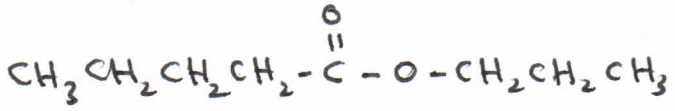
إيثانوات الإيثيل

مثال : سم المركبات الآتية

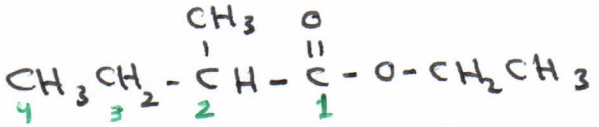




سم المركب التالي :



وعند وجود تفرع مثل CH_3 على السلسلة نعطي $C=O$ رقم (1) ثم نكمل الترقيم حتى نصل التفرع



2 - ميثيل بيوتانوات الإيثيل .

طريقة تحضير الإسترات

تحضر عن طريق تفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول

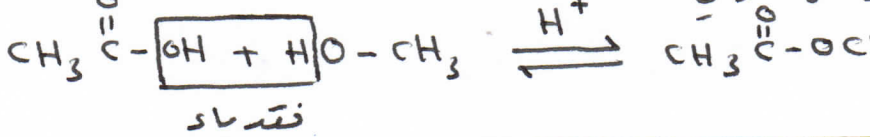
حمض + كحول $\rightleftharpoons$ إستر + ماء

وبعد تفاعل الأسترة تفاعلاً منعكساً (أو عكسياً) بمعنى أنه الماء الناتج يتفاعل مع الإستر مكوناً حمض وكحول مرة أخرى .

علل : تضاف مادة محبة للماء مثل H_2SO_4 لمتفاعل الأسترة .

حتى تمتص الماء المتكون من التفاعل بحيث لا يسير في الإتجاه العكسي.

مثال : أكمل التفاعل التالي :



عند تفاعل حمض COOH مع كحول OH- يحدث انكماد بعدما يفقد الحمض OH وينقد الكحول H

ومن الجدير أنه التجارب العملية دلت على أنه الحمض هو الذي يفقد OH كما لو كان قاعدة والكحول يفقد H كما لو كان حمض أي عكس المتوقع نزولاً لدليل تفسير لذلك !

س / أكمل المعادلة ثم سمِّ الناتج

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

الحل

لو أشكل عليك الأمر اكتب رمز الكحول معكوساً لتسهيل إكمال المعادلة

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\boxed{OH + H}O\,CH_2CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3 + H_2O$$

فقد ماء — إيثانوات الإيثيل

تمرين : أكمل المعادلة ثم سمِّ الناتج

$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3CH_2OH \underset{}{\overset{H}{\rightleftharpoons}}$$

الخواص الفيزيائية للإسترات :

١- الإسترات الأولى (إسترات الميثيل والإيثيل) سوائل رائحتها ذكية تشبه رائحة الفواكه وكثير منها يوجد في الفاكهة والزهور وبعضها يستخدم في صناعة العطور.

٢- ترتفع درجة غليان الإسترات بزيادة كتلتها الجزيئية.

علل / درجة غليان الإسترات تكون أقل من درجة غليان الحموض المناظرة.

ح / لأنها لا تمتلك روابط هيدروجينية مثل الحموض بسبب عدم وجود $-OH$ في الإسترات.

الخواص الكيميائية للإسترات :

١- تتحلل الإسترات في الماء لإنتاج كحول + حمض (عكس الأسترة تماماً) وتزيد سرعة التفاعل بوجود حمض معدني مثل HCl أو H_2SO_4

س / أكمل المعادلة كاتبة

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\{C_5H_{11} + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + C_5H_{11}OH$$

يضاف H — يضاف OH

س / أكمل المعادلة كاتبة

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3OH$$

س / اكتب معادلة تحلل إستر إيثانوات الميثيل في الماء

ح / المعادلة السابقة.

2- تفاعل الإستر مع القلويات (التصبن)

يتفاعل الإستر مع NaOH أو KOH لإنتاج كحول وملح الحمض الكربوكسيلي فيما يعرف بتفاعل التصبن وهو تفاعل غير منعكس .

س/ أكمل المعادلة الآتية

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O+C_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + C_2H_5OH$$

C_2H_5: مايرتبط بمجموعة OH

O: لما تقدم ذرة O تفضل الارتباط بالفلزات مثل Na ، K ... الخ

وتعد هذا التفاعل أساس صناعة الصابون لذلك عرف بالتصبن ويحضر الصابون بتفاعل الزيوت أو الدهون وهي عبارة عن استرات ثلاثية - إستر يضم 3 حموض - مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .

زيوت أو دهون + NaOH ← صابون صلب (مثل الصابون النابلسي)

زيوت أو دهون + KOH ← صابون رخو (الذي يستخدم لمعجم الحلاقة)

أسئلة الدرس

س1/ ما المقصود بكل من: الإستر التصبن

س2/ اكتب صيغ كلٍّ من :

بروبانوات الميثيل بنتا نوات الإيثيل

تمرين

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

س3/ سمِّ المركبات الآتية:

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{O}}-O-C_2H_5 \qquad CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3 \qquad CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5$$

س6/ أكمل المعادلات الآتية

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,CH_3 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \text{.....} + \text{.....}$$

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O+CH_2CH_3 + KOH \longrightarrow \text{.....} + \text{.....}$$

82

س5 / يتفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول في حمام مائي بوجود حمض الكبريتيك المركز وفق المعادلة الآتية

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

1- سمّ المركب العضوي الناتج حسب النظام العالمي (IUPAC)

ج/ إيثانوات الإيثيل

2- ما دور حمض الكبريتيك المركز في هذا التفاعل؟

ج/ يمتص الماء الناتج كي لا يحدث التفاعل العكسي.

س6 / تمتلك الإسترات درجة غليان منخفضة مقارنة بالحموض الكربوكسيلية المناظرة. فسر ذلك.

ج/ بسبب عدم قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية لأنها لا تمتلك OH في الحمض.

السؤال السابع

مركب عضوي A له الصيغة العامة $C_5H_{10}O_2$ ينتج من تفاعل حمض كربوكسيلي RCOOH مع كحول أولي مشبع $R'CH_2OH$. وإذا تفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم مع المركب العضوي A أعطى ملحاً كتلته $\frac{49}{51}$ من كتلة المركب A، علماً أن الكتلة المولية للبوتاسيوم تساوي 39 غم/مول. [ك.ذ: H = 1 O = 16 C = 12]

1. اكتب المعادلات الكيميائية المعبرة عن جميع التفاعلات الحاصلة.
2. استنتج صيغة كلٍّ من الحمض والكحول.

الحل

من معطيات السؤال:

- A إستر لأنه تفاعل كحول مع حمض
- تفاعل A مع KOH تفاعل تصبن فينتج عنه ملح البوتاسيوم للحمض (راجع التصبن)
- A : $C_5H_{10}O_2$ يحتوي 5 ذرات كربون تكون موزعة بين الكحول والحمض

لذلك تكون الاحتمالات الممكنة حيث يكون مجموع ذرات C = 5 كما يلي:

	صيغة الكحول	صيغة الحمض	ملح البوتاسيوم للحمض
الاحتمال الأول	$CH_3CH_2CH_2OH$	CH_3COOH	CH_3COOK
الاحتمال الثاني	CH_3CH_2OH	CH_3CH_2COOH	CH_3CH_2COOK

كيف نحدد الاحتمال الصواب؟

من معطيات السؤال $\frac{\text{ك.م ملح البوتاسيوم}}{\text{ك.م المركب A}} = \frac{49}{51}$

- الاحتمال الأول: $\frac{\text{ك.م } CH_3COOK}{\text{ك.م } C_5H_{10}O_2} = \frac{98}{102} \xrightarrow{\text{بقسمة كلا الأس البسط والمقام على 2}} \frac{49}{51}$

إذن الاحتمال الأول صواب وعليه: الحمض CH_3COOH والكحول $CH_3CH_2CH_2OH$

المعادلات المعبرة عن التفاعلات :

[1] $CH_3COOH + CH_3CH_2CH_2OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3COOCH_2CH_2CH_3 + H_2O$

(تفاعل تكوين المركب A : $C_5H_{10}O_2$)

[2] $CH_3COOCH_2CH_2CH_3 + KOH \longrightarrow CH_3COOK + CH_3CH_2CH_2OH$

(تفاعل التصبن بواسطة KOH)

الدرس 12 : الأمينات

تعرف بأنها مركبات عضوية مشتقة من الأمونيا NH_3 بإبدال ذرة H أو أكثر بمجموعة ألكيل (سلسلة كربونية).

$H-\ddot{N}-H$ H	$R-\ddot{N}-H$ H	$R-\ddot{N}-H$ R'	$R-\ddot{N}-R''$ R'
أمونيا	أمين أولي	أمين ثانوي	أمين ثالثي

* R , R' , R'' تشير لسلاسل كربونية مختلفة
* لعلك لاحظت أن التصنيف إلى أولي وثانوي وثالث يتبع نفس طريقة الكحولات وهاليدات الألكيل.

تسمية الأمينات الأولية حسب نظام أيوباك :
يبدأ الاسم بمقطع أمينو ثم اسم الألكان الأصلي الذي اشتق منه المركب

أمثلة :

CH_3-NH_2	$CH_3CH_2-NH_2$
أمينو ميثان	أمينو إيثان

تسمية الأمينات بالأسماء الشائعة
يبدأ الاسم باسم مجموعة الألكيل متبوعاً بمقطع أمين

أمثلة : $CH_3CH_2-NH_2$ إيثيل أمين ، $CH_3CH_2CH_2NH_2$ بروبيل أمين

س/ سم المركبات الآتية

$CH_3CH_2-NH_2$	$CH_3CH_2CH_2-NH_2$
أمينو إيثان	أمينو بروبان
أو (إيثيل أمين)	أو (بروبيل أمين)

تحضير الأمينات الأولية

تفاعل هوفمان:

يقصد به تفاعل الأمونيا مع هاليدات الألكيل لانتاج الأمينات الأولية

ويتم تفاعل هوفمان على مرحلتين كما يوضح المثال الآتي.

مثال: وضح بمعادلات رمزية تفاعل يوديد إيثان CH_3CH_2I مع الأمونيا

الحل

$$CH_3CH_2-I + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_3I \xrightarrow{NaOH} CH_3CH_2-NH_2 + NaI + H_2O$$

الخطوة الاولى اضافة الامونيا

الخطوة الثانية التخلص من HI باستخدام NaOH

س / أكمل المعادلة الآتية بكتابة الناتج العضوي فقط

$$CH_3CH_2CH_2-I + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NH_3I + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-NH_2$$

الخواص الفيزيائية للأمينات

1- الأمينات الدنيا (عدد قليل من ذرات الكربون) لها رائحة كريهة (الأمونيا)

2- تذوب الأمينات في معظم المذيبات العضوية وتقل الذائبية بزيادة الكتلة المولية

3- تمتاز بقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بسبب المجموعة ($-NH_2$) مما يؤدي لارتفاع درجة غليانها.

4- روائح الأمينات العليا كريهة جداً.

علل / تمتلك الأمينات عادة درجة غليان أعلى من درجة غليان الألكانات المناظرة.

لـ بسبب إمتلاكها روابط هيدروجينية.

الخواص الكيميائية للأمينات:

علل / تمتاز الأمينات الأولية بخواص قاعدية ضعيفة

لـ لأنها تحتوي زوج غير رابط من الالكترونات على ذرة النيتروجين ($R-\ddot{N}(H)-H$) مما يجعلها قادرة على اكتساب بروتون H^+.

* ما نوع الرابطة الناتجة عند اتحاد بروتون بأمين أولي؟

ومن أشهر تفاعلات الأمينات التفاعل مع حامضيات الهيدروجين
مثال: أكمل المعادلة الآتية

$$CH_3NH_2 + HBr \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Br}$$

↑ تستقبل البروتون H وتصبح موجبة (كما تعلمنا مع تأثير الفوائد)

والتحنات فقط للإشارة إلى أنه الرابطة أيونية وتركها لا يؤثر.

س/ أكمل المعادلات الآتية:

$$CH_3CH_2-NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$$

$$CH_3CH_2CH_2NH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NH_3Br$$

أسئلة الدرس

س1/ سمِّ المركبات الآتية:

$CH_3CH_2CH_2NH_2$ $\qquad$ CH_3-NH_2

س2/ أكتب صيغ المركبات الآتية

1- أميد بيوتانه $\qquad$ أميد ايثانه $\qquad$ أميد هكسانه

س3/ أكتب معادلات توضح كلاً من التفاعلات الآتية

1- تفاعل بروميد إيثانه مع الأمونيا وهيدروكسيد الصوديوم
2- تفاعل الأمونيا مع كلوريد إيثانه بوجود هيدروكسيد الصوديوم.
3- تفاعل أميد إيثانه مع حمض الهيدروبروميك (HBr).

س4/ صنف الأمينات الآتية إلى أولية، ثانوية، ثالثية.

1- $CH_3CH_2-NH_2$
2- $(CH_3)_3N$
3- $C_2H_5-NH-CH_3$

الدرس 13: الأميدات

الأميد مركب يحتوي المجموعة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ويعد مشتقاً من الحمض بإبدال OH بمجموعة أميد.

الصيغة العامة للأميدات: $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$

R: مجموعة أميد $\qquad$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$: مجموعة أميد

تصنيف الأميدات :

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NR'R''$ أميد ثالثي — $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR$ أميد ثانوي — $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ أميد أولي

ونلاحظ أنها تصنف حسب عدد ذرات H على النيتروجين. وتتبع نفس قواعد التصنيف للأمينات والكحولات والهاليدات الألكيل.

س/ صنف الأميدات الآتية :

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ أولي 1° — $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{N}-CH_3$ ثالثي 3° — $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-CH_3$ ثانوي 2°

تسمية الأميدات الأولية :

تشتق من اسم الحمض بإبدال المقطع (ويك) بمقطع أميد

مثال للتوضيح:

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حمض إيثانويك — $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ إيثانأميد

ويمكنك النظر للتسمية كما يلي :

$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ← تعني أميد ← 3 ذرات C يعني بروبان

بروبانأميد

س/ سمّ الأميدات الآتية

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ إيثانأميد — $C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ بيوتانأميد — $C_5H_{11}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ هكسانأميد — $C_6H_{13}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ هبتانأميد.

طرق تحضير الأميدات الأولية :

١- تفاعل الحمض مع الأمونيا حيث يتم أولاً اضافة الأمونيا للحمض ثم فقد ماء بالتسخين

مثال : أكمل المعادلة الآتية:

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O$

المرحلة الأولى اضافة الأمونيا — المرحلة الثانية فقد ماء بالحرارة

س/ اكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الأمونيا .

$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_3 \longrightarrow H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONH_4 \xrightarrow{\Delta} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O$

2- تفاعل الأمونيا مع الإستران

حيث ينتج الأميد + كحول

مثال: أكمل المعادلة الآتية:

$$CH_3C(=O)-O-CH_3 + NH_3 \rightleftharpoons CH_3C(=O)-NH_2 + CH_3OH$$

NH_2 إضافة | H إضافة

س/ أكمل التفاعل الآتي

$$CH_3CH_2C(=O)-O-CH_3 + NH_3 \rightleftharpoons \text{.....} + \text{.....}$$

الخواص الكيميائية للأميدات الأولية:

1- يتحلل الأميد في الماء بوجود H_2SO_4 لانتاج الحمض المقابل

مثال: أكمل المعادلة الآتية

$$CH_3-C(=O)-NH_2 + H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3C(=O)-OH + NH_4HSO_4$$

يتحول بوجود الماء إلى حمض

ملاحظة:

عند تحلل الأميد في الماء ينتج حمض + أمونيا والتي لا يحدث بينهما تفاعل مرة أخرى يأتي دور H_2SO_4 للتخلص من الأمونيا NH_3 بانتاج NH_4HSO_4 والمسمى كبريتات الأمونيوم الهيدروجينية وتركه في النواتج لأنه غير ضار.

س/ اكتب معادلة تحلل ميثانا مايد في الماء بوجود حمض معدني قوي مثل H_2SO_4

$$H-C(=O)-NH_2 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} H-C(=O)-OH$$

2- إختزال الأميد إلى أمين بواسطة $LiAlH_4$.

مثال: أكمل التفاعل الآتي

$$CH_3CH_2C(=O)-NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2-NH_2 + H_2O$$

يتحول بوجود $LiAlH_4$ إلى أمين

ولعلك تذكر أن $LiAlH_4$ عامل اختزال قوي يتقدم بانتزاع الأكسجين وإضافة هيدروجين

ومن أشهر الأميدات:

1- الباراسيتامول ويستخدم كدواء مسكن للصداع وخافض للحرارة بأسماء تجارية مثل أكامول.

2- النايلون

3- البروتينات وتعد بولي أميدات (أميدات حديدة)

أسئلة الدرس

س/ اكتب صيغ المركبات الآتية

ايثانامين بروبانامين هكسانامين

س/ وضح بمعادلات رمزية تفاعل كل مما يلي

١- الأمونيا مع حمض الإيثانويك

٢- الأمونيا مع ايثانوات الميثيل

٣- إيثانامين مع هيدريد الليثيوم المنيوم .

٤- تحلل بروبانامين في الماء بوجود H_2SO_4 .

طريقة أسئلة الاختبار في الكيمياء العضوية

جميع الأنماط التي مرت عليك خلال الوحدة تأتي في الاختبار مثل : إختر - حسب المركبات - عرف - علل - أكمل المعادلة - اكتب معادلة تفاعل مركب أو أكثر ... الخ وهناك أنماطاً أخرى تكون عبارة عن أسئلة مركبة وهي أشكالها .

١- سؤال المخطط وعلى مجموعة معادلات كما يلي

س/ أكمل المخطط الآتي

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{مائي}]{NaOH} \text{-------} \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} \text{-------}$$

الحل

نكمل الفراغ الأول بالناتج المناسب ثم الثاني وهكذا وبعد الحذر لأن الخطأ سيترتب عليه خطأ بعده .

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{مائي}]{NaOH} CH_3CH_2\text{-}OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3COOH$$

س/ أكمل الفراغ في المخطط الآتي بإضافة الناتج العضوي فقط .

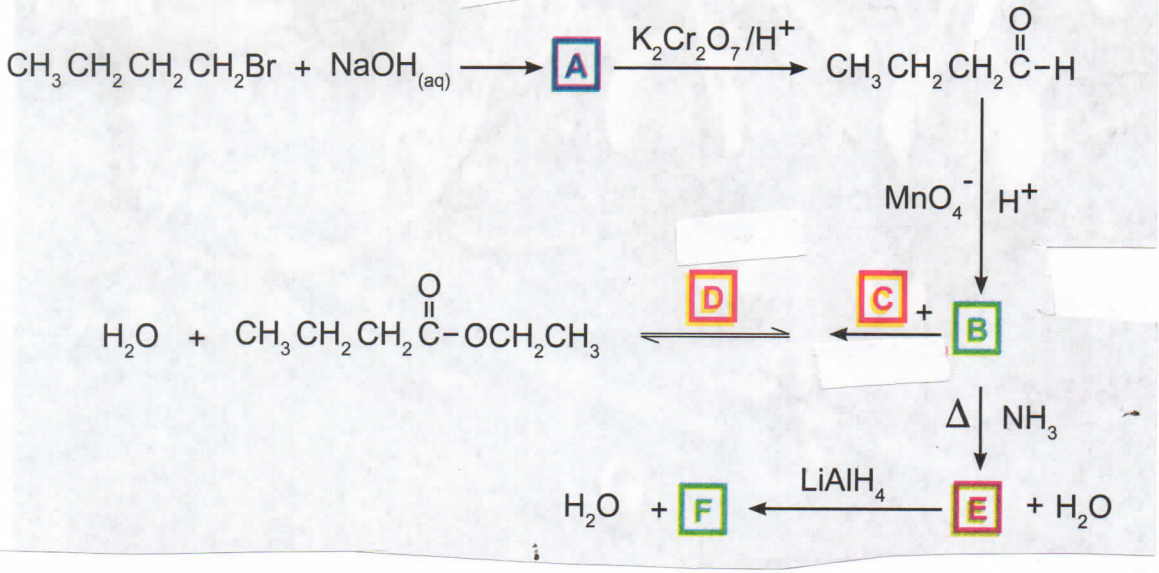
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH \xrightarrow{NH_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH_2$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H \xrightarrow{CH_3MgBr} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH \xrightarrow[H^+]{CH_3OH} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OCH_3$$

89

س 3 / ادرس المخطط الآتي، واكتب رموز وأسماء المواد المتفاعلة والمواد العضوية الناتجة (والعوامل المساعدة) المشار إليها بالحروف(A،B،C،D،E،F) الواردة في المخطط.



الحل

A : $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
١- بيوتانول

B : $CH_3CH_2CH_2-C(=O)-OH$
حمض بيوتانويك

C : $HOCH_2CH_3$
إيثانول

D : H_2SO_4
حمض كبريتيك

E : $CH_3CH_2CH_2C(=O)-NH_2$
بيوتانامد أميد

F : $CH_3CH_2CH_2CH_2-NH_2$
بيوتان أمين
(أو أمينو بيوتان)

2- سؤال الجدول : يضم جدول بعدة مركبات وعليه أسئلة متعددة

س / اعتماداً على الجدول السابق والذي يحتوي عدداً من الصيغ لبنائيم لمركبات عضوية أجب عما يليه من الأسئلة

$CH_3-CH=CH_2$ -P	$CH_3-C(=O)-CH_3$ - ب	$CH_3CH_2-C(=O)-H$ - ج
$CH_3CH_2-C(=O)-OH$ - د	$CH_3CH_2CH_2-OH$ - هـ	$CH_3-CH(OH)-CH_3$ - و

١- ما المركب الذي ينتج من إضافة حمض H_2SO_4 المركز الساخن إلى المركب "و"
ح/ ينتج المركب "P" [حتى نستعين بكتابة معادلة تفاعل "و" مع H_2SO_4 من الهامش مثلاً]

2- ما المركب الناتج من إضافة $H^+/KMnO_4$ إلى المركب "و" ؟
ح/ ينتج المركب "ب"

3- ما المركب الذي يعطي المركب "د" عند أكسدته بعامل مؤكسد معتدل مثل $H^+/K_2Cr_2O_7$ ؟

ج/ المركب "ج" عندما يتأكسد يعطي "د".

4- ما المركب الذي يمثل كحولاً أولياً ؟

ج- المركب "هـ"

5- كيف تفرق عملياً بين المركبين "ب" و"ج" ؟ وضح ذلك بالمعادلات

ج/ باضافة محلول تولنس لكل منهما.

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{\text{محلول تولنس}} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Ag$$

مرآة فضية

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\text{محلول تولنس}}$$ لا يحدث تفاعل

* تُكمل باستخدام محلول زهلنج أيضاً

س/ لديك الجدول الآتي، أجب عما يليه من الأسئلة

$CH_3CH_2CH_2OH$ -د CH_3MgBr -هـ CH_3CH_2-I -ب $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ -P

1- ما صيغة المركب الذي يحول لون ورق دوار الشمس الأزرق إلى الأحمر ؟

ج/ "P"

2- ما المركب الناتج من تفاعل $CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ مع $LiAlH_4$ بوجود الأثير الجاف ؟

ج/ "د"

3- اكتب معادلة تفاعل "ب" مع الأمونيا بوجود NaOH

$$CH_3CH_2-I + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_3I \xrightarrow{NaOH} CH_3CH_2-NH_2$$

4- اكتب ناتج تفاعل "ج" مع البروبانون

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3-\overset{OMgBr}{\overset{|}{C}}(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)-CH_3$$

5- ما صيغة ايثانوات "P" مع "د" بوجود حمض الكبريتيك المركز

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HOCH_2CH_2CH_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2CH_3$$

3- سؤال التحضير متعدد الخطوات .

يشمل تحضير مركب بطريقة غير مباشرة تفاعل عدة خطوات . فمثلاً هل يمكن تحويل المركب CH_3CH_2OH إلى حمض مباشرة ؟ نعم بالأكسدة . كيف هل يمكن تحويل المركب CH_3CH_2Br إلى حمض مباشرة ؟ لا ولكن عند تفاعله مع قاعدة مائية يتحول إلى CH_3CH_2OH ثم هذا الناتج يتأكسد إلى حمض .

س/ مبتدأ بمركب برومو إيثان CH_3CH_2Br كيف يمكنك تحضير حمض الإيثانويك ؟

الحل

نتبع الإستراتيجية السابقة حيث يلزم كحول لتحضير الحمض فنحول المركب الى كحول أولاً

$$CH_3CH_2Br + NaOH \xrightarrow{\text{ماء}} CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3COOH$$

حمض إيثانويك

س/ كيف تحضر بروبانون من 1- بروبين $CH_3CH=CH_2$ ؟

الحل

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

تحوله أولاً الى كحول ثم مراعاة التفاعل مع الماء

نؤكسد الكحول الناتج بعامل مؤكسد مناسب فيتحول الى بروبانون (كيتون)

بروبانون

س/ كيف تحضر إيثان أميد من إيثانول ؟

$$CH_3CH_2-OH \xrightarrow{KMnO_4/H^+} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[\Delta]{NH_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

نؤكسد الإيثانول إلى حمض أولاً

نفاعل الحمض الناتج مع الأمونيا فينتج الأميد

تمرين : كيف تحضر كلاً من

1- إيثان من إيثين $CH_2=CH_2$

2- إيثان أميد من إيثانول

3- هيبتانات الميثيل من الميثانول

وقد تأخذ هذه الأسئلة مستوى أكثر صعوبة بوجود 3 خطوات أو أكثر للحل

س/ مبتدءاً بالميثان كيف تحضر حمض ميثانويك ؟

الحل

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{كمية قليلة من } Cl_2]{\text{ضوء شمس}} CH_3Cl \xrightarrow[\text{ماء}]{NaOH} CH_3OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} HCOOH$$

لاحظ أنه يلزم كحول للتحضير الحمض فيلزم تحويل الميثان إلى هالايد يتم تحلله مائياً لانتاج الكحول المراد.

س/ كيف تحضر بروبانون من 1- بروبانول ؟

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[160^\circ C]{H_2SO_4} CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

1-بروبانول — نخذف H_2O بحمض قوي

يضاف له ماء فتتم الإضافة حسب ماركونيكوف

نؤكسد الكحول الناتج فيتحول الى كيتون

تمرين : كيف تحضر إيثانوات الإيثيل من الإيثيلين $CH_2=CH_2$

الحل

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$

إيثانول

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3COOH$$

حمض ايثانويك

بمعالجة إيثانول مع حمض إيثانويك ينتج المطلوب

$$CH_3COOH + HOCH_2CH_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3COOCH_2CH_3$$

ايثانوات الإيثيل

س/ كيف تحضر ميثان أمين من ميثان ؟

س/ كيف تحضر بروبان أمين من 1- كلورو بروبان

س/ كيف تحضر بيوتانال من 1- بروموبيوتان

4- السؤال المقالي:

يتضمن معلومات كلامية عن مواد كيميائية ويطلب عادة تحديد رموز هذه المواد وكتابة المعادلات المطلوبة وقد مر معنا السؤال السابع صفحة 82 كنموذج لكن غالباً ما تكون هذه الأسئلة أقل صعوبة.

مثال: مركب عضوي مكون من ذرتي كربون عند تفاعله مع عامل مؤكسد معتدل مثل $H^+ / K_2Cr_2O_7$ ينتج المركب B الذي يختزل محلول تولن إلى مرآة فضية

أجب عن الأسئلة الآتية:

1- ما رمز كلاً من A و B

2- اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل تفاعل كل منهما.

3- اكتب معادلة تفاعل B مع المركب CH_3MgBr

الحل

يجب الاستفادة من تحليل المعطيات من أجل التنبؤ بمعرفة صيغ المركبات أو أحدها فتلزم مهارة القدرة على التحليل.

لمعرفة صيغة مركب نبحث عن نوع المركب (هالید - كحول - حمض ... الخ) وعدد ذرات الكربون فيه.

وبالرجوع إلى المثال يمكن الحصول على المعلومات الآتية

A

كحول أولي لأنه يتأكسد إلى الدهيد (B) | عدد ذرات C = 2

إذن صيغة A: CH_3CH_2OH

B

الدهيد لأنه يتفاعل مع محلول تولن | عدد ذرات C = 2 (محضر من A)

إذن صيغة B: $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

معادلة تأكسد A: $CH_3CH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

معادلة تفاعل B مع CH_3MgBr: $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3-\overset{OMgBr}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3$

ومن المهم أن تعرف أنه يمكن تحديد A أو B ثم من خلال إكمال معادلة تأكسد A إلى B يمكن تحديد المركب الآخر وهذا الأمر يرجع إلى مهاراتك الشخصية ولا يهم كيف تتوصل للصيغة.

94

س/ مركب عضوي A صيغته الجزيئية C_3H_8O ، عند تفاعله مع حمض الكبريتيك المركز الساخن ينتج المركب B . وعند تأكسد A بعامل أكسدة مناسب يتكون المركب C الذي يحمل لون دوار الشمس إلى الأحمر. أجب عن الأسئلة الآتية .

1- ما صيغ المركبات A و B و C ؟

الحل

بنفس الطريقة المتبعة في حل المثال السابق نجد أن A يعد كحولاً أولياً ... لماذا ؟
لأنه عندما يتأكسد ينتج C الذي يعد حمضاً لأنه يحمر ورقة دوار الشمس .
و الصيغة الجزيئية لـ A C_3H_8O إذن :
الصيغة البنائية للمركب A هي : $CH_3CH_2CH_2OH$

- $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3CH=CH_2$
(A) (B)

- $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{أكسدة}} CH_3CH_2COOH$
(A) (C)

2- اكتب معادلة توضح تفاعل A مع C بوجود حمض مركز H_2SO_4 ثم سمِّ الناتج

الحل

$$CH_3CH_2COOH + HO-CH_2CH_2CH_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$$

بروبانوات بروبيل

3- اكتب معادلات توضح تفاعل B مع الماء ثم امرار بخار المركب الناتج على سطح النحاس المسخن لدرجة 300° س .

الحل

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\overset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[300\ ^\circ C]{Cu} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$$

س/ لديك المركب العضوي (P) صيغته الجزيئية C_3H_8O تم امرار بخاره على سطح النحاس الساخن 300°C فتكون المركب (ب) ولدى تفاعله (ب) مع CH_3MgBr بوجود الإيثر الجاف يتكون المركب (جـ) الذي لا يستجيب لتفاعل الأكسدة

1- ما الصيغة البنائية لكل من P و ب و جـ ؟
2- ما الناتج عند تفاعل P مع HI ثم معاملة الناتج بمحلول KOH الكحولي

انتهت الوحدة الخامسة