ثـالثاً: الفينولات

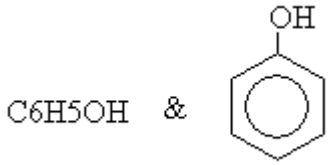
تعريفها : هي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل OH^- مرتبطة بحلقة بنزن.

الصيغة العامة: Ar - OH

المجموعة الوظيفية: OH - تسمى مجموعة الهيدروكسيل

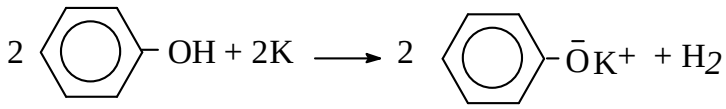
الصيغة الجزيئية: C_6H_6O

الصيغة البنائية:



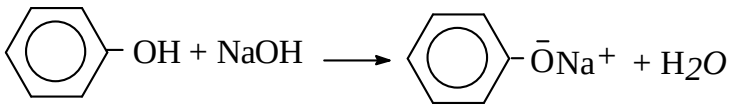
الخواص الكيميائية للفينول :

١) يسلك الفينول في بعض تفاعلاته سلوك الأغوال أي أنه يحتوي على صفة حمضية (يحتوي على هيدروجين حمضي) وبالتالي يتفاعل مع القواعد والفلزات القلوية كما في المعادلات التالية:

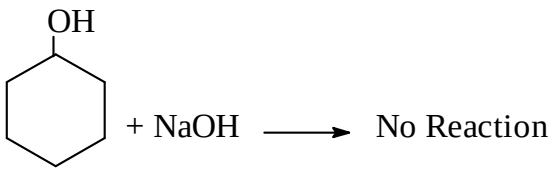


الفينول فينوكسيد البوتاسيوم

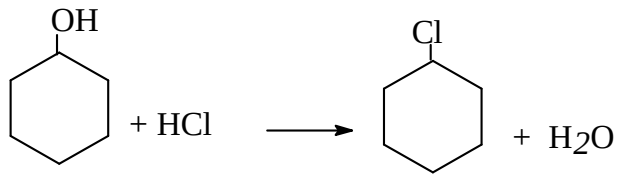
٢) حمضية الفينول أكثر من حمضية الغول بسبب ازدياد قطبية الرابطة O-H في الفينول بسبب ارتباطها بحلقة البنزن فتصبح أطول وأضعف من الاغوال فيسهل فكها. وبالتالي يتفاعل الفينول مع القواعد القلوية مثل NaOH بينما الاغوال لا تتفاعل الا مع المواد القاعدية الأقوى مثل الصوديوم وأمين الصوديوم كما في المعادلات التالية:

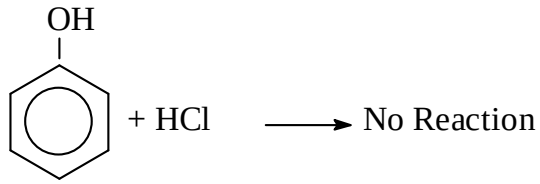


الفينول فينوكسيد الصوديوم

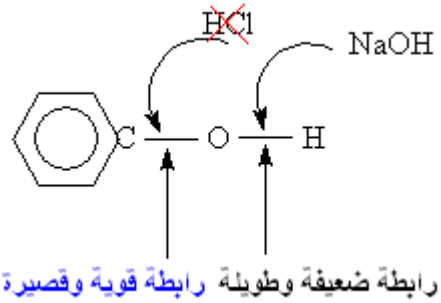


٣) لا يمكن للفينول التفاعل مع الأحماض الهالوجينية بينما يتفاعل الاغوال معها لأن الرابطة بين ذرة كربون الموجودة في حلقة البنزين في الفينول وذرة الاكسجين قوية وقصيرة مقارنة بالأغوال.





الشكل التالي يلخص تفاعلات الفينولات وأنواع الروابط فيها :



استـــخدامـــات الفـــيـــنـــول :

- ✓ يستخدم في تطهير أرضيات المستشفيات والمنازل لما له من تأثير قاتل للميكروبات.
- ✓ يستخدم كمذيب في كثير من المواد الطبية والكريمات التي تمنع من تمزق وتشقق الجلد بفعل الجفاف والبرد.

رابعاً: الايثرات

تعريفها : هي مركبات عضوية تحتوي على مجموعتي ألكيل بينهما ذرة أكسجين.

الصيغة العامة: R –O-R

المجموعة الوظيفية: -O-

أقسام الإيثرات :

١) الإيثرات المتماثلة: تكون فيها مجموعتي الألكيل متساوية $R=R^-$

٢) الإيثرات غير المتماثلة: تكون فيها مجموعتي الألكيل غير متساوية $R\neq R^-$

التسمية الشائعة:

١) إذا كان الإيثر غير متماثل يذكر اسم الجذرين المرتبطتين بالأكسجين ثم كلمة إيثر (أو نكتب الايثر مضافاً إلى اسم الجذرين).

$CH_3OCH_2CH_3$	&	$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$
إيثيل ميثيل إيثر		بروبيل إيثيل إيثر
(الايثر الإيثيلي الميثيلي)		(الايثر الإيثيلي البروبيلي)

الترتيب الأبجدي غير مهم في التسمية الشائعة

٢) إذا كان الايثر متماثل نكتب كلمة ثنائي ثم اسم الجذر الألكيلي ثم كلمة إيثر.

CH_3OCH_3	&	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$
ثنائي ميثيل إيثر		ثنائي إيثيل إيثر
(الايثر الميثيلي)		(الايثر الإيثيلي)

تدريب :

١ اكتب الأسماء الشائعة لكل من الإيثرات التالية :

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$ & $CH_3CH_2CH_2OCH_3$

ثنائي إيثيل إيثر (الإيثر الإيثيلي) & بروبيل ميثيل إيثر (الإيثر البروبيلي الميثيلي)

٢ ارسم الصيغة البنائية للمركب : إيثيل بروبيل إيثر

$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$

الطرق العامة لتحضير الإيثرات:

١) طريقة تحضير الإيثرات المتماثلة:

عن طريق نزع جزيء ماء من جزيئي غول في حمض الكبريت المركز والتسخين ما بين ١٤٠م° – ١٤٥م°كما يلي :

$$ROH + ROH \xrightarrow[140\text{-}145C]{H2SO4} ROR + H2O$$

مثال : تفاعل جزيئين من الغول الميثيلي مع حمض الكبريت المركز عند درجة حرارة ١٤٠-١٤٥م° ليعطي ثنائي ميثيل إيثر كما يلي :

$$CH3OH + CH3OH \xrightarrow[140\text{-}145C]{H2SO4} CH3OCH3 + H2O$$

تدريب :

١ أكتب معادلة لتحضير الايثر الإيثيلي.

$$CH3CH2OH + CH3CH2OH \xrightarrow[140\text{-}145C]{H2SO4} CH3CH2OCH2CH3 + H2O$$

٢ أكمل المعادلة التالية :

$$2CH3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH3 \xrightarrow[140\text{-}145C]{H2SO4} CH3 - \underset{\displaystyle \underset{|}{O}}{\underset{|}{CH}} - CH3 + H2O$$
$$CH3 - CH - CH3$$

سؤال للتفكير :

لماذا لا يفضل استخدام الطريقة السابقة لتحضير الإيثرات غير المتماثلة.

بسبب ظهور نواتج ثانوية كثيرة.

٢) طريقة تحضير الإيثرات غير المتماثلة: (طريقة وليمسون)

عن طريق نزع الملح من تفاعل هاليد الألكيل المناسب مع ألكوكسيد الصوديوم المناسب كما في المعادلة التالية:

$$RONa + RX \longrightarrow ROR + NaX$$

مثال: حضر ميثيل إيثيل إيثر.

$$CH_3ONa + C_2H_5Cl \longrightarrow CH_3OC_2H_5 + NaCl$$

تدريب :	
١	أكتب معادلة تحضير الايثر الإيثيلي البيوتيلي.
$C2H5OH + C4H9OH \xrightarrow[140\text{-}145C]{H2SO4} C2H5OC4H9 + H2O$	
٢	أكمل المعادلة التالية :
$\mathbf{CH_3CH_2CH_2ONa + CH_3Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OCH_3 + NaBr}$	

سؤال للتفكير :

هل يمكن تحضير الإيثرات المتماثلة بواسطة طريقة وليمسون ؟

نعم كما في المثال التالي:

$$CH_3ONa + CH_3Br \longrightarrow CH_3OCH_3 + NaBr$$

الخـــــواص الفـــــيزيـــائية للإيثرات:

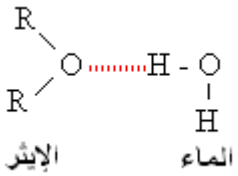
١) الإيثرات قطبية لأن السالبية الكهربية للأكسجين أعلى من السالبية الكهربية للكربون.

٢) قطبية الأغوال أعلى من الإيثرات لأن فرق السالبية الكهربية بين O-H في الأغوال أعلى من الفرق في السالبية الكهربية بين C-O في الايثرات.

٣) لا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئات الإيثرات لعدم وجود هيدروجين حمضي.

٤) درجة غليان الإيثرات أقل من درجة غليان الأغوال لأن الأغوال تحتوي على رابطة قطبية عالية وتحتوي على روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

٥) الايثرات تذوب في الماء لأنها تكون رابطة هيدروجينية مع الماء كما يلي:



٦) ذائبية الايثرات في الماء أقل من الأغوال لأن الأغوال تحتوي على رابطة قطبية عالية .

تدريب :	**ارسم صيغتين بنائيتين لمركبين يمثلان مجموعتين وظيفتين مختلفتين صيغتهما الجزيئية C_3H_8O ثم قارن بين درجتي غليانهما مع التعليل.**

$CH_3CH_2CH_2OH$ > $CH_3CH_2OCH_3$

لأن الأغوال تحتوي على رابطة قطبية عالية وتكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

الخـــــواص الكيميائية للإيثرات:

توصف الإيثرات بخمول نسبي من الناحية الكيميائية بسبب قوة الرابطة بين الكربون والأكسجين ومن أبرز تفاعلاتها:

* تفاعل الإيثرات مع هاليدات الهيدروجين:

١) تفاعل الإيثرات المتماثلة مع كمية محدودة من HX (مول واحد):

$$R\text{-}O\text{-}R + HX \xrightarrow{\Delta} ROH + RX$$

مثال: تفاعل الإيثر الميثيلي مع يوديد الهيدروجين بكمية قليلة كما في المعادلة التالية:

$$CH_3OCH_3 + HI \xrightarrow{\Delta} CH_3OH + CH_3I$$

الكشف عن مجموعة الإيثر :
يستخدم تفاعل الايثرات مع كمية زائدة من يوديد الهيدروجين ليكون هاليد الالكيل الذي يتفاعل مع نترات الزئبق الثنائي ليكون لون برتقالي كما يلي :

$$ROR + 2HI \rightarrow 2RI + H2O$$

$$\downarrow Hg(NO_3)_2$$

HgI_2

٢) تفاعل الإيثرات المتماثلة مع كمية وافرة من HX (مولين):

$$R\text{-}O\text{-}R + 2HX \xrightarrow{\Delta} 2RX + H_2O$$

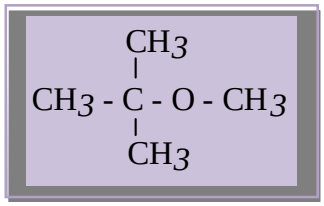
مثال: تفاعل الإيثر الميثيلي مع كلوريد الهيدروجين بكمية زائدة كما في المعادلة التالية:

$$CH_3OCH_3 + 2HCl \xrightarrow{\Delta} 2CH_3Cl + H_2O$$

$$CH_3OC_2H_5 + 2HCl \xrightarrow{\Delta} CH_3Cl + C_2H_5Cl + H_2O$$

استـــخدامـــات الإيثرات:

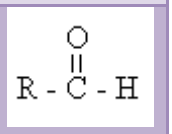
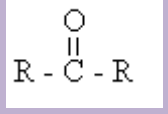
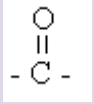
مادة ميثيل ثلاثي بيوتيل إيثر (M.T.B.E) تزيد من درجة احتراق الوقود.



خامساً: الألدهيدات والكيتونات

تعريفها : هي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربونيل .

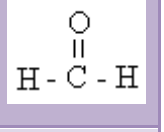
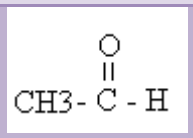
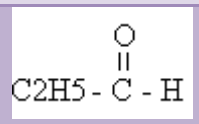
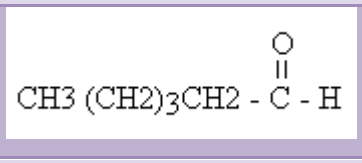
الصيغة العامة:

الألدهيدات	الكيتونات
 **RCHO**	 RCOR
المجموعة الوظيفية :  **تسمى مجموعة الكربونيل**	

التسمية الشائعة:

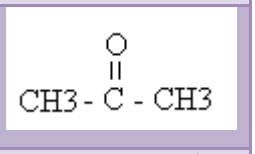
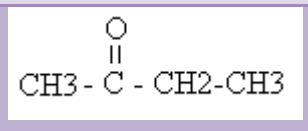
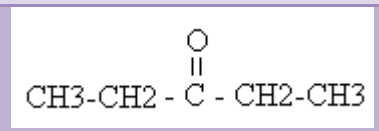
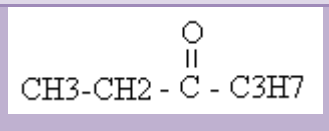
أولاً : الألدهيدات

يشتق اسم الألدهيد من اسم الحمض الكربوكسيلي المطابق أو عن طريق كتابة اسم الألكان على حسب عدد ذرات الكربون يليها كلمة الدهيد.

أمثلة :			
			
ميثان الدهيد (فورمالدهيد)	إيثان الدهيد (أسيتالدهيد)	بروبان الدهيد	هكسان الدهيد

ثانياً : الكيتونات

نكتب اسم الجذر الأول ثم الجذر الثاني ثم كلمة كيتون (أو يستخدم كلمة ثنائي في حالة تكرار الجذر).

أمثلة :			
			
ميثيل كيتون (ثنائي ميثيل كيتون) (الاسيتون)	إيثيل ميثيل كيتون	إيثيل كيتون (ثنائي إيثيل كيتون)	ايثيل بروبيل كيتون

التسمية النظامية:

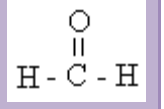
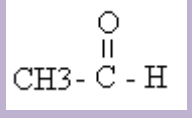
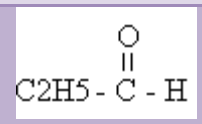
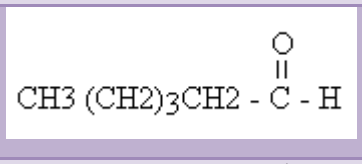
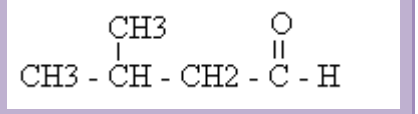
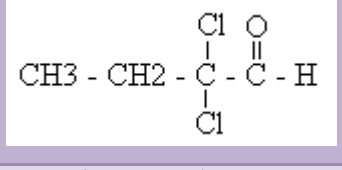
أولاً : الألدهيدات

١) نرقم الألدهيد من ذرة كربون مجموعة الكربونيل الألدهيدية حيث تأخذ الرقم ١ ونستمر في الترقيم باتجاه أطول سلسلة من ذرات الكربون.

٢) نسمي التفرعات إن وجدت كما تقدم.

٣) نكتب اسم الألكان لأطول سلسلة من ذرات الكربون + (ال).

أمثلة :

			
ميثانال	إيثانال	بروبانال	هكسانال
			
٣- ميثيل بيوتانال		٢,٢- ثنائي كلورو بيوتانال	

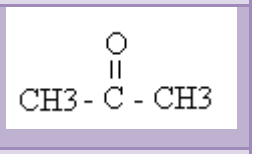
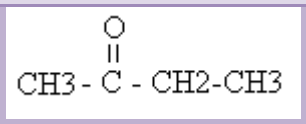
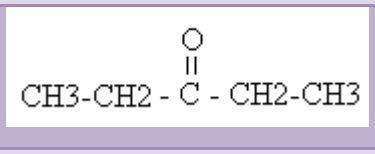
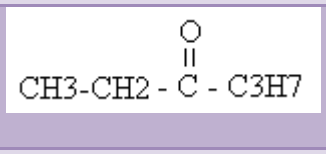
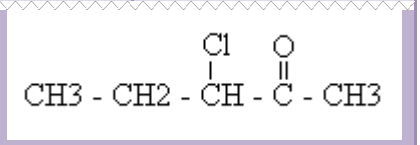
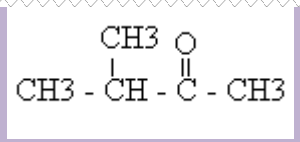
ثانياً: الكيتونات

١) نبدأ بالترقيم من الطرف الأقرب لذرة كربون مجموعة الكربونيل الكيتونية ونستمر في الترقيم باتجاه أطول سلسلة من ذرات الكربون.

٢) نسمي التفرعات إن وجدت كما تقدم.

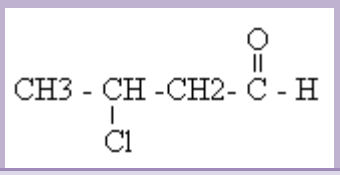
٣) نكتب اسم الألكان لأطول سلسلة من ذرات الكربون + (ون) مع كتابة رقم ذرة كربون مجموعة الكربونيل الكيتونية.

أمثلة :

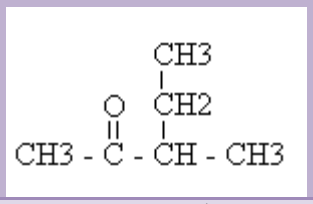
			
٢- بروبانون	٢- بيوتانون	٣- بنتانون	٣- هكسانون
			
٣- كلورو -٢- بنتانون		٣- ميثيل -٢- بيوتانون	

تدريب :

١ أكتب الاسم النظامي لكل مما يلي :



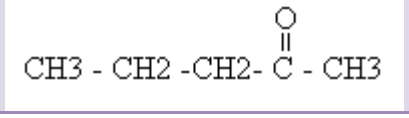
٣- كلورو بيوتانال



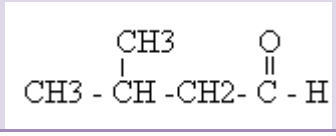
٣- ميثيل -٢- بنتانون

٢ ارسم الصيغة البنائية لكل مما يلي :

٢ – بيوتانون



٣- ميثيل بيوتانال



سؤال للتفكير :

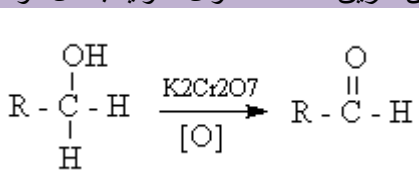
لماذا لا نحتاج إلى كتابة رقم مجموعة الكربونيل عند تسمية الألدهيدات بالطريقة النظامية ؟!

لأن ذرة الكربون لمجموعة الكربونيل في الألدهيدات دائماً تأخذ رقم واحد.

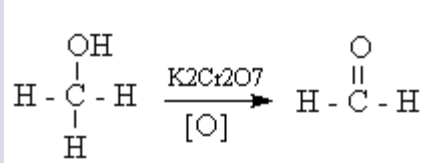
الطرق العامة لتحضير الألدهيدات والكيتونات :

تحضير الألدهيدات :

القاعدة العامة : عن طريق أكسدة الأغوال الأولية بعامل مؤكسد ضعيف مثل (داي كرومات البوتاسيوم) $K_2Cr_2O_7$ كما في المعادلة التالية :

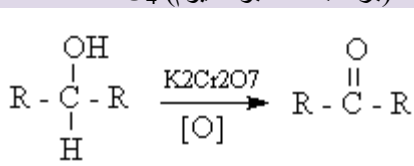


مثال : تحضير الفورمالدهيد عن طريق أكسدة الميثانول كما في المعادلة التالية :

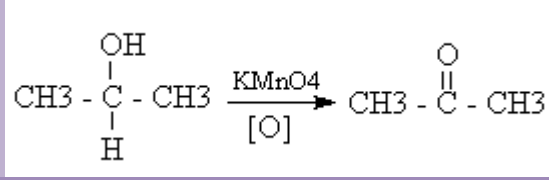


تحضير الكيتونات :

القاعدة العامة : عن طريق أكسدة الأغوال الثانوية بعامل مؤكسد ضعيف مثل (داي كرومات البوتاسيوم) $K_2Cr_2O_7$ أو عامل مؤكسد قوي مثل (برمنجنات البوتاسيوم) $KMnO_4$ كما في المعادلة التالية :



مثال : تحضير الأسيتون عن طريق أكسدة ٢- بروبانول كما في المعادلة التالية :

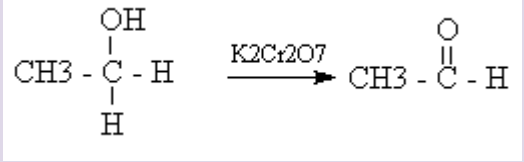
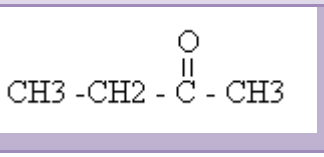


ملاحظات هامة :

١) أكسدة الغول الأولي بعامل مؤكسد
- ضعيف ($K_2Cr_2O_7$) ⟵ ألدهيد
- قوي ($KMnO_4$) ⟵ حمض عضوي

٢) أكسدة الغول الثانوي بأي عامل مؤكسد سواء ضعيف أو قوي ⟵ كيتون

٣) أكسدة الغول الثالثي بأي عامل مؤكسد سواء ضعيف أو قوي لا يتأكسد في الظروف العادية لعدم وجود ذرة هيدروجين متصلة مباشرة بذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل.

تدريب :	حضر كلاً مما يلي :
١	إيثانال
	
٢	

الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات:

١) درجة غليان الألدهيدات والكيتونات أعلى من الإيثرات لأن درجة قطبية الرابطة في الألدهيدات والكيتونات أكبر من قطبية الرابطة في الايثر .

٢) درجة غليان الألدهيدات والكيتونات أقل من الأغوال لأن الأغوال أعلى قطبية وتكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

٣) تذوب الألدهيدات والكيتونات في الماء بسبب اشتراكهما في الصفة القطبية وإمكانية تكوين روابط هيدروجينية مع الماء كما في الرسم التالي:

تكون الرابطة الهيدروجينية للألدهيدات والكيتونات مع الماء على التوالي

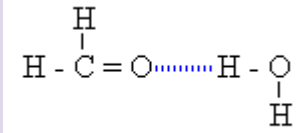
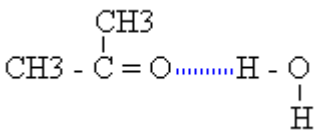
٤) تقل الذائبية في الماء بارتفاع الكتلة الجزيئية بسبب ضعف الجزء الهيدروكربوني غير القطبي فيها .

٥) ذائبية الألدهيدات والكيتونات في الماء أقل من الأغوال لأن قطبية الألدهيدات والكيتونات أقل من قطبية الأغوال.

سؤال للتفكير :

كيف تفسر انخفاض درجة غليان البروبان عن الأسيتالدهيد رغم تقارب كتلتهما الجزيئية.

لأن قطبية البروبان أقل من قطبية الأسيتالدهيد.

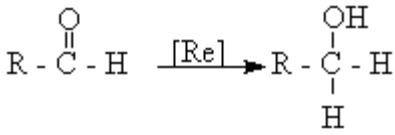
تدريب :	ارسم الرابطة الهيدروجينية المحتمل تكونها بين جزيئات الماء وكل من :
١	جزيئات الفورمالدهيد .
	
٢	جزيئات الأسيتون.
	

الخواص الكيميائية للألدهيدات والكيتونات:

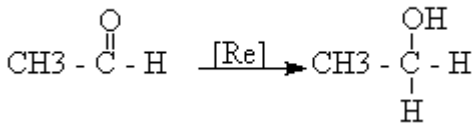
١) تفاعلات الإضافة :

تستجيب الألدهيدات والكيتونات لتفاعلات الإضافة بسبب وجود رابطة مضاعفة في مجموعة الكربونيل تتكون من رابطتين إحداهما رابطة ضعيفة تسمى باي.

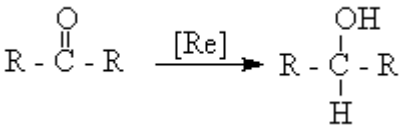
الألدهيد : يختزل إلى الغول الأولي عن طريق إضافة جزئ الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الكربونيل كما في المعادلة التالية:



مثال: اختزال الإيثانال لينتج الغول المقابل الإيثانول كما في المعادلة التالية :



الكيتون : يختزل إلى الغول الثانوي عن طريق إضافة جزئ الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الكربونيل كما في المعادلة التالية:

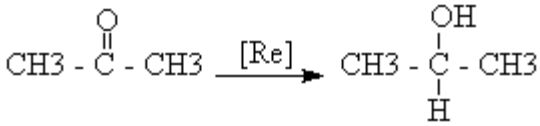


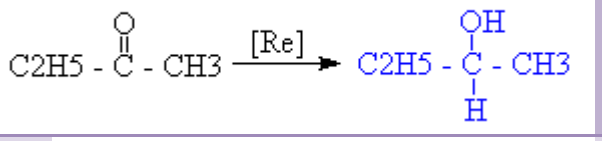
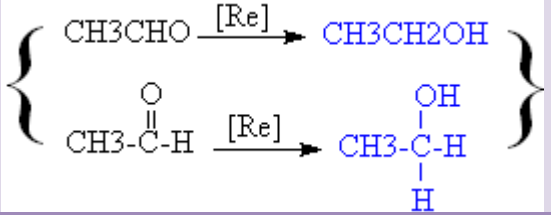
الفرق بين الأكسدة والاختزال.

الأكسدة [O]: أي نزع ذرتي هيدروجين من الغول الأولي والثانوي

الاختزال[Re]: أي إضافة ذرتي هيدروجين إلى الألدهيد أو الكيتون.

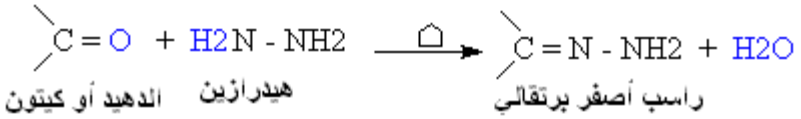
مثال: اختزال ٢- بروبانون لينتج الغول المقابل ٢- بروبانول كما في المعادلة التالية :



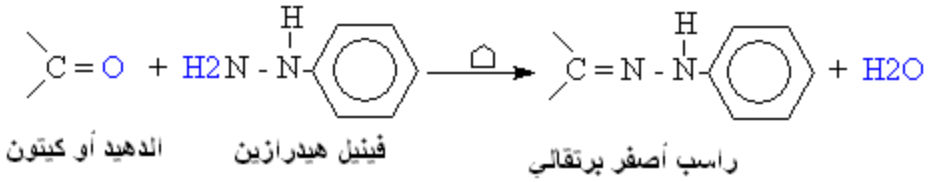
تدريب :	أكمل المعادلتين الآتيتين :
١	
٢	

٢) التفاعلات مع الهيدرازين ومشتقاته:

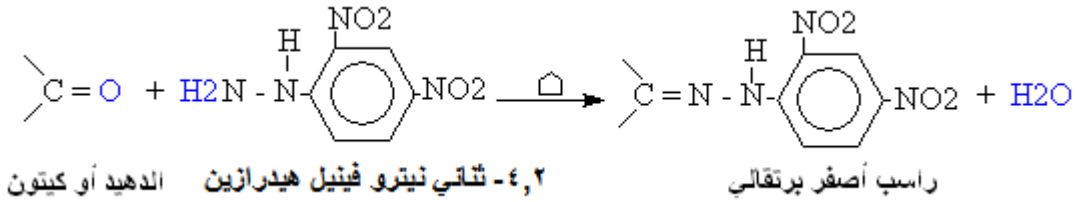
أ) التفاعل مع الهيدرازين :



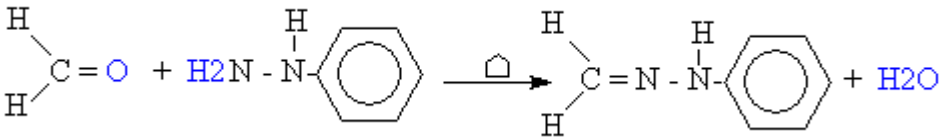
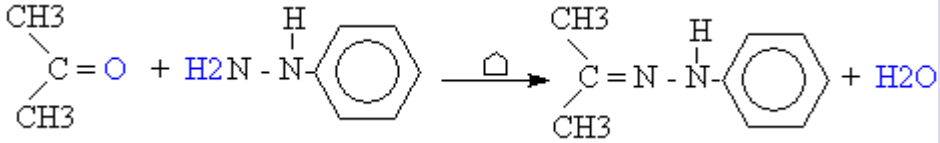
ب) التفاعل مع فينيل هيدرازين :



ج) التفاعل مع ٢,٤- ثنائي نيتروفينيل هيدرازين :



ملاحظة هامة :
تستخدم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات مع الهيدرازين أو أحد مشتقاته للكشف عن مجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات لتعطي رواسب صفراء برتقالية .

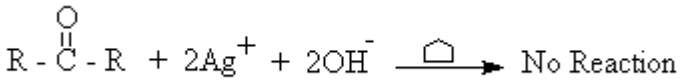
تدريب :	اكتب معادلة كيميائية لتفاعل فينيل هيدرازين مع كل من :
١	الفورمالدهيد .
	
٢	الأسيتون .
	

التمييز بين الألدهيدات والكيتونات :

أ) باستخدام محلول تولن (لا لون له):

يتفاعل محلول تولن الذي يحتوي على أمينات الفضة القاعدية $Ag(NH_3)_2^+$ مع الالدهيدات مكوناً مرآة فضية بينما لا يتفاعل مع الكيتونات **لأن الألدهيدات تحتوي على ذرة هيدروجين متصلة بمجموعة الكربونيل بينما الكيتونات لا تحتوي على ذلك** كما في المعادلات التالية :

المشاهدة العملية : تكون مرآة فضية.

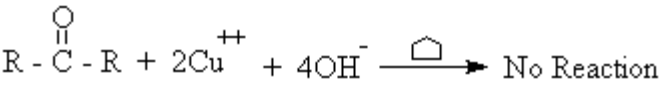


قاعدة عامة :
أي مركب يحتوي على هيدروجين متصل مباشرة بمجموعة الكربونيل يتفاعل مع كاشف تولن وفهلنج كما سيمر معك في الفصل الحادي عشر مع سكر الجلوكوز إن شاء الله.

ب) باستخدام محلول فهلنج (أزرق اللون) :

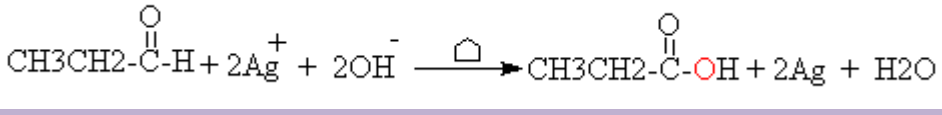
يتفاعل محلول فهلنج الذي يحتوي على ترترات النحاس الثنائية مع الالدهيدات مكوناً راسب بني محمر من (Cu_2O) بينما لا يتفاعل مع الكيتونات **لأن الألدهيدات تحتوي على ذرة هيدروجين متصلة بمجموعة الكربونيل بينما الكيتونات لا تحتوي على ذلك** كما في المعادلات التالية :

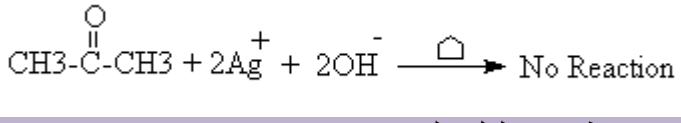
المشاهدة العملية : تكون راسب بني محمر من (Cu_2O).



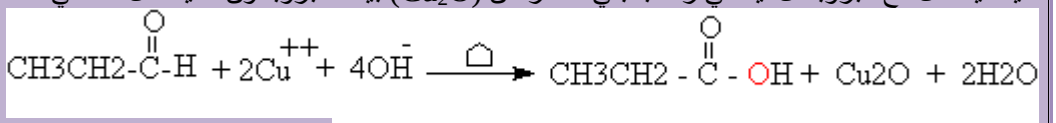
تدريب : اختلط عليك في المختبر عبوتان إحداهما تحوي المركب بروبانال والثانية تحتوي بروبانون.
وضح بالمعادلات والمشاهدات كيف تميز بينهما.

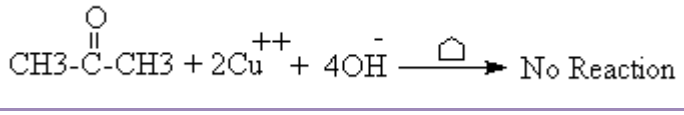
١) عن طريق محلول تولن :
حيث يتفاعل مع البروبانال ليعطي مرآة فضية من (Ag) بينما البروبانون لا يتفاعل كما في المعادلات التالية :





٢) عن طريق محلول فهلنج :
حيث يتفاعل مع البروبانال ليعطي راسب بني محمر من (Cu_2O) بينما البروبانون لا يتفاعل كما في المعادلات التالية :





استخدامات الألدهيدات والكيتونات :

- ✓ الفورمالدهيد : يستخدم في صناعة الميلامين من خلال تكون مبلمره مع الفينول.
- ✓ محلول الفورمالدهيد (الفورمالين): يستخدم في حفظ الأنسجة الحية من التعفن بسبب قدرته على منع نمو البكتيريا وتكاثرها.
- ✓ الأسيتون : يستخدم في إزالة طلاء الأظافر.
- ✓ الالدهيدات + كاشف تولن : صناعة المرايا.