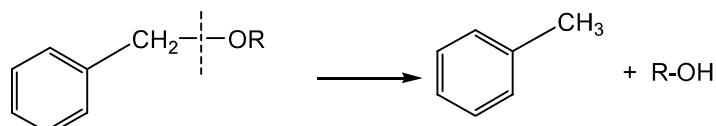
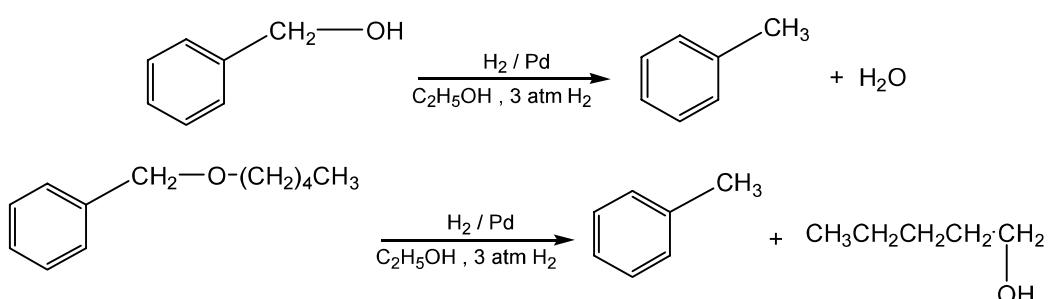


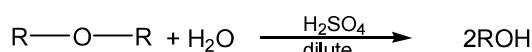
يمكن أن تتكسر الرابطة الإثيرية في الإيثر البنزيلي باستخدام الهيدروجين بعملية تعرف باسم Hydrogenolysis وهي عبارة عن إضافة الهيدروجين على الرابطة الإثيرية المنشطة حيث يستخدم في هذا التفاعل حفاز مشابه للحفاز المستخدم في درجة روابط باي في الألكينات والألكاينات مثل البلاديوم أو النيكل أو البلاتين .



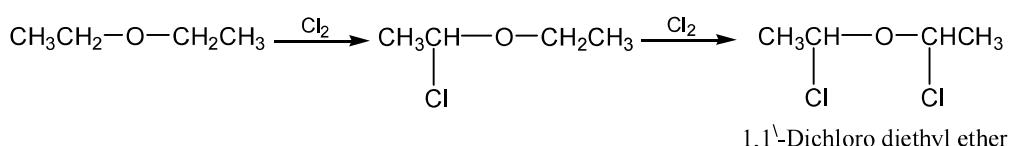
يسمح الثبات الناتج عن الرنين لجذر البنزيل Benzyl radical بال تكون عن طريق كسر الرابطة C-O ، ويحدث تفاعل مشابه مع الكحولات البنزيلية فقط تحت نفس الظروف ويكون مردود هذا التفاعل عال جدا ، ولا يحدث مع الكحولات غير البنزيلية (1°, 2°, 3°) تحت نفس الظروف .



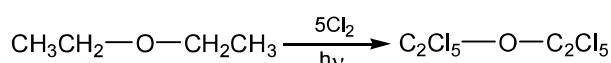
تفاعل الإيثرات مع الماء في وجود حمض الكبريتิก المخفف والضغط وتنتج الكحولات المقابلة .



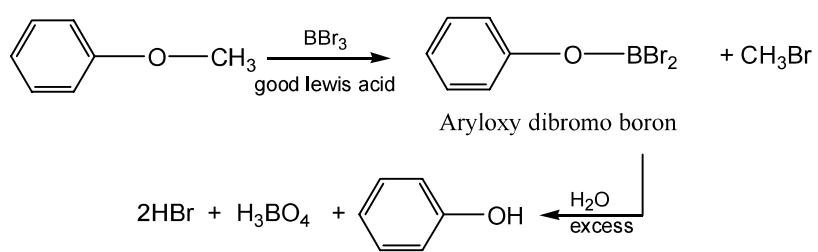
التفاعل مع الهالوjenيات : تتفاعل الإيثرات مع الكلور والبروم باستبدال ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون المكونة للرابطة الإثيرية .



وعند إجراء التفاعل في وجود الضوء يستبدل كل الهيدروجين الموجود في الإيثر .



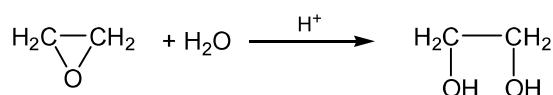
التفاعل مع ثلاثي بروميد البورون Boron tribromide



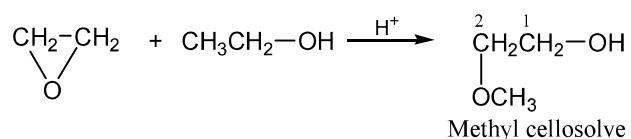
تفاعلات الإيثرات الحلقية (الإيبوكسيدات)

تفاعلات فتح الحلقة : إن الإجهاد العالي في الحلقة الثلاثية لجزئ الإيبوكسيد يجعل الحلقة ذات فاعلية أعلى تجاه الإحلال النيوكلوفيلي ويعتبر تفاعل فتح الحلقة لـ Ethylene oxide مهم جداً في التصنيع الكيميائي لما ينتج عنه من مواد لها استعمالات واسعة وفيما يلي بعض هذه المواد وأهميتها :

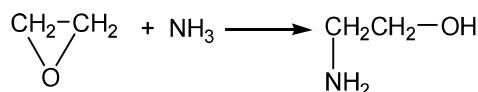
1 - عند استخدام الماء في وجود حمض مركز فإن الرابطة C-O تنكسر وينتج Ethylene glycol الذي يستخدم كمانع للتجمد في مبردات السيارات .



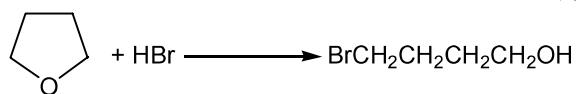
2 - عند استخدام الكحولات بدلاً من الماء تنتج مركبات إيثر كحولية تعرف تجارياً باسم Cellosolves مثل 2-Methoxy ethanol الذي يضاف إلى وقود الطائرات النفاثة Jet fuels لمنع تكون البلورات الثلجية.



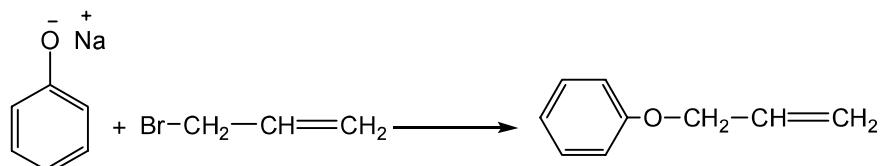
3 - عند إجراء التفاعل باستخدام الأمونيا ينتج Ethanol amine الذي يستخدم في نزع كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون من الغاز الطبيعي .



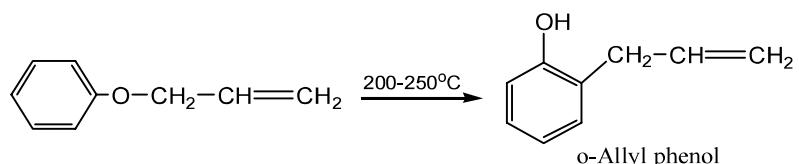
التفاعل مع هاليد الهيدروجين :



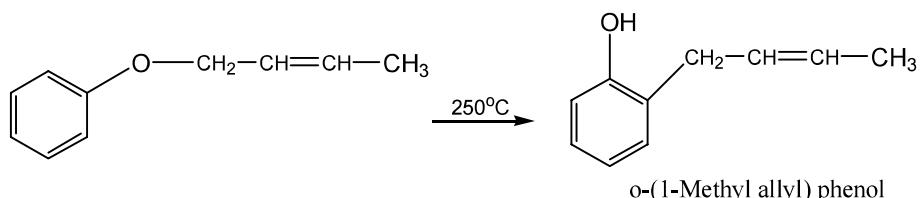
إعادة ترتيب كلايزن Claisen rearrangement : عند تفاعل فينوكسيد الصوديوم مع بروميد الأليل ينتج أليل فينيل إيثر نتيجة لاصطدام ويليامسون .



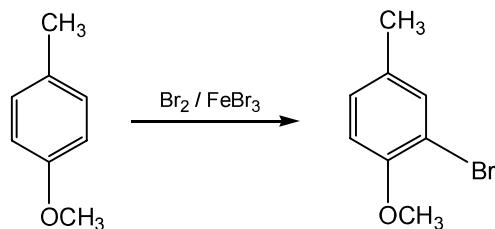
و عند تسخين الإيثر الناتج عند درجة حرارة (200-250°C) تحدث إعادة ترتيب كلايزن .



33-3 اكتب معادلة توضح إعادة ترتيب كلايزن للإيثر [؟] 2-Butenyl phenyl ether

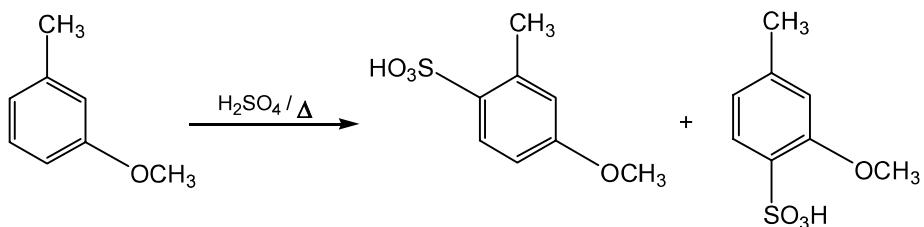


34-3 ما هو الناتج المتوقع من تفاعل البروم مع p-Methoxy toluene في وجود FeBr_3 ولماذا؟

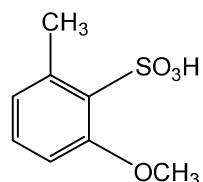


تم الهلاجنة بالبروم على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة Methoxy حيث أنها أنشط وأقوى في التوجيه من مجموعة ($\text{OR} > \text{alkyl} > \text{halide}$) Methyl

35-3 عند سلفة m-Methoxy toluene يعطي خليط من النواتج فما هي التراكيب البنائية المتوقعة لها مع الشرح؟

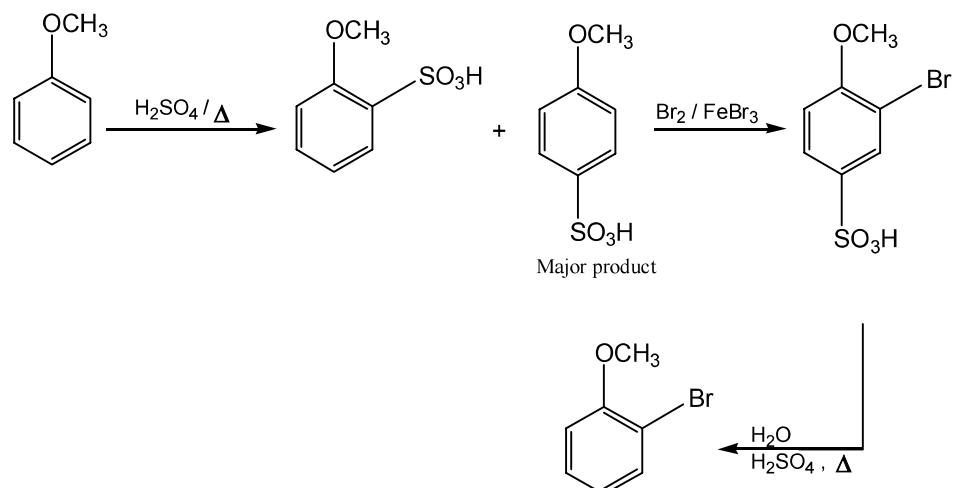


لا يتكون هذا الناتج وذلك بسبب الإعاقبة الفراغية الناتجة عن المجموعتين على الحلقة .

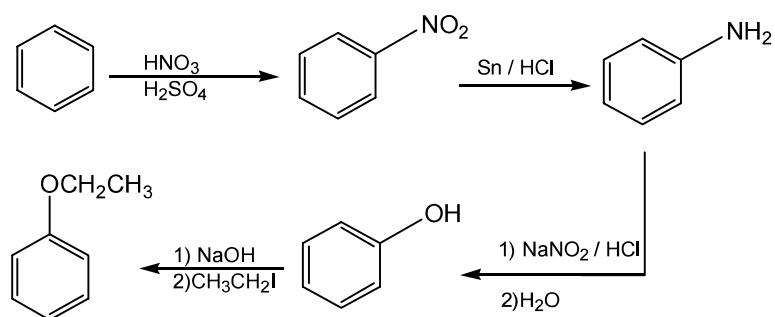


36-3 كيف تجري التحويلات التالية؟

1) Anisole \rightarrow 1-Bromo-2-methoxy benzene

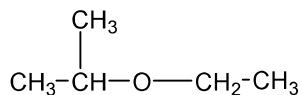
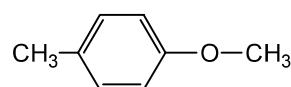
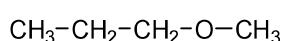
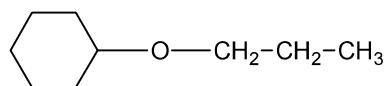


2) Benzene \rightarrow Phenetole



أسئلة

37-3 سم المركبات التالية؟

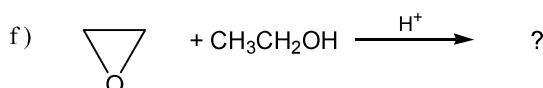
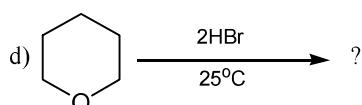
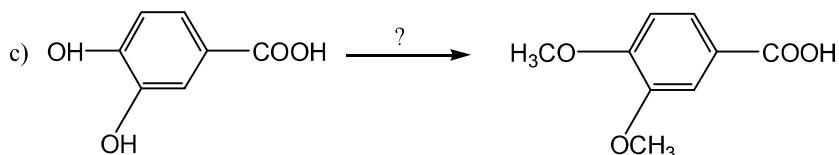
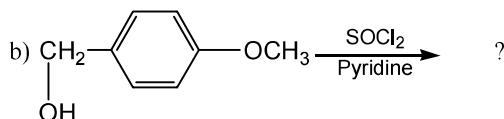
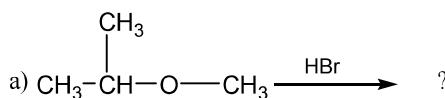


38-3 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية؟

- i) 4-Isopropoxy-1-cyclohexanol
- ii) 2-Ethoxy butane
- iii) β -Naphthol
- iv) 2-Vinyl oxirane
- v) Benzyl-(4-hydroxy phenol) ether [Monobenzene]

39-3 اكتب كل متشكلات الصيغة الجزيئية $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ مع تسمية كل متشكل؟

40-3 أكمل المعادلات الآتية؟

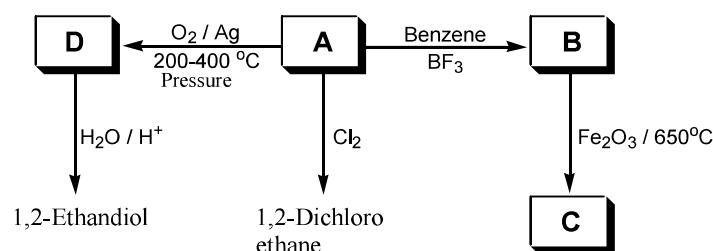


41-3 مبتدناً بالمركبين Methane , n-Butane والكواشف غير العضوية المناسبة كيف تحصل على المركب Methyl n-butyl ether

42-3 كيف تميز بين المركبات في كل مجموعة مما يلي باختبار كيميائي ؟

- a) Diethyl ether , Ethanol
- b) 2-Methyl phenol , Anisole

43-3 تعرف على المركبات في التفاعلات التالية ؟



الألدهيدات والكيتونات

Aldehydes and Ketones

تتميز الألدهيدات والكيتونات بوجود مجموعة الكربونيل في جزيئاتها فهي مركبات واسعة الانتشار في الطبيعة حيث توجد في الكربوهيدرات وبعض الهرمونات وفي عدد بعض الحيوانات.

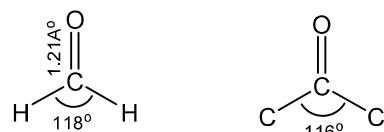
الألدهيدات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة على الأقل ويطلق عليها اسم مجموعة الفورمیل -CHO وتكتب Formyl

الكيتونات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرتی كربون وتعرف بمجموعة الكيتون.

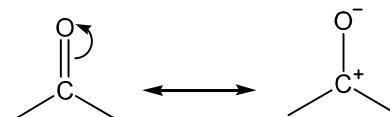
مجموعة الكربونيل Carbonyl group

هي مجموعة غير مشبعة تتكون من ذرة أكسجين مرتبطة برابطة زوجية مع ذرة كربون وتعتبر من أهم المجموعات العضوية فهي توجد في جزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها.

بناء مجموعة الكربونيل : إن تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل من نوع sp^2 وبالتالي تكون هي والذرات الثلاثة المرتبطة بها في مستوى واحد والشكل الفراغي هو مثلث مسطح Planar triangle



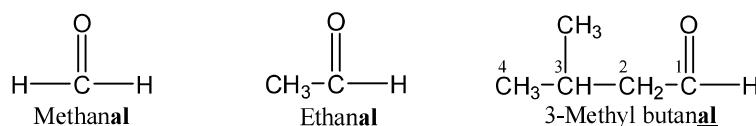
إن مجموعة الكربونيل تجمع بين خاصيتي عدم التشبع والقطبية فهي مجموعة مستقطبة بسبب ارتفاع كهروسائلية ذرة الأكسجين والتأثير الرئيسي لها.

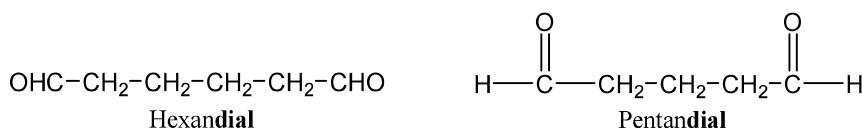


التسمية

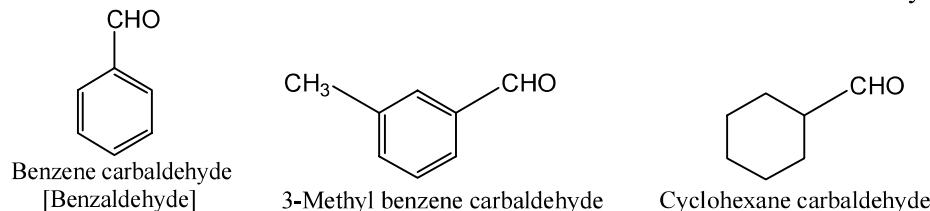
أولاً / تسمية الألدهيدات

1 - التسمية النظامية للألدهيدات : تسمى الألدهيدات باستبدال الحرف e من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع al وتستخدم الأرقام لتحديد موقع المجموعات المستبدلة أن وجدت حيث يبدأ الترقيم من مجموعة الألدهيد.

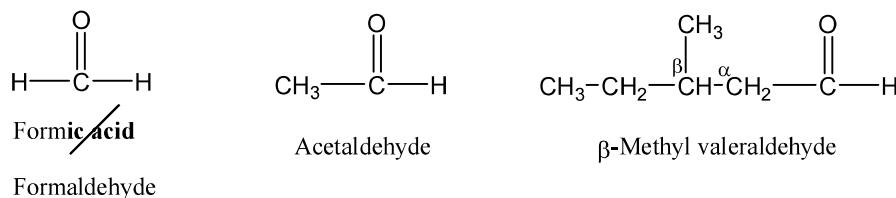




عند اتصال مجموعة الفورميل بمركب حلقي يتم تسمية المركب الحلقي ثم يتبع الاسم بكلمة : Carbaldehyde مثل :

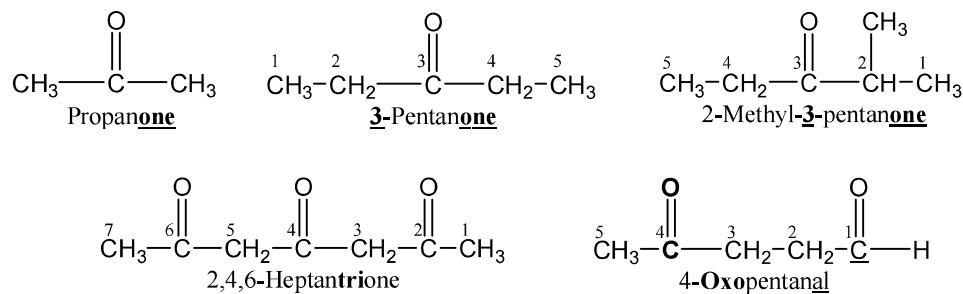


2 - التسمية الشائعة للألدهيدات : تشنق من الأسماء الشائعة للأحماض الكربوكسيلية التي تنتج من تأكسدها باستبدال المقطع ic acid من اسم الحمض بكلمة aldehyde وتستخدم الأحرف اللاتينية α ، β ، γ ، δ لتحديد موقع المستبدلات إن وجدت (ص 228)

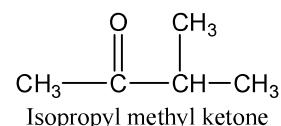
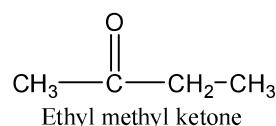
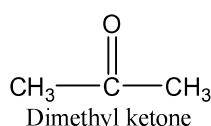


ثانياً / تسمية الكيتونات

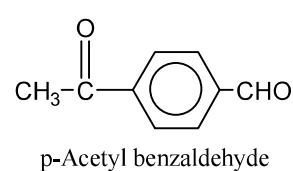
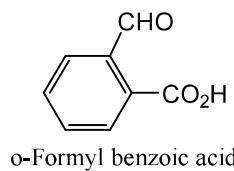
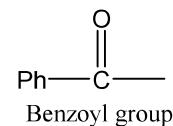
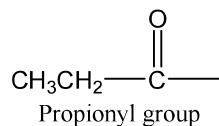
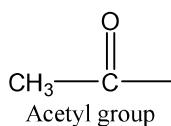
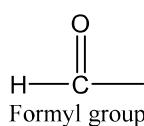
1 - التسمية النظامية : يشنق اسم الكيتونات باستبدال الحرف e من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع one وترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الكربونيل أقل رقم ممكن .



2 - التسمية الشائعة : تسمى الكيتونات بطريقة مشابهة لتسمية الإثيرات الشائعة حيث تسمى المجموعتين العضويتين ثم تكتب كلمة Ketone مثل :



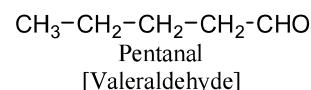
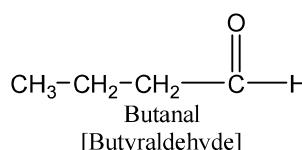
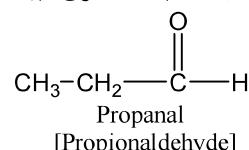
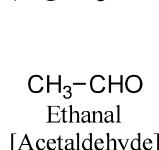
تسمى بعض مجموعات الكربونيل كمستبدلات كما يلي :



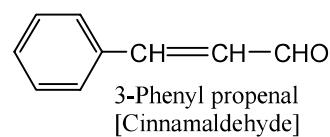
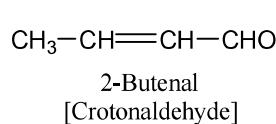
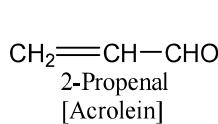
التصنيف

تصنيف الألدهيدات : تصنف الألدهيدات على حسب المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الفورميك إلى ثلاثة أنواع هي :-

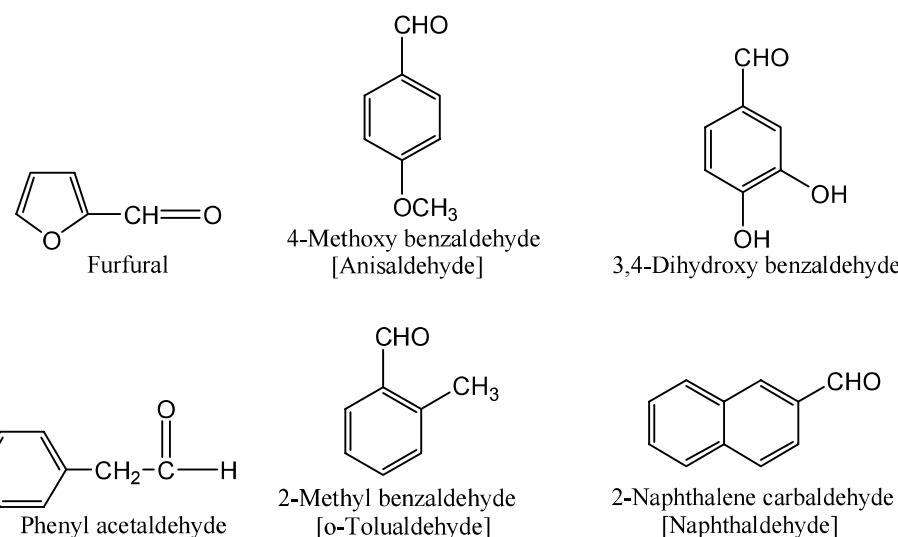
1 - **ألدهيدات أليفاتية مشبعة** : تكون فيها المجموعة العضوية عبارة عن هيدروكربون مشبع مثل :



2 - **ألدهيدات أليفاتية غير مشبعة** : تكون المجموعة العضوية عبارة عن هيدروكربون غير مشبع .

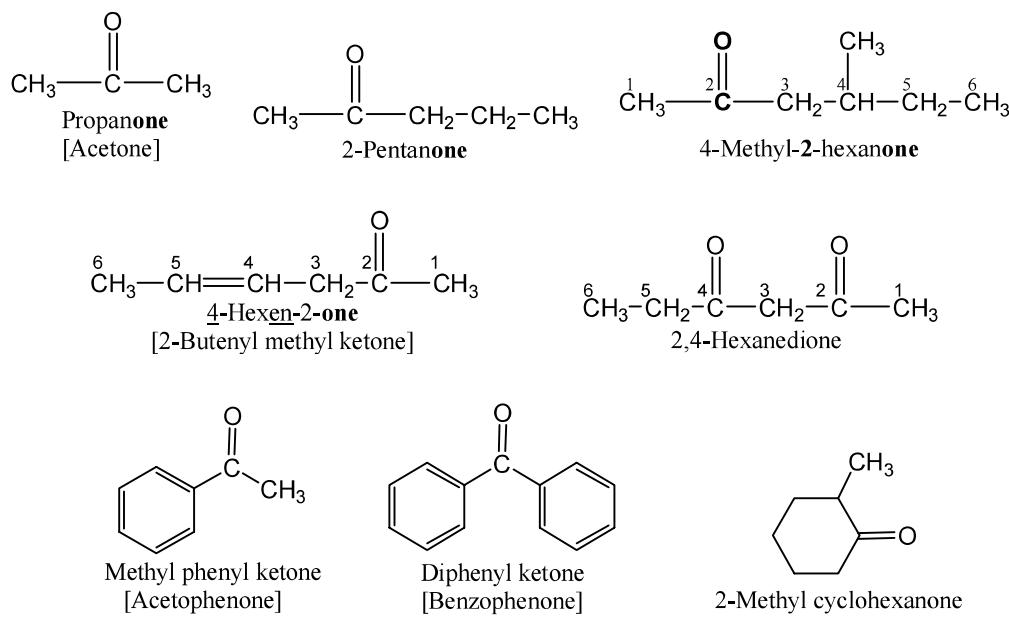


3 - **الألدهيدات أروماتية** : تتصل فيها مجموعة الفورميل بحلقة phenyl مثل :



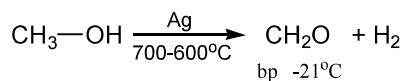
تصنيف الكيتونات : يمكن أن تصنف الكيتونات مثل تصنيف الألدهيدات إلى :-

كيتونات أليفاتية مشبعة أو غير مشبعة (حلقية أو غير حلقية) أو كيتونات أروماتية أمثلة



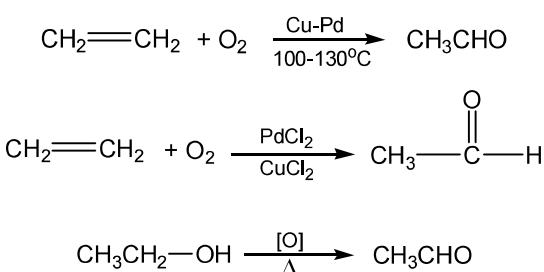
تحضير بعض الألدهيدات والكيتونات الهامة

1 - **الفورمالدهيد Formaldehyde** : هو الألدهيد الوحيد الموجود في الحالة الغازية عند درجة حرارة الغرفة ويحضر من الجلايكول (ص¹⁶⁷) والجليسول (ص¹⁶⁸) بالأكسدة أو عن طريق أكسدة الميثanol .

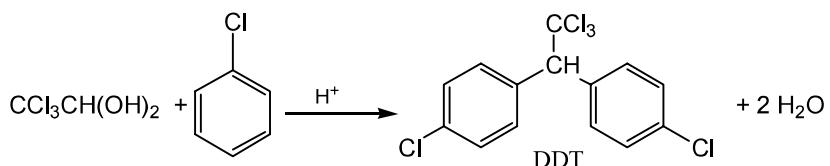
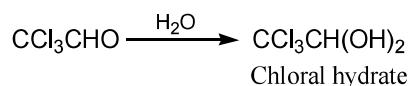


يطلق على محلول المائي المحتوي على 40% من الفورمالدهيد اسم **فورمالين Formalin** ويستخدم في حفظ الأطعمة وقتل الجراثيم .

2 - **الأسيتالدهيد Acetaldehyde** : يحضر في الصناعة بأكسدة الإيثيلين أو بأكسدة الإيثانول باستخدام عوامل مؤكسدة ضعيفة (ص¹⁶²)

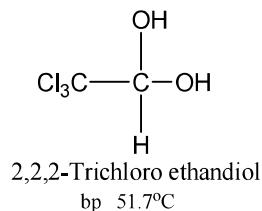


3 - **الكلورال Chloral** أو **Trichloro acetaldehyde** : يحضر من تفاعل الأسيتالدهيد مع الكلور ويستعمل في تحضير المبيد الحشري DDT عن طريق إماهته ثم مفاعله مع كلورو بنزين في وسط حمضي .

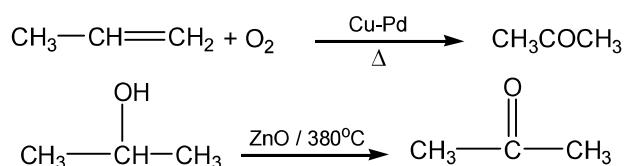


ملاحظة

إن مركبات Diol التوأمية تكون ثابتة فقط في محلول المائي ما عدا التي تحتوي على مجموعات ساحبة قوية مثل Chloral hydrate الذي يستخدم كمنوم أحياناً.

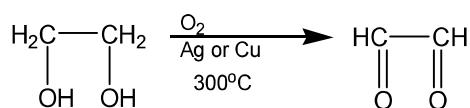


4 - الأسيتون Acetone : يحضر بأكسدة البروبين أو أكسدة 2-Propanol ويستعمل في إزالة الأصباغ لأنه مذيب جيد ويستعمل أيضاً كمادة أولية في الصناعة.

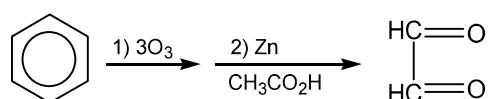


تحضير الأسيتون من الكيومين (ص¹⁷⁵-)

5 - تحضير الجلايكوال Glyoxal : يحضر بأكسدة إيثيلين جلايكول ويستخدم في الصناعة لإعطاء الحرير مقاومة ضد التقلص.



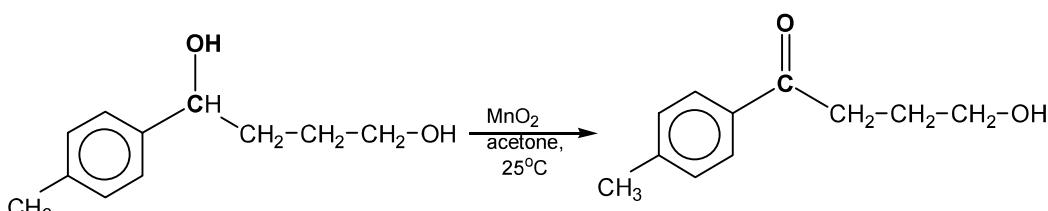
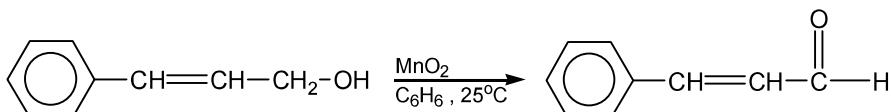
كما يحضر بتفاعل البنزرين مع الأوزون فينتج Triozone الذي يتم معالجته بـ Zn/CH₃CO₂H فيعطي الجلايكوال :-



تحضير الألدهيدات والكيتونات بشكل عام

1 - أكسدة الكحولات Oxidation of alcohols

إن أكسدة الكحولات الأولية تعطي ألدهيدات وأكسدة الكحولات الثانوية تعطي كيتونات (ص ١٦٢) ويستخدم كعامل مؤكسد انتقائي يؤكسد هيدروكسيل Benzylic and Allylic Manganese dioxide MnO_2 مجموعة كربونيل ولا تخضع الكحولات الأولية والثانوية المشبعة لهذا التفاعل .



2 - شطر الألكينات بالأكسدة (ص ١٠٦)

3 - إماهة الألكاينات (ص ١٢٤)

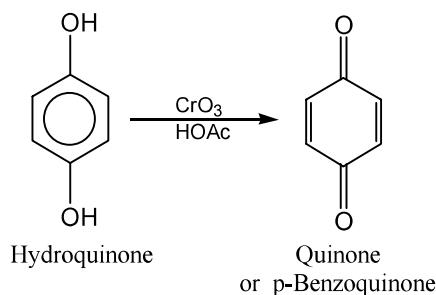
4 - أسيلة فريدل - كرافت (ص ١٣٦)

5 - من هاليدات الأحماض (ص ٢٥٨)

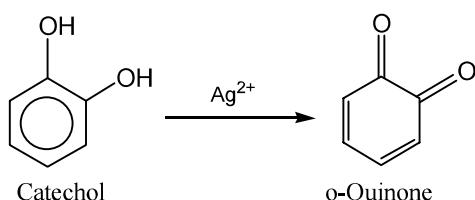
6 - من الأسترات (ص ٢٦٥)

7 - من النيتريلات (ص ٢٦٨)

8 - من الفينولات : تتأكسد الفينولات وتعطي مركبات كيتونية تعرف بـ Cyclohexadienedione كما يتضح من المعادلات التالية :-

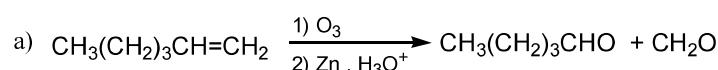


بينما لا يحتاج كاتيكول لعامل مؤكسد قوي نظراً لفاعلية العالية .

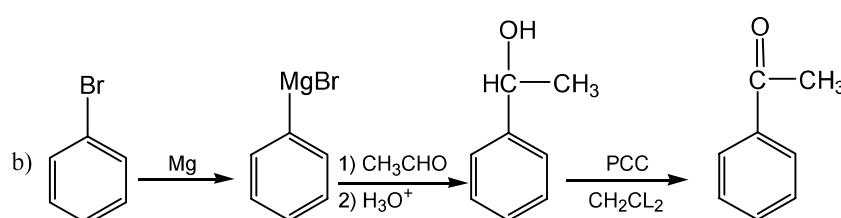


1-4 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

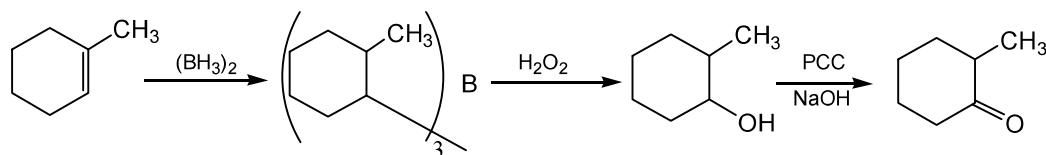
a) 1-Hexene → Pentanal



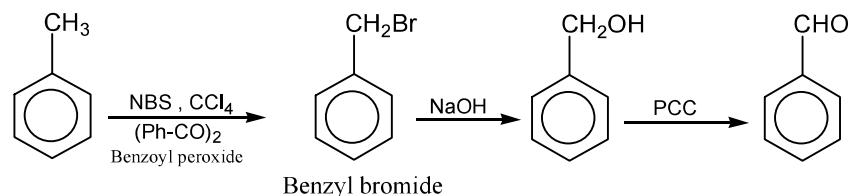
b) Bromo benzene → Acetophenone



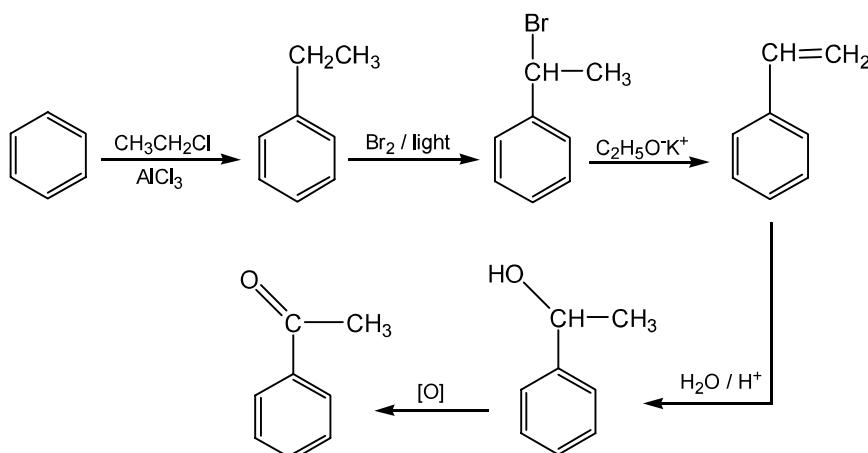
c) 1-Methyl cyclohexene → 2-Methyl cyclohexanone



d) Toluene → Benzaldehyde



e) Benzene \rightarrow Acetophenone



الخواص الفيزيائية

1 - درجة الغليان Boiling point : إن قطبية مجموعة الكربونيل تجعل الألدهيدات والكيتونات مركبات عالية القطبية وبالتالي يكون لها درجات غليان أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات والإثيرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي ولكنها أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نظراً لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها والأمثلة التالية توضح قوة الروابط الهيدروجينية بالنسبة لقوة التجاذب الققطبي من خلال قيم العزم الققطبي لجزيئات مترادفة متقاربة في الوزن الجزيئي .

$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$	$\text{CH}_3\text{-CH=O}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
bp -47.4°C	20.8°C	78.3°C
μ 0.4D	2.7D	1.7D
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$	$\text{CH}_3\text{-C(=O)CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$
bp -6.9°C	56.5°C	82.3°C
μ 0.5D	2.7D	1.7D

2 - الذوبانية Solubility : تذوب الألدهيدات والكيتونات منخفضة الوزن الجزيئي في الماء بدرجة عالية وذلك لمقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في جزئي الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي لجزئي الألدهيد أو الكيتون .

3 - الحالة الفيزيائية Physical state : جميع الألدهيدات والكيتونات سوائل عند درجة حرارة الغرفة ما عدا الفورمالديهيد .

4-2 اختر المركب الأعلى في درجة الغليان من الأزواج التالية ؟

- a) Pentanal , 1-Pentanol
- b) n-Pentane , Pentanal
- c) Acetophenone , 2-Phenyl ethanol

(a) 1-Pentanol (مقدرتة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاته)

(b) Pentanal (بسبب قطبية الجزيء)

(c) 2-Phenyl ethanol

3-3 في السؤال السابق أي المركبين في كل مجموعة له ذوبانية أعلى في الماء ولماذا ؟

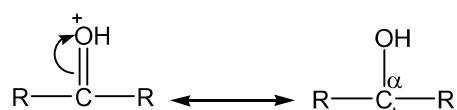
Pentanal (a) لمقدرتة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء أقوى من التي يكونها

Pentanal (b) (يكون رابطة هيدروجينية مع الماء)

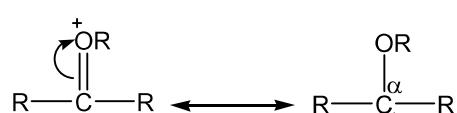
Acetophenone (c) لأن حجم المجموعة الهيدروكربونية أصغر .

التفاعلات الكيميائية

فاعديّة الألدهيدات والكيتونات : تتفاعل مجموعة الكربونيل عند ذرة الأكسجين مع البروتون أو مع حومض لويس فتحصل على α -hydroxy carbocation كما يلي :-



وإذا استبدلنا البروتون الحمضي بمجموعة ألكيل نحصل على α -Alkoxy carbocation كما يلي :-



إن الكربوكاتيونات السابقة أعلى استقراراً من الكربوكاتيون الثالثي العادي في الطور الغازي بسبب الرنين ونتيجة لذلك عند تفاعل الديول تحت ظروف حمضية يتم نزع جزء ماء ويحدث إعادة ترتيب للكربوكاتيون المنكون ليصبح على الصورة السابقة والمثال التالي يوضح ذلك :-