

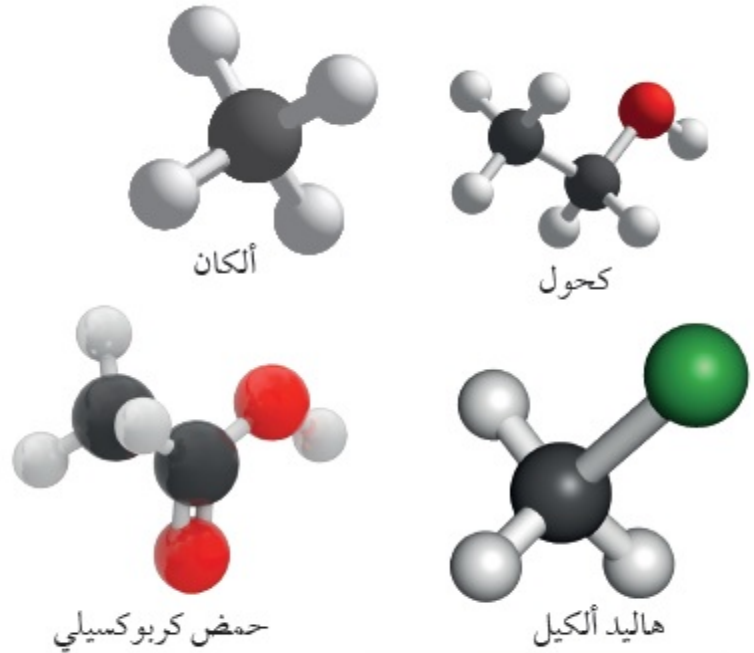
تفاعلات الاستبدال Substitution Reactions

ما المقصود بتفاعلات الاستبدال؟ وما المركبات التي تحدث فيها هذه التفاعلات؟

يعدّ تفاعل الاستبدال أحد تفاعلات المركبات العضوية المهمة التي تستخدم في تحضير كثير منها، ويعرّف

تفاعل الاستبدال؛ Substitution Reaction: بأنه تفاعل تحلّ فيه ذرة أو مجموعة ذرات محل ذرة أو مجموعة ذرات أخرى في المركّب العضوي.

ومن المركبات العضوية التي تتفاعل بالاستبدال؛



الشكل (13): أمثلة لمركبات عضوية تتفاعل بالاستبدال.

الألكانات، وهاليدات الألكيل، والكحولات، والحموض
الكربوكسيلية. أنظر الشكل (13)

الذي يمثل نماذج لأمثلة من المركبات العضوية التي
تتفاعل بالاستبدال.

تفاعلات الاستبدال في الألكانات (هلجنة الألكانات):

يُعرّف تفاعل هلجنة الألكانات بأنه؛ تفاعل استبدال
تحلّ فيه ذرة هالوجين أو أكثر محل ذرة هيدروجين
أو أكثر في الألكان مكوّنًا هاليد الألكيل، ويحدث
التفاعل؛ بوجود الضوء، أو بالتسخين الذي يعمل
على كسر الرابطة بين ذرتي الهالوجين مكوّنًا ما
يسمى جذرًا حرًا **Free Radical** ؛ ويُعرّف بأنه
ذرة أو مجموعة ذرات تمتلك إلكترونًا منفردًا؛ مما
يجعله شديد النشاط؛ فيتفاعل مع الألكان لتكوين هاليد
الألكيل حسب المعادلة:



—

→

-

-

-

-

-

-

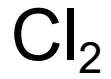
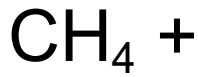
تسخين أو ضوء



وتترتب الهالوجينات حسب شدة تفاعلها مع الألكان
كما يأتي: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ،

ويكون تفاعل الفلور نشطاً جداً، ويحتاج إلى ظروف
خاصة لضبطه، أمّا اليود فلا يتفاعل في نفس
الظروف؛ لذلك سيكتفى بدراسة التفاعل مع الكلور
والبروم.

فمثلاً؛ يتفاعل الميثان CH_4 مع الكلور Cl_2 ؛ بوجود الضوء منتجاً كلوروميثان حسب المعادلة:



—

→

ضوء



ألاحظ أن ذرة كلور واحدة حلت محل ذرة هيدروجين في استبدال أحادي؛ ويمكن للتفاعل أن يستمر، بحيث تحلّ أكثر من ذرة كلور محل ذرات الهيدروجين، يعتمد ذلك على كمية الكلور في التفاعل؛ فكلما قلت كان الاستبدال أحاديًا.

وسيكتفى فقط بدراسة الاستبدال الأحادي في الميثان والإيثان.

إجابة سؤال أتحمق: أكمل المعادلات الآتية:



—

→

ضوء

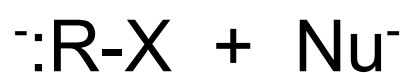


تفاعلات الاستبدال في هاليدات الألكيل:

يحدث تفاعل الاستبدال في هاليدات الألكيل؛ عندما تحلّ ذرة أو مجموعة ذرات محل ذرة الهالوجين فيها.

تتفاعل هاليدات الألكيل الأولية بشكل رئيس بالاستبدال؛ وذلك عند تفاعلها مع قاعدة قوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH ، أو هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المذابة في مزيج من الماء والإيثانول بنسبة 1:1 مكوّنة كحول ROH ،

كما تتفاعل مع أيون ألكوكسيد RO^- وتنتج الإيثر ' ROR ، والمعادلة الآتية تمثل المعادلة العامة للتفاعل:

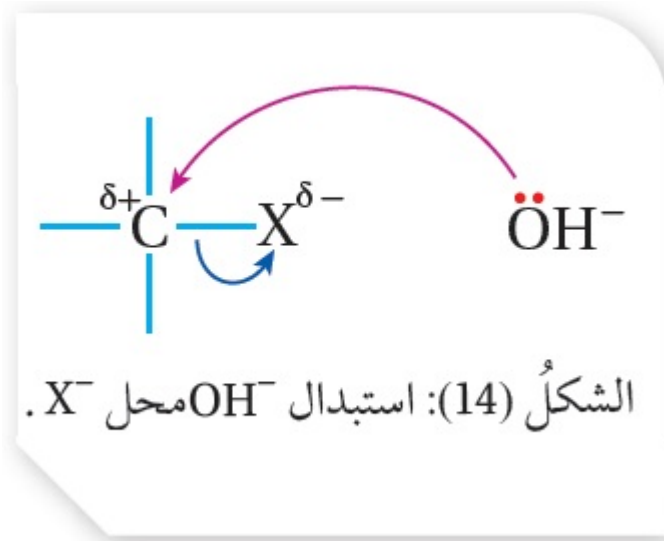


→



حيث Nu : تشير إلى نيوكليوفيل يمتلك زوجًا من الإلكترونات غير الرابطة، ويمكن أن يكون أيونًا سالبًا، مثل RO^- أو OH^- .

يحدث تفاعل الاستبدال في هاليدات الألكيل الأولية
عند تفاعل نيوكليوفيل، مثل أيون الهيدروكسيد (OH^-) ، مع ذرة الكربون المرتبطة بذرة الهالوجين التي تحمل شحنة جزئية موجبة، حيث يرتبط الأيون السالب OH^- مع ذرة الكربون باستخدام زوج الإلكترونات غير الرابط الذي يمتلكه ويخرج



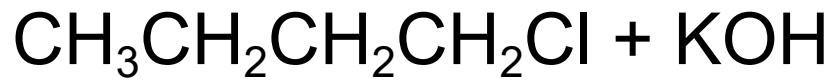
مع زوج الهالوجين إلكترونات الرابطة C-X على شكل X^- ويسمى هذا التفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي أنظر الشكل (14).
توضح المعادلة الآتية تفاعل برومو إيثان مع محلول NaOH ، ويمكن التعبير عن المحلول NaOH بأيون OH^- كما في المعادلة الآتية:



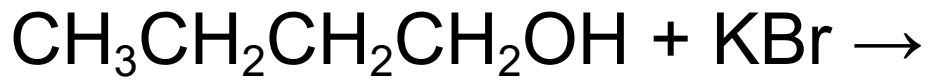
→



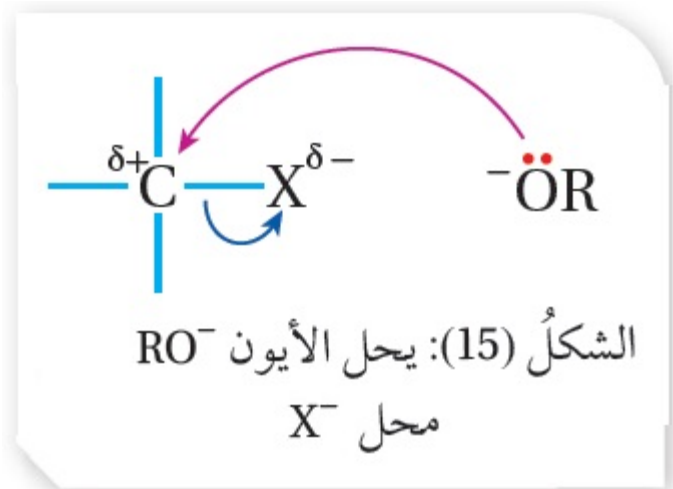
ويتفاعل 1-كلوروبوتان $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ مع محلول KOH ، كما في المعادلة الآتية:



→



كما يتفاعل هاليد الألكيل الأولي مع أيون الكوكسيد RO^- حسب المعادلة العامة الآتية:



→



حيث يحل الأيون RO^- محل X^- ؛ كما يوضح الشكل
(15). والمعادلة الآتية

توضح تفاعل أيون الميثوكسيد CH_3O^- مع كلورو
إيثان CH_3CH_2Cl ؛ لتكوين إيثيل ميثيل إيثر حسب
المعادلة:

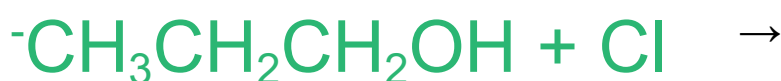


→



يجري الحصول على أيون CH_3O^- ؛ من تفاعل
كحول الميثانول CH_3OH مع فلز نشط، مثل
الصوديوم؛ إذ ينتج المركب الأيوني ميثوكسيد
الصوديوم $CH_3O^-Na^+$ الذي يتفكك في الماء منتجًا
أيون CH_3O^- اللازم للتفاعل، وسنتطرق إلى دراسة
تفاعل الكحولات مع الفلزات النشطة لاحقًا.

إجابة سؤال أتحقق: أكمل المعادلات الآتية:



تفاعلات الاستبدال في الكحولات:

تعدّ الكحولات من المركبات المهمة التي تستخدم لتحضير العديد من المركبات العضوية، وتتفاعل بطرائق مختلفة منها الاستبدال.

يحدث تفاعل الاستبدال في الكحولات R-OH ؛
عندما تحل ذرة أو مجموعة ذرات محل مجموعة الهيدروكسيل OH فيها.

وتُصنّف الكحولات المحتوية على مجموعة هيدروكسيل واحدة إلى

الجدول (3):

أنواع الكحولات والصيغة العامة لكل نوع منها، وأمثلة عليها.

مثال	الصيغة العامة	نوع الكحول
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	كحول أولي 1°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	كحول ثانوي 2°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	كحول ثالثي 3°

أولية 1° ، وثنائية 2° ، وثالثية 3° ، وذلك حسب عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل، كما يوضح الجدول (3)، ولهذا التصنيف أهمية عند دراسة تفاعلات الكحولات.

يتفاعل الكحول سواء كان أوليًا، أو ثانويًا، أو ثالثيًا،
مع حمض HX المُرَكَّز، وعند درجة حرارة الغرفة
بالاستبدال،

حيث تحل ذرة الهالوجين X من الحمض محل
مجموعة الهيدروكسيل OH في الكحول حسب
المعادلة العامة الآتية:



→



حيث HX هي: HCl ، HBr ، HI

ويعدّ التفاعل من الطرائق الشائعة لتحضير هاليدات
الأكيل، كما توضح المعادلات الآتية:

-1

CH

3

CH

2

CH

2

OH + HCl



|

مركز



|

→

CH

3

CH

2

CH

2

+ Cl

H

2

O

-2

CH

3

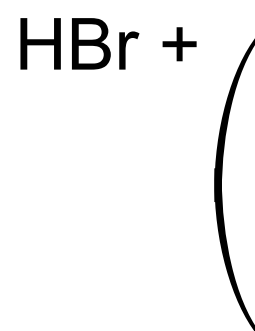
CH

|

OH

CH

3



مركز



3



Br

CH

3

+

H

2

O

-3

CH

3

-

C

|

CH₃

|

CH₃

OH + HI-

(

|

مركز

)

|

→

CH

3

-

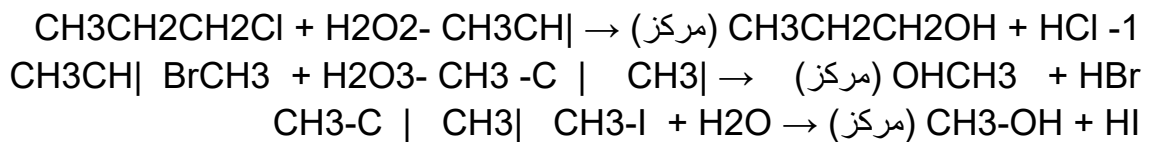
C

|

CH

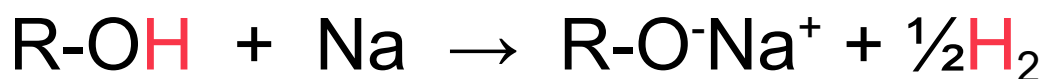
3

|
CH
3
+ | -
H
2
O

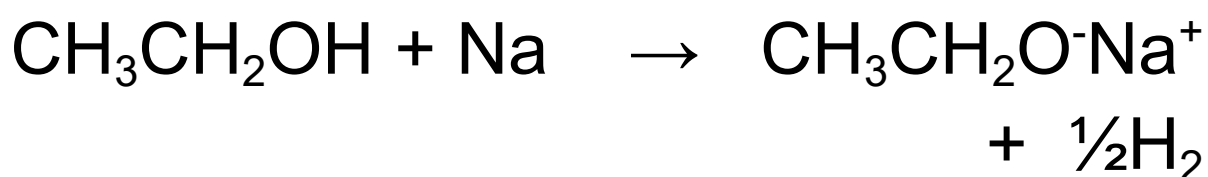


تفاعل الكحولات مع الفلزّات النشطة:

تتفاعل الكحولات **ROH** مع الفلزّات النشطة، مثل الصوديوم بطريقة تشبه تفاعل الماء معه؛ إذ يحل الصوديوم محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل **OH** مكوناً ألكوكسيد الصوديوم **RO⁻Na⁺**، ويتصاعد غاز الهيدروجين حسب المعادلة:



فمثلا، يتفاعل الإيثانول مع الصوديوم مكونا إيثوكسيد الصوديوم حسب المعادلة:



أهمية هذا التفاعل أنه يستخدم لتحضير أيون الكوكسيد RO^- ، الذي يتفاعل مع هاليد الألكيل الأولي لتكوين الإيثر كما ورد سابقًا، وكذلك يستخدم للكشف عن الكحولات مخبريًا، إذ يجري تمييز الكحول عن غالبية المركبات العضوية الأخرى بمفاعلتها جميعًا مع فلز الصوديوم، وسيلاحظ تصاعد غاز الهيدروجين في أثناء التفاعل مع الكحولات فقط، ويتكون الكوكسيد الصوديوم $\text{R-O}^-\text{Na}^+$ ، وتشارك الحموض الكربوكسيلية مع الكحولات في هذا التفاعل، وإن كان تفاعلها

أكثر نشاطًا من تفاعل الكحولات عند الظروف نفسها.

إجابة سؤال أفكر: أكتب الصيغة البنائية للمركب A



مركز



3



2

CH

3

+

H

2

O

A: C

H

3

CH

|

OH

C

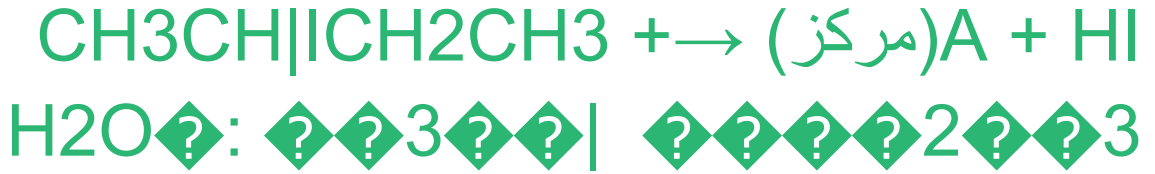
H

2

C

H

3



إجابة سؤال أتحرَّق: أكمل المعادلات الآتية:

1

|

CH

3

CH

2

CH

2

CH

2

OH + HBr



مركز



.....→

2)

|

CH

3

CH

2

C

|

CH

3

|

OH

CH

2

CH

3

HCl +



|

مركز



|

.....→

3





|

CH

3

CH

2

CH

2

CH

2

+ Br

H

2

O

2



3



2



2

CH

3

+

H

2

O

3

|

CH

3

CH

2

CH

|

ONa

CH

3

+

1

2

H

2

(مرکز) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$ (1

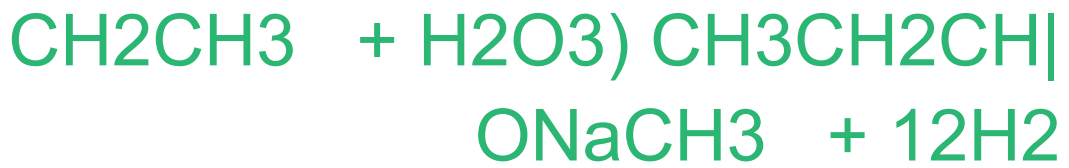
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{|l} \text{CH}_3 \end{array}$ (2)→

.....→ (مرکز) $\text{OHCH}_2\text{CH}_3 + \text{HCl}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{|l} \text{OHCH}_3 \end{array} + \text{Na} \rightarrow$ (3

..... 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

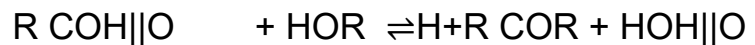
+ H_2O 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{|l} \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}$



تفاعل الاستبدال في الحموض الكربوكسيلية:

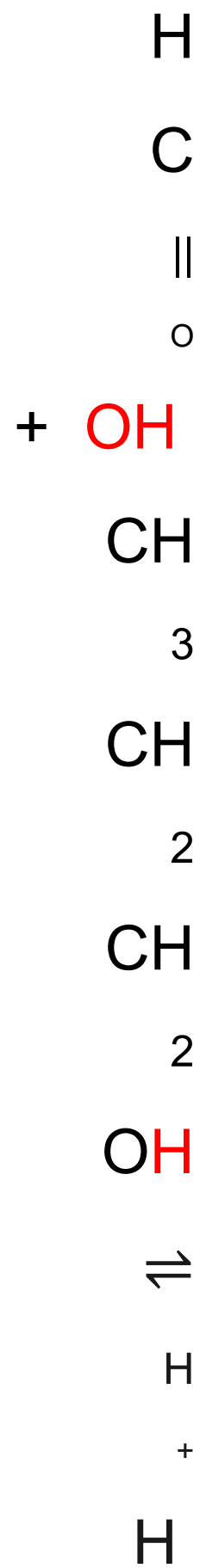
تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحولات بوجود عامل مساعد، مثل حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 لتكوين الإسترات، ويمكن زيادة سرعة التفاعل بالتسخين أيضاً، ويسمى هذا التفاعل الأسترة Esterification ، تمثل المعادلة العامة الآتية تفاعل تكوين الإستر:

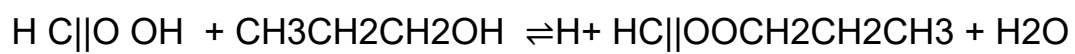




ألاحظ من المعادلة أن OR من الكحول حلت محل OH من مجموعة الكربوكسيل في الحمض الكربوكسيلي لتكوين الإستر RCOOR لذلك؛ يعد تفاعل الأسترة من تفاعلات الاستبدال في الحموض الكربوكسيلية، وهو تفاعل منعكس يمكن إزاحته باتجاه تكوين الإستر بإزالة الماء من وسط التفاعل. فمثلا :

يتفاعل حمض الميثانويك مع 1-بروبانول لتكوين الماء وميثانوات البروبيل حسب المعادلة:





ويتفكك الإستر بالماء في وسط حمضي مكوناً
الحمض الكربوكسيلي والكحول من جديد، فمثلاً يمكن
لإستر ميثانوات البروبيل في التفاعل العكسي في
المعادلة السابقة أن يتفكك عند إضافة الماء بوجود
حمض HCl المخفف كعامل مساعد؛ إذ يزاح الاتزان
باتجاه اليسار نحو تكوين حمض الميثانويك وكحول
1- بروبانول.

وتمثل المعادلة الآتية تفكك إستر بروبانوات الميثيل
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ بوجود حمض الهيدروكلوريك
المخفف؛ لإنتاج حمض البروبانويك والميثانول.

CH

3

CH

2

C

||

0

-

OCH

3

+

H

2

O

\rightleftharpoons

مخفف

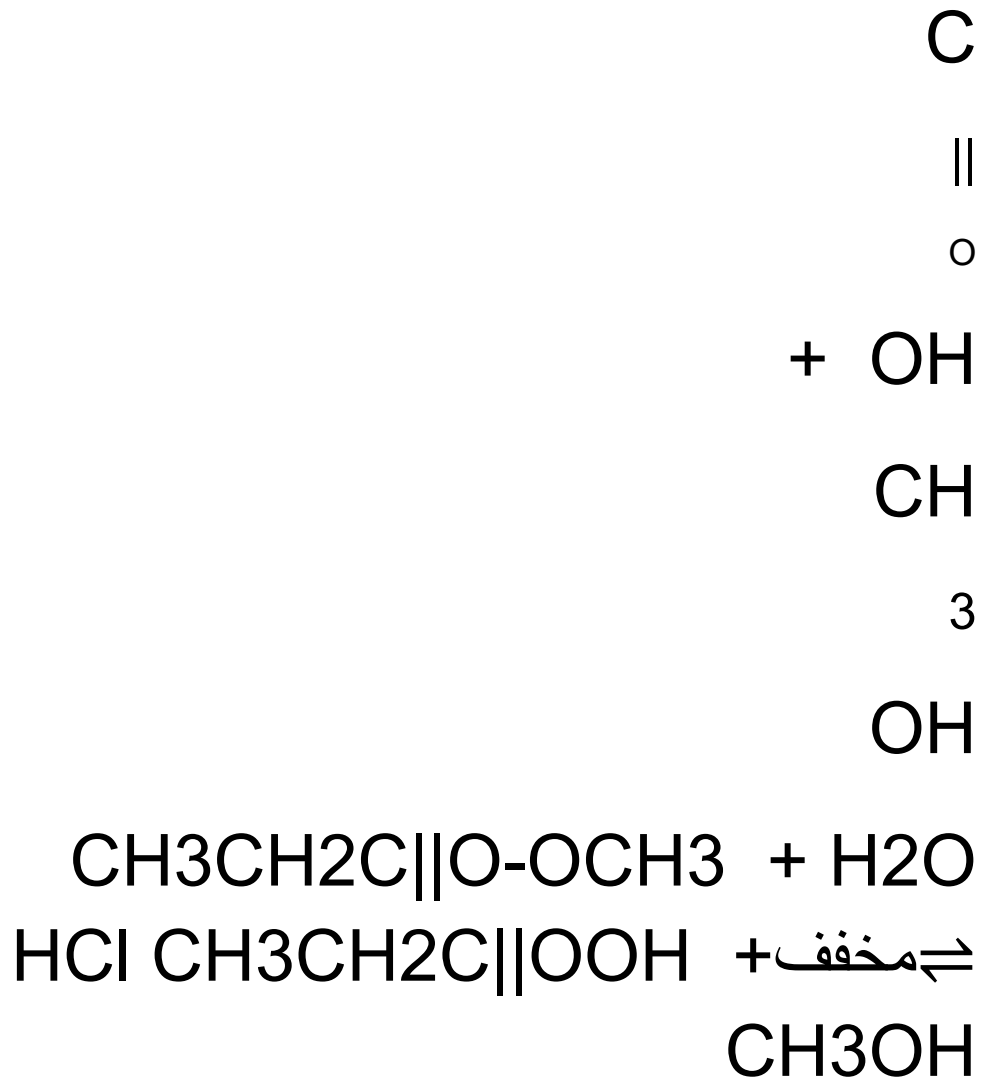
HCl

CH

3

CH

2



ويتفكك الإستر عند تسخينه مع محلول قاعدة قوية
 أيضا، مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH وينتج
 الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي في تفاعل يسمى
 التصبن؛ حيث يشبه التفاعل المستخدم في صناعة
 الصابون.

وتمثل المعادلة الآتية تفكك إستر إيثانوات البروبيل
عند تسخينه في الوسط القاعدي مكونا إيثانوات
الصوديوم و 1- بروبانول:

CH

3

C

||

o

-

OCH

2

CH

2

CH

3

NaOH +



مخفف

HCl

CH₃

3

C

||

O

+ ONa

CH₃

3

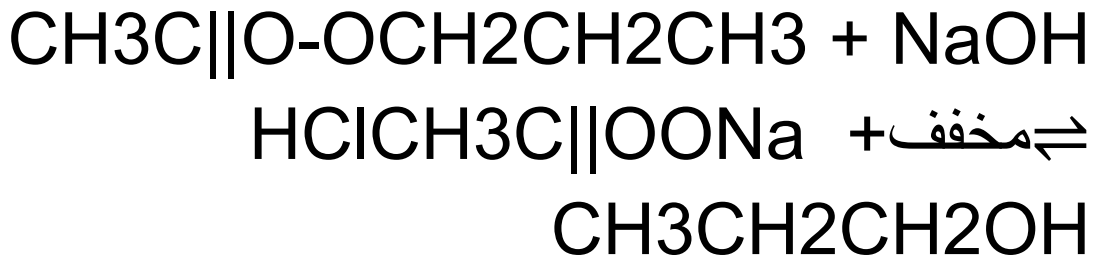
CH₂

2

CH₂

2

OH



والحموض الكربوكسيلية تفاعلات استبدال أخرى منها:

تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الفلزّات النشطة مثل فلزّ الصوديوم؛ إذ ينتج عن التفاعل ملح الحمض الكربوكسيلي، ويتصاعد غاز الهيدروجين؛ كما توضّح المعادلة الآتية:



→



تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع بعض الأملاح القاعدية، مثل كربونات الصوديوم Na_2CO_3 أو

كربونات الصوديوم الهيدروجينية NaHCO_3 ،
ويتصاعد غاز CO_2 ، ويستخدم هذا التفاعل للكشف
عن الحموض الكربوكسيلية؛ إذ يميزها عن غيرها
من المركبات العضوية،

والمعادلة الآتية مثال على ذلك:



→



الربط بالصناعة استخلص الإنسان منذ القدم



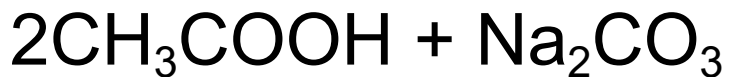
مسكنًا للألم من لحاء شجر

الصفصاف، إلى أن صُنِعَ الأسبرين

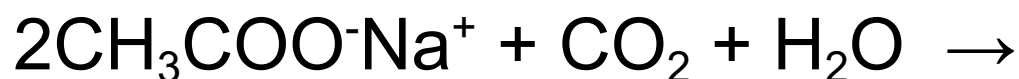
فأصبح يستخدم في أنحاء العالم كافة بوصفه مسكنًا
للألم بوجه عام، حيث يحضر من خلال تفاعل
الأسطرة.

إجابة سؤال أفكر: أصف كيف أميز مخبريًا بين
كحول الإيثانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، وحمض الإيثانويك
 CH_3COOH ، وأكتب معادلة كيميائية للتفاعل
الحاصل.

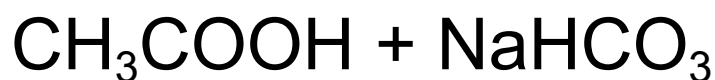
استخدم كربونات الصوديوم Na_2CO_3 أو كربونات
الصوديوم الهيدروجينية NaHCO_3 ، لتمييز
الحمض الكربوكسيلي عن الكحول، إذ يتفاعل
الحمض الكربوكسيلي مع هذه المركبات ويتصاعد
غاز CO_2 ، في حين أن الكحول لا يتفاعل ولا
يتصاعد غاز CO_2 ، والمعادلات الآتية توضح ذلك:



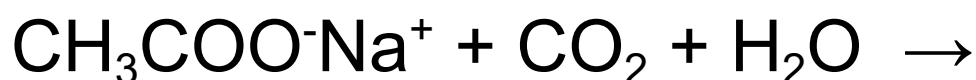
→



أو



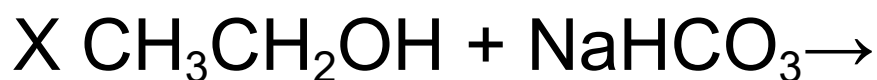
→



X→



X→



إجابة سؤال أتحمق: أكمل المعادلات الآتية:

1- أعدد الكحول والحمض الكربوكسيلي الذي تكون

منهما الإستر الآتي:

CH

3

CH

2

C

||

O

—

CH

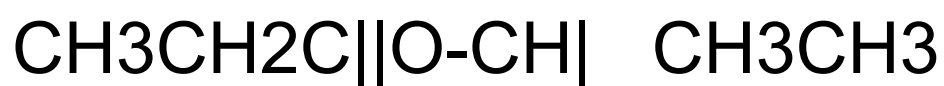
|

CH

3

CH

3



الحمض الكربوكسيلي:

CH

3

CH

2

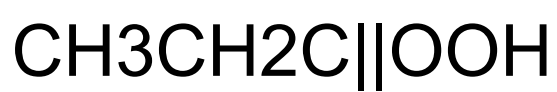
C

||

o

OH

والكحول:



CH

3

CH

|

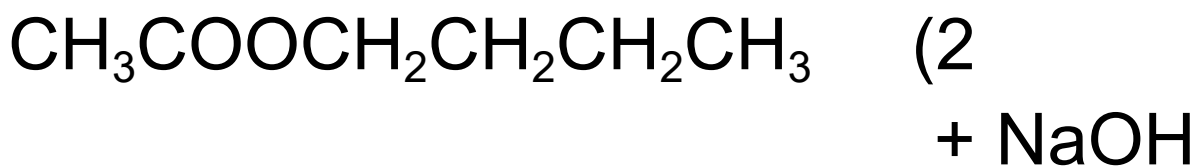
OH

CH

3



2- أكمل المعادلات الآتية:



→

→



تفاعلات التأكسد والاختزال في المركبات العضوية Oxidation Reduction Reactions for Organic Compounds

كيف نميز تفاعل التأكسد وتفاعل الاختزال في
المركبات العضوية؟

يصاحب تفاعل تأكسد المركبات العضوية زيادة في
عدد ذرات الأكسجين، أو نقص في عدد ذرات
الهيدروجين،

أما تفاعل الاختزال؛ فيصاحبه نقص في عدد ذرات الأكسجين، أو زيادة في عدد ذرات الهيدروجين.

وستجري دراسة تفاعلات التأكسد أو الاختزال لكل من المركبات العضوية الآتية:

الكحولات، والألديهيدات، والكيتونات، والحموض الكربوكسيلية.

تأكسد الكحولات Oxidation of Alcohols

تعتمد نواتج تأكسد الكحولات على نوع الكحول الذي يتأكسد، حيث يتأكسد الكحول الأولي بوجود عامل مؤكسد مكوّنًا ألديهيدًا، يستمر تأكسده إلى حمض كربوكسيلي، ويعتمد ذلك على العامل المؤكسد المستخدم وظروف التفاعل.

فمثلًا؛ يتأكسد 1-بروبانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ وباستخدام دايكرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ عاملًا مؤكسدًا قويًا في وسط حمضي إلى البروبانال

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ الذي يتأكسد مباشرة إلى حمض
البروبانويك؛ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

وفق المعادلة الآتية التي تبين الناتج النهائي لتأكسد 1-
بروبانول:

CH

3

CH

2

CH

2

OH

-

→

-

-

-

-

-

-

K

2

Cr

2

O

7

/

H

+

CH

3

CH

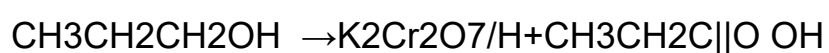
2

C

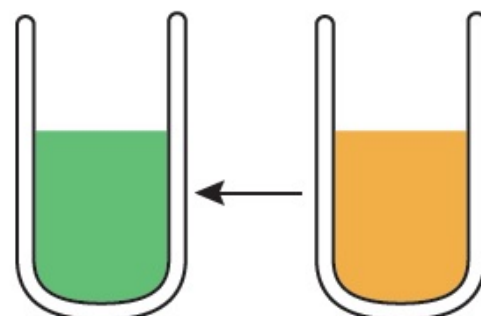
||

O

OH



ألاحظ أن **تأكسد الكحول الأولي 1-بروبانول** وتحوله إلى **الحمض الكربوكسيلي البروبانويك**؛



الشكل (16): يرافق تفاعل تأكسد

الكحول تغير لون محلول $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

البرتقالي إلى الأخضر.

يصاحبه نقص في عدد ذرات الهيدروجين وزيادة في عدد ذرات الأكسجين .

ويرافق التفاعل تغير لون محلول داكرومات
البوتاسيوم البرتقالي إلى أخضر وهو لون أيونات

Cr

+3

+Cr3، أنظر الشكل (16).

ويستخدم العامل المؤكسد كلورو كرومات
البيريدينوم المذاب في ثنائي كلوروميثان
PCC/CH₂Cl₂ وهو عامل مؤكسد ضعيف؛
للحصول على الأليهايد، فمثلا؛ يتأكسد 1-بروبانول
إلى البروبانال حسب المعادلة الآتية (ولا يتأكسد
البروبانال):

CH

3

CH

2

CH

2

OH

—

→

—

—

—

—

—

—

/PCC

CH

2

Cl

2

CH

3

CH

2

-C

||

O

H



ألاحظ أن تأكسد 1- بروبانول وتحوله إلى البروبانال
صاحبه نقص في عدد ذرات الهيدروجين H؛

إذ حُذفت ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل
OH وذرة هيدروجين من ذرة الكربون المرتبطة
بها، وتكونت رابطة ثنائية بين ذرتي الأكسجين
والكربون.

ويتفاعل 3-ميثيل-1-بيوتانول مع العامل المؤكسد
دايكرومات الصوديوم $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في وسط
حمضي مكوناً حمض 3-ميثيل بيوتانويك (حمض
كربوكسيلي) حسب المعادلة:

CH

3

CH

|

CH

3

CH

2

CH

2

OH

—

→

—

—

—

—

—

—

—

Na

2

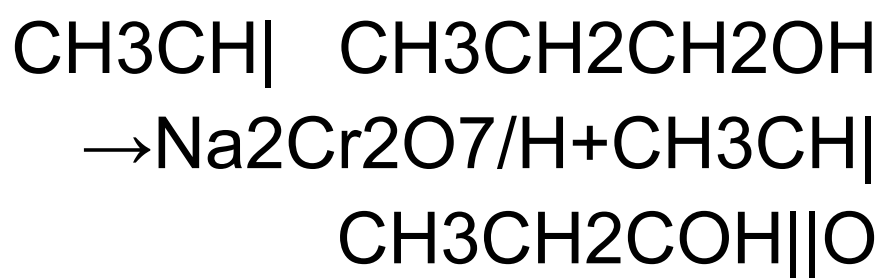
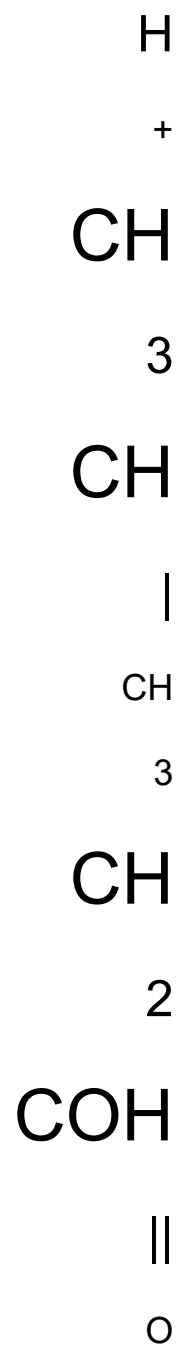
Cr

2

O

7

/



ولكن عند استخدام العامل المؤكسد PCC/CH_2Cl_2 ؛ فإن 3-ميثيل-1-بيوتانول يتأكسد مكوّنًا 3-ميثيل بيوتانال (الديهيد) حسب المعادلة:

CH

3

CH

|

CH

3

CH

2

CH

2

OH

—

→

—

—

—

—

—

—

/PCC

CH

2

Cl

2

CH

3

CH

|

CH

3

CH

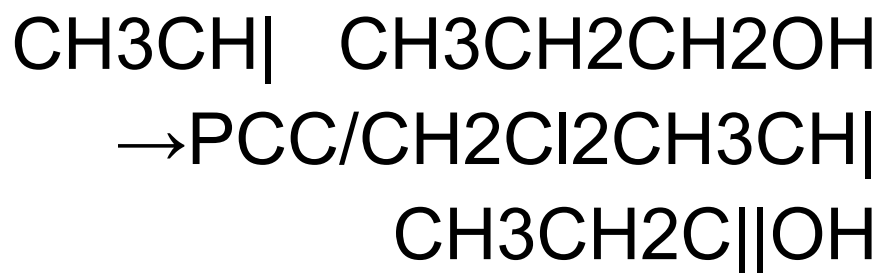
2

C

||

o

H



يتأكسد الكحول الثانوي سواء باستخدام العامل
المؤكسد دايكرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ ، أو
كلوروكرومات البيريدينيوم $\text{PCC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ،
وينتج عن أكسدته الكيتون،

حيث يجري نزع ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل OH ، وذرة هيدروجين من ذرة الكربون المرتبطة بها، وترتبط ذرتا الكربون والأكسجين برابطة ثنائية مكونة مجموعة الكربونيل المميزة للكيتونات؛ كما هو موضح في الأمثلة الآتية:

CH

3

CH

2

CH

|

OH

CH

3

-

→

—

—

—

—

—

—

K

2

Cr

2

O

7

/

H

+

CH

3

CH

2

C

||

o

CH

3



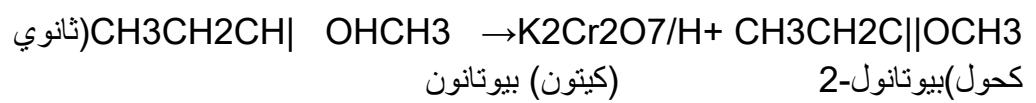
ثانوي كحول



)
|
بيوتانول-2

(
|
كيتون

|
بيوتانون



CH

CH

2

CH

|

OH

CH

2

CH

3

-

→

-

-

-

-

—

—

/PCC

CH

2

Cl

2

CH

3

CH

2

—

C

||

O

-

CH

2

CH

3

(

|

ثانوي كحول

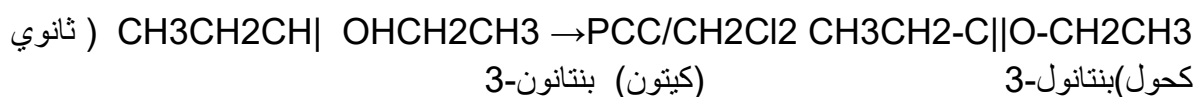
)

|

بنتانول-3

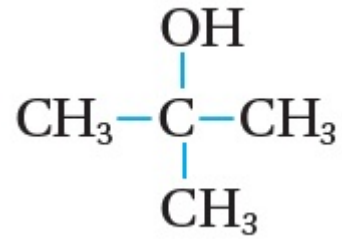
كيتون

بنتانون-3

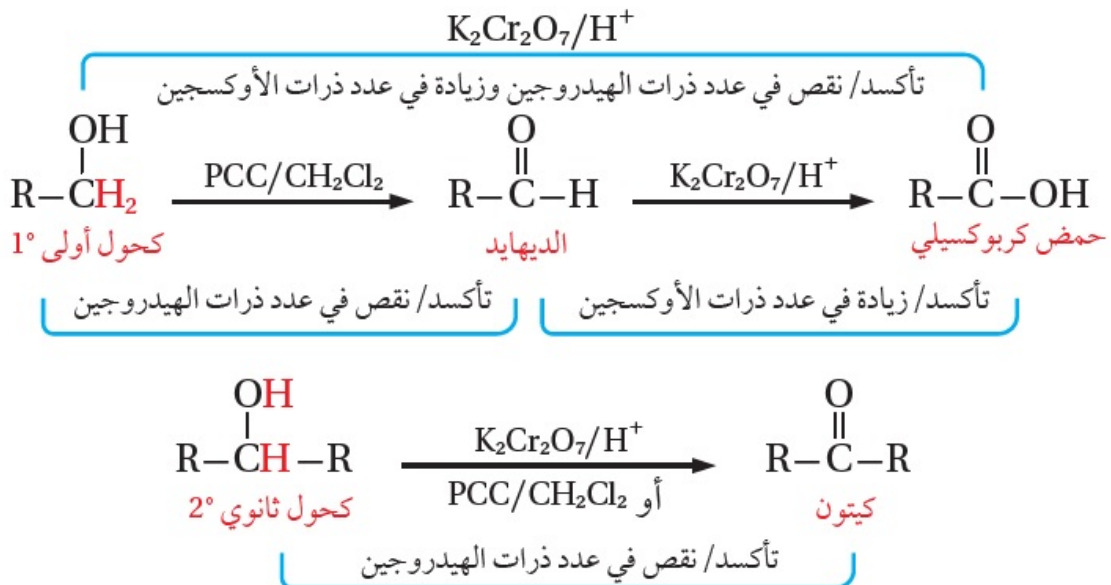


أما في الكحولات الثالثية؛ فإن ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل OH ، لا ترتبط بأي ذرة هيدروجين H ، فلا يمكن نزع ذرتي H من المركب، لذلك؛ فإن الكحولات الثالثية لا تتأكسد عند الظروف نفسها.

فمثلاً؛ في الكحول الثالثي ميثيل-2-بروبانول؛ ألاحظ أن ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل لا ترتبط بأي ذرة هيدروجين، وبذلك لا يتأكسد.



ويمكن تلخيص أكسدة الكحولات بالمخطط الآتي:



إجابة سؤال أفكر:

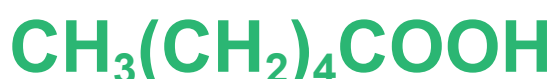


إجابة سؤال أتحقق: أكمل المعادلات الآتية:

(أ)



:3



ب) وذلك لأن ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل OH في الكحولات الثالثية لا ترتبط بأي ذرة هيدروجين H، فلا يمكن نزع ذرتي H من المركب، لذلك؛ فإن الكحولات الثالثية لا تتأكسد باستخدام K₂Cr₂O₇ في وسط حمضي.

تأكسد الأليهايدات Oxidation of Aldehydes

كيف تتأكسد الأليهايدات؟ وماذا ينتج عن تأكسدها؟

تتأكسد الأليهايدات باستخدام عامل مؤكسد مناسب
مكوّنة حموضاً كربوكسيلية،

فمثلاً؛ عند استخدام عامل مؤكسد قوي، مثل
دايكرومات البوتاسيوم في وسط حمضي
 $K_2Cr_2O_7/H^+$ ؛ فإن الإيثانال CH_3CHO يتأكسد
منتجاً حمض الإيثانويك CH_3COOH ؛ حسب
المعادلة الآتية:



—

→

—

—

—

—

—

—

K

2

Cr

2

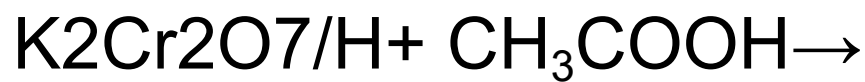
O

7

/

H

+



ويمكن كتابتها بصورة أخرى:

CH

3

C

=

O

H-

-

→

-

-

-

-

-

-

K

2

Cr

2

O

7

/

H

+

CH

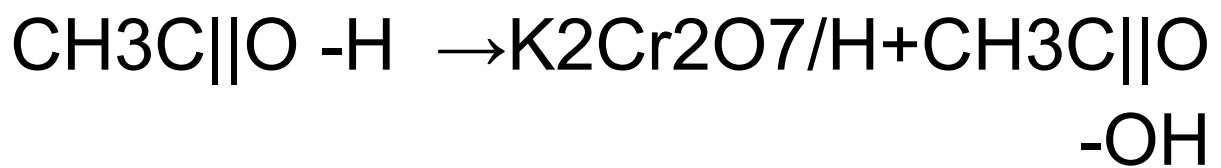
3

C

||

O

OH-



ألاحظ من المعادلة الكيميائية السابقة أن

تأكسد الألددهايد إلى حمض كربوكسيلي يرافقه زيادة في عدد ذرات الأكسجين.

أما الكيتونات؛ فإنها لا تتأكسد عند الظروف نفسها، وبناء على ذلك يستخدم تفاعل أكسدة الألددهايد للتمييز بين الألددهايدات والكيتونات.

ومن أمثلة ذلك؛ يستخدم محلول تولينز، وهو عامل مؤكسد ضعيف في وسط قاعدي

Ag

)

NH

3

(

2

+

/

OH

-

في التمييز بين الأليهايد $-Ag(NH_3)_2^+/OH$ ،

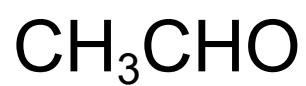


الشكل (17): ترسب مرآة فضية
على السطح الداخلي لأنابيب
الاختبار.

والكيتون،

حيث يتأكسد الأليهايد وتُختزل أيونات الفضة Ag^+
من محلول تولينز، وترسب على السطح الداخلي
لوعاء التفاعل مكونةً مرآة فضية كما يوضح الشكل
(17)، أما الكيتون فإنه لا يتأكسد.

وتمثل المعادلة الآتية تأكسد الإيثانال باستخدام محلول
تولينز في وسط قاعدي:



—

→

—

—

—

—

—

OH

—

Ag]

)

NH

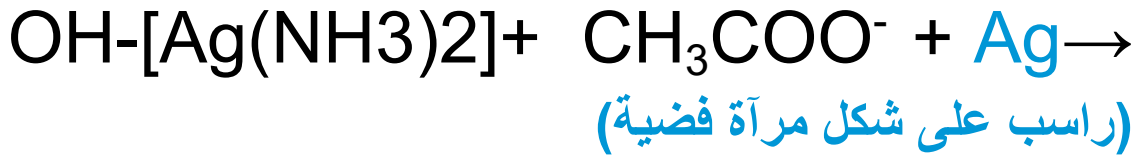
3

(

2

[

+



أما الكيتونات فلا تتأكسد باستخدام محلول تولينز.



-

→

-

-

-

-

-

OH

-

Ag]

)
NH
3
(
2
[
+

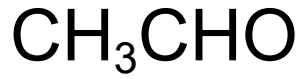
×



ويستخدم محلول فهلنج؛ وهو عامل مؤكسد ضعيف
-أيضاً- للتمييز بين الألديهيد والكيون،

يتكون محلول فهلنج من محلول قاعدي يحتوي أيونات
النحاس Cu^{2+} .

يسخن الألديهيد مع محلول فهلنج؛ فيتأكسد إلى
حمض كربوكسيلي، وتختزل أيونات النحاس Cu^{2+}
، إلى Cu^+ ، وتترسب على شكل راسب بُنيّ محمرّ
من أكسيد النحاس (I) Cu_2O ، مثلاً؛ يتأكسد
الإيثانال حسب المعادلة:



-

→

-

-

2

OH

-

2

Cu

+2



أما الكيتونات فلا تتأكسد باستخدام محلول فهلنج.

إجابة سؤال أتحمق: أكمل المعادلات الآتية:

1- أكتب معادلة تأكسد البيوتانال

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ باستخدام محلول دايقرومات

البوتاسيوم الحمضي $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$.

CH

3

CH

2

CH

2

C

||

o

H-

-

→

—

—

—

—

—

—

K

2

Cr

2

O

7

/

H

+

CH

3

CH

2

CH

2

C

||

o

OH-

CH₃CH₂CH₂C||O -H

→K₂Cr₂O₇/H+CH₃CH₂CH₂C||O

-OH

2- أصف كيف أميز مخبرياً بين البروبانال

CH₃COCH₃ والبروبانول CH₃CH₂CHO

وأكتب معادلات كيميائية توضح ذلك.

يتأكسد البروبانال باستخدام محلول تولنز ، وتُختزل

أيونات الفضة Ag⁺ من محلول تولينز ، وتترسب

على السطح الداخلي لوعاء التفاعل مكونةً مرآة فضيَّة

، أما البروبانون فإنه لا يتأكسد. والمعادلة الآتية
توضح ذلك:

CH

3

CH

2

C

||

o

H-

-

→

-

-

-

-

-

-

-

-

Ag

)

NH

3

(

2

+

/

OH

-

CH

3

CH

2

C

||

o

O

-

Ag +

فضية مرآة

CH

3

C

||

o

CH

3

—

→

—

—

—

—

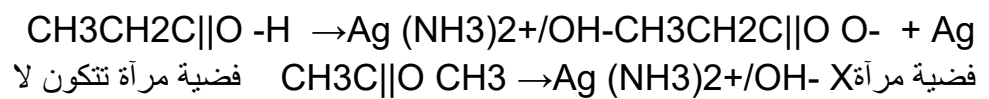
—

—

—

-
Ag
)
NH
3
(
2
+
/
OH
-

فضية مرآة تتكون لا X



ويمكن استخدام محلول فهلنج؛ فيتأكسد البروبانال،
وتختزل أيونات النحاس Cu^{2+} ، إلى Cu^+ ،

وتترسب على شكل راسب بُنيّ محمّر من أكسيد
النحاس (I) Cu_2O ، أما البروبانون فلا يتأكسد

CH

3

CH

2

C

||

o

H-

-

→

-

-

-

-

-

-

2

Cu

+2

2/

OH

-

CH

3

CH

2

C

||

o



محمر بني راسب



CH

3

—

→

—

—

—

—

—

—

2

Cu

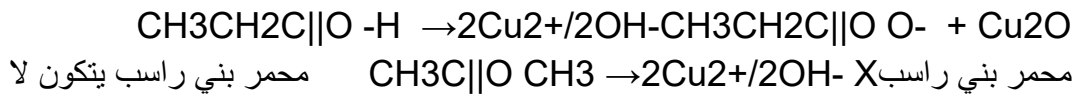
+2

2/

OH

-

X محمر بني راسب يتكون لا



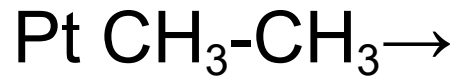
اختزال الألكينات والألكاينات Reduction of Alkenes and Alkynes

يعدّ تفاعل إضافة الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية في الألكينات والرابطة الثلاثية في الألكاينات بوجود البلاتين Pt أو النيكل Ni -عامل مساعدًا- اختزالاً؛ إذ يصاحبه زيادة في عدد ذرات الهيدروجين في كل منهما، كما توضح المعادلات الآتية:



→

Pt

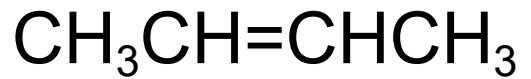


→

Pt



إجابة سؤال أتحقق: أكمل المعادلات الآتية:



→

Ni



Reduction of اختزال الألديدات والكيونات
Aldehydes and Ketones

تعلمتُ أن تأكسد الكحول الأولي ينتج ألدیهيدًا، وأن
تأكسد الكحول الثانوي يكون كيتونًا.

ويمكن اختزال كل من الألدیهيد والكيتون لتكوين
كحول أولي وكحول ثانوي على الترتيب بطريقتين
هما:

إضافة الهيدروجين في وجود عامل مساعد، مثل
النیکل Ni أو البلاتين Pt ؛

إذ يعمل العامل المساعد على إضعاف الرابطة بين
ذرتي الهيدروجين؛ فيسهل إضافتهما إلى الرابطة
الثنائية في مجموعة الكربونيل، كما توضح المعادلة
الآتية:

CH

3

C

||

o

+ H-

H

2

→

Ni

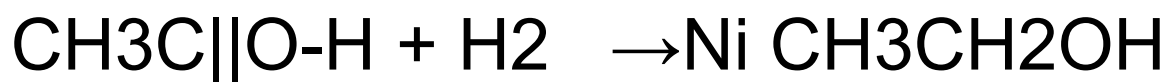
CH

3

CH

2

OH

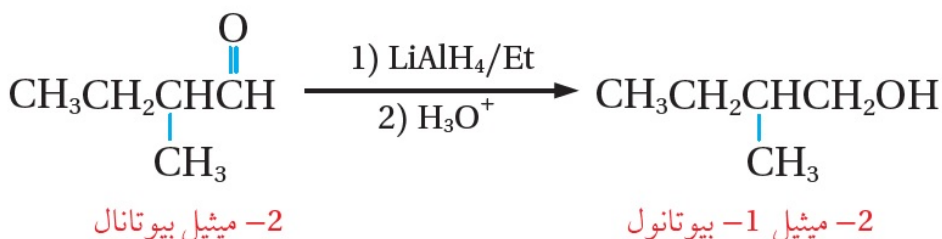
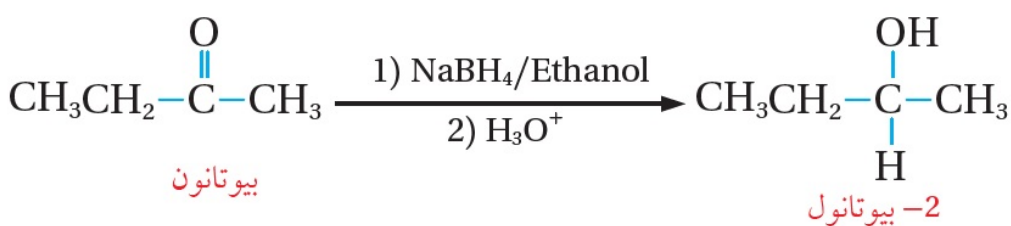


ألاحظ أن إضافة الهيدروجين إلى الإيثانال CH_3CHO صاحبتها زيادة في عدد ذرات الهيدروجين، أي اختزال الإيثانال؛ إذ كسرت الرابطة

π بين ذرتي الكربون والأكسجين في مجموعة الكربونيل، وأضيفت ذرتا هيدروجين H إلى كل من ذرة الكربون وذرة الأكسجين، ونتج كحول الإيثانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، وهو كحول أولي.

وتختزل الألدیهادات والکیتونات -أيضًا- باستخدام عوامل مختزلة، مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH_4 ، المذاب في الإيثر الجاف (Et)، أو بوروهيدريد الصوديوم NaBH_4 ، المذاب في الإيثانول. ويعدّ العاملان المختزلان كلاهما مصدرًا لأيونات الهيدريد H^- ؛ إذ يرتبط أيون H^- بذرة كربون مجموعة الكربونيل التي تحمل شحنةً جزئيةً موجبةً، ثم يضاف

إلى التفاعل محلول مخفف من حمض مثل H_2SO_4 ؛ فينتج الكحول، والمعادلات الآتية توضح ناتج التفاعل:



ألاحظ أن اختزال البيوتانون (كيتون) أدى إلى تكوّن
-2 بيوتانول؛ وهو كحول ثانوي،

وكذلك اختزل -2 ميثيل بيوتانال (أليهايد) أدى إلى
تكوّن -2 ميثيل -1 بيوتانول؛ وهو كحول أولي،

وصاحب ذلك زيادة في محتوى المركب من
الهيدروجين في المركبين الناتجين.

عملياً يتم التعامل بحذر شديد جدًا مع العامل المختزل
 LiAlH_4 ؛ إذ أنه شديد التفاعل مع الماء لذلك يذاب
في الإيثر الجاف، ولا يضاف H_3O^+ إلى التفاعل إلا
بعد انتهاء تفاعله مع الأليهايد أو الكيتون، أو الحمض
الكاربوكسيلي، كما سيرد لاحقًا.

الربط بالحياة: يكون الإيثانال مبلمرات بسيطة منها؛ مبلمر مكون من ثلاثة مونومرات $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ ،



ويستخدم دواءً مُنومًا. أيضًا

مبلمر مكون من أربعة

مونومرات $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$ حيث يستخدم وقودًا صلبًا لمواقد التخييم.

إجابة سؤال أفكر: أفسر: تُختزل الكيتونات إلى كحولات ثانوية وليست أولية.

لأن مجموعة الكربونيل في الكيتون ترتبط بمجموعتي الكيل R-CO-R وليست طرفية

إجابة سؤال أتتحقق: أكمل المعادلات الآتية:

-H -1

C

||

o

H-

-

→

-

-

-

-

-

-

-

—

—

(2

H

3

O

+

(1

NaBH

4

Ethanol/

—2

CH

3

CH

2

C

||

o

CH

2

CH

3

-

→

-

-

-

-

-

-

(2

H

3

O

+

(1

LiAlH

4

Et/

-1

CH

3

OH

-2

CH

3

CH

2

CH

|

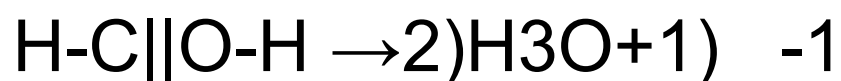
OH

CH

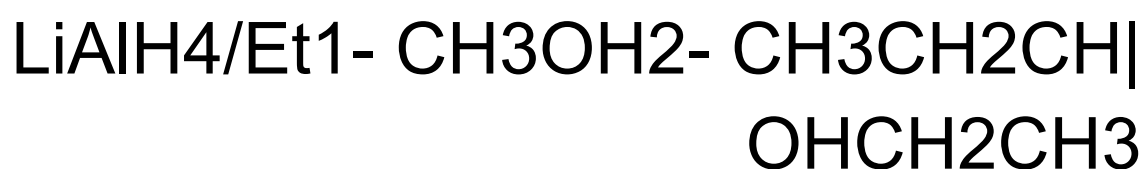
2

CH

3



NaBH₄/Ethanol 2-



اختزال الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acids

تحتوي مجموعة الكربوكسيل

—

C

||

o

OH—

OH—C||O المميزة للحموض الكربوكسيلية على
مجموعة كربونيل

—

C

||

o

—

$\text{C}||\text{O}-$ - قابلة للاختزال كما في الألدهيدات
والكيتونات لذلك يُختزل الحمض الكربوكسيلي
باستخدام عامل مختزل قوي؛ هو هيدريد الليثيوم
والألومنيوم LiAlH_4 المذاب في الايثر الجاف، ولا
يُختزل باستخدام العامل NaBH_4 وينتج ألددهايد
يُختزل فورَ تكونه إلى كحول أولي، وتكتب المعادلة
العامة كالآتي:

$-\text{R}$

C

$||$

\circ

$\text{OH}-$

$-$

\rightarrow

$-$

-

-

-

-

-

(2

H

3

O

+

(1

LiAlH

4

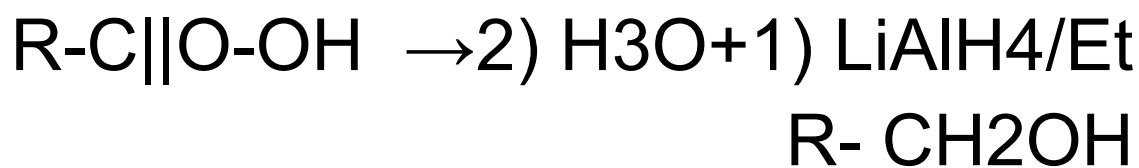
Et/

-R

CH

2

OH



ألاحظ أن اختزال الحمض الكربوكسيلي يرافقه زيادة في عدد ذرات الهيدروجين ونقص في عدد ذرات الأكسجين.

فمثلا يختزل حمض الإيثانويك مكونا الإيثانول وفق المعادلة الآتية:

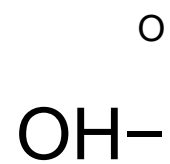
CH

3

—

C

||



-



-

-

-

-

-

-

(2

H

3

O

+

LiAlH₄/Et (1

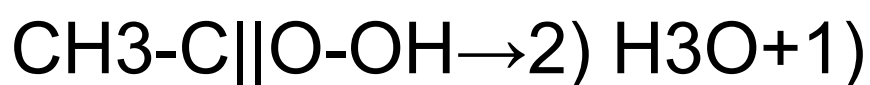
CH

3

CH

2

OH



ويختزل حمض ميثيل بروبانويك إلى كحول
ميثيل-1-بروبانول؛ كما توضح المعادلة الآتية:

CH

3

CH

|

CH

3

-

C

=

o

OH-

-

→

-

-

-

-

-

-

(2

H

3

O

+

(1

LiAlH

4

Et/

CH

3

CH

|

CH

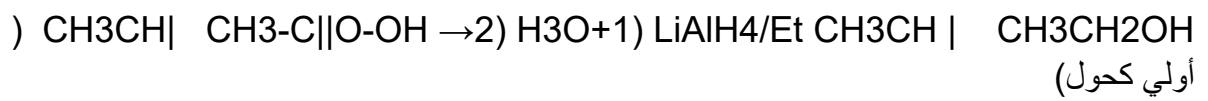
3

CH

2

OH

أولي كحول



إجابة سؤال أتحرَّق: أكمل المعادلة الآتية:

CH

3

CH

2

CH

2

CH

2

—

C

||

o

OH—

—

→

—

—

—

—

—

—

(2

H

3

O

+

(1

LiAlH

4

Et/

CH

3

CH

2

CH

2

CH

2

CH

2

OH



الربط بالصناعة : حمض الأستيك أو حمض
الإيثانوك CH_3COOH ؛ هو المكون للخلّ، ينتج
حمض الأستيك صناعيًا من



البتر وكيمائيات،

يستخدم ما يقارب ثلث إجمالي حمض الأستيك المنتج
في جميع أنحاء العالم في إنتاج أسيتات الفينيل
 $CH_3COOCH=CH_2$ ، وهو مركب يستخدم
مونومرًا لإنتاج بلمر بولي فينيل أسيتات PVA
المكون لأصماغ الخشب. ويستخدم حمض الأستيك
-أيضًا- في إنتاج إسترات مختلفة منها؛ أسيتات
السليولوز، حيث تستخدم لصناعة الأفلام
الفوتوغرافية، ويمكن استخدامه -أيضًا- في تحضير
بعض الأدوية مثل الأسبرين في المنزل غالبًا ما
يستخدم حمض الأستيك منظفًا منزليًا، إذ يدخل في

تكوين مزيلات التكلُّس. وقد ثبت -أيضًا- أن حمض الأستيك له خصائص مضادة للبكتيريا والفطريات حتى عند تخفيفه، لذلك استخدم لتطهير الجروح ومنظفًا للأسطح في المطابخ.