طرائق تحضير المركبات العضوية Methods of Preparing Organic Compounds

ما الطرق المتبعة في تحضير المركبات العضوية؟ وما ظروف تحضير بعض منها؟

تنتج ملايين المركبات العضوية سنويًا، ولكل منها استخداماته وأهميته على المستوى الصناعي وفي الحياة اليومية؛ فقد

الشكلُ (18): تحضير المركبات العضوية.

أنعم الله على خلقه بكثير من النعم، وجعل لكل من

النباتات وثمارها طعمًا ورائحة مميزين؛ إذ تعود إلى أنواع المركبات العضوية التي توجد فيها، مثل الإسترات، والألديهايدات، وغيرها من المركبات العضوية التي تعرف بالنكهات الطبيعية، وقد تمكن الباحثون من استخلاص كثير من هذه المواد ودراستها والتعرف إلى مكوناتها وخصائصها؛ مما ساعد على

تصنيع مواد مشابهة عرفت بالنكهات الصناعية، حيث تستخدم في صناعة المواد الغذائية وأنواع العصائر المختلفة.

وتسهم الصناعات القائمة على المركبات العضوية وتفاعلاتها في النمو الاقتصادي في عدد من الدول؛ إذ تدخل في صناعة الوقود، والمستحضرات الصيدلانية، ومواد التجميل، والصناعات الزراعية، ولذلك يهتم الكيميائيون المختصون في الكيمياء العضوية بدراسة المركبات العضوية وطرائق تحضيرها والصناعات القائمة عليها أنظر الشكل(18).

تحضير الألكانات Preparation of Alkanes

كيف يتم الحصول على الألكانات؟

تُستخلص الألكانات بشكل رئيس بعملية التقطير التجزيئي للنفط والغاز الطبيعي،

الشكلُ (19): برج التكسير الحراري.

كما يمكن تحضيرها بالتكسير الحراري أو إضافة الهيدروجين إلى الألكين.

إنتاج الألكانات بالتكسير الحراري: Produce Alkanes by cracking

يُسخّن خليط النفط إلى درجات حرارة عالية في أبراج ضخمة، أنظر الشكل(19)؛

فتتكسر سلاسل المركبات الهيدروكربونية الطويلة إلى مركبات أصغر في ما يعرف بعملية التكسير الحراري Cracking تؤدي إلى تكوين خليط غازيّ من الألكانات والألكينات؛ يتراوح عدد ذرات الكربون في مركباتها (2- 10)، وتتراوح درجات غليانها من

)

40

°

– C

100

°

(C

(40°C - 100°C) ، وتُفصل مكونات هذا الخليط عن طريق عملية التقطير التجزيئي، بالاعتماد على تفاوت درجات غليانها،

الربط مع الصناعة:

هدرجة الزيوت Hydrogenation of Oils

تعرف الزيوت المهدرجة باسم الدهون الصناعية (السمن)، حيث تُحول الزيوت السائلة غير المشبعة إلى زيوت مشبعة على شكل سمن نباتي أو زبدة صُلبة؛ ويتم ذلك بإضافة الهيدروجين إلى الزيوت غير المشبعة (هدرجة الزيوت) بوجود عامل مساعد مناسب، وعند ظروف عالية من الضغط والحرارة. وذلك بهدف إطالة مدة الصلاحية وتسهيل عمليات الحفظ والتخزين.

فمثلاً؛ عند إجراء تكسير للمركب C_8H_{18} ؛ فإن الجزيء الواحد يتكسر بحيث يكون مجموع عدد

ذرات الكربون في الألكان والألكين الناتجين عن تكسيره مساوياً لعدد ذرات الكربون فيه.

تحضير الألكانات من الألكينات Preparation of Alkanes from Alkenes

يحضر الألكان بإضافة الهيدروجين H_2 إلى الألكين فيما يعرف بعملية الهدرجة التي تستخدم في هدرجة الزيوت صناعياً إلى دهون مشبعة. حيث يتم إضافة الهيدروجين H_2 إلى الألكين؛ بوجود عامل مساعد، مثل النيكل Ni أو البلاتين Pt ، فمثلاً؛ يُحضّر الإيثان بإضافة غاز الهيدروجين إلى الإيثين عند درجة حرارة

150

°

C

150°C ، كما في المعادلة الآتية:

$$CH_2=CH_2 + H_2$$

$$\xrightarrow[]{Ni}$$

$$Ni \quad CH_3CH_3\rightarrow$$

إجابة سؤال أتحقَّق:

أكتب معادلة كيميائية توضح تحضير البروبان $CH_3CH_2CH_3$؛ باستخدام البروبين $CH_2=CHCH_3$

$$CH_2=CHCH_3 + H_2$$

$$\xrightarrow[]{Ni}$$

$$Ni \quad CH_3CH_2CH_3\rightarrow$$

تحضير الألكينات Preparation of Alkenes

كيف تُحضر الألكينات؟ وما الطرقة المستخدمة لتحضيرها؟

الشكلُ (20): مخطط لتحضير الألكينات من تفاعلات الحذف في هاليدات الألكيل والكحولات.

تنتج الألكينات صناعياً بالتكسير الحراري للألكانات.

وتحضر مخبرياً باستخدام تفاعلات الحذف في كلّ من هاليدات الألكيل RX، أو الكحولاتROH ، أنظر الشكل (20).

إنتاج الألكينات بالتكسير الحراري Produce Alkenes by Cracking

عرفتُ في ما سبق أن تكسير السلاسل الكربونية الطويلة للألكانات يؤدي إلى إنتاج خليط غازي من الألكانات والألكينات. حيث تفصل المكونات بالاعتماد على درجة غليان كل منها.

فمثلاً؛ عند تكسير سلسلة من الديكان $C_{10}H_{22}$ ، ينتج خليط من الأوكتان والإيثين، والهبتان والبروبين وغيرهما.

تحضير الألكينات من هاليدات الألكيل

Preparation of Alkenes from Alkyl Halides

يحضر الألكين مخبريا بتسخين هاليد الألكيل الثانوي أو الثالثي مع محلول مركّز من أيونات الهيدروكسيد (OH^-)، الناتجة من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH، المذاب في الإيثانول، أو هيدروكسيد البوتاسيوم KOH ، المذاب في الإيثانول.

مثال(1): يحضر البروبين $CH_3CH=CH_2$ ، من تسخين 2-برومو بروبان $CH_3CHBrCH_3$ مع محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم NaOH

الكحولي. أكتب معادلة كيميائية تبيّن تحضير البروبين.

الحلّ:

$CH_3CHBrCH_3 + NaOH$

كحولي

–

→

–

تسخين

$CH_3CH=CH_2 + H_2O + NaBr$ تسخين←

تحضير الألكينات من الكحولات Preparation of Alkenes from Alcohols

يحضر الألكين بتسخين الكحول مع محلول مركز من حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، أو محلول مركز من

حمض الفسفوريك H_3PO_4 ، إذ ينزع جزيء ماء H_2O ، من الكحول في أثناء التفاعل وينتج الألكين.

مثال (2):

أكتب معادلة تحضير الإيثين الناتج عن تسخين الإيثانول CH_3CH_2OH ؛ مع محلول مركز من حمض الكبريتيك H_2SO_4

الحلّ:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[-]{-} \xrightarrow{-} \xrightarrow[-]{-} \xrightarrow[-]{-}$$

Δ

H

2

SO

4

مركز

$CH_2 = CH_2 + H_2O$ مركزH2SO4Δ→

إجابة سؤال أتحقَّق:

1 - أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير 2-بيوتين $CH_3CH=CHCH_3$، باستخدام 2-برومو بيوتان $CH_3CHBrCH_2CH_3$ ،

ومحلول مركز من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولي.

$CH_3CHBrCH_2CH_3 + KOH$ كحولي (مركز)

→

$$\xrightarrow{\Delta} CH_3CH=CHCH_3 + KBr + H_2O$$

2 - أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير البروبين $CH_3CH=CH_2$ ؛ بتسخين 2- بروبانول $CH_3CHOHCH_3$ مع محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4 المركز.

$$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{\Delta} \rightarrow$$

H

2

SO

4

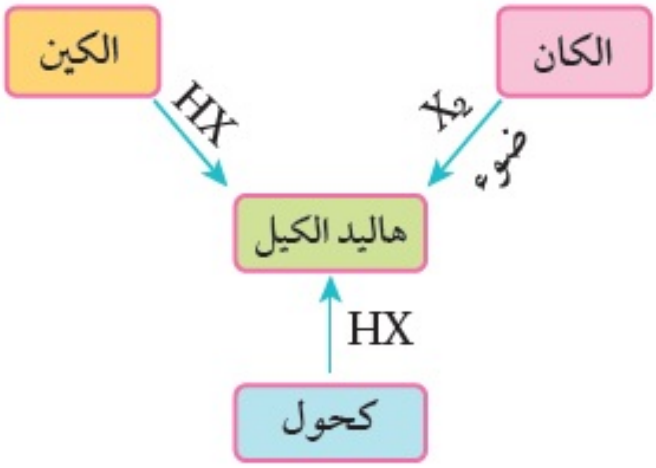
مركز

$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{مركز } H_2SO_4, \Delta}$$

تحضير هاليدات الألكيل Preparation of Alkyl Halide

تستخدم هاليدات الألكيل في كثير من الصناعات، مثل صناعة المبيدات الحشرية،

ومحاليل المُعقّمات الطبية، وصناعة طفايات الحريق، وصناعة المبلمرات، وغيرها.



الشكلُ (21): مخطط لتفاعلات تحضير هاليدات الألكيل.

تُحضّر هاليدات الألكيل بطرائق عدة في المختبر منها:

الاستبدال في الألكان (هلجنة الألكان)، وإضافة هاليد الهيدروجين إلى الألكين، والاستبدال في الكحولات، أنظر الشكل (21).

تحضير هاليدات الألكيل من الالكانات

Preparation of Alkyl Halide from Alkanes

تُحضّر بعض هاليدات الألكيل البسيطة في المختبر؛ باستبدال ذرة هالوجين بذرة هيدروجين في الألكان بوجود الضوء، مثل تفاعل الميثان أو الإيثان مع الكلور Cl_2 ، أو البروم Br_2، بوجود الضوء.

مثال (3) : يُحضّر كلورو ميثان CH_3Cl بتفاعل الميثان CH_4 مع الكلور Cl_2 ؛ بوجود الضوء

أكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل الحاصل.

الحلّ:

CH_3Cl + HCl

–

→

–

الضوء

→الضوءالضوء $CH_4 + Cl_2$

تحضير هاليدات الألكيل من الكينات

Preparation of Alkyl Halides from Alkenes

يُحضر هاليد الألكيل RX ؛ بإضافة هاليد الهيدروجين إلى الألكين؛ وفق قاعدة

ماركو فينكوف.

مثال (4) :يُحضّر 2-كلوروبروبان $CH_3CHClCH_3$ ؛ بإضافة كلوريد الهيدروجين HCl إلى البروبين $CH_2=CHCH_3$ ، أكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل الحاصل.

الحلّ:

$$CH_2=CHCH_3 + HCl$$

$$\rightarrow$$

CH

CH

|

Cl

CH

3

CH3CH| Cl CH3→

مثال (5) :أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير المركب 2-برومو ميثيل بروبان

CH

3

C

|

CH

3

|

Br

CH

3

بإضافة بروميد CH3C | CH3| BrCH3

الهيدروجين **HBr** إلى ميثيل بروبين.

الحلّ:

CH

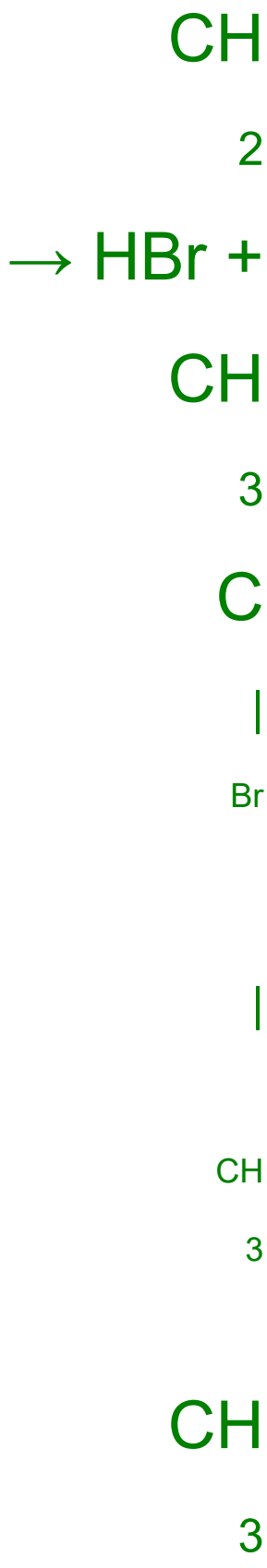
3

= C

|

CH

3


CH
2
→ HBr +
CH
3
C
l
Br
l
CH
3
CH
3

بروبين ميثيل بروبان ميثيل

برومو-2

$$CH_3C(=CH_2)CH_3 + HBr \rightarrow CH_3CBr(CH_3)CH_3$$

بروبين ميثيل $CH_3C|Br|CH_3CH_3$ بروبان ميثيل برومو-2

تحضير هاليدات الألكيل من الكحولات

Preparation of Alkyl Halides from Alcohols

تُحضّر هاليدات الألكيل باستخدام تفاعل الاستبدال في الكحولات؛ وذلك بتفاعل الكحول مع محلول حمض مركز مثل HCl ، أو HBr.

مثال(6): يُحضّر كلورو إيثان CH_3CH_2Cl ؛ بتفاعل الإيثانول CH_3CH_2OH ، مع محلول حمض الهيدروكلوريك HCl المركّز، اكتب معادلة كيميائية للتفاعل الحاصل.

الحلّ:

$$CH_3CH_2OH + HCl \text{ (مركز)}$$

$$\rightarrow$$

$$CH_3CH_2Cl + H_2O \rightarrow$$

مثال(7):

أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير 2- بروموبروبان

$$CH_3CH(Br)CH_3$$

CH3CH| Br CH3 من تفاعل **2-** بروبانول

CH

3

CH

|

OH

CH

3

CH3CH| OHCH3 مع حمض **HBr** المركّز.

الحلّ:

CH

3

CH

|

OH

CH

3
HBr +
مرکز
CH
3
CH
Br

CH

3

+

H

2

O

بروبانول –2 بروموبروبان

2–

2- بروبانول CH3CH| OH CH3 + HBr ←(مركز) CH3CH| Br CH3 + H2O
2- بروموبروبان

إجابة سؤال أتحقَّق:

1- أكتب معادلة كيميائية لتحضير برومو إيثان CH_3CH_3، مع البروم Br_2؛ بوجود الضوء.

الحلّ:

$$CH_3CH_3 + Br_2$$

–

→

–

الضوء

$CH_3CH_2Br + HBr$ الضوء→

2- أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير 2- كلورو ميثيل بروبان

CH

3

C

|

CH

3

|

Cl

CH

3

CH3C| CH3| ClCH3 من تفاعل

ميثيل-2-بروبانول

CH

3

C

|

CH

3

|

OH

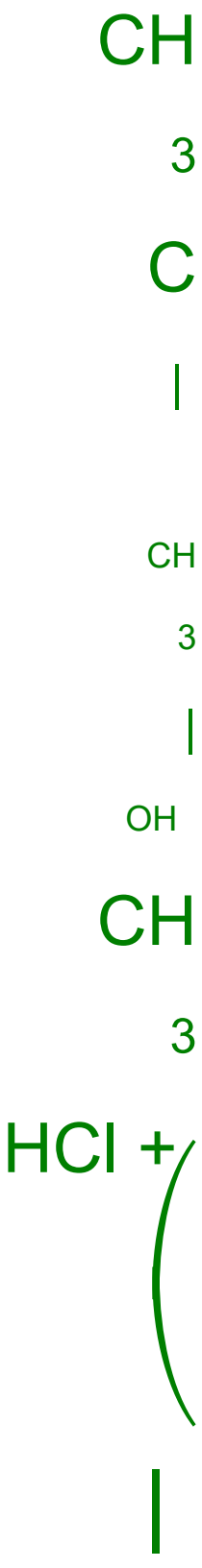
CH

3

CH3C | CH3 |

OH CH3 مع حمض الهيدروكلوريك HCl المركّز.

الحلّ:



مرکز

|

→

CH

3

C

|

CH

3

|

Cl

CH

3

+

H

2

O

(مركز)CH3C | CH3| OHCH3 + HCl

CH3C | CH3| ClCH3 + H2O→

تحضير الألديهايد والكيتون Preparation of Aldehyde and Ketone

كيف تحضر الالديهايدات والكيتونات؟ وما العوامل المستخدمة في تحضيرها؟

تعدّ تفاعلات التأكسد من الطرق الرئيسة لتحضير الألديهايدات والكيتونات التي تستخدم في المجالات الصناعية المتعددة في حياتنا اليومية؛ فتستخدم الألديهايدات في صناعة العطور، والمنظفات، والصابون، كما تستخدم الكيتونات في صناعة

المنسوجات، والأصماغ، ومذيبات الدهانات، وغيرها.

تُحضّر الألديهايدات والكيتونات صناعيًا؛ بتسخين الكحولات الأولية أو الثانوية عند درجة حرارة

300°C

300°C ، بوجود فلزّ النحاسCu الذي يعمل عاملًا مساعدًا لنزع الهيدروجين،

فمثلا؛ يتأكسد الإيثانول بوجود النحاس وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2OH$$

الإيثانول الإيثانال

CH3CH2OH →Cu\300°CCH3C||O-H

الإيثانول الإيثانال

وكذلك يتأكسد الكحول الثانوي 2- بروبانول

CH

3

CH

|

OH

CH

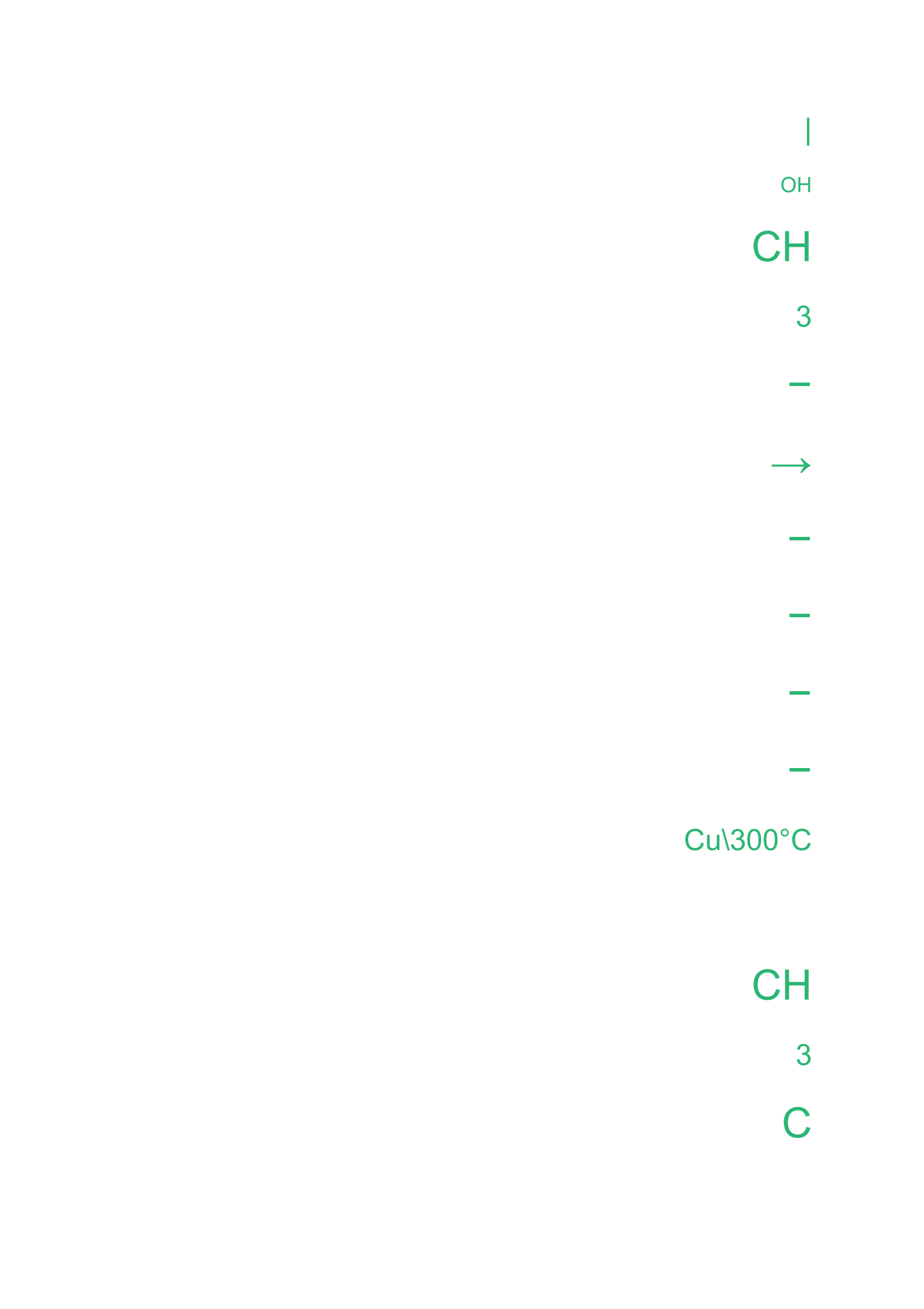
3

CH3CH| OHCH3 **بوجود النحاس؛وفق المعادلة الآتية:**

CH

3

CH


OH
CH
3
Cu\300°C
CH
3
C

||

o

CH

3

بروبانول–2 بروبانون

CH3CH| OHCH3 →Cu\300°C
CH3C||OCH3 بروبانول-2
بروبانون

أما في المختبر؛ فهناك طرائق عدة لتحضير كل من الألديهايد والكيتون، ومن أشهرها

أكسدة الكحول الأولي باستخدام كلوروكرومات البيريدينيوم PCC المذاب في ثنائي كلورو ميثان CH_2Cl_2 ، وينتج الألديهايد.

مثال(8): يتأكسد الايثانول CH_3CH_2OH، باستخدام كلوروكرومات البيريدينيوم PCC المذاب في ثنائي كلورو ميثان CH_2Cl_2 ، وينتج الايثانال CH_3CHO، أكتب معادلة التفاعل الحاصل.

الحلّ:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[\text{/PCC}]{} \text{—}\text{—}\text{—}\text{—}\text{—}\text{—}\text{—}$$

CH

2

Cl

2

CH

3

C

||

O

H−

إيثانول إيثانال

CH3CH2OH

إيثانول→PCC/CH2Cl2CH3C||O-H

إيثانال

إجابة سؤال أفكر:

أصمّم مخططًا لسلسلة التفاعلات المستخدمة في تحضير الإيثانال بدءًا من الإيثين.

الحلّ:

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} H$$

$$
\begin{array}{r}
{}_{2} \\
\mathrm{O} \\
\mathrm{CH} \\
{}_{3} \\
\mathrm{CH} \\
{}_{2} \\
\mathrm{OH} \\
- \\
\rightarrow \\
- \\
- \\
- \\
- \\
- \\
-
\end{array}
$$

/PCC

CH

2

Cl

2

CH

3

C

||

O

H−

CH2=CH2 →H2SO4H2OCH3CH2OH
→PCC/CH2Cl2CH3C||O-H

في حين يتأكسد الكحول الثانوي باستخدام دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، في وسط حمضي(H^+)،أو باستخدام المركب PCC ، المذاب في CH_2Cl_2 ؛ وينتج الكيتون.

مثال(9): يتأكسد 2- بروبانول $CH_3CHOHCH_3$ ، باستخدام دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، في وسط حمضي وينتج البروبانون CH_3COCH_3 ، أكتب معادلة التفاعل الحاصل.

الحلّ:

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{-} CH_3COCH_3$$

C

||

O

CH

3

بروبانول–2 بروبانون

CH3CH| OHCH3

2-بروبانول→K2Cr2O7/H+CH3C||OCH3

بروبانون

مثال(10): أكتب معادلة اكسدة 2- بروبانول $CH_3CHOHCH_3$ ، باستخدام كلوروكرومات البيريدينيوم PCC ، المذاب في ثنائي كلورو ميثان CH_2Cl_2 ، لتحضير البروبانون CH_3COCH_3 .

الحلّ :

CH

3

CH
OH
CH
3
/PCC

CH

2

Cl

2

CH

3

C

||

O

CH

3

بروبانول–2 بروبانون

CH3CH| OHCH3

2-بروبانول→PCC/CH2Cl2CH3C||OCH3

بروبانون

مثال(11): أكتب معادلات تُبيّن تحضير الميثانال CH_2O، باستخدام الميثان CH_4 في المختبر،

وبوجود الضوء وكلّ من المواد الآتية: , Cl_2
KOH , PCC ,CH_2Cl_2 , HCl

الحلّ:

يتفاعل الميثان CH_4 مع الكلور Cl_2 ، بوجود الضوء لتكوين كلوروميثان CH_3Cl ؛

كما في المعادلة الآتية:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{الضوء}} CH_3Cl + HCl$$

ثم يتفاعل كلوروميثان CH_3Cl ، مع القاعدة KOH ، لتكوين الميثانول CH_3OH ،

كما في المعادلة الآتية:

$$CH_3Cl + KOH \rightarrow CH_3OH + KCl \rightarrow$$

يتأكسد الميثانول CH_3OH ، باستخدام العامل المؤكسد PCC ، وبوجود CH_2Cl_2 ، وينتج الميثانال؛

كما في المعادلة الآتية:

CH

3

OH

–

→

–

–

/PCC
CH
2
Cl
2
C
O
H
الميثانول
الميثانال

CH3OH →PCC/CH2Cl2

H-C||O-Hالميثانول

الميثانال

مثال(12):أكتب معادلات كيميائية تبيّن تحضير البروبانون

CH

3

C

||

O

CH

3

CH3C||OCH3 باستخدام البروبين

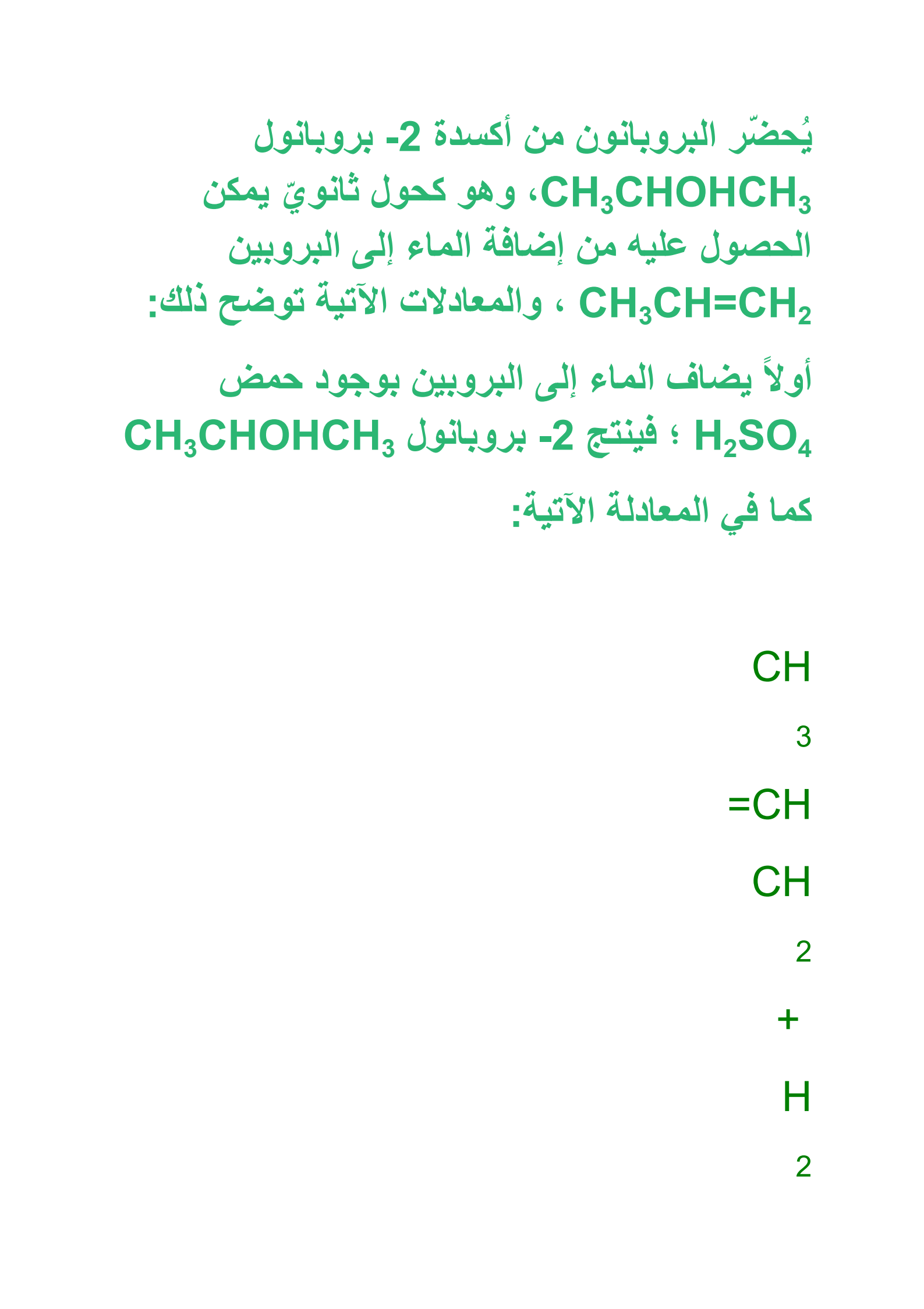
$CH_3CH=CH_2$ ، والمواد غير العضوية الآتية:

H_2SO_4 , H_2O , $K_2Cr_2O_7$

الحلّ:

يُحضّر البروبانون من أكسدة 2- بروبانول $CH_3CHOHCH_3$، وهو كحول ثانويّ يمكن الحصول عليه من إضافة الماء إلى البروبين $CH_3CH=CH_2$ ، والمعادلات الآتية توضح ذلك:

أولاً يضاف الماء إلى البروبين بوجود حمض H_2SO_4 ؛ فينتج 2- بروبانول $CH_3CHOHCH_3$ كما في المعادلة الآتية:



O
H2SO4
CH3
CH
OH
CH3

بروبين بروبانول

2-

CH3CH=CH2 + H2O

بروبين →H2SO4CH3CH| OHCH3

2- بروبانول

ثم يتأكسد 2- بروبانول باستخدام العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ ، بإضافة قطرات من الحمض؛ نتج البروبانون كما في المعادلة الآتية:

CH

3

CH

|

OH

CH

3

$$
\begin{array}{l}
- \\
\rightarrow \\
- \\
- \\
- \\
- \\
- \\
- \\
\mathrm{K_2Cr_2O_7} \\
/
\end{array}
$$

H

+

CH

3

C

||

O

CH

3

CH3CH| OH CH3 →K2Cr2O7/H+ CH3C||OCH3

الربط بالصحة: الكشف عن الكيتون في البول

يعدّ ارتفاع مستويات الكيتون في البول أو ما يعرف بالحماض الكيتوني السكري

أول - Diabetic Ketoacidosis -

مؤشرات الإصابة بمرض السكري غير المكتشف، كما

يعدّ أحد مضاعفات مرض السكري عند المصابين.

يجري الكشف عن الكيتون في البول باستخدام اختبار روثيرا، الذي يكشف عن وجود البروبانون (الأسيتون) في البول، إذ يحول لون البول إلى اللون الأحمر.

إجابة سؤال أتحقَّق: أصمّم مخططًا يبين صيغ المركبات العضوية الناتجة من سلسلة التفاعلات الكيميائية التي تجري لتحضير البيوتانون $CH_3COCH_2CH_3$؛ من

1- كلورو بيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ باستخدام مصدر حرارة والمواد الآتية:،

$$KOH\ ,\ K_2Cr_2O_7\ ,\ H_2SO_4\ ,\ H_2O$$

الحل:يحضر البيوتانون (كيتون) من أكسدة كحول ثانوي، لذلك نحضر الكحول الثانوي ثم نؤكسده كما يلي:

CH

3

CH

2

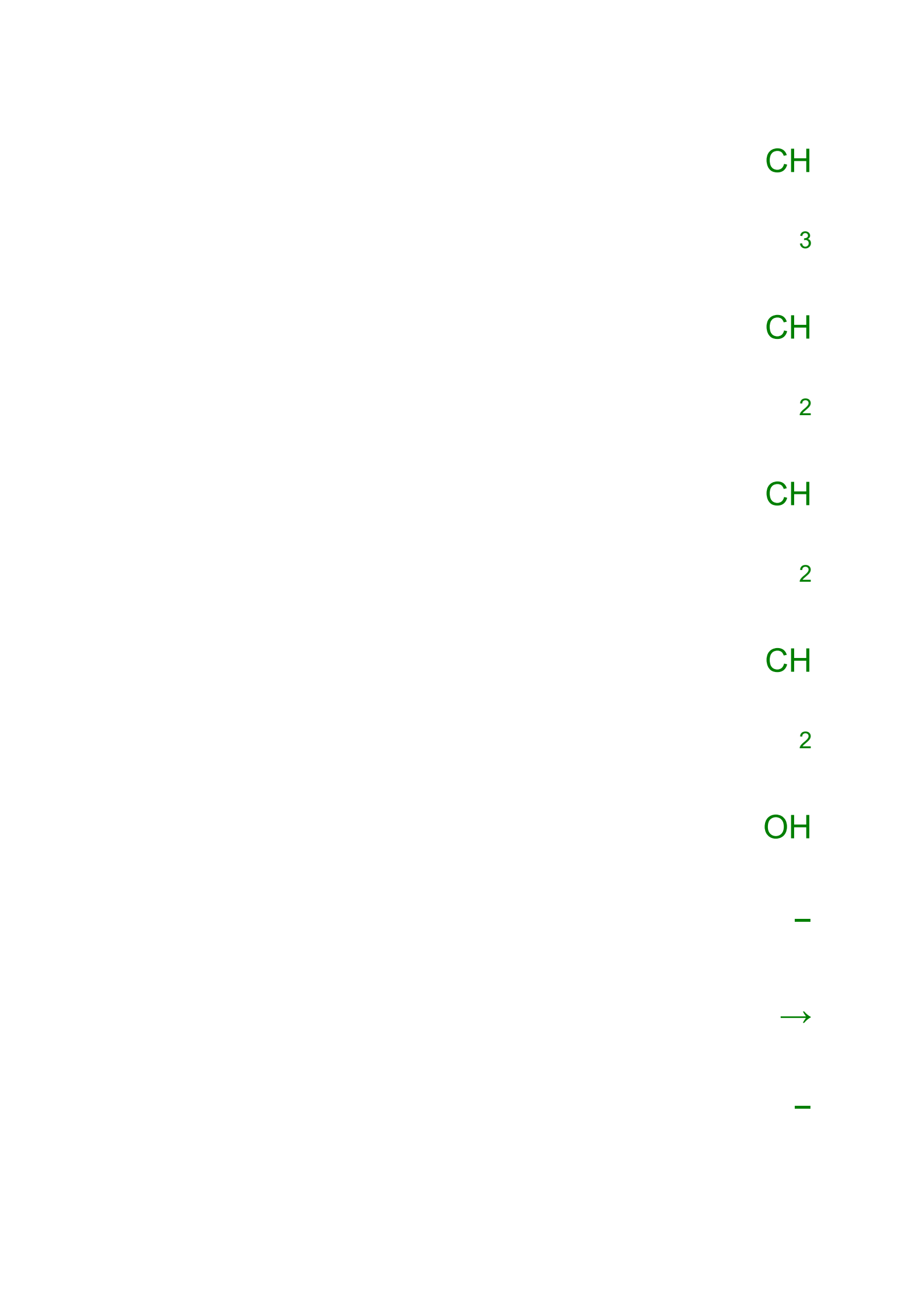
CH

2

CH

2

→Cl +KOH


CH
3
CH
2
CH
2
CH
2
OH
–
→
–

–

–

–

–

Δ

H

2

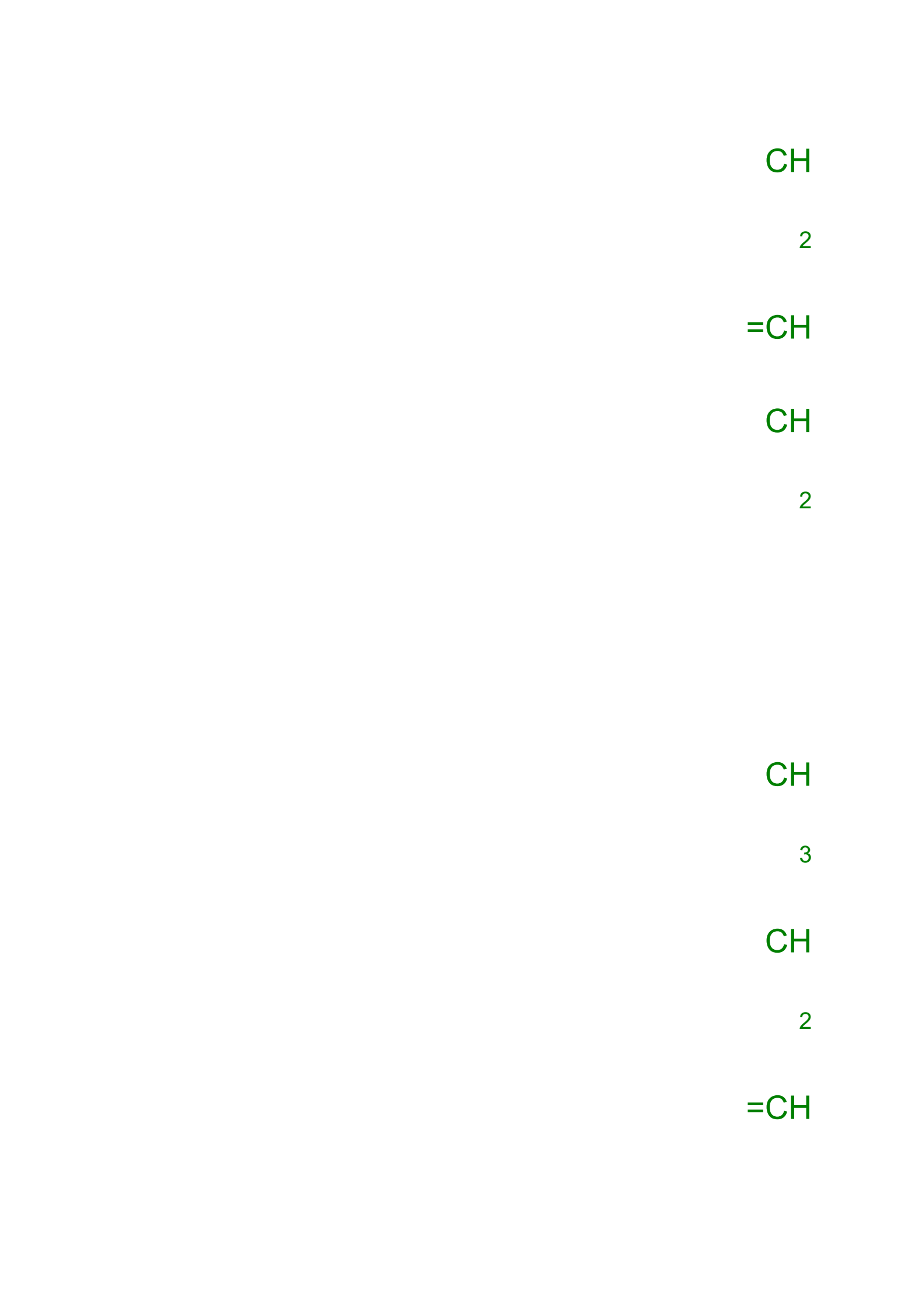
SO

4

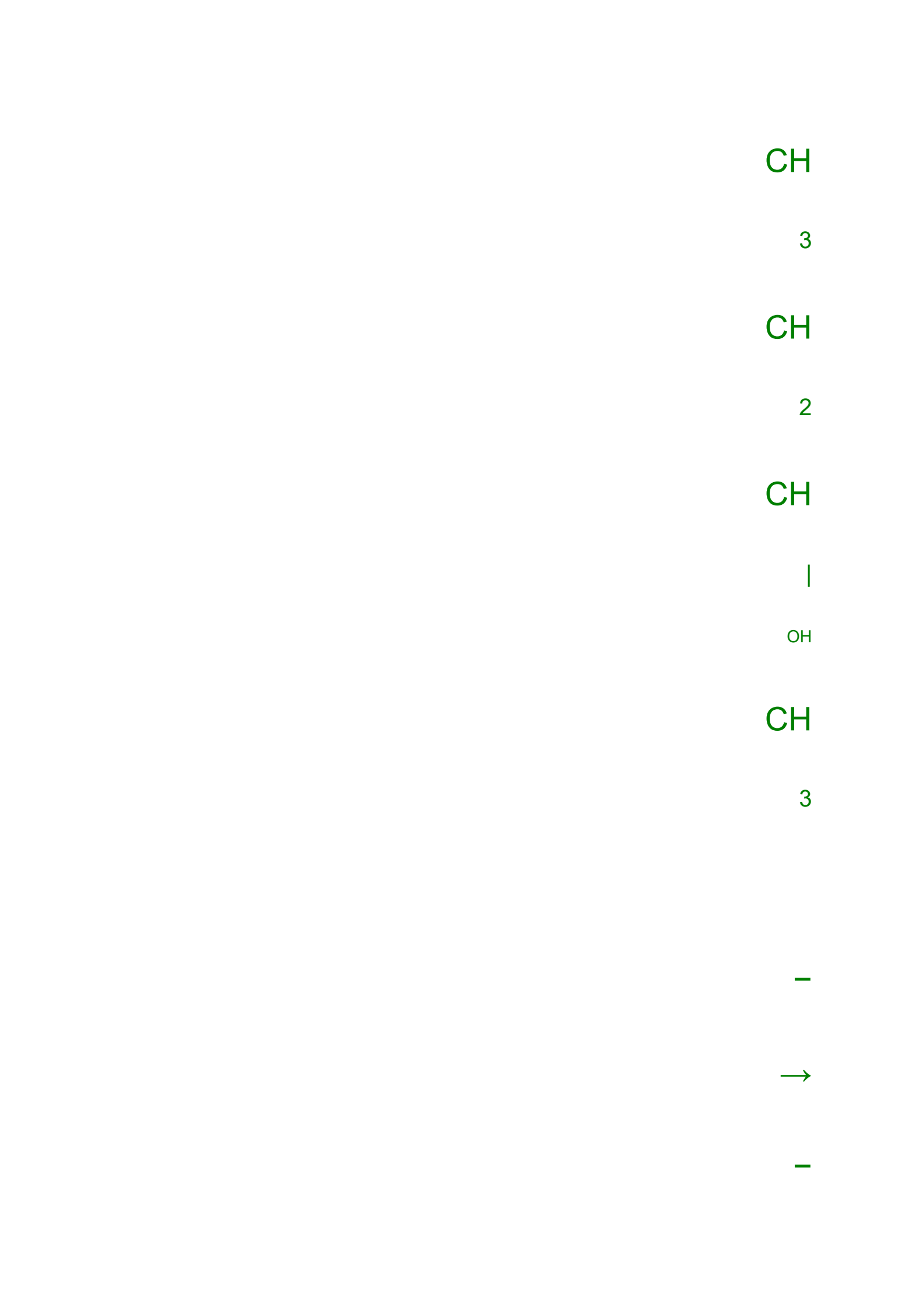
/مركز

CH

3


CH
2
=CH
CH
2
CH
3
CH
2
=CH

CH
2
–
→
–
–
H
2
O
H
2
SO
4


CH
3
CH
2
CH
|
OH
CH
3
–
→
–

CH

3

CH

2

C

||

O

CH

3

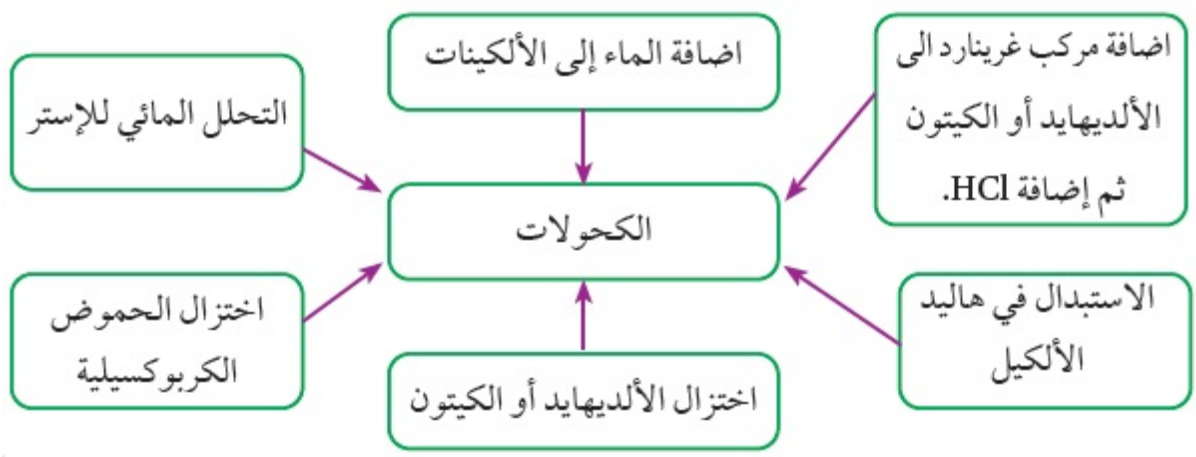
CH3CH2CH2CH2Cl +KOH→CH3CH2CH2CH2OH

CH3CH2CH=CH2 CH3CH2CH=CH2 مركز/→ΔH2SO4

→H2OH2SO4CH3CH2CH| OH CH3 →K2Cr2O7/H+

CH3CH2C||OCH3

تحضير الكحولات Preparation of Alcohols



الشكلُ (22): انتاج الكحولات من مركبات عضوية.

تعد الكحولات من أشهر المركبات العضوية، ولها أهمية كبيرة في الكيمياء العضوية؛ ويمكن تحضيرها من عدد من المركبات العضوية أنظر الشكل (22).

يعدُّ كل من الميثانول CH_3OH ، والإيثانول CH_3CH_2OH ، أبسط أنواع الكحولات، ولهما أهمية في الصناعات المختلفة، لذلك يجري تحضيرهما صناعيًّا بكميات تجارية.

يُحضّر الميثانول صناعيًّا عن طريق هدرجة غاز أول أكسيد الكربون CO ، عند درجة حرارة

400°C

400°C ، بوجود أكسيد الخارصين **ZnO**، أو أكسيد الكروم Cr_2O_3 بوصفها عوامل مساعدة؛ كما في المعادلة الآتية:

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \xrightarrow{-} \xrightarrow{-} \xrightarrow{-}$$

–

–

–

400°C

/ZnO

Cr

2

O

3

CH

3

OH

(g)

(CO(g) + 2H2(g) →400°CZnO/Cr2O3 CH3OH(g

يُحضّر الإيثانول صناعيًا؛ من تخمير الجلوكوز الموجود في الذرة، أو العنب، أو الشعير،

باستخدام أنزيمات الخميرة، كما في المعادلة الآتية:

$C_6H_{12}O_6$

–

→

–

الخميرة

$2CH_3CH_2OH + 2CO_2$ الخميرة←

تحضير الكحولات من الألكينات Preparation of Alcohols from Alkenes

يُحضّر الكحول بإضافة الماء إلى الألكين؛ بوجود عامل مساعد مثل حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، أو حمض الفسفوريك H_3PO_4. والأمثلة الآتية توضح ذلك:

مثال(13): يحضر 2- بروبانول $CH_3CHOHCH_3$ ، باستخدام البروبين $CH_3CH=CH_2$ ، والماء، وحمض الفسفوريك H_3PO_4؛ اكتب معادلة التفاعل الحاصل.

الحل:

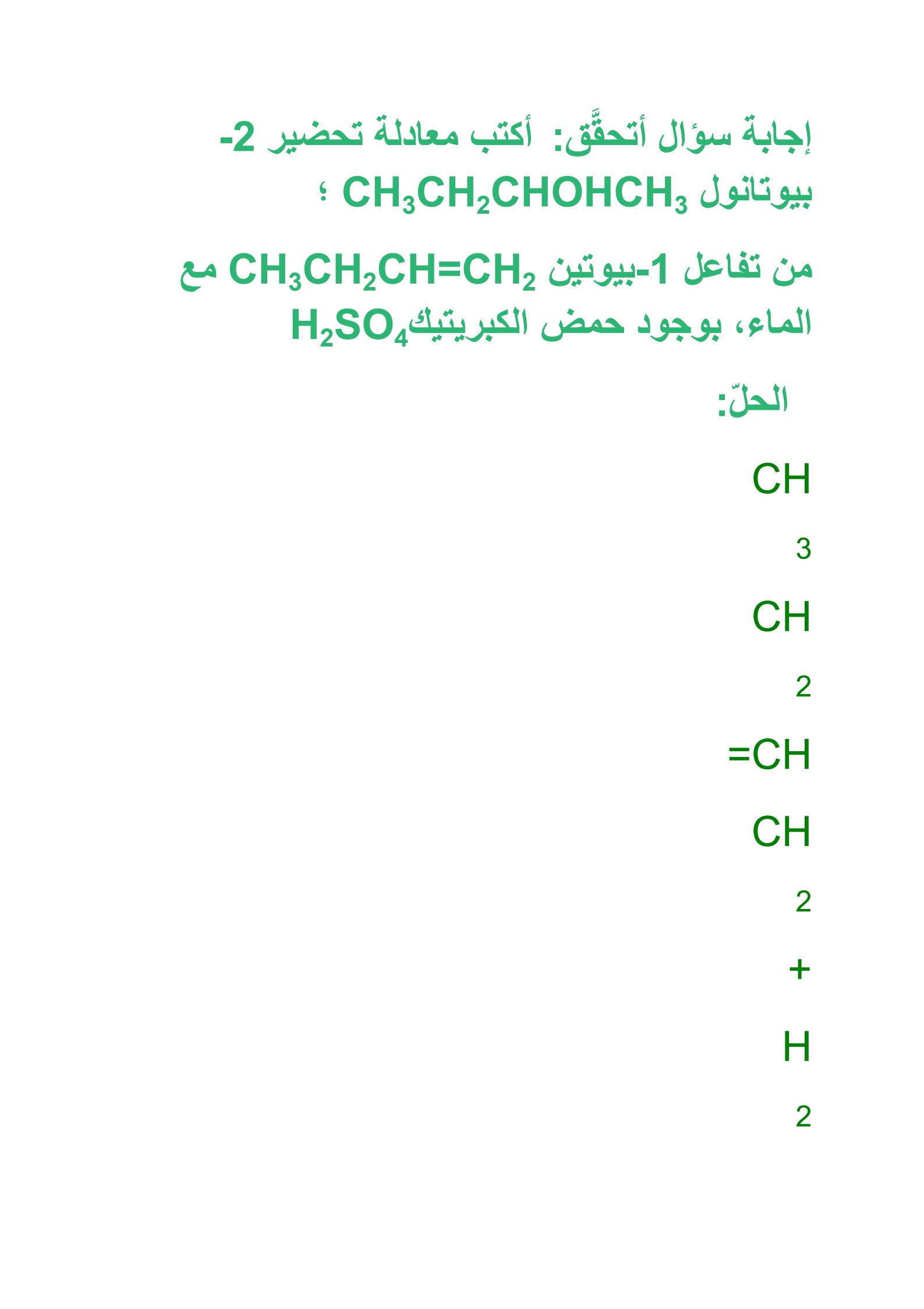
$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{-}$$

CH3CH=CH2 +H2O→H3PO4 CH3CH| OH CH3

إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلة تحضير 2-بيوتانول $CH_3CH_2CHOHCH_3$ ؛

من تفاعل 1-بيوتين $CH_3CH_2CH=CH_2$ مع الماء، بوجود حمض الكبريتيك H_2SO_4

الحلّ:



O

–

→

–

–

H

2

SO

4

CH

3

CH

2

CH

|

OH

CH

3

CH3CH2CH=CH2+ H2O →H2SO4
CH3CH2CH | OHCH3

تحضير الكحولات من هاليدات الألكيل

Preparation of Alcohols from Alkyl Halides

يُحضر الكحول الأولي من تفاعل هاليد الألكيل الأولي مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH ؛ أو هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.

مثال(14):أكتب معادلة كيميائية تبين ناتج تفاعل 1-برومو بروبان $CH_3CH_2CH_2Br$

مع محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

الحلّ:

$$CH_3CH_2CH_2Br + NaOH$$

$$\rightarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2OH + NaBr \rightarrow$$

ويمكن كتابة المعادلة على النحو الآتي:

$$^-CH_3CH_2CH_2Br + OH^-$$

$$\rightarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2OH + Br \rightarrow$$

إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلات كيميائية تُبيّن تحضير الإيثانول CH_3CH_2OH ، إذا توافر لديك في المختبر إيثان CH_3CH_3 ، والكلور Cl_2 ، والضوء، ومحلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.

الحلّ:

$$CH_3CH_3 + Cl_2$$

–

→

–

الضوء

$CH_3CH_2Cl + HCl$ الضوء→

$CH_3CH_2Cl + KOH$

→

$CH_3CH_2OH + KCl$ →

تحضير الكحولات من الألديهايدات أو الكيتونات Preparation of Alcohols from Aldehydes or Ketones

يحضر الكحول باختزال الألديهايد أو الكيتون؛ باستخدام عوامل مختزلة، مثل

هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$، في وسط من الإيثر الجافّ، ثم يضاف إليه محلول مخفّف من حمض مثل H_2SO_4 ، أو بورو هيدريد الصوديوم

$NaBH_4$ مذابا في الايثانول، ثم يضاف إليه محلول مخفف من حمض مثل H_2SO_4،

إذ يؤدي اختزال الألديهايد إلى إنتاج كحول أولي، بينما يؤدي اختزال الكيتون إلى إنتاج كحول ثانوي.

إجابة سؤال أفكر: يصعب تحضير المركب 2- بروبانول $CH_3CHOHCH_3$ مباشرة من تفاعل 2- كلورو بروبان $CH_3CHClCH_3$.

الاجابة: لأن 2- كلورو بروبان هو هاليد الكيل ثانوي يتفاعل بالحذف بالتسخين مع قاعدة قوية مثل NaOH وينتج عن ذلك الكين ولا ينتج كحولاً.

مثال(15): أكتب معادلة كيميائية تُبيّن تحضير الإيثانول بتفاعل الإيثانال

CH

3

C

||

o

H−

CH3C||O-H مع بورو هيدريد الصوديوم **$NaBH_4$** ، ثم يضاف إليه محلول مخفّف من حمض الكبريتيك **H_2SO_4**.

الحلّ: يُحضّر الإيثانول باختزال الإيثانال كما في المعادلة الآتية:

CH

3

C

||

o

H−

−

→

NaBH

.1

+

O

3

H

.2

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

4

/ايثانول

CH

3

CH

2

OH

إيثانال إيثانول

CH3C||O-H →2. H3O+1.

CH3CH2OHايثانول/NaBH4إيثانال

إيثانول

مثال(16):أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير 2-بروبانول

CH

3

CH

|

OH

CH

3

CH3CH| OHCH3 من البروبانون،

باستخدام هيدريد الليثيوم والألمنيوم

. $LiAlH_4$

الحلّ: يُحضّر 2- بروبانول باختزال البروبانون كما في المعادلة الآتية:

CH

3

C

||

O

CH

3

LiAlH
.1
+
O
3
H
.2

4

Et/

CH

3

CH

|

OH

CH

3

البروبانون 2–بروبانول

CH3C||OCH3 البروبانون →2. H3O+1. LiAlH4/Et CH3CH| OH CH3
2-بروبانول

كما يمكن الحصول على الكحولات صناعيًا باختزال الألديهايد والكيتون أيضاً؛ بإضافة غاز الهيدروجين إلى كلّ منهما بوجود عامل مساعد، مثل النيكل Ni ، عند درجة حرارة

150°C

150°C، والمعادلتان الآتيتان توضحان اختزال كلّ من الإيثانال والبروبانون:

CH

3

C

||

O

+ H–

H

2

–

→

–
150°C
Ni
CH
3
CH
2
OH
إيثانال
إيثانول
CH
3
C
||
O
CH

3
+
H
2
–
→
–
150°C
Ni
CH
3
CH
|
OH

CH

3

بروبانون بروبانول–2

CH3C||O-H +H2 →150°CNi

إيثانالCH3CH2OH

CH3C||OCH3 + H2 →150°CNiإيثانول

بروبانونCH3CH| OHCH3

بروبانول-2

إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير 2- بيوتانول

CH

3

CH

2

CH

|

OH

CH

3

بتفاعل البيوتانون CH3CH2CH| OHCH3

CH

3

CH

2

C

||

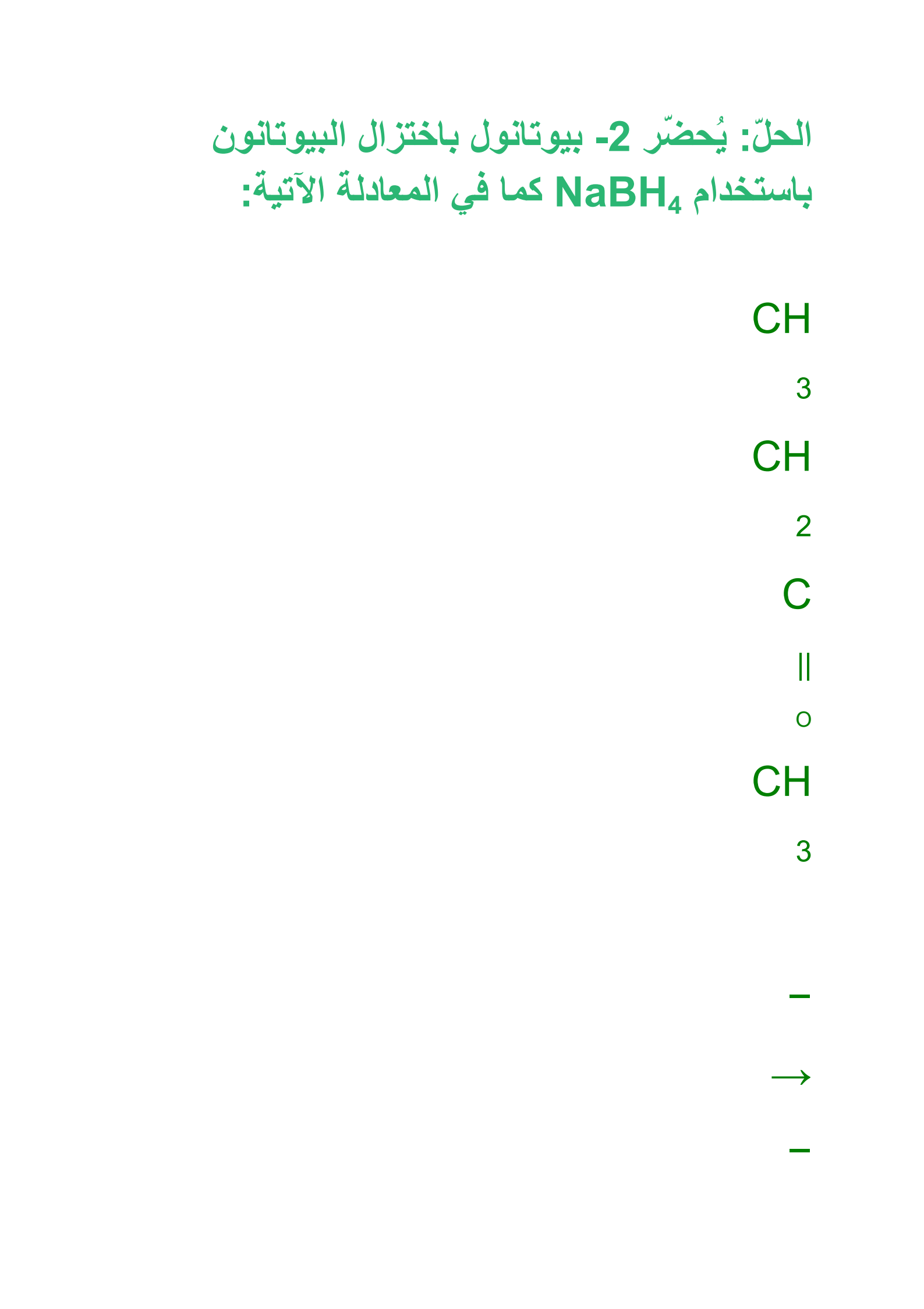
O

CH

3

مع بوروهيدريد CH3CH2C||OCH3
الصوديوم $NaBH_4$.

الحلّ: يُحضّر 2- بيوتانول باختزال البيوتانون باستخدام $NaBH_4$ كما في المعادلة الآتية:



CH

3

CH

2

CH

|

OH

CH

3

CH3CH2CH| OHCH3إيثانول/CH3CH2C||OCH3 →2. H3O+1.NaBH4

تحضير الكحولات من الحموض الكربوكسيلية

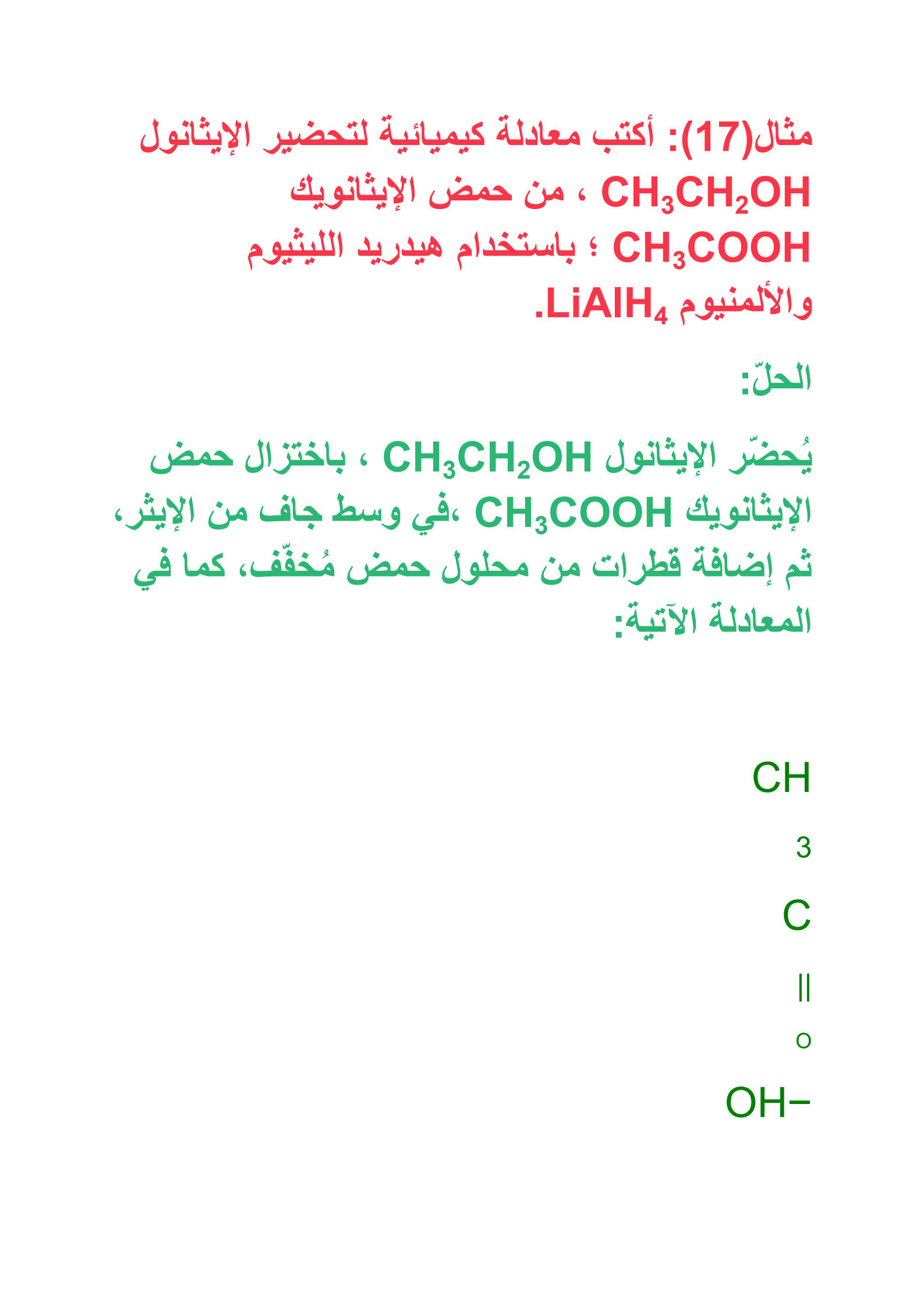
Preparation of Alcohols from Carboxylic Acids

يُحضّر الكحول الأولي باختزال الحمض الكربوكسيلي؛ باستخدام هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$ ، المذاب في الايثر الجاف حيث يُختزل الحمض الكربوكسيلي وينتج الكحول الأولي.

مثال(17): أكتب معادلة كيميائية لتحضير الإيثانول CH_3CH_2OH ، من حمض الإيثانويك CH_3COOH ؛ باستخدام هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$.

الحلّ:

يُحضّر الإيثانول CH_3CH_2OH ، باختزال حمض الإيثانويك CH_3COOH ،في وسط جاف من الإيثر، ثم إضافة قطرات من محلول حمض مُخفّف، كما في المعادلة الآتية:



Et/

CH

3

CH

2

OH

الإيثانويك حمض الإيثانول

CH3C||O-OH →2. H3O+1. LiALH4/Et

CH3CH2OH الإيثانويك حمض

الإيثانول

إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلة كيميائية تبين تحضير 1- بروبانول $CH_3CH_2CH_2OH$، من حمض البروبانويك CH_3CH_2COOH بوجود هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$ ، والإيثر وحمض H_2SO_4 المخفّف.

الحلّ:

$$CH_3CH_2C(=O)OH^- \rightarrow$$

–

–

.2

H

3

O

+

.1

LiALH

4

Et/

CH

3

CH

2

CH

2

OH

CH3CH2C||O-OH →2. H3O+1. LiALH4/EtCH3CH2CH2OH

تحضير الكحولات من الاسترات Preparation of Alcohols from Esters

يتفكّك الإستر عند تسخينه مع محلول قاعدة قوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH ؛ وينتج الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي.

مثال (18) : أكتب معادلة كيميائية لتحضير الإيثانول CH_3CH_2OH بتسخين إيثانوات الإيثيل

CH

3

C

||

o

–

OCH

2

CH

3

CH3C||O-OCH2CH3 مع محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

الحلّ:

CH

3

C

||

O

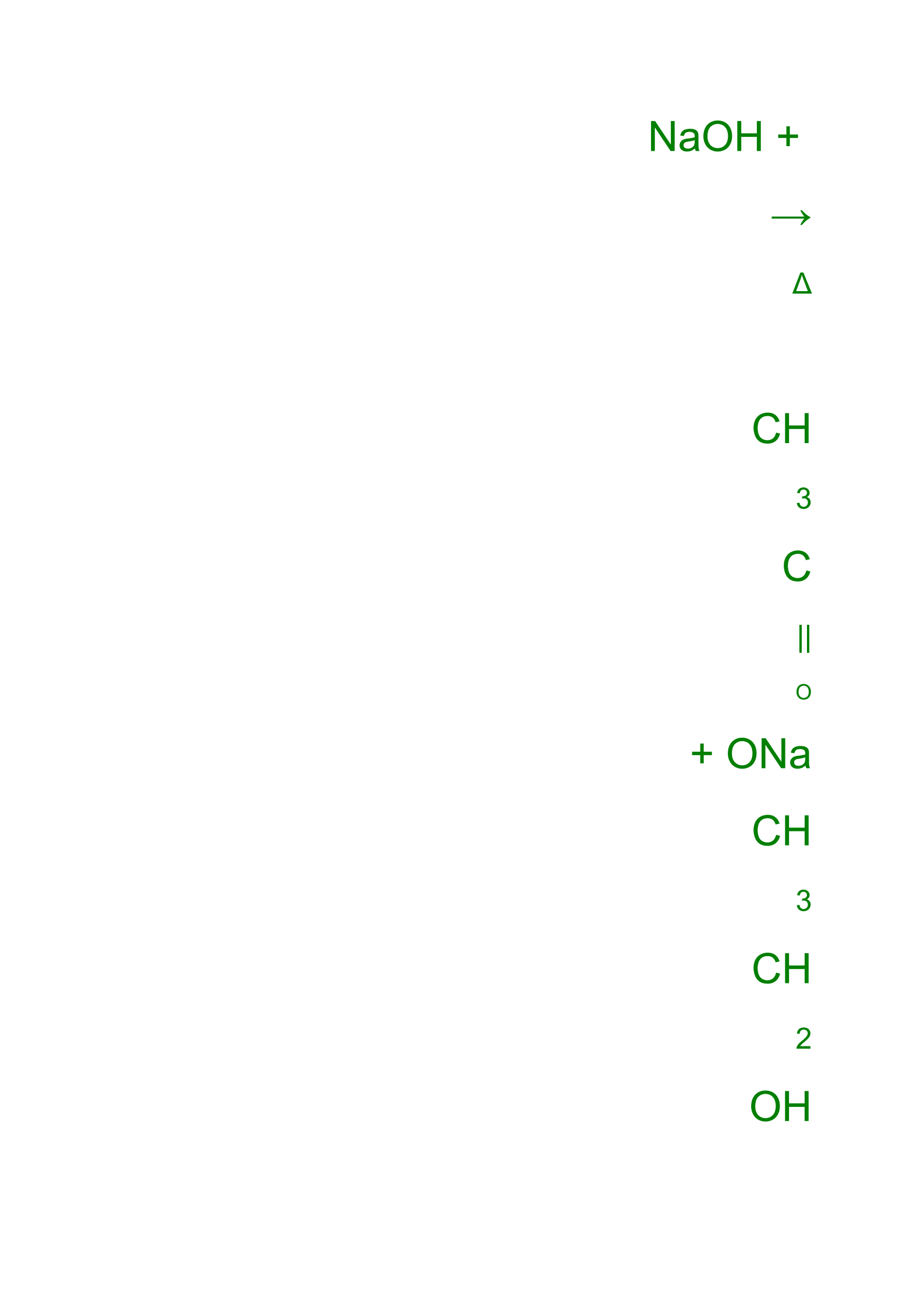
–

CH

2

CH

3


NaOH +
→
Δ
CH
3
C
||
O
+ ONa
CH
3
CH
2
OH

الإيثيل إيثانوات الصوديوم

إيثانوات الإيثانول

$$CH3C||O\text{-}CH2CH3 + NaOH \rightarrow^{\Delta}$$

الإيثيل $CH3C||OONa + CH3CH2OH$

إيثانوات الصوديوم إيثانوات

الإيثانول

إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلات كيميائية تُبيّن تحضير الميثانول بتسخين إستر إيثانوات الميثيل CH_3COOCH_3 ، مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

الحلّ:

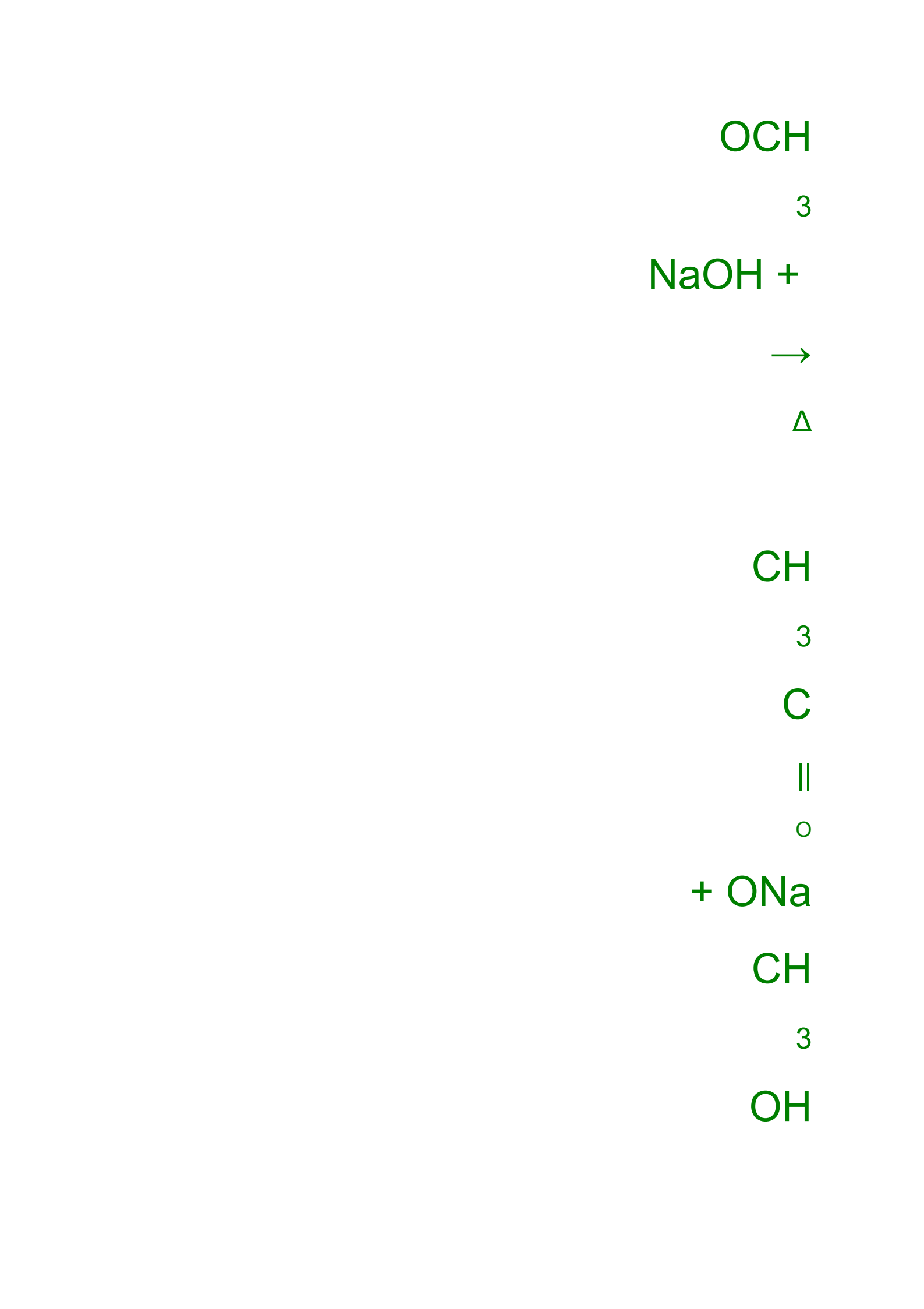
CH

3

C

||

o


OCH
3
NaOH +
→
Δ
CH
3
C
||
O
+ ONa
CH
3
OH

الميثانول

$$CH_3C||OOCH_3 + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3C||OONa + CH_3OH$$

الميثانول

تحضير الكحولات باستخدام مركبات غرينارد

Preparation of Alcohols from Grinard's Compounds

ما أهمية مركب غرينارد؟ وكيف تحضر الكحولات باستخدام مركب غرينارد؟

عرفت سابقا ان مركب غرينارد RMgX ينتج من تفاعل هاليد ألكيل RX، مع المغنيسيوم بوجود الإيثر الجاف.

تتفاعل مركبات غرينارد RMgX ، مع كلٍّ من الألديهايد RCHO ، والكيتونRCOR ؛ وينتج الكحول ROH ، وتعدّ هذه التفاعلات من أشهر

الطرائق المتّبعة في تحضير الكحولات،

الشكلُ (23): مخطط عام لنواتج تفاعلات مركبات الكربونيل مع مركب غرينارد.

ويكون عدد ذرات الكربون في الكحول الناتج يساوي مجموع عدد ذرات الكربون في كلٍّ من مركب غرينارد والألديهايد أو الكيتون. يعتمد نوع الكحول الناتج على نوع الألديهايد أو الكيتون المتفاعل، ويبيّن الشكل(23) مخطّطًا عامًّا

لنواتج تفاعلات الألديهايد أو الكيتون مع مركب غرينارد.

مثال(19):

أكتب معادلات كيميائية تبين تحضير 1-بروبانول $CH_3CH_2CH_2OH$ ، من تفاعل الميثانال CH_2O ، مع إيثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl.

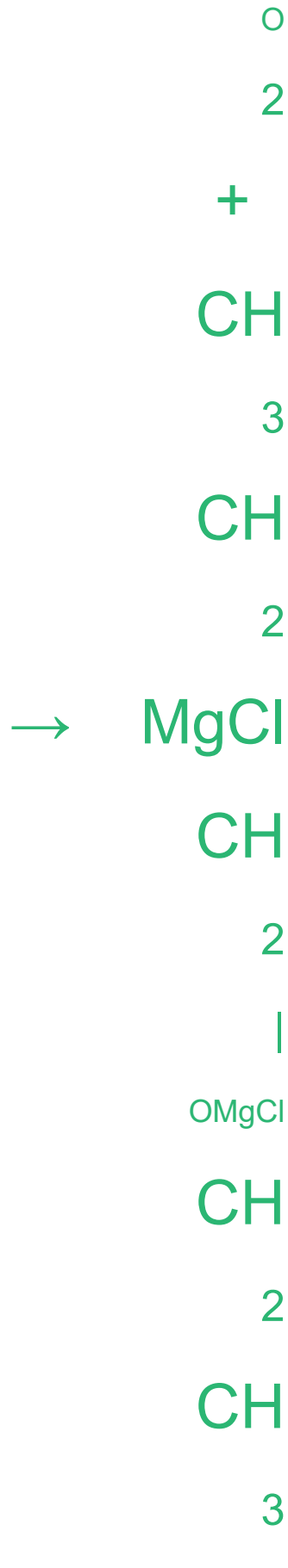
الحلّ:

المركب $CH_3CH_2CH_2OH$ هو كحول أوليّ؛ عدد ذرات الكربون فيه يساوي مجموع عدد ذرات الكربون في كلّ من مركب غرينارد CH_3CH_2MgCl ، حيث عدد ذرات الكربون فيه يساوي 2، والميثانال وعدد ذرات الكربون فيه يساوي 1، وبهذا يمكن تحضير 1- بروبانول $CH_3CH_2CH_2OH$ ؛ بإضافة مركب غرينارد CH_3CH_2MgCl، إلى الميثانال CH_2O ؛

وينتج المركب الوسطي كما في المعادلة الآتية:

CH

||


O
2
+
CH
3
CH
2
→
MgCl
CH
2
I
OMgCl
CH
2
CH
3

الميثانال المغنيسيوم كلوريد ايثيل الوسطي المركب

$$CH_2O + CH_3CH_2MgCl \rightarrow CH_2(OMgCl)CH_2CH_3$$

الميثانال CH_2 $OMgClCH_2CH_3$

المغنيسيوم كلوريد ايثيل الوسطي المركب

يتفاعل المركب الوسطي الناتج في المعادلة السابقة مع حمض قوي مثل HCl ؛

وينتج الكحول 1- بروبانول؛ كما في المعادلة الآتية:

$$CH_2(OMgCl)CH_2CH_3$$

→ HCl +

CH

2

|

OH

CH

2

CH

3

+

MgCl

2

الوسطي المركب بروبانول–1

المغنيسيوم كلوريد

CH2|الوسطي OMgClCH2CH3 + HCl → CH2| OH CH2CH3 + MgCl2

المركب بروبانول-1 المغنيسيوم كلوريد

مثال (20): أكتب معادلات كيميائية تبين تحضير 2-بيوتانول

CH

3

CH

|

OH

CH

2

CH

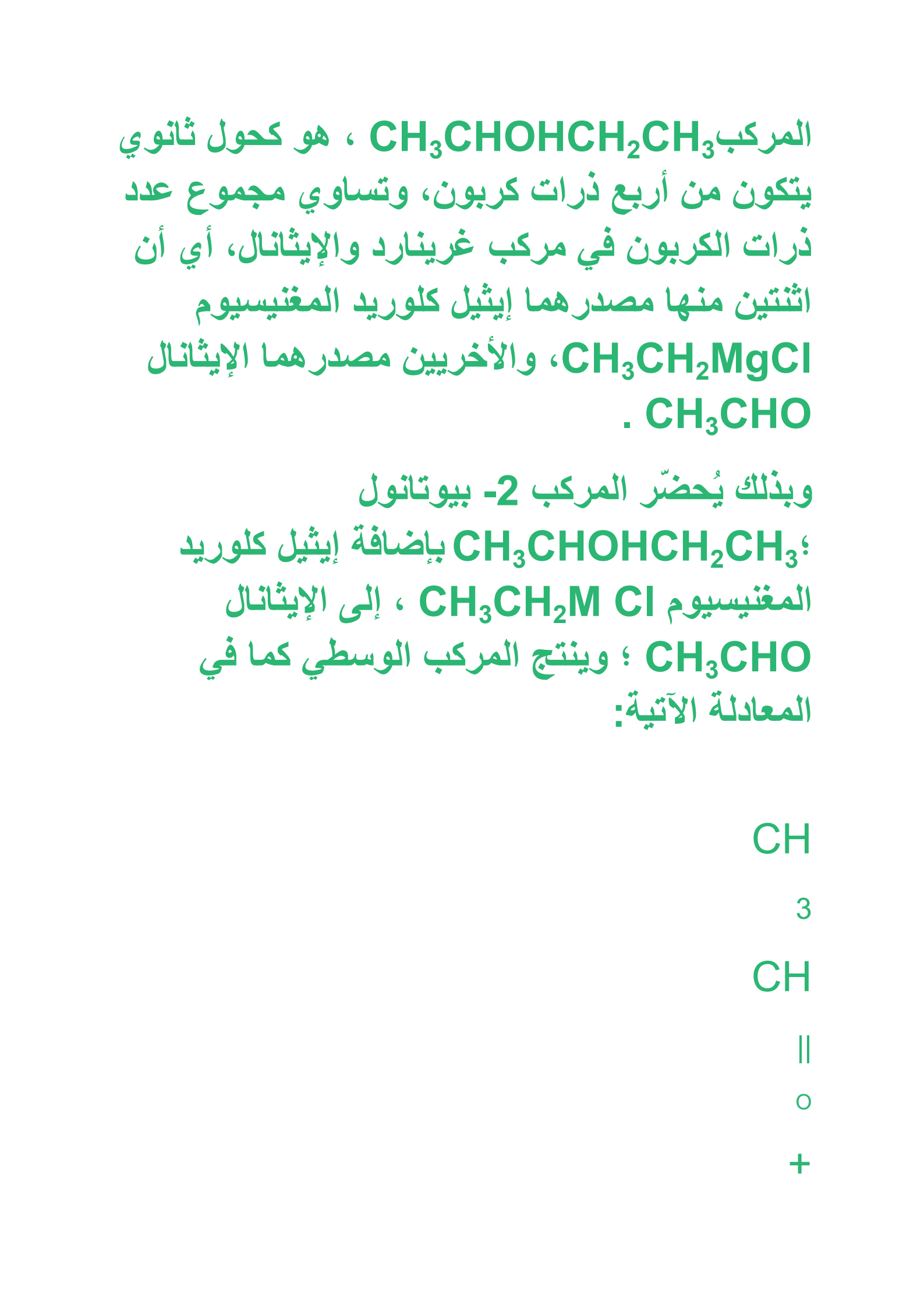
3

CH3CH| OH CH2CH3 من تفاعل إيثيل كلوريد المغنيسيوم، CH_3CH_2MgCl مع الإيثانال CH_3CHO.

الحلّ:

المركب $CH_3CHOHCH_2CH_3$ ، هو كحول ثانوي يتكون من أربع ذرات كربون، وتساوي مجموع عدد ذرات الكربون في مركب غرينارد والإيثانال، أي أن اثنتين منها مصدرهما إيثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl، والأخريين مصدرهما الإيثانال CH_3CHO .

وبذلك يُحضّر المركب 2- بيوتانول $CH_3CHOHCH_2CH_3$؛ بإضافة إيثيل كلوريد المغنيسيوم $CH_3CH_2M\ Cl$ ، إلى الإيثانال CH_3CHO ؛ وينتج المركب الوسطي كما في المعادلة الآتية:



CH
3
CH
2
MgCl
CH
3
C H
I
CH
2
CH
3
I
OMgCl

الإيثانال المغنيسيوم كلوريد ايثيل الوسطي المركب

CH3CH || O + CH3CH2MgCl → CH3C H| CH2CH3|
OMgCl الإيثانال المغنيسيوم كلوريد ايثيل الوسطي المركب

يتفاعل المركب الوسطي الناتج في المعادلة السابقة مع حمض قوي مثل HCl ،

وينتج 2- بيوتانول؛ كما في المعادلة الآتية:

CH

3

CH

|

CH

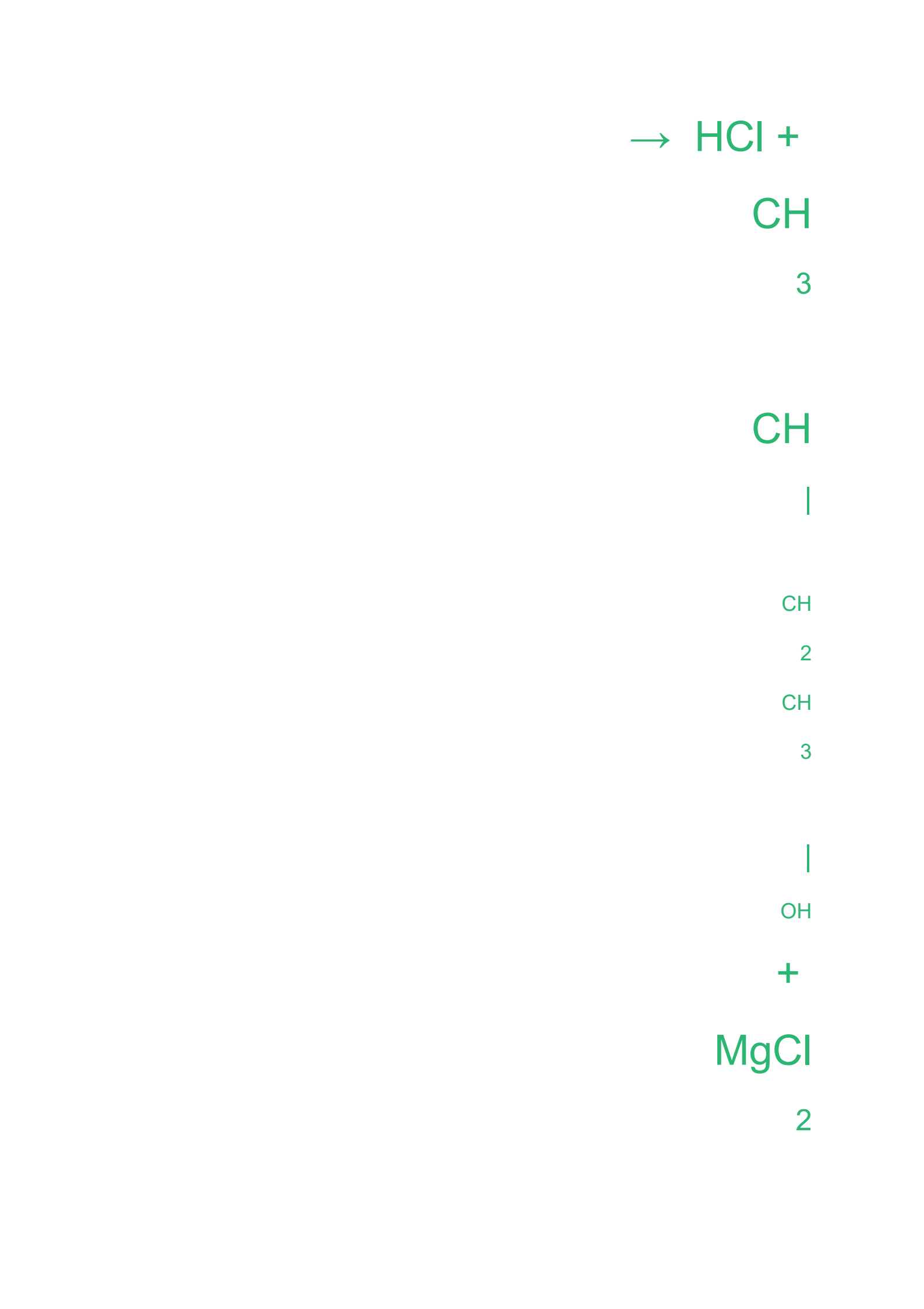
2

CH

3

|

OMgCl


→ HCl +
CH
3
CH
|
CH
2
CH
3
|
OH
+
MgCl
2

الوسطي المركب بيوتانول–2

المغنيسيوم كلوريد

CH3CH | CH2CH3| OMgCl + HCl → CH3 CH |

بيوتانول-2 الوسطي المركبCH2CH3 | OH + MgCl2

المغنيسيوم كلوريد

مثال (21): الكحول 2- ميثيل - 2- بيوتانول

CH

3

C

|

CH

3

|

OH

CH

2

CH

CH3C | CH3| OHCH2CH3 ؛يتكون من خمس ذرات كربون حضّر من تفاعل إيثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl ، مع البروبانون CH_3COCH_3 . أكتب معادلات كيميائية توضح ذلك.

الحل:

المركب

CH

3

C

|

CH3

|

OH

CH

2

CH

3

CH3C | CH3| OH CH2CH3 كحول ثالثي يتكون من خمس ذرات كربون، تساوي مجموع عدد ذرات الكربون في إيثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl، والبروبانون CH_3COCH_3 ، حيث يضاف إيثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl ، إلى البروبانون CH_3COCH_3 ، وينتج مركب وسطي، كما في المعادلة الآتية:

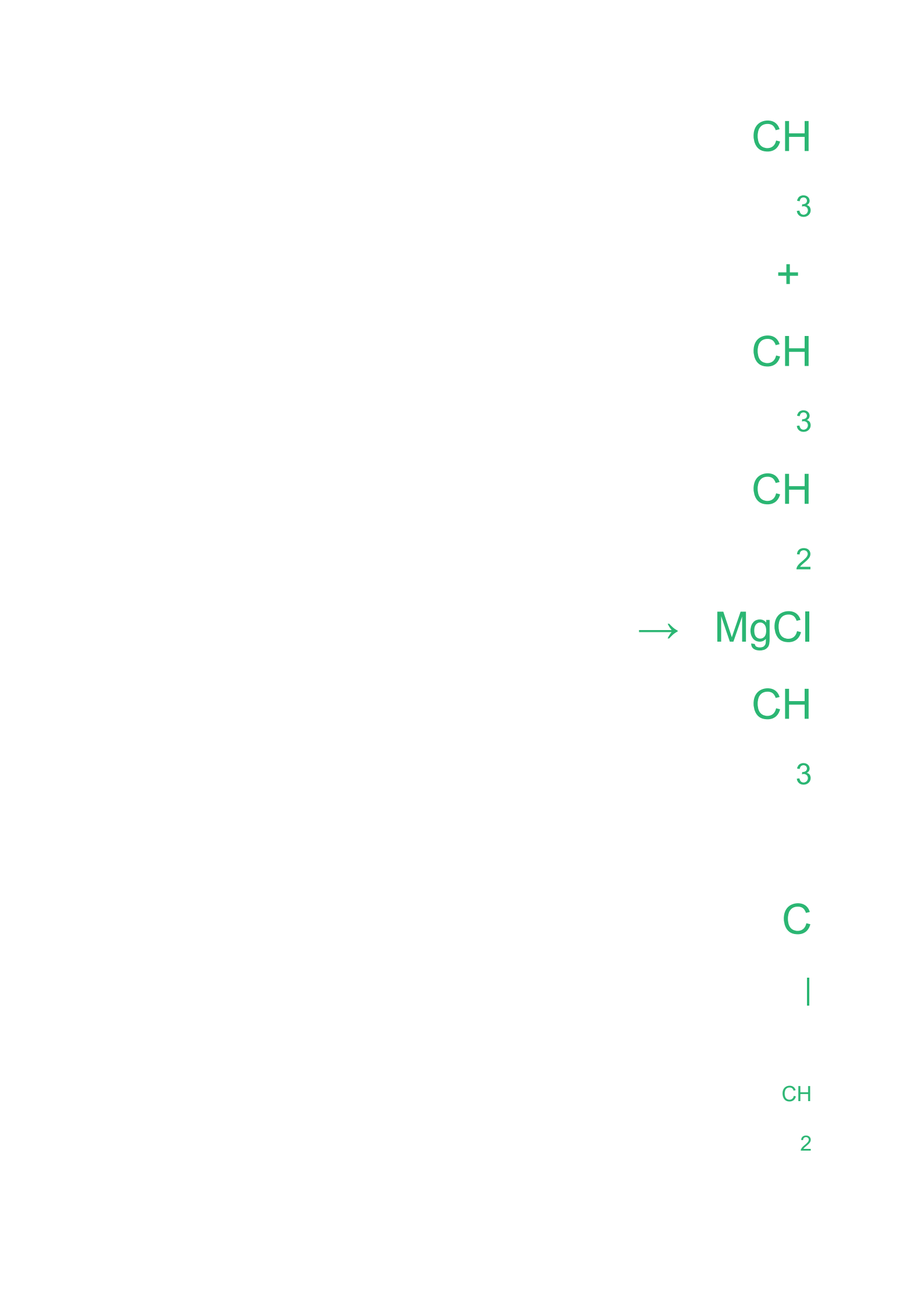
CH

3

C

||

O


CH
3
+
CH
3
CH
2
→ MgCl
CH
3
C
l
CH
2

CH

3

|

OMgCl

CH

3

البروبانون المغنيسيوم كلوريد ايثيل

الوسطي المركب

CH3C||OCH3 + CH3CH2MgCl →

CH3 C | CH2CH3|

OMgClCH3البروبانون المغنيسيوم كلوريد

ايثيل الوسطي المركب

يتفاعل المركب الوسطي الناتج في المعادلة السابقة مع حمض قوي مثل HCl ، وينتج الكحول المطلوب، كما في المعادلة الآتية.

مثال(22): أكتب معادلات كيميائية توضح تحضير 2- بيوتانول $CH_3CHOHCH_2CH_3$ ، في

المختبر إذا توافر الإيثين $CH_2=CH_2$، و PCC/CH_2Cl_2 والمواد الآتية:

H_2O , H_2SO_4 , HCl , Mg.

الحل:

الكحول المطلوب تحضيره 2- بيوتانول هو كحول ثانوي، ويتكون من أربع ذرات كربون؛

أي ضعف عدد ذرات الكربون في الإيثين. ولتحضيره أستخدم مركب غرينارد؛ وألديهايدًا، ويكون عدد ذرات الكربون فيهما يساوي أربع ذرات؛ لذا أستخدم مركب غرينارد وألديهايدًا يتكون كلّ منهما من ذرتي كربون. أقسم الكمية المتوافرة من الإيثين إلى قسمين؛

أستخدم أحدهما لتحضير الألديهايد (الإيثانال)،

وأستخدم القسم الآخر لتحضير مركب غرينارد (إيثيل كلوريد المغنيسيوم) CH_3CH_2MgCl.

يمكن الحصول على الإيثانال من أكسدة كحول أولي؛ ولذلك أضيف الماء إلى الإيثين بوجود حمض الكبريتيك H_2SO4 ، للحصول على الإيثانول كما يأتي:

$CH_2=CH_2$

$+ \ H_2O/ \ H_2SO_4$

$\rightarrow$

$\rightarrow$ CH_3CH_2OH (الإيثانول)

أجري أكسدة الإيثانول باستخدام كلورو كرومات البيريدينيوم المذاب في ثنائي كلوروميثان $PCC\backslash CH_2Cl_2$ للحصول على الإيثانال كما يأتي:

CH

3

CH

2

OH

–

→

–

–

–

–

–

–

/PCC

CH_2Cl_2

CH

3

C

||

o

H–

الايثانول الايثانال

CH3CH2OH →PCC/CH2Cl2

الايثانولCH3C||O-H

الايثانال

أحضر مركب غرينارد (إيثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl)، من تفاعل هاليد الألكيل مع المغنيسيوم؛ بوجود الإيثر الجاف؛ولذلك أحضر هاليد الألكيل(كلورو إيثان CH_3CH_2Cl)؛ بإضافة حمض الهيدروكلوريك HCl ، إلى الإيثين، ثم أفاعل كلورو إيثان الناتج مع المغنيسيوم بوجود الإيثر، وينتج

ايثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl ؛ كما يأتي:

$$CH_2=CH_2 \quad +$$

$$HCl$$

$$\rightarrow$$

$$CH_3CH_2Cl \rightarrow$$

$$CH_3CH_2Cl \quad +$$

$$Mg$$

$$\rightarrow$$

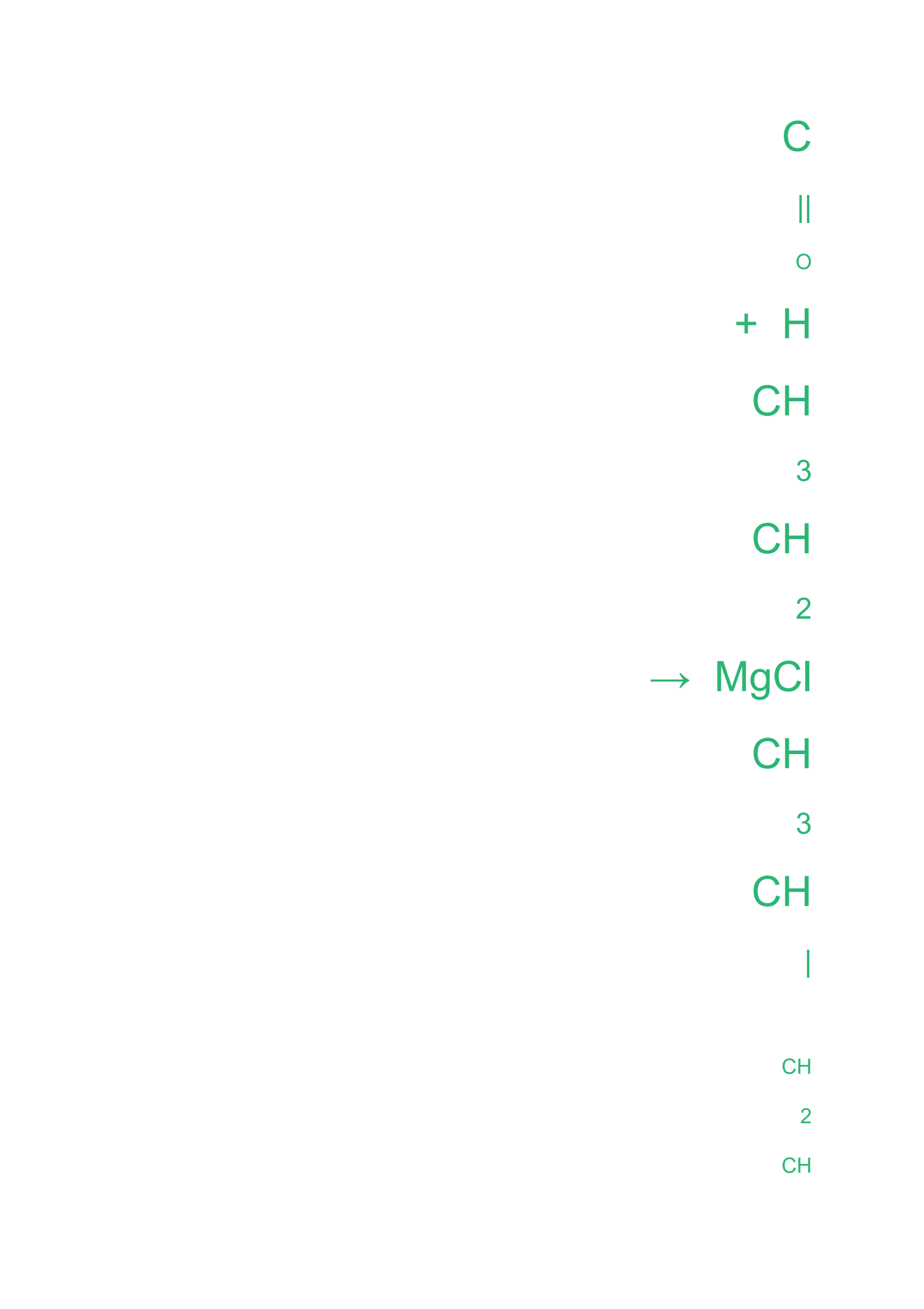
Et

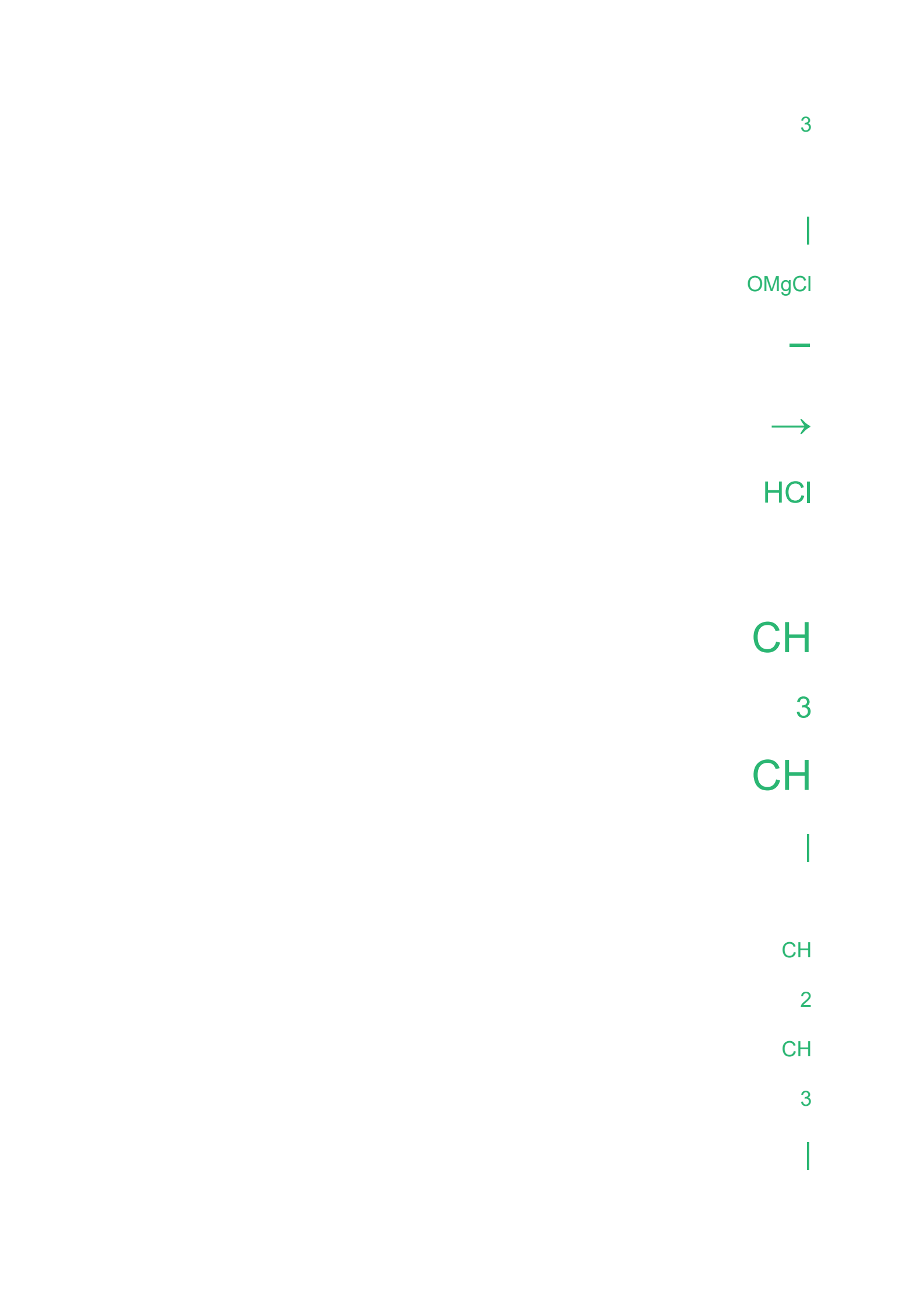
$$Et \quad CH_3CH_2MgCl \rightarrow$$

أضيف مركب غرينارد الناتج إلى الإيثانال، وينتج المركب الوسطي الذي يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك لتكوين الكحول المطلوب، كما يأتي:

CH

3


C
O
+ H
CH
3
CH
2
→ MgCl
CH
3
CH
I
CH
2
CH


3
OMgCl
HCl
CH
3
CH
CH
2
CH
3

OH

+

MgCl

2

الايثانال المغنيسيوم كلوريد ايثيل الوسطي

المركب بيوتانول–2

CH3C||OH + CH3CH2MgCl →

CH3CH | CH2CH3 |

OMgCl →HCl CH3CH |

CH2CH3 | OH +

MgCl2الايثانال المغنيسيوم كلوريد ايثيل

الوسطي المركب بيوتانول-2

مثال(23): أكتب المعادلات الكيميائية التي توضح كيفية تحضير الإيثانول CH_3CH_2OH ؛ من الميثان CH_4 باستخدام الضوء، والمواد الآتية: الإيثر، Mg , $NaOH$, HBr , PCC/CH_2Cl_2 ., Br_2

الحلّ:

المركب المطلوب تحضيره هو الإيثانول CH_3CH_2OH ، هو كحول أولي، وعدد ذرات الكربون فيه أكبر من الميثان، ولا يمكن أن ينتج إلا بتفاعل الميثانال مع مركب غرينارد؛ ولتحضيره

أُحضّر مركب غرينارد أولًا، ثم أُحضّر الميثانال، وأفاعلهما معًا كي أحصل على الإيثانول.

يتفاعل الميثان مع الهالوجين؛ مثل البروم بالاستبدال لتكوين هاليد الألكيل كما في المعادلة:

$$CH_4 + Br_2$$

–

→

–

الضوء

CH

3

Br + HBr

بروموميثان

CH4 + Br2 →الضوء CH3Br + HBr بروموميثان

أقسم المركب برومو ميثان CH_3Br الناتج إلى قسمين؛

أستخدم أحدهما لتحضير مركب غرينارد ميثيل بروميد المغنيسيوم CH_3MgBr ، كما يأتي:

CH

3

Br + Mg

→

Et

CH

3

MgBr

المغنيسيوم بروميد ميثيل

CH3Br + Mg →Et CH3MgBr

المغنيسيوم بروميد ميثيل

أستخدم القسم المتبقي من برومو ميثان CH_3Br ، لتحضير الميثانال CH_2O ،

حيث يتفاعل CH_3Br مع NaOH، وينتج الميثانول CH_3OH ، كما يأتي:

CH_3Br + NaOH

→

$CH_3OH + NaBr \rightarrow$

وبعدها أجري أكسدة الميثانول؛ باستخدام كلورو كرومات البيريدينيوم $PCC\backslash CH_2Cl_2$ ، لتكوين الميثانال كما يأتي:

CH

3

OH

–

→

–

–

–

–

–

–

/PCC

CH

2

Cl

2

H

C

||

O

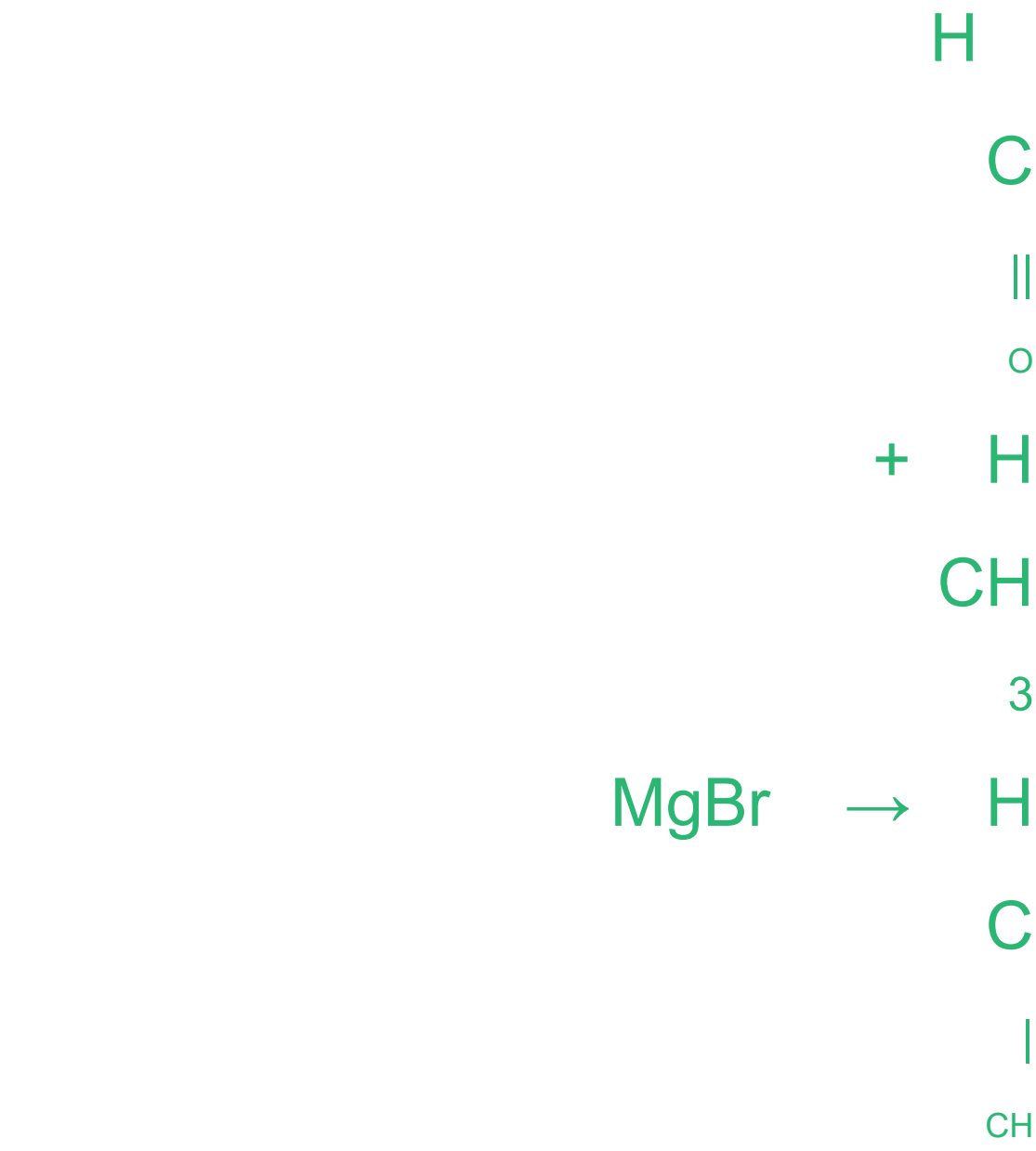
H

الميثانول الميثانال

CH3OH →PCC/CH2Cl2 HC||OH

الميثانول الميثانال

ثم أضيف ميثيل بروميد المغنيسيوم إلى الميثانال؛ فينتج المركب الوسطي ثم أفاعله مع حمض HBr ، فيتكون كحول الإيثانول المطلوب؛ كما في المعادلات الآتية:



3
OMgBr
H
HBr
C
OH
H
2
CH
3
+

MgBr

2

الميثانال المغنيسيوم بروميد ميثيل وسطي مركب الايثانول

HC||OH + CH3MgBr → HC

| CH3| OMgBrH →HBr C|

OHH2CH3 + MgBr2

المغنيسيوم الميثانال

بروميد ميثيل وسطي مركب الايثانول

مثال(24):

أكتب المعادلات التي تبين تحضير 2-بروبانول

CH

3

CH

|

OH

CH

CH3CH| OH CH3من:الميثانCH_4
والإيثين$CH_2=CH_2$ ، وباستخدام الضوء، والمواد الآتية: الماء، الإيثر، , H_2SO_4 , PCC/CH_2Cl_2 , Cl_2 .Mg

الحلّ:

الكحول المراد تحضيره 2- بروبانول هو كحول ثانوي، وعدد ذرات الكربون فيه أكبر من عددها في أيّ من المركبين العضويين المتوافرين، ويساوي مجموع عددها في كلّ من المركّبين، ولتحضير هذا المركب؛ نستخدم طريقة غرينارد، حيث يجري تحضير ألديهايد ومركب غرينارد أولاً، ثم تجري مفاعلتهما معًا.

ولمّا كان الكحول المطلوب ثانويًا؛ فإنه يلزم لتحضيره ألديهايد عدا الميثانال، ولذلك؛

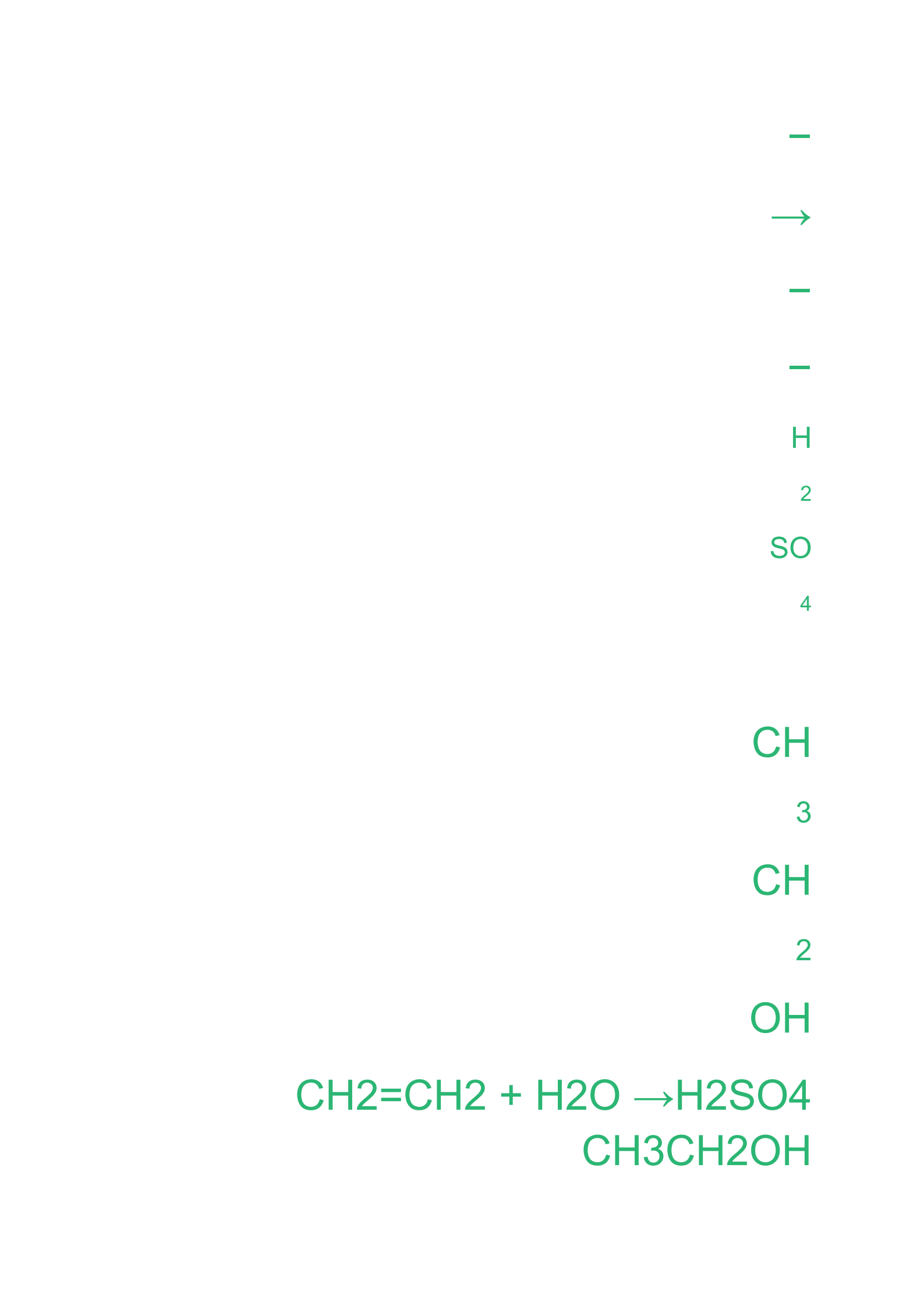
يستخدم المركب $CH_2=CH_2$، لتحضير الألديهايد CH_3CHO، ويستخدم المركب CH_4، لتحضير

مركب غرينارد ميثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3MgCl ، كما يأتي:

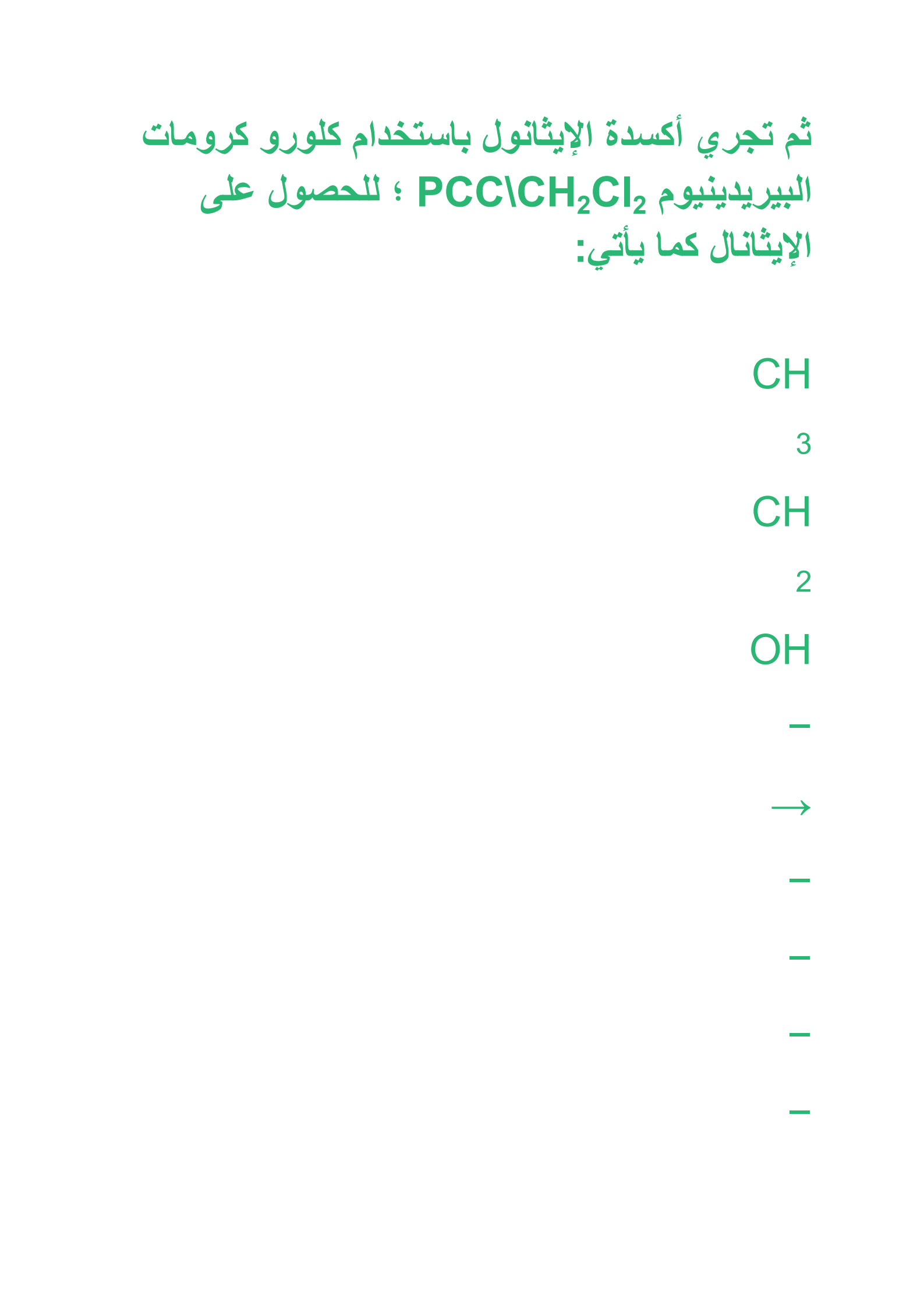
أضيف الماء إلى الإيثين $CH_2=CH_2$؛ للحصول على كحول الإيثانول CH_3CH_2OH ،

كما في المعادلة الآتية:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O$$


H
2
SO
4
CH
3
CH
2
OH
CH2=CH2 + H2O →H2SO4
CH3CH2OH

ثم تجري أكسدة الإيثانول باستخدام كلورو كرومات البيريدينيوم $PCC\backslash CH_2Cl_2$ ؛ للحصول على الإيثانال كما يأتي:



–

–

/PCC

CH

2

Cl

2

CH

3

C

||

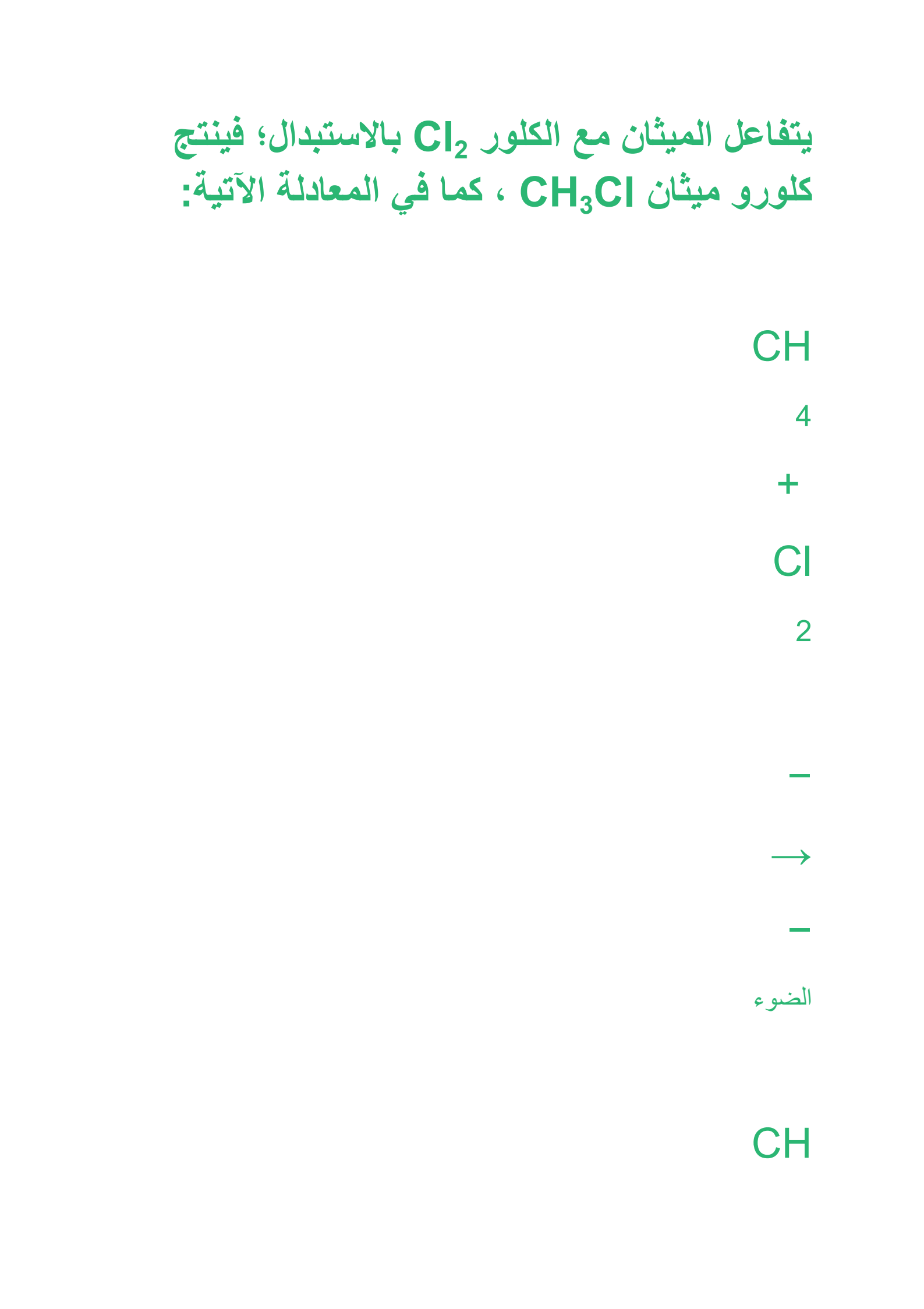
O

H

الايثانول الايثانال

CH3CH2OH →PCC/CH2Cl2 CH3C||OHالايثانول الايثانال

يتفاعل الميثان مع الكلور Cl_2 بالاستبدال؛ فينتج كلورو ميثان CH_3Cl ، كما في المعادلة الآتية:



3

Cl + HCl

الميثان ميثان كلورو

CH4 + Cl2 الضوء→ CH3Cl + HClالميثان
ميثان كلورو

يتفاعل كلوروميثان CH_3Cl ، مع المغنيسيوم Mg ؛ بوجود الإيثر للحصول على مركب غرينارد (ميثيل كلوريد المغنيسيوم) كما في المعادلة الآتية:

CH

3

Cl + Mg

→

Et

CH

3

MgCl

CH3Cl + Mg →EtCH3MgCl

أضيف ميثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3MgCl الى الإيثانال CH_3CHO ؛ فينتج المركب الوسطي ثم أفاعله مع الحمض HCl ، فيتكون 2- بروبانول، كما في المعادلات الآتية:

CH

3

C

||

O

+ H

CH

3

→ MgCl

CH

3
C
|
CH
3
|
OMgCl
H
–
→
HCl
CH
3
C

|

OH

HCH

3

+

MgCl

2

ايثانال المغنيسيوم كلوريد ميثيل وسطي مركب

بروبانول–2

CH3C||OH + CH3MgCl → CH3C |

CH3| OMgClH →HCl

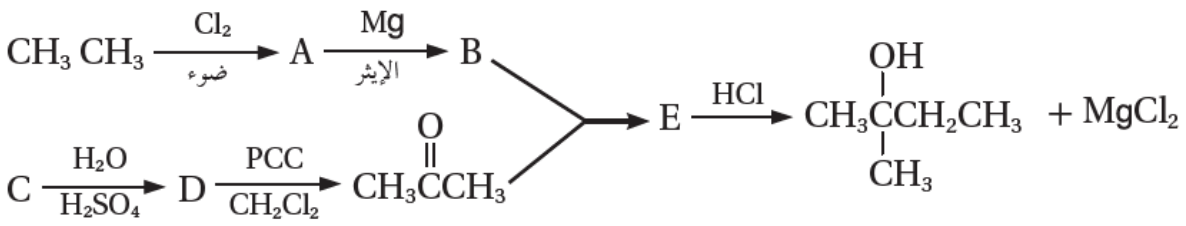
ايثانالCH3C|OHHCH3 + MgCl2

المغنيسيوم كلوريد ميثيل وسطي مركب

بروبانول-2

إجابة سؤال أتحقَّق:أكتب صيغ المركبات العضوية , A, B, C, D, E الناتجة من سلسلة

التفاعلات المبيّنة في المخطط الآتي:



الحلّ:

:A

CH

3

CH

2

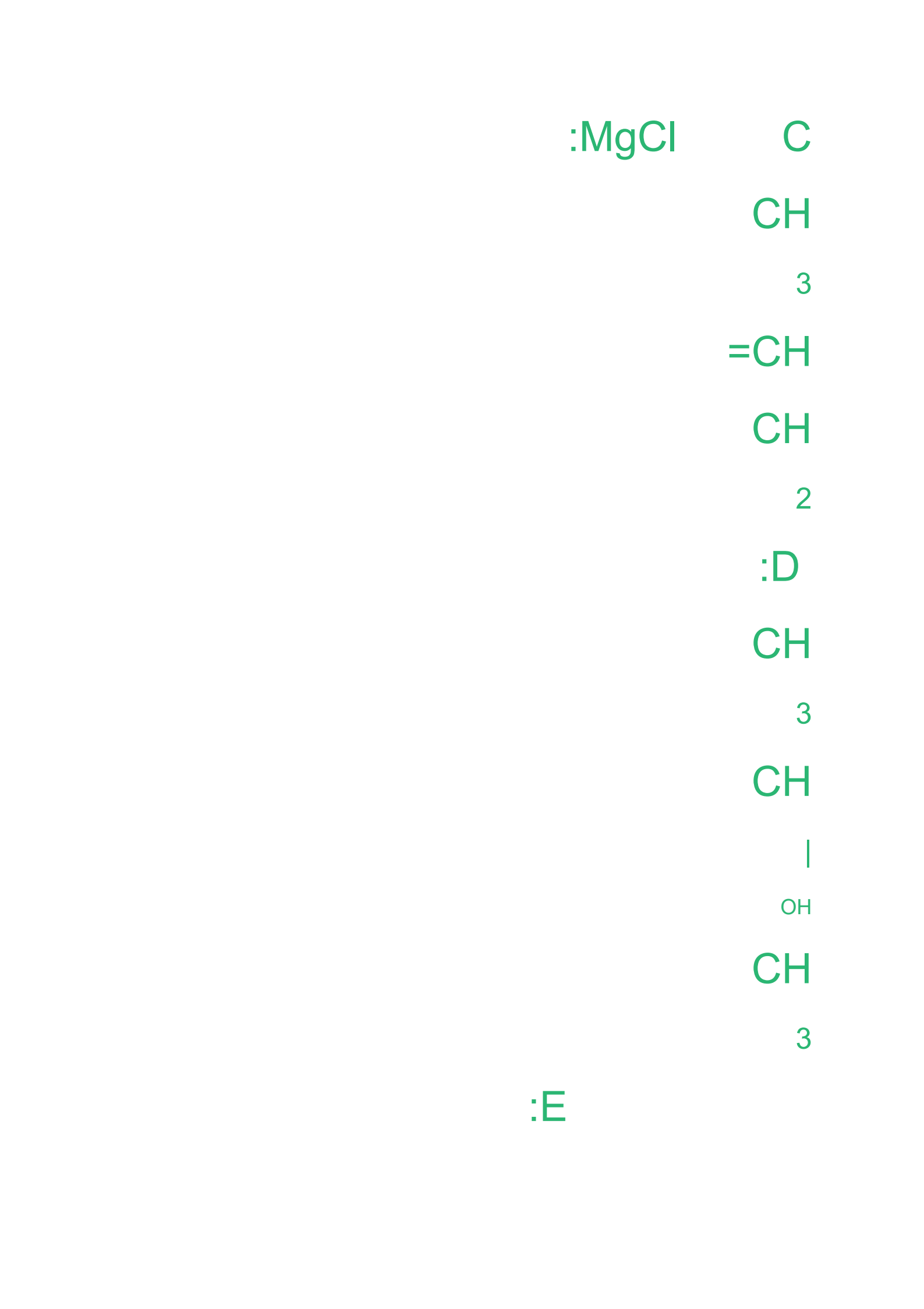
:Cl B

CH

3

CH

2


:MgCl
C
CH
3
=CH
CH
2
:D
CH
3
CH
I
OH
CH
3
:E

CH

3

C

|

CH

3

|

OMgCl

CH

2

CH

3

A: CH3CH2Cl B:CH3CH2MgCl C: CH3CH=CH2 D: CH3CH| OHCH3 E: CH3C | CH3 | OMgClCH2CH3

تحضير الايثرات Preparation of Ethers

ما اهم الايثرات؟ وكيف يمكن تحضيرها؟

يُحضر العديد من الإيثرات صناعيًا؛ ومن أهمها ثنائي إيثيل إيثر، $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

حيث يستخدم مذيبًا عضويًا في كثير من التفاعلات، ويُحضّر صناعياً بتسخين

الإيثانول CH_3CH_2OH ، مع حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 ، إلى درجة حرارة تصل

$140°C$

$140°C$، والمعادلة الآتية توضح ذلك:

$$2CH_3CH_2OH$$

–

→

–

—

—

—

—

—

H

2

SO

4

140°C/

H2SO4/140°C $CH_3CH_2OCH_2CH_3$→

أما في المختبر؛ فتُحضّر الإيثرات بشكل أساسي بتفاعل هاليد الألكيل الأولي RX ، مع مركبات ألكوكسيد، مثل ألكوكسيد الصوديوم R-ONa ، حيث يحلّ أيون الألكوكسيد RO^- ، محلّ أيون الهالوجين.

مثال(25): أكتب معادلات كيميائية توضّح تحضير ثنائي ميثل إيثر CH_3-O-CH_3 ؛ في المختبر من الميثان CH_4 ، مستخدمًا الضوء والمواد الآتية: $NaOH$, Br_2 ,Na

الحلّ:

ثنائي ميثل إيثر CH_3-O-CH_3 ، المراد تحضيره يتكون من مجموعتين ألكيل متماثلتين CH_3 ، على جانبي ذرة الأكسجين، تتكون كلّ منهما من ذرة كربون واحدة، يكون مصدر إحداهما هاليد الألكيل بروموميثان، CH_3Br ومصدر الأخرى أيون الميثوكسيد CH_3O^- ،

لذلك أستخدم الميثان لتحضير بروموميثان CH_3Br كما يأتي:

$$CH_4 + Br_2$$

$$\xrightarrow{\quad}$$

–

الضوء

$$CH_3Br + HBr \xrightarrow{\text{الضوء}}$$

بروموميثان الميثان

أقسم المركب بروموميثان إلى قسمين

أحتفظ بأحدهما، وأستخدم القسم الآخر لتحضير أيون الميثوكسيد،

حيث أفاعل بروموميثان مع هيدروكسيد الصوديوم؛ فينتج الميثانول CH_3OH ، كما يأتي:

$$CH_3Br + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaBr \rightarrow$$

بروموميثان الميثانول

ثم أفاعل الميثانول CH_3OH ، مع الصوديوم Na ، فينتج ميثوكسيد الصوديوم CH_3ONa

كما في المعادلة الآتية:

$$CH_3OH + Na \rightarrow CH_3ONa + 1/2\ H_2 \rightarrow$$

وبعدها أفاعل بروموميثان CH_3Br مع ميثوكسيد الصوديوم CH_3ONa، الذي يتأين وينتج أيون CH_3O^-، الذي يحلّ محل ذرة الهالوجين Br، في بروموميثان، وينتج ثنائي ميثيل ايثر $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$؛ كما في المعادلة الآتية:

$$^-CH_3Br + CH_3O \rightarrow {}^-CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + Br \rightarrow$$

مثال(25): أكتب معادلات كيميائية توضّح تحضير إيثيل ميثل ايثر $CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_3$، إذا توافر في المختبر الميثان CH_4 والإيثين $CH_2=CH_2$؛مستخدمًا الضوء ، والمواد الآتية:$NaOH, HCl, Cl_2, Na$

الحلّ:

الإيثر المراد تحضيره هو إيثيل ميثل ايثر $CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_3$،ويتكون من مجموعتي ألكيل مختلفتين إحداهما CH_3 والأخرى CH_3CH_2، ولذلك أستخدم أحد المركّبين العضويين لتحضير هاليد الألكيل RX ، ويستخدم الآخر لتحضير مركب الألكوكسيد RONa ،

ولذلك أضيف HCl إلى الإيثين $CH_2=CH_2$ ؛ فينتج كلورو ايثان CH_3CH_2Cl، كما في المعادلة الآتية:

$$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow$$

$$CH_3CH_2Cl \rightarrow$$

ثم أستخدم الميثان CH_4، لتحضير الألكوكسيد CH_3ONa،

حيث يتفاعل الميثان مع الكلور Cl_2، بوجود الضوء بتفاعل الاستبدال، وينتج كلورو ميثان CH_3Cl؛ كما في المعادلات الآتية: $CH_4 + Cl_2$

–

→

–

الضوء

→الضوء $CH_3Cl + HCl$

ثم أفاعل كلورو ميثان CH_3Cl، مع هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$؛ فينتج الميثانول CH_3OH ، كما يأتي: $CH_3Cl +$

$NaOH$

→

$CH_3OH + NaCl$ →

بعد ذلك؛ أفاعل الميثانول CH_3OH، مع الصوديوم Na؛ فينتج ميثوكسيد الصوديوم CH_3ONa:

$$CH_3OH + Na \rightarrow CH_3ONa + 1/2\ H_2 \rightarrow$$

ثم أفاعل كلورو إيثان CH_3CH_2Cl، مع ميثوكسيد الصوديوم؛ فينتج إيثيل ميثيل إيثر؛ كما في المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2Cl + CH_3ONa \rightarrow CH_3CH_2OCH_3 + NaCl \rightarrow$$

إجابة سؤال أتحقَّق:

أكتب معادلات كيميائية توضح تحضير الإيثر

CH

3

CH

2

–O–

CH

|

CH

3

CH

3

CH3CH2-O-CH| CH3CH3،إذا توافر في المختبر

1- كلورو بروبان$CH_3CH_2CH_2Cl$، والإيثين $CH_2=CH_2$، والمواد الآتية: , NaOH , HCl Na, H_3PO_4, H_2O

الحلّ:

لتحضي ايثر يلزم توفر هاليد الكيل اولي ومجموعة ألكوكسيد ،والايثر المطلوب تحضيره يتكون من مجموعتي الكيل

$$CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH(CH_3)CH_3$$

احداهما CH_3CH_2 ومصدرها هاليد الكيل أولي، والاخرى متفرعة مصدرها ألكوكسيد ثانوي، ولذلك نستخدم الإيثين $CH_2=CH_2$ لتحضير هاليد الكيل أولي ، ونستخدم $CH_3CH_2CH_2Cl$ لتحضير ألكوكسيد ثانوي الذي يحضر من كحول ثانوي، والمعادلات الآتية توضح تحضير الايثر المطلوب:

تحضير هاليد الألكيل: وذلك باضافة HCl الى الايثين كما يلي:

$$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$$

تحضير الألكوكسيد: نحضر كحول ثانوي ثم نحضر منه الألكوكسيد كما يلي:

$$CH_3CH_2CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + NaCl$$

$$CH_3CH_2CH_2OH$$

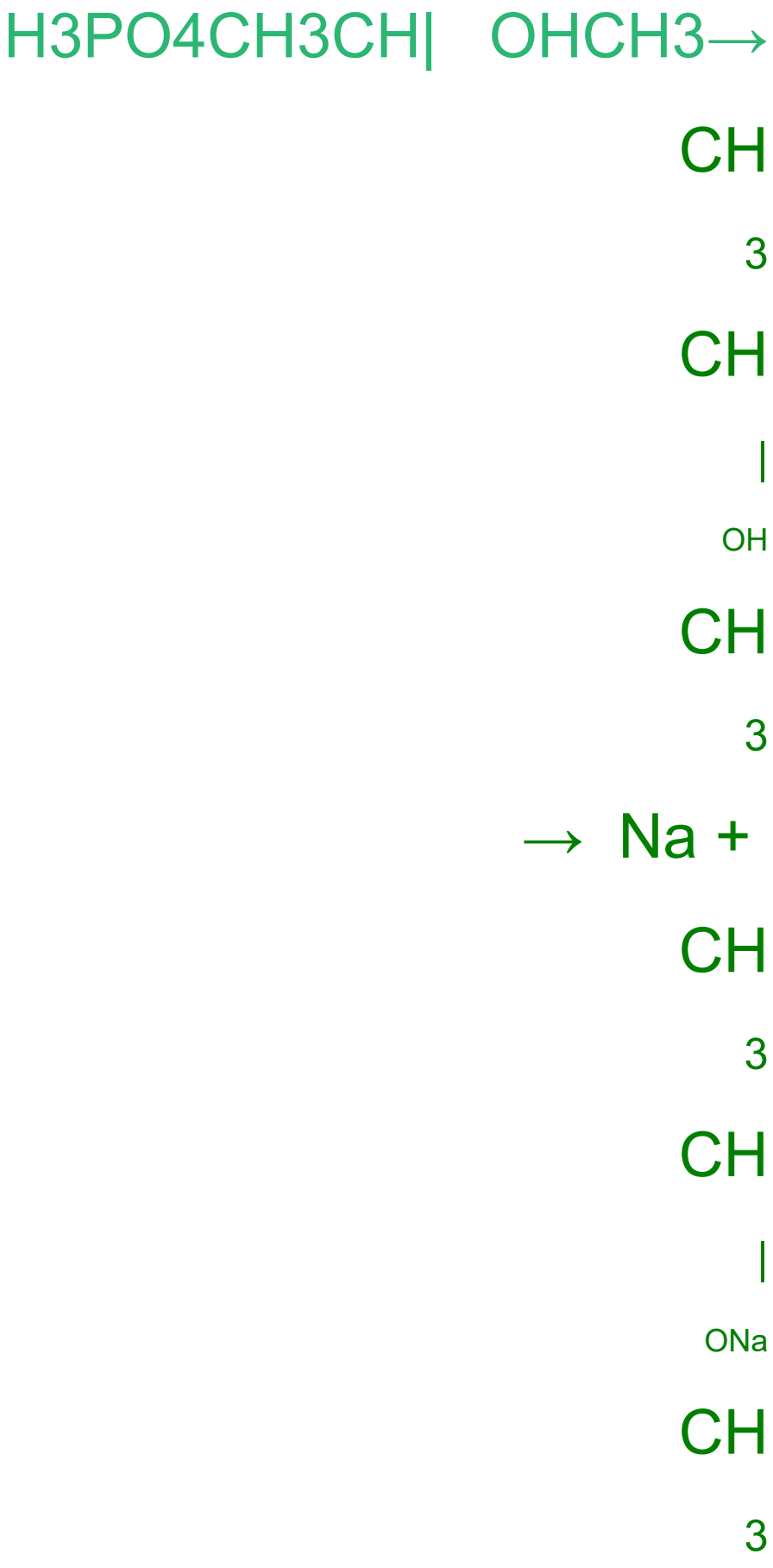
$$\xrightarrow[\Delta]{H_3PO_4\ \text{مركز}}$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$\xrightarrow[-]{H_3PO_4}$$

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


H3PO4CH3CH| OHCH3→
CH
3
CH
|
OH
CH
3
→ Na +
CH
3
CH
|
ONa
CH
3

+

1

2

H

2

CH3CH| OHCH3 + Na →CH3CH| ONaCH3 + 12 H2

تحضير الايثر المطلوب: أفاعل هاليد الالكيل ومركب الكوكسيد الثانوي كما يلي:

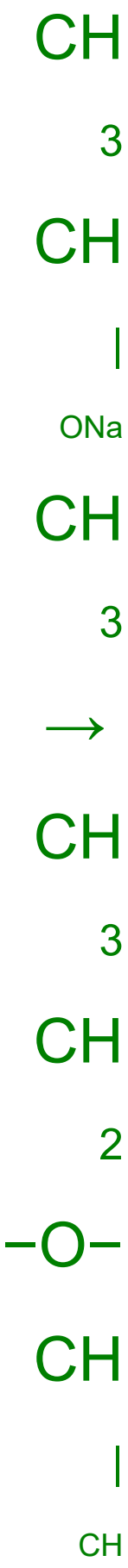
CH

3

CH

2

+ Cl


CH
3
CH
ONa
CH
3
CH
3
CH
2
–O–
CH
CH

3

CH

3

NaCl +

CH3CH2Cl + CH3CH| ONaCH3 → CH3CH2-O-CH| CH3CH3 + NaCl

تحضير الحموض الكربوكسيلية Preparation of Carboxylic Acids

يعد حمض الإيثانويك(حمض الأسيتيك) من أكثر الحموض الكربوكسيلية أهمية،

يُحضّر صناعياً على نطاق واسع عن طريق تفاعل الميثانول CH_3OH مع أول أكسيد الكربون CO؛ بوجود عامل مساعد من يود-روديوم (RhI)؛ كما في المعادلة الآتية:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{-} \rightarrow$$

RhI

$RhI \xrightarrow{CH_3COOH}$

وتُحضّر الحموض الكربوكسيلية في المختبر بطرائق عدة منها:

أكسدة الكحولات الأولية أو أكسدة الألديهايدات باستخدام عوامل مؤكسدة قوية، مثل دايكرومات الصوديوم $Na_2Cr_2O_7$ ، أو دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمضي،

وتحضر ايضاً من التحلل المائي للإستر وذلك بتفاعل الإستر مع محلول قاعدة

قوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH أو هيدروكسيد البوتاسيوم KOH ؛ فينتج

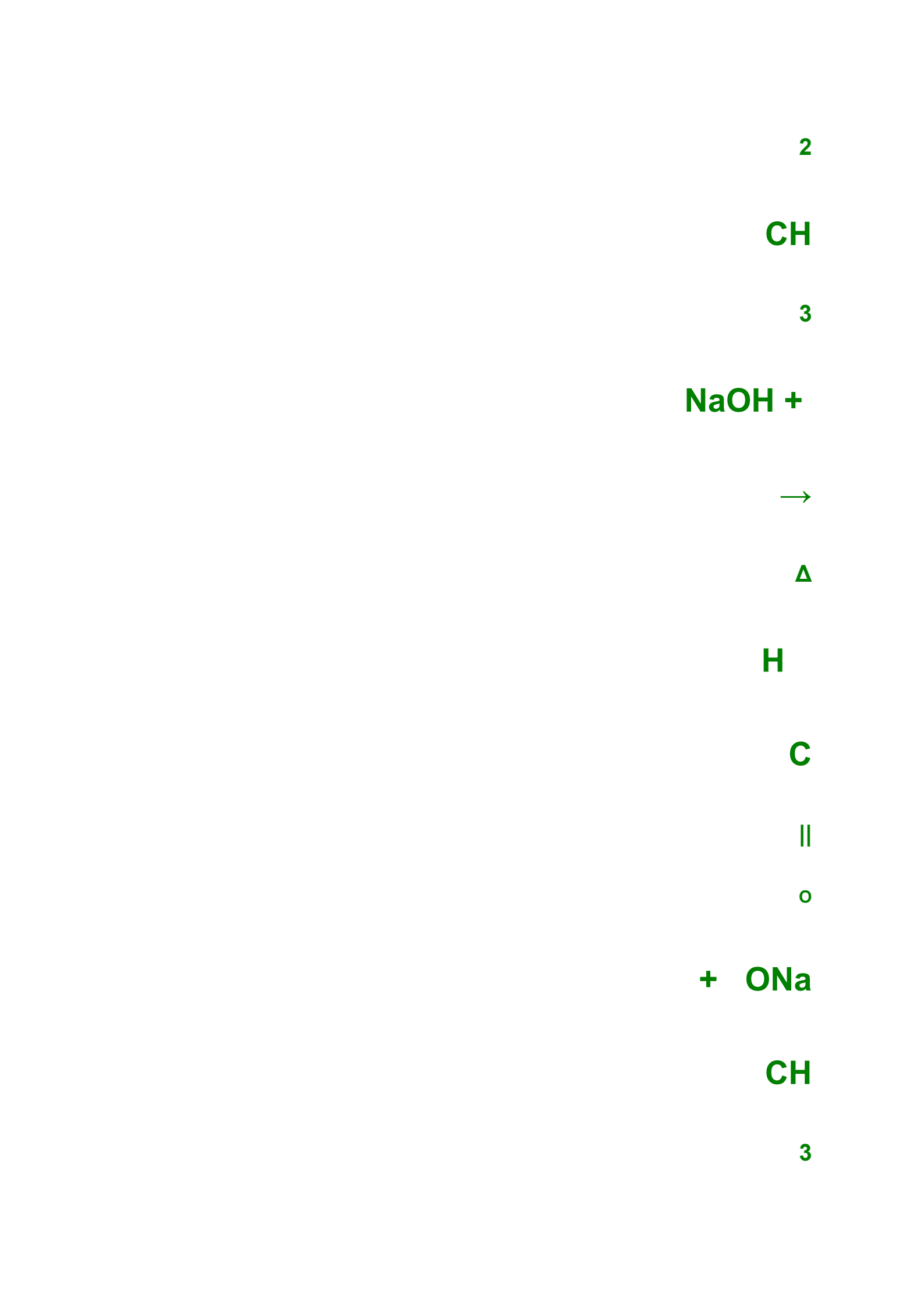
الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي الذي تجري مفاعلته مع محلول مخفف من

حمض الهيدروكلوريك HCl ؛ فينتج الحمض الكربوكسيلي.

مثال(27): أكتب معادلات كيميائية تبين تحضير حمض الميثانويك $HCOOH$؛من ميثانوات الإيثيل $HCOOCH_2CH_3$،باستخدام قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$، وحمض HCl.

الحلّ:

يُحضّر الحمض الكربوكسيلي بالتحليل المائي للإسترات، حيث يجري تسخين ميثانوات الإيثيل مع محلول القاعدة $NaOH$ ، وينتج الإيثانول وميثانوات الصوديوم؛ كما في المعادلة الآتية:


2
CH
3
NaOH +
→
Δ
H
C
||
O
+ ONa
CH
3

CH

2

OH

الميثيل ايثانوات الصوديوم ميثانوات

الايثانول

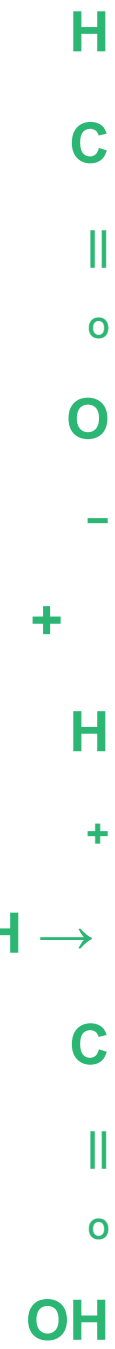
HC||OOCH2CH3 + NaOH →Δ HC||OONa +

CH3CH2OHالميثيل ايثانوات الصوديوم ميثانوات

الايثانول

يُفصل الإيثانول من المحلول بعملية التقطير، ثم يضاف حمض الهيدروكلوريك HCl ، إلى محلول ميثانوات الصوديوم المتبقي؛ فيتفاعل أيون الهيدروجين H^+ مع أيون $HCOO^-$،

وينتج حمض الميثانويك HCOOH ، كما في المعادلة الآتية:



الميثانويكحمض

$$HC||OO^- + H^+ \rightarrow HC||OOH$$

الميثانويكحمض

مثال (28):أكتب معادلات كيميائية تبين أكسدة البروبانال CH_3CH_2CHO للحصول على حمض البروبانويك CH_3CH_2COOH.

الحلّ:

يُحضّر حمض البروبانويك CH_3CH_2COOH ؛ بأكسدة البروبانال CH_3CH_2CHO ، باستخدام دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، في وسط حمضي (H^+)، كما في المعادلة الآتية:

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

H
K
2
Cr
2
O
7
/
H
+

البروبانال البروبانويك حمض

$$CH3CH2C||OH \xrightarrow{K2Cr2O7/H+} CH3CH2C||OOH$$

البروبانال البروبانويك حمض

إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلات كيميائية تبيّن تحضير حمض الميثانويك HCOOH

مخبريًا؛ من الميثان CH_4 ، مستخدمًا الضوء، والمواد الآتية: $NaOH$, $K_2Cr_2O_7$, HCl , Cl_2

الحلّ: يحضر الحمض الكربوكسيلي بأكسدة كحول أولي باستخدام $K_2Cr_2O_7$ بوسط حمضي،

لذلك نحضر من الميثان كحول أولي ثم نؤكسده باستخدام $K_2Cr_2O_7$ فينتج الميثانويك كما يلي:

$$CH_4 + Cl_2$$

–

→

–

الضوء

$$\xrightarrow{\text{الضوء}} CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + NaOH$$

→

$$\rightarrow CH_3OH + NaCl$$

$$CH_3OH$$

–

$$\rightarrow$$

$$-$$

$$-$$

$$-$$

$$-$$

$$-$$

$$-$$

$$K_2Cr_2O_7/H^+$$

$$HCOOH \xrightarrow{K2Cr2O7/H+}$$

تحضير الإسترات Preparation of Esters

تستخدم عملية الأسترة في تحضير الكثير من المركبات العضوية ذات الأهمية الكبرى

في حياتنا؛ مثل الأسبرين ومضافات لتحسين الوقود، ومُنكّهاتٍ غذائيةً، وفي صناعة النسيج، وتستخدم في صناعة الصابون، والمنظّفات، وغيرها.

يُحضّر الإستر في المختبر بطرائق عدة؛ منها تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الكحول

في وسط حمضي (محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4)، وذلك في ما يعرف بعملية الأسترة وهي العملية الأكثر شيوعًا صناعيًّا.

مثال(29):أكتب معادلات كيميائية توضح تحضير إيثانوات الميثيل CH_3COOCH_3، في المختبر إذا توافر CH_3CH_2Br , CH_4 والضوء والمواد الآتية: Br_2 , H_2SO_4 , KOH , $K_2Cr_2O_7$

الحلّ:

المركب CH_3COOCH_3؛هو إستر ينتج من تفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول في وسط حمضي، وبالتدقيق في صيغته؛يمكن تحديد الجزء المشتق من الحمض والجزء المشتق من الكحول

كما يأتي:

CH_3

$\therefore$ C

OCH_3

||

O

الحمض من $\therefore$ الكحول من

CH3 C ∴ OCH3|| O

الحمض من ∵ الكحول من

ألاحظ أن الجزء المشتق من الحمض يتكون من ذرتي كربون؛ولذلك

أستخدم المركبCH_3CH_2Br ، لتحضير الحمض الكربوكسيلي CH_3COOH ،بينما يتكون

الجزء المشتق من الكحول من ذرة كربون واحدة؛ فأستخدم المركبCH_4، لتحضير الكحول، والمعادلات الآتية توضح ذلك:

أفاعل برومو إيثانCH_3CH_2Br، مع هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، فينتج الإيثانول CH_3CH_2OH، كما في المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3CH_2OH + KBr \rightarrow$$

ثم تجري أكسدة الإيثانول CH_3CH_2OH،باستخدام $K_2Cr_2O_7$، بوسط حمضي،

وينتج حمض الإيثانويك CH_3COOH ، كما في المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[K_2]{}$$

Cr

2

O

7

/

H

+

$K2Cr2O7/H+ \quad CH_3COOH \rightarrow$

ثم يجري تحضير الميثانول CH_3OH، من الميثان CH_4 كما يأتي:

أفاعل الميثان CH_4، مع البروم بوجود الضوء؛ فينتج بروموميثان CH_3Br، كما يأتي:

$$CH_4 + Br_2$$

−

→

−

الضوء

$\rightarrow$الضوء $CH_3Br + HBr$

ثم أفاعل برومو ميثان CH_3Br، مع هيدروكسيد البوتاسيوم KOH؛ فينتج الميثانول CH_3OH، كما في المعادلة الآتية: $CH_3Br +$

KOH

$\rightarrow$

$\rightarrow$ $CH_3OH + KBr$

بعدها أفاعل الميثانول CH_3OH، مع حمض الايثانويك CH_3COOH،في وسط حمضي،

وينتج الإستر CH_3COOCH_3؛ كما في المعادلة الآتية:

CH

3

C

$||$

O
+ OH
CH
3
OH
⇌
H
+
CH
3
C
O
OCH
3

+

H

2

O

CH3C||OOH + CH3OH ⇌H+ CH3C||OOCH3 + H2O

إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلات كيميائية تبيّن تحضير إيثانوات الإيثيل $CH_3COOCH_2CH_3$ ؛ بدءًا من الإيثانال CH_3CHO ، وباستخدام المواد الآتية:

$Ni, H_2 , H_2SO_4 , K_2Cr_2O_7$

الحلّ: يحضر الاستر من تفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول، ولذلك نحدد الشق المشتق من الحمض في الاستر وكذلك الشق المشتق من الكحول، كمايلي:

$CH_3CO \setminus OCH_2CH_3$

الجزء المشتق من الكحول OCH_2CH_3 ، الجزء المشتق من الحمض CH_3CO

كلا الجزئين يتكون من ذرتي كربون ، لذلك نقسم الإيثانال CH_3CHO الى قسمين :

نستخدم أحدهما لتحضير الحمض الكربوكسيلي، فنؤكسد الايثانال باستحدام $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمضي للحصول على الايثانويك CH_3COOH، كما يلي:

+

CH

3

C

||

O

OH

CH3C||OH →K2Cr2O7/H+ CH3C||OOH

اما الكحول فنحصل عليه من اختزال القسم المتبقي من الايثانال باضافة الهيدروجين،كما يلي:

CH

3

C

||

O

+ H

H

2

→

Ni

CH

3

CH

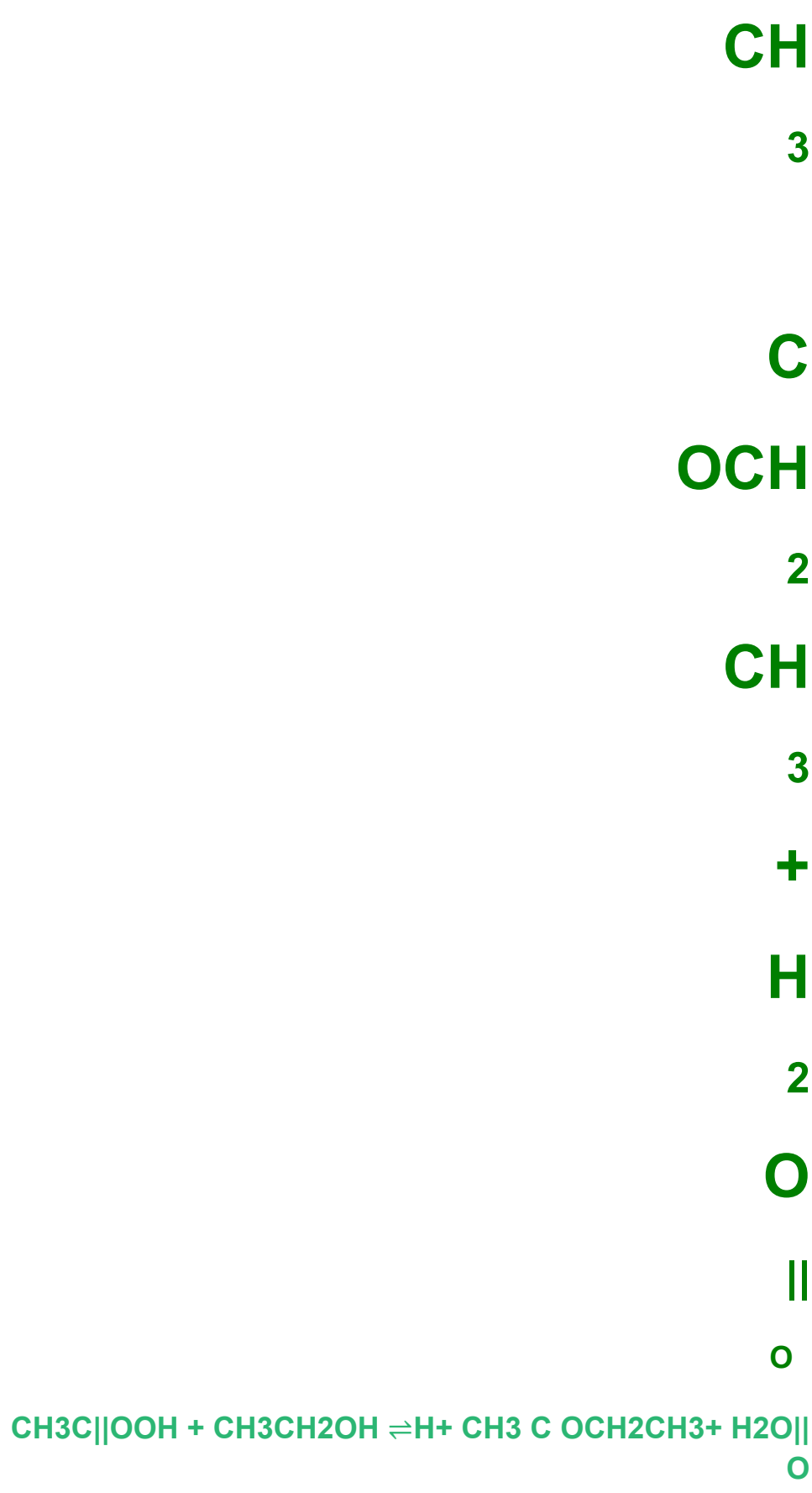
2

OH

CH3C||OH + H2 →Ni CH3CH2OH

ثم نفاعل الحمض الكربوكسيلي CH_3COOH مع الكحول CH_3CH_2OH في وسط حمضي فنحصل على الاستر ايثانوات الايثيل كما يلي:

CH
3
C
O
+ OH
CH
3
CH
2
OH
H
+



CH3C||OOH + CH3CH2OH ⇌H+ CH3 C OCH2CH3+ H2O||
O

الإثراءُ والتوسع: تحضير حمض الفورميك من أكسدة الكتلة الحيوية

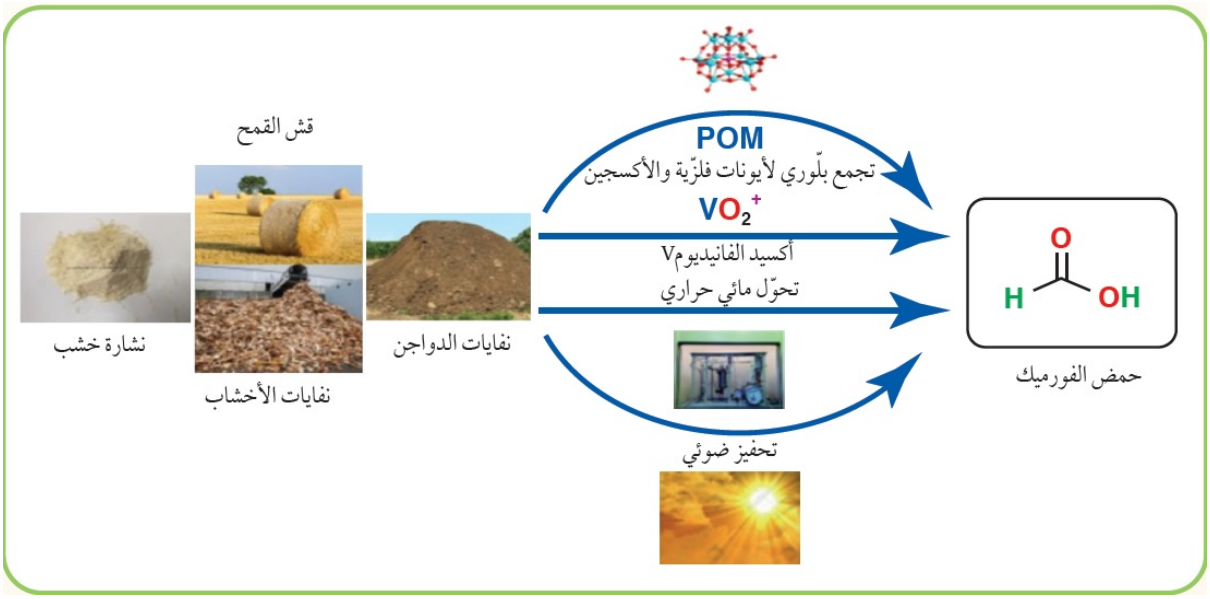
يعدّ حمض الفورميك أو حمض الميثانويكHCOOH، من المواد الكيميائية المهمة في صناعات متعددة منها؛صناعة المنسوجات، والأدوية، والمواد الكيميائية الغذائية، وصناعة الجلود، والدباغة، ويستخدم مادةً حافظةً ومضادة للجراثيم في أعلاف الماشية. وكذلك يتوقع أن يصبح حمض الفورميك مصدرا لوقود الهيدروجين؛ إذ يمكن الحصول على حوالي 100 % من الهيدروجين المخزّن فيه لاستخدامه في خلايا الوقود.

ويحضر حمض الفورميك بعدة طرائق؛ وأكثرها شيوعا التحلّل المائي لميثانوات الميثيل، حيث يجري تحضيره صناعيًا بتفاعل أول أكسيد الكربون مع الميثانول مكونًا ميثانوات الميثيل، وبعد ذلك تتحلّل ميثانوات الميثيل في الماء لينتج حمض الميثانويك وكحول الميثانول، ويفصل الحمض، ثم يعاد استخدام

الميثانول مرة أخرى لتكوين ميثانوات الميثيل، وهكذا.

أما في الوقت الحاضر؛ فهناك دراسات متعددة تركز على الكتلة الحيوية Biomass ، بوصفها مصدرًا للحصول على حمض الفورميك؛ نظرا لوفرتها وتدني تكلفتها. يطلق مصطلح الكتلة الحيوية على المخلفات العضوية للمحاصيل المختلفة، مثل قشّ القمح، ومخلفات الأخشاب، ونشارة الخشب، ومخلفات الدواجن.

حيث تجري أكسدة الكتلة الحيوية تحت ظروف مختلفة كما في الشكل، فتتحلّل وتتحول إلى حمض الفورميك؛بوجود فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، والأكسجين O_2 ، بوصفهما عاملان مؤكسدان.


قش القمح
نشارة خشب
نفايات الأخشاب
نفايات الدواجن
POM
تجمع بلّوري لأيونات فلزّية والأكسجين
VO_2^+
أكسيد الفانيديوم V
تحوّل مائي حراري
تحفيز ضوئي
O
H
OH
حمض الفورميك