

حيث تدل الحلقة داخل الشكل على عدم تركز الإلكترونات الستة عند ذرات كربون معينة.

### تحضير البنزين فى الصناعة :

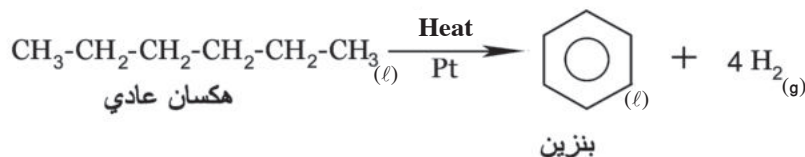
#### ١ - من قطران الفحم :

عند إجراء التقطير الاتلافي للفحم الحجري ( تسخينه بمعزل عن الهواء ) - يتحلل إلى غازات وسوائل أهمها مادة سوداء ثقيلة تسمى قطران الفحم - ويتبقى فحم الكوك. وعند إجراء عملية التقطير التجزيئى لقطران الفحم نحصل على مركبات عضوية لها أهمية اقتصادية كبيرة. وما يهمنا هو البنزين الذى نحصل عليه عند درجة  $80-82^{\circ}\text{C}$ .

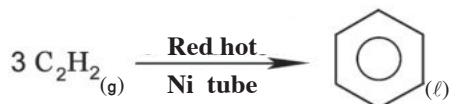
#### ٢ - من المشتقات البترولية الأليفاتية :

نظراً للطلب الكبير على البنزين العطرى باعتبارها مادة أولية هامة فى الصناعات الكيميائية - أمكن الحصول عليه من المشتقات البترولية الأليفاتية بإحدى طريقتين :

أ - من الهكسان العادى : يمرر الهكسان العادى فى درجة حرارة مرتفعة على عامل حفز يحتوى على البلاتين - وتسمى هذه الطريقة إعادة التشكيل المحفزة Catalytic reforming

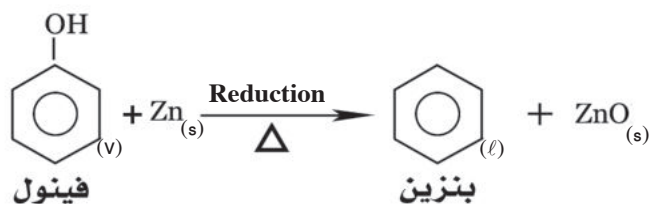


ب - بلمرة الايثاين : إمرار الايثاين فى أنبوبة من النيكل مسخنة لدرجة الإحمرار .



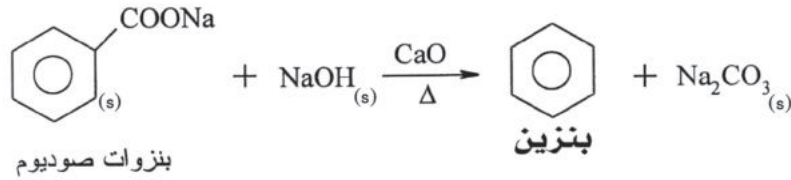
#### ٣ - من الفينول :

وذلك بإمرار بخار الفينول على مسحوق الزنك الساخن الذى يختزل الفينول إلى البنزين .



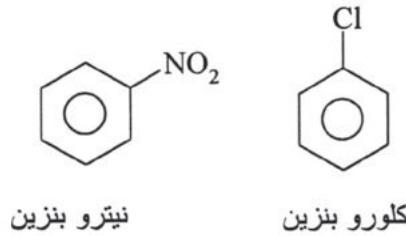
### تحضير البنزين في المختبر :

يحضر البنزين نقياً في المختبر من التقطير الجاف لملح بنزوات الصوديوم مع الجير الصودي (مثل تفاعل تحضير الميثان في المعمل) .



### تسمية مشتقات البنزين :

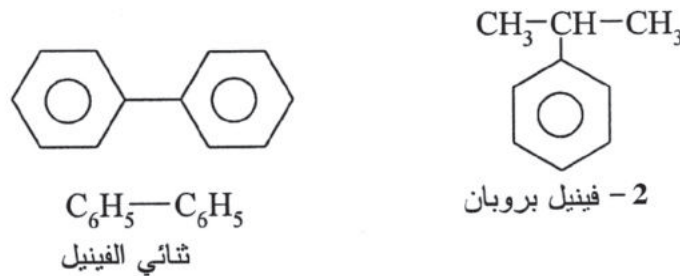
١- يسمى مشتق البنزين أحادي الإحلال بذكر أسم الذرة أو المجموعة الداخلة مصحوباً بكلمة بنزين وتهاجم الذرة أو المجموعة الداخلة أى ذرة من الذرات الستة المتكافئة في الحلقة .



### شق أو مجموعة الأريل : Aryl radical (Ar-)

هو الشق الناتج من نزع ذرة هيدروجين من المركب الأروماتى ويرمز له بالرمز (Ar-) فعند نزع ذرة هيدروجين مثلاً من جزيء البنزين يسمى شق الأريل الناتج شق الفينيل . (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-)Phenyl

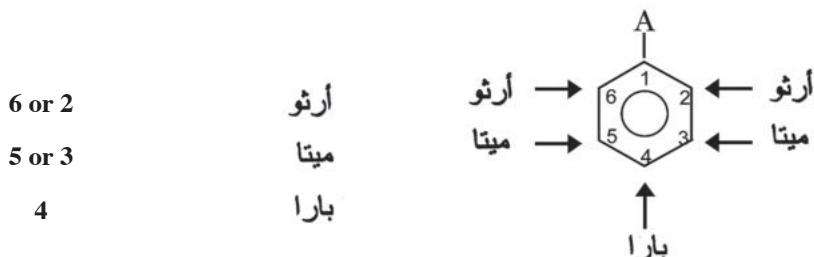
### تدريب : تسمية بعض المركبات الأروماتية:



ما الفرق بين ثنائي الفينيل والنفتالين؟ أكتب الصيغة الجزيئية لكل منهما؟

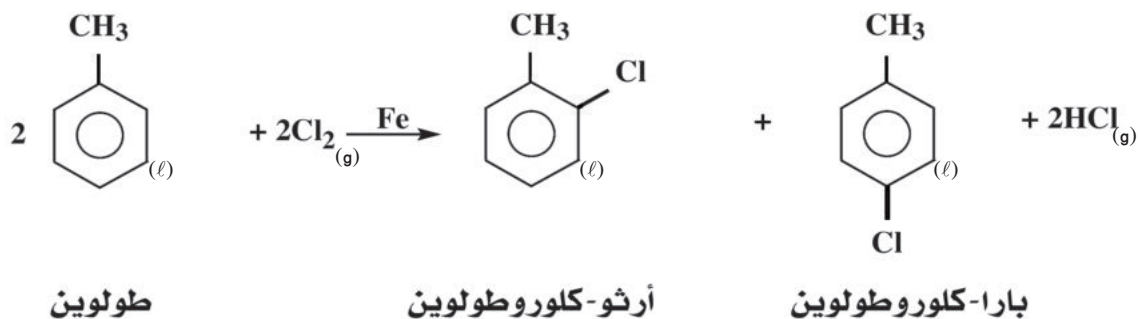
٢ - إذا كان البنزين ثنائى الإحلال فيوجد فى ثلاثة متشابهات هى أرثو Ortho ويرمز لها

(o-) وميتا Meta ويرمز لها (m-) وبارا Para ويرمز لها (p-).



ويعتمد نوع الناتج على طبيعة المجموعة أو الذرة التى استبدلت ذرة الهيدروجين الأولى (A) وقد وجد أن هناك مجموعات توجه للموقعين أرثو وبارا ومجموعات أخرى توجه للموقع ميتا. ومن المجموعات التى توجه إلى الأرثو والبارا مجموعة الألكيل (R-)، مجموعة الهيدروكسيل (OH-)، ومجموعة الأمين (NH<sub>2</sub>-) وذرة الهالوجين (X-).

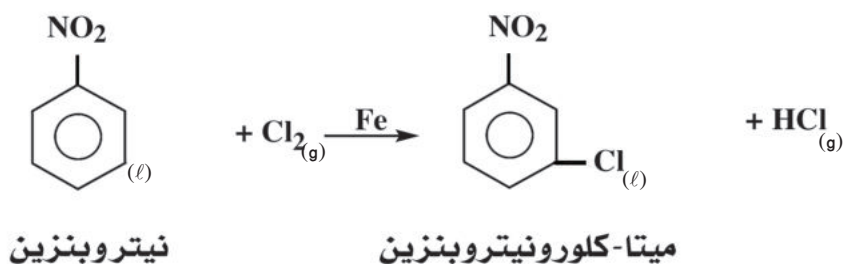
مثال :



ومن المجموعات التى توجه للموقع ميتا مجموعة الألدهيد (CHO-)، مجموعة الكيتون

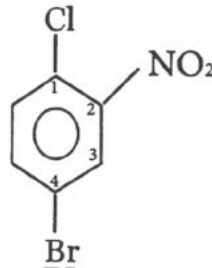
(CO-)، مجموعة الكربوكسيل (COOH-) ومجموعة النيترو (NO<sub>2</sub>-)

مثال :





٣ - إذا كان البنزين ثلاثي الإحلال فلا يمكن استخدام التعبيرات أرثو وميتا وبارا - بل ترقم ذرات الكربون في الحلقة ونحدد رقم ذرة الكربون المرتبطة بكل مجموعة - ثم ترتب التسمية حسب الحروف الأبجدية باللغة اللاتينية فمثلاً يكتب البروم قبل الكلور، والكلور قبل النيترو.



4 - برومو - 1 - كلورو - 2 - نيترو بنزين

**ويلاحظ أن تسمية الأيوباك تأخذ بالتسمية عن طريق الأرقام فقط.**

### الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل شفاف لا يمتزج بالماء له رائحة مميزة يغلي عند  $80^{\circ}\text{C}$

### الخواص الكيميائية :

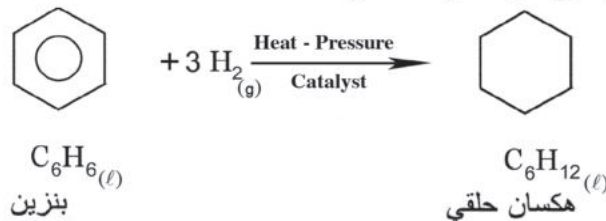
يشتعل البنزين مصحوبا بدخان أسود مما يعنى أنه يحتوى على نسبة كبيرة من الكربون. ويتفاعل البنزين بنوعين من التفاعلات هما الإضافة والإحلال .

### أ - تفاعلات الإضافة :

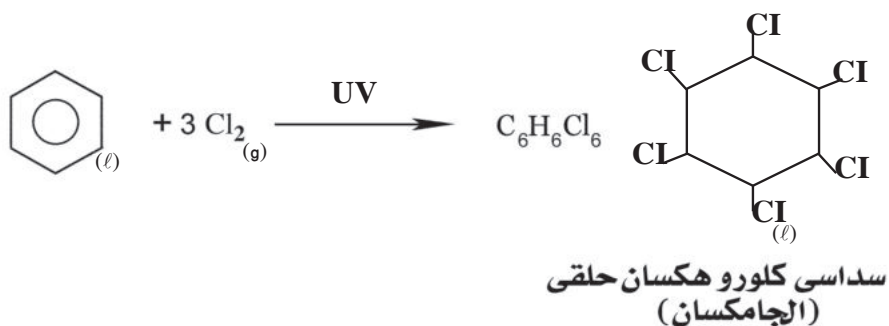
بالرغم من إحتواء جزئ البنزين على روابط مزدوجة إلا أن تفاعلات الإضافة في البنزين صعبة ولا تحدث إلا تحت ظروف خاصة .

١ - إضافة الهيدروجين (هدرجة) : يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالضغط والحرارة وفي

وجود عامل حفاز لينتج الهكسان الحلقي .



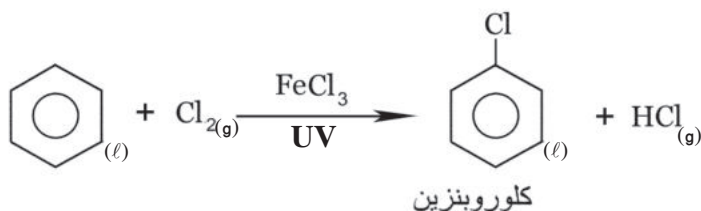
٢ - الهلجنة : يتفاعل البنزين مع الكلور أو البروم فى ضوء الشمس (UV) ويتكون سداسى هالو الهكسان الحلقى . فمع الكلور يتكون المبيد الحشرى المعروف بالجامكسان .



ب- تفاعلات الإحلال:

تعتبر تفاعلات الإحلال هى التفاعلات المهمة للبنزين لأنها تمكننا من الحصول على مركبات لها أهمية اقتصادية كبيرة-ويتم فى هذه التفاعلات استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرات أو مجموعات أخرى.

١-الهلجنة:



يمكن استبدال ذرة أو أكثر من ذرات هيدروجين حلقة البنزين بذرات هالوجين فى وجود عامل حفز مناسب - فيتفاعل البنزين مع الكلور وفى وجود كلوريد الحديد (III) كعامل حفز معطيا الكلوروبنزين.

★ تنتج هاليدات الأريل بكميات كبيرة لاستخدامها كمبيدات حشرية ولعل أكثرها استخداماً هو مبيد (D.D.T) المعروف وهو مركب ثنائى كلورو ثنائى فينيل ثلاثى كلوروإيثان وترجع سميه (D.D.T) إلى أن الجزء  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$  من الجزيء يذوب فى النسيج الدهنى للحشرة فيقتلها. وقد وصف مركب (DDT) بأنه أقبح مركب كيميائى وذلك لمشاكله البيئية المترتبة على استخدامه.

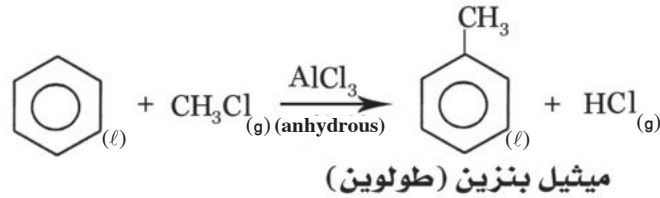




### ٢- الألكلة : Alkylation

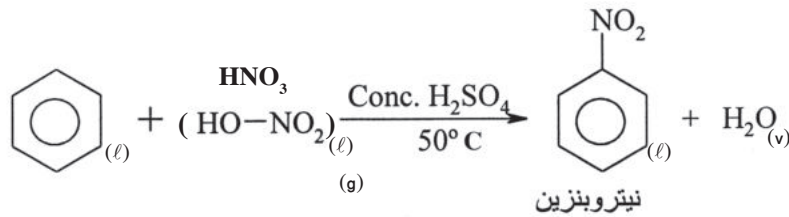
#### تفاعل فريدل - كرافت Friedel - Craft

يتفاعل البنزين مع هاليدات الألكيل (RX) فتحل مجموعة الألكيل محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين ويتكون الكيل بنزين - ويتم هذا التفاعل في وجود مادة حفازة مثل كلوريد الألومنيوم اللامائي (anhydrous)



### ٣- النيترة :

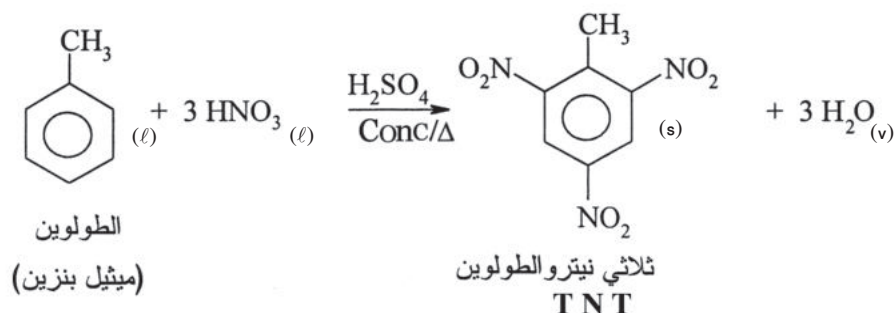
يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك في وجود حمض الكبريتيك المركز - فتحل مجموعة النيترو ( $\text{NO}_2$ ) محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين .



ويلاحظ أن مركبات عديد النيترو العضوية مواد شديدة الانفجار لأن جزيئاتها تحتوى على وقودها الذاتى وهو الكربون أما الأكسجين فهو المادة المؤكسدة - مثل هذه المركبات تحترق بسرعة وتنتج كمية كبيرة من الحرارة والغازات فيحدث الانفجار ويعمل ذلك بضعف الرابطة N-O لتكون الرابطين القويتين C - O في ثانى أكسيد الكربون والرابطة N-N في جزئ النيتروجين .

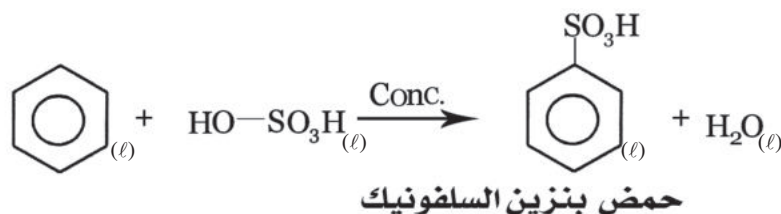
طاقة الربط KJ/mol	الرابطة
201	N - O
358	C - O
941	N - N

ومن مركبات النيترو العضوية المتفجرة التى أنتج منها ملايين الأطنان خلال الحرب العالمية الثانية ومازال إنتاجها مستمراً مادة **T.N.T** وهى ثلاثى نيترو الطولوين **Trinitrotoluene** ويحضر بتفاعل خليط النيترة ( حمض النيتريك والكبريتيك المركزين بنسبة ١ : ١ ) مع الطولوين .

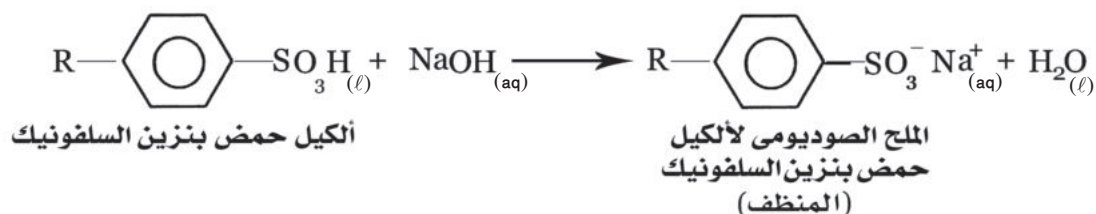


#### ٤- السلفنة : Sulphonation

هى إدخال مجموعة حمض السلفونيك ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) محل ذرة هيدروجين فى حلقة البنزين - ويتم ذلك بتفاعل البنزين العطرى مع حمض الكبريتيك المركز فيتكون حمض بنزين السلفونيك.

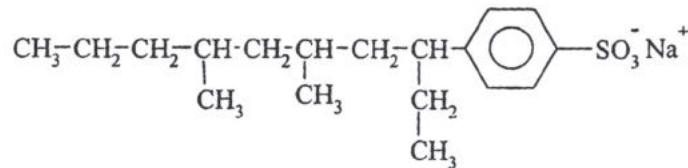
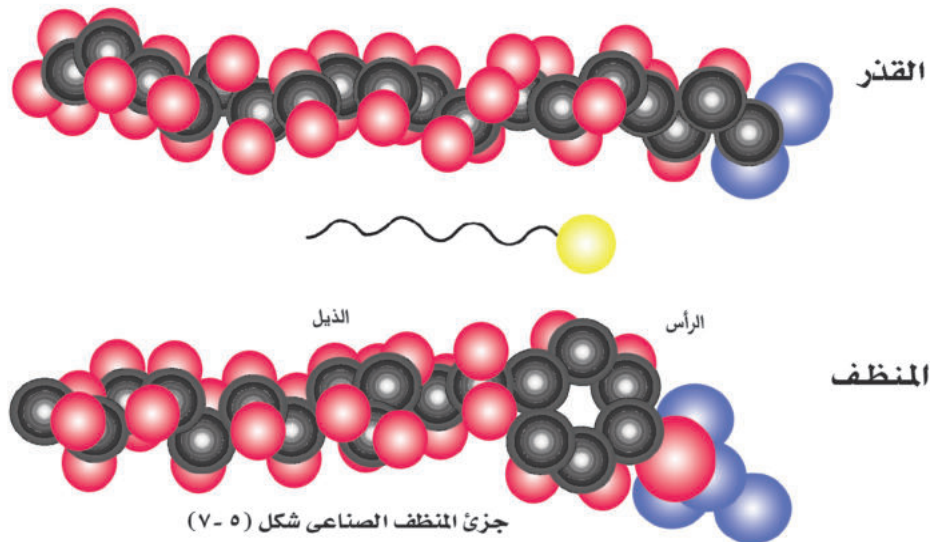


\* تقوم صناعة المنظفات الصناعية أساساً على مركبات حمض السلفونيك الأروماتية بعد معالجتها بالصودا الكاوية لنحصل على الملح الصوديومى القابل للذوبان فى الماء .

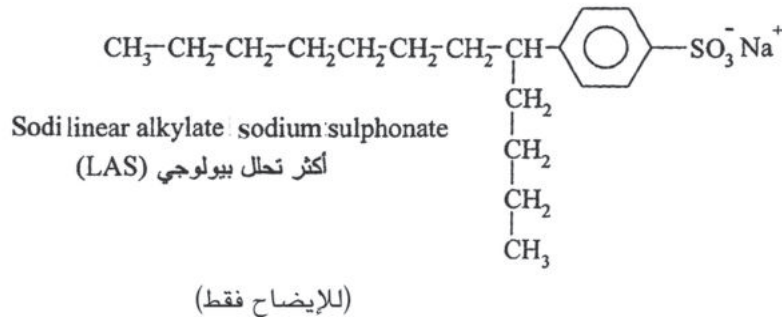




ويتضح أن جزيء المنظف يتكون من جزأين ( الذيل ) وهو عبارة عن السلسلة الهيدروكربونية الطويلة وهى كارهة للماء hydrophobic والجزء الآخر هو الرأس وهو مجموعة متأينة وهى محبة للماء hydrophilic



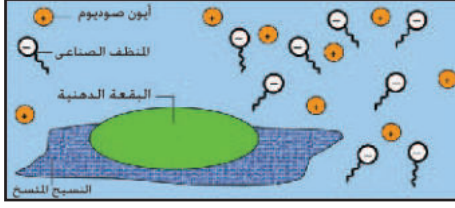
الكيل بنزين سلفونات الصوديوم (المنظف)  
Sodialkyl benzene Sodium sulphonate (ABS) (للايضاح فقط)  
لا يتحلل بيولوجيا بسهولة



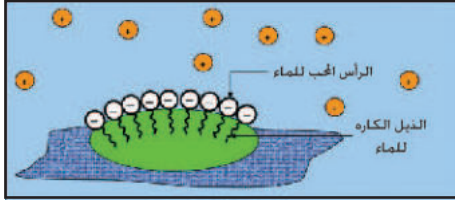


## كيفية عمل المنظف الصناعي :

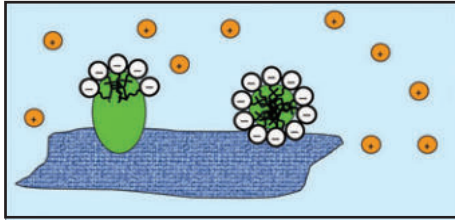
لا يصلح الماء في إزالة البقع الدهنية من على الأنسجة، لأنها من المواد العضوية، بينما الماء مذيب قطبي، ولهذا تستخدم المنظفات الصناعية. وفيما يلي نوضح دور المنظف الصناعي في عملية التنظيف.



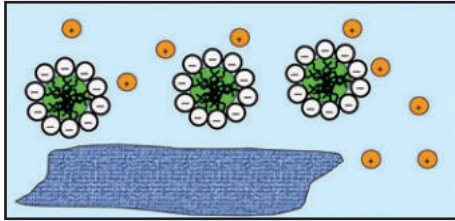
(أ)



(ب)



(ج)



(د)

كيفية عمل المنظفات الصناعية  
شكل (٨ - ٥)

١ - إضافة المنظف الصناعي إلى الماء تقلل من التوتر السطحي، وهو ما يزيد من قدرة الماء على تندية (بلل) النسيج المراد تنظيفه. كما في شكل (٥ - ٨ - أ).

٢ - تترتب جزيئات المنظف نفسها بحيث يتجه الذيل الكاره للماء من كل جزيء ناحية البقعة الدهنية ويلتصق بها، أما الرأس المحب للماء، فإنه يتجه نحو الماء، وبذلك تغطي البقعة الدهنية بجزيئات المنظف كما في شكل (٥ - ٨ - ب).

٣ - يؤدي الاحتكاك الميكانيكي أثناء عملية الغسيل على طرد القاذورات وتكسييرها إلى كرات صغيرة كما في شكل (٥ - ٨ - ج).

٤ - تنفصل الكرات نتيجة للتنافر الحادث بين رؤوس جزيئات المنظف (متشابهة الشحنة) وتتعلق في الماء على هيئة مستحلب ويتم التخلص منها بعملية الشطف كما في شكل (٥ - ٨ - د).



## تقويم الهيدروكربونات

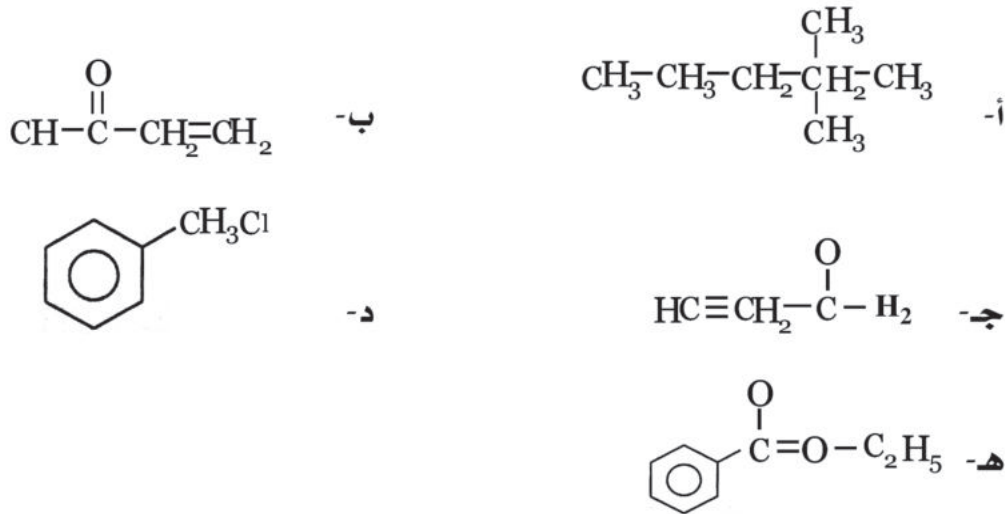
١ - أكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات التالية، ثم أكتب الاسم الصحيح لكل منها  
تبعاً لنظام الإيوباك

- أ - 3 - بنتين  
ب - 1,1 - ثنائي ميثيل إيثين  
ج - 3 - برومو بروبان  
د - 2 - إيثيل - 3 - ميثيل بيوتان

٢ - أكتب الصيغ الآتية تمثل الكانات أو الكينات أو الكاينات أو الكانات حلقية :



٣ - أكتب الصيغ البنائية التالية بطريقة صحيحة :



٤ - أكتب الصيغ البنائية للمركبات الآتية :

- أ - 3 - ميثيل - 1 - بنتين .  
ب - 4 - بروبييل - 2 - هبتين .

- 4 - ميثيل - 1 - هكسين
- 1 - كلورو-2- فينيل ايثان .
- 4 - كلورو - 4 - ميثيل - 2 - بنتين .

٥ - أكتب الصيغة البنائية للهيدروكربونات الآتية :

- أ - هيدروكربون غير حلقى به ست ذرات كربون وأثنان من الروابط المزدوجة .
- ب - هيدروكربون غير حلقى به ست ذرات كربون وثلاث روابط ثلاثية .
- ج - هيدروكربون غير حلقى به خمس ذرات كربون ورابطة مزدوجة واحدة .
- هـ - هيدروكربون حلقى به خمس ذرات كربون وكل الروابط فيه أحادية .

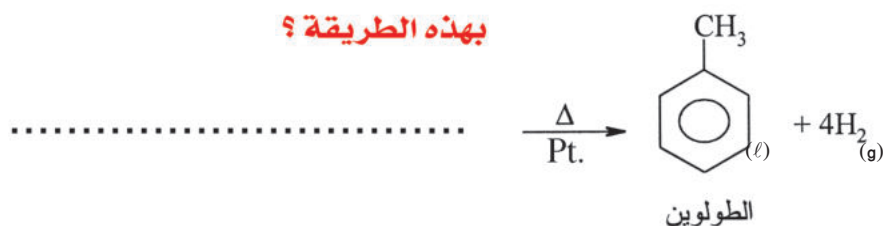
٦ - أى التفاعلات الآتية يعتبر تفاعل إضافة :

1.  $\text{C}_4\text{H}_{8(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_{2(g)}$
2.  $\text{C}_7\text{H}_{16(l)} \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_8(l) + 4\text{H}_{2(g)}$
3.  $\text{C}_6\text{H}_{6(l)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_{(l)} \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{10(l)} + \text{HCl}_{(g)}$
4.  $\text{C}_3\text{H}_{6(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_{2(g)}$

٧ - يمكن تحضير البنزين من الهكسان العادى بإمراره على عامل حفز فى درجة حرارة

مرتفعة بطريقة تسمى إعادة التشكيل . ماهو الألكان الذى يمكن استخدامه لتحضير الطولوين

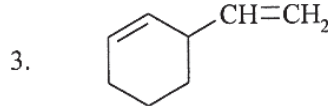
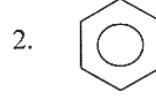
بهذه الطريقة ؟



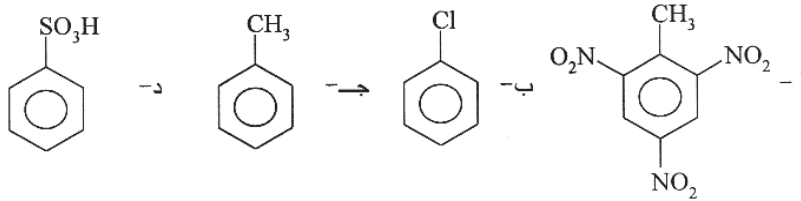


٨ - ما عدد مولات الهيدروجين اللازمة للتفاعل مع واحد مول مما يأتي للحصول على

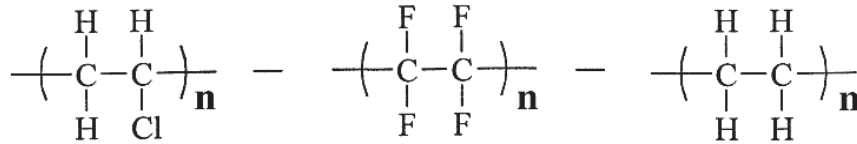
مركبات مشبعة :



٩ - ما المواد اللازمة لتحضير كل مما يأتي :



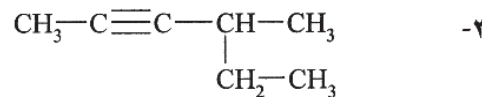
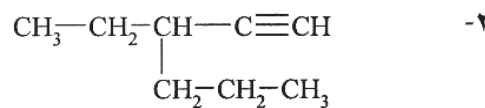
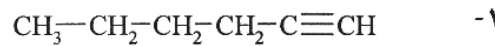
١٠ - أرسم الصيغة البنائية للمونومرات اللازمة لتحضير البولييمرات الآتية :

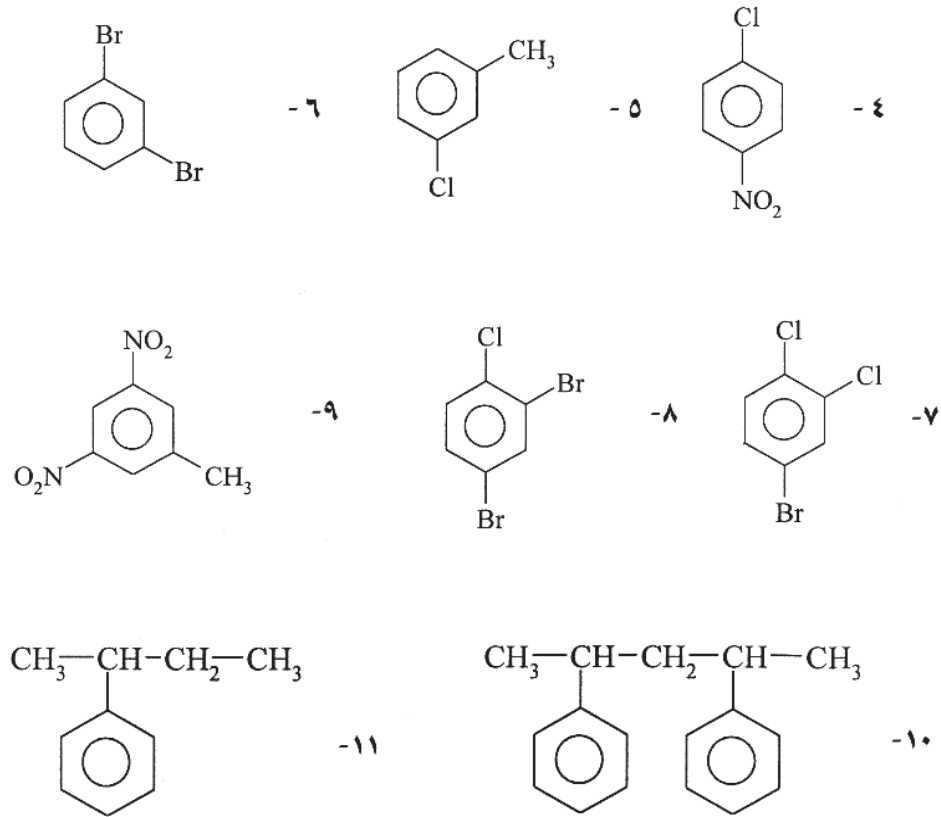


١١ - أرسم الثلاثة وحدات المتكررة الأولى لبولييمرات الإضافة للمونومرات الآتية :

الايثين - 2,1 - ثنائي كلوروايثين - 2 - ميثيل - 1 - بروبين

١٢ - اكتب أسماء المركبات الآتية بنظام الأيوباك :





١٣ - علل :

أ - وفرة المركبات العضوية .

ب - الصيغة البنائية أفضل من الصيغة الجزيئية .

ج - الألكانات مركبات مشبعة بينما الألكينات غير مشبعة .

١٤ - أشرح الخطوات التي تجريها للكشف عن عنصرى الهيدروجين والكربون فى مركب

عضوى مع كتابة معادلات التفاعل رمزية و متزنة ؟



١٥ - كيف يحضر غاز الميثان في المعمل - أرسم الجهاز المستخدم وأكتب معادلة التفاعل .

١٦ - وضح كيف يحضر غاز الايثين في المعمل مع رسم الجهاز المستخدم وكتابة معادلة التفاعل .

١٧ - أشرح تأثير غاز الايثين على :

١ - محلول البروم      ٢ - محلول برمنجنات البوتاسيوم (في وسط قلوى)

١٨ - كيف تحصل على الايثانال ( الاسيتالدهيد ) من الايثانين .

١٩ - أشرح تفاعل الايثين مع كل من المركبات الآتية :

الهيدروجين - البروم المذاب في رابع كلوريد الكربون - هاليد الهيدروجين

٢٠ - كيف يحضر البنزين من بنزوات الصوديوم ؟ أكتب معادلة التفاعل .

٢١ - صف ما يحدث في كل من الحالات الآتية موضحاً الظروف اللازم توافرها لإتمام التفاعل .

أ - هدرجة البنزين في وجود عامل حفاز

ب - سلفنة البنزين .

ج - الحصول على الطولوين من البنزين .

٢٢ - أكتب معادلات رمزية تمثل التفاعلات الآتية :

- |                            |                          |
|----------------------------|--------------------------|
| ١ - تفاعل إضافة            | ٢ - تفاعل بلمرة بالإضافة |
| ٣ - تفاعل نزع              | ٤ - تفاعل هيدرة حفزية    |
| ٥ - تفاعل تكسير حفزي حراري | ٦ - تفاعل أكسدة          |
| ٧ - تفاعل إحلال            | ٨ - تفاعل فريدل - كرافت  |
| ٩ - تفاعل باير             | ١٠ - تفاعل سلفنة         |
| ١١ - تفاعل نيترة           | ١٢ - تفاعل هلجنة         |
| ١٣ - تفاعل هدرجة           | ١٤ - تفاعل نزع للماء     |

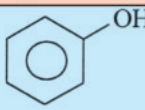
### مشتقات الهيدروكربونات

#### مقدمة :

اعتمد تصنيف المركبات العضوية فى الماضى على خواصها الفيزيائية مثل الرائحة والطعم وبعض خواصها الكيميائية ومع تقدم طرق التحليل الكيميائى وجد أن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات تعزى إلى وجود مجموعات معينة تسمى المجموعات الوظيفية .

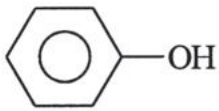
#### المجموعات الوظيفية أو الفعالة :

هى عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات مرتبطة بشكل معين وتكون ركنا من جزئ المركب ولكن فاعليتها ( وظيفتها ) تتغلب على خواص الجزيء بأكمله . وقد صنفت المركبات العضوية إلى مجموعات يختص بكل منها مجموعة وظيفية معينة ويبين الجدول التالى أقسام المركبات العضوية والمجموعة الوظيفية المميزة لكل قسم .

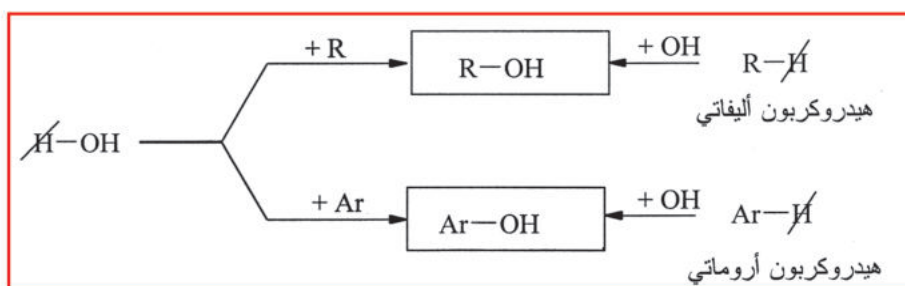
القسم	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية	مثال
الكحولات	$R-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	$CH_3OH$ كحول مثيلي
الفينولات	$Ar-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	 الفينول
الاثيرات	$R-O-R$	الاثيرية $-O-$	$CH_3-O-CH_3$ اثير ثنائي الميثيل
الالدهيدات	$R-CHO$	الفورميل $\begin{matrix} H \\   \\ -C=O \end{matrix}$	$CH_3-CHO$ اسيتالدهيد
الكيتونات	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-R$	الكربونيل $-C=O$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ CH_3-C-CH_3 \end{matrix}$ أسيٲون
الأحماض الكربوكسيلية	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	الكربوكسيل $-COOH$	$CH_3COOH$ حمض الاسٲيك
الاسٲرات	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OR$	الأسٲر $-COOR$	$CH_3COOC_2H_5$ اسٲر اسٲينات الأيٲيل
الأمينات	$R-NH_2$	الأمين $-NH_2$ ( أمينو )	$C_2H_5NH_2$ ايٲيل أمين

## الكحولات والفينولات

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوى جزيئاتها على مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل - فإذا اتصلت مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة ألكيل (R) سمى المركب كحولاً ، أما إذا اتصلت بمجموعة أريل (Ar) سمى المركب فينولاً .

Ar—OH فينول	R—OH كحول
 حمض كربويك (فينول)	CH <sub>3</sub> OH كحول مثيلي

ويمكن اعتبار الكحولات والفينولات إما مشتقات من الماء باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة ألكيل أو أريل - أو مشتقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات الأليفاتية أو الأروماتية وذلك باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة هيدروكسيل أو أكثر .



## (١) الكحولات Alcohols

التسمية :

هناك طريقتان لتسمية الكحولات وهى :

أ - التسمية تبعاً لمجموعة الألكيل ( التسمية الشائعة ) :

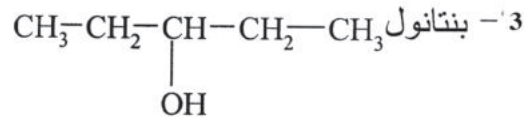
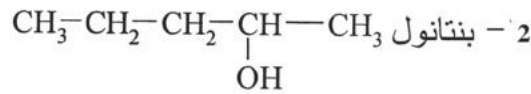
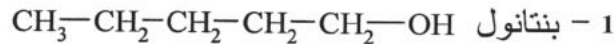
وتسمى فيها الكحولات تبعاً لمجموعة الألكيل تسبقها كلمة كحول مثل كحول ميثيلي



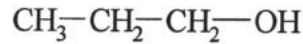


### ب - التسمية تبعاً لنظام الأيوباك :

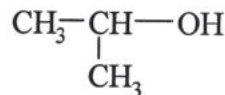
يشتق اسم الكحول من الألكان المقابل ( المحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون )  
ثم تضاف النهاية ( ول ) مثل  $\text{CH}_3\text{OH}$  ميثانول ،  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  إيثانول . ويجب عند التسمية  
ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف القريب لمجموعة الهيدروكسيل .  
فمن البناتان يمكن اشتقاق عدة إيزوميرات كحولية مختلفة منها :



**ملحوظة :** في التسميات الشائعة اصطلاح على أن يطلق اسم أيزو للمركب متصل السلسلة عندما تتصل  
ذرة الكربون الطرفية فيه بمجموعة ميثيل وذرة هيدروجين



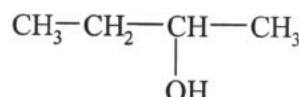
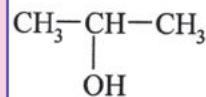
كحول بروبيلي عادي  
أو 1 - بروبانول



كحول إيزوبروبيلي  
أو 2 - بروبانول

### تدريب :

١ - اكتب الاسم الشائع والاسم بنظام الأيوباك للكحولات الآتية :



٢ - اكتب الصيغة البنائية للكحولات الآتية :

كحول أيزو بنتيلي ، 2 ، 2 - ثنائي ميثيل - 1 - بيوتانول



## تصنيف الكحولات

يمكن تصنيف الكحولات بحسب عدد مجموعات الهيدروكسيل فى الجزيء إلى أربعة أنواع :

أحادية الهيدروكسيل	ثنائية الهيدروكسيل	ثلاثية الهيدروكسيل	عديدة الهيدروكسيل
$\text{CH}_3 - \text{OH}$ الميثانول	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ الايثيلين جليكول	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ الجليسرول	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ السوربيتول
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$   OH OH	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$       OH OH OH	$\text{CH}_2 - (\text{CHOH})_4 - \text{CH}_2$           OH OH OH OH OH	

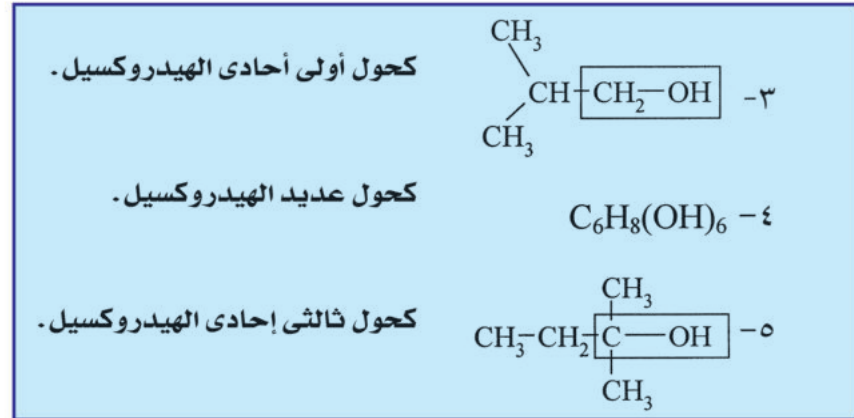
تصنيف الكحولات أحادية الهيدروكسيل إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب نوع

الكاربينول (ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل) .

كحولات أولية	كحولات ثانوية	كحولات ثالثة
تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتى هيدروجين .	ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتى كربون وذرة هيدروجين واحدة .	ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون .
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$   H إيثانول	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$   H كحول ايزوبروبيلي ثانوى 2-بروبانول	$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_3$   CH <sub>3</sub> كحول بيوتيلي ثالثى 2-ميثيل-2-بروبانول

تدريب : إلى أى نوع من الكحولات تنتمى الكحولات الآتية :

كحول ثانوى أحادى الهيدروكسيل .	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$   OH	١ -
كحول ثنائى الهيدروكسيل .	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	٢ -



### الكحولات الأولية أحادية الهيدروكسيل

مثال : الكحول الايثيلي ( الإيثانول )

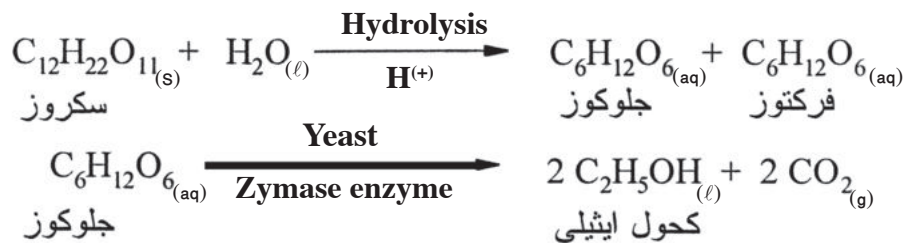


يعتبر الإيثانول أقدم المركبات العضوية التي حضرت صناعياً فقد حضره قدماء المصريين منذ أكثر من ثلاثة آلاف عام من تخمر المواد السكرية والنشوية .

### طرق تحضير الإيثانول فى الصناعة :

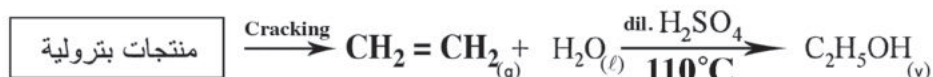
#### ١ - بالتخمير الكحولى :

ينتج حوالى 20% من الإيثانول على مستوى العالم من عمليات التخمير الكحولى للمواد السكرية والنشوية خاصة فى البلدان التى تكثر فيها زراعات قصب السكر والبنجر والذرة وفى مصر يحضر الإيثانول من المولاس . وهو المحلول السكرى المتبقى بعدما يستخلص منه السكر ( وذلك فى مصانع شركة السكر والتقطير المصرية - بالحوامدية ) وتجرى عملية التخمير Fermentation بإضافة الخميرة (إنزيم الزيميز) Zymase enzyme إلى المولاس (سكروز) فيتكون الإيثانول وثانى أكسيد الكربون تبعا للخطوات التالية :



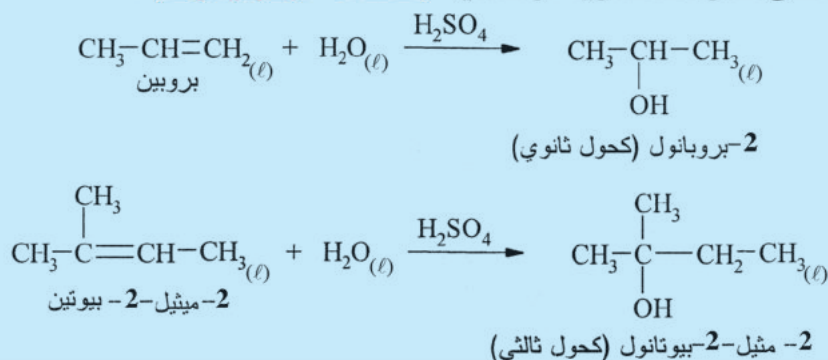
## ٢ - هيدرة الإيثين :

وهى الطريقة الشائعة لتحضير الإيثانول. وتجرى فى معظم البلدان النفطية - فعند تكسير Cracking المواد البترولية الكبيرة السلسلة ينتج غاز الإيثين - وبإجراء الهيدرة الحفزية باستخدام حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك يتكون الإيثانول .



لذا يعتبر الايثانول من البتروكيماويات ( وهى الكيماويات التى تصنع من البترول )

**ملحوظة :** الإيثين هو الألكين الوحيد الذى يعطى كحول أولى بالهيدرة الحفزية - أما بقية الألكينات فتعطى كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف) :



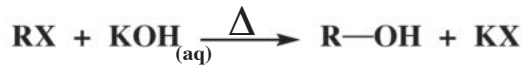
**الكحول المحول (Converted alcohol) :**

**Red spirit** أو السيرتو الأحمر

تفرض ضريبة إنتاج عالية على الإيثانول النقي الذي تركيزه 96% للحد من تناوله في المشروبات الكحولية لما لها من اضرار صحية واجتماعية جسيمة. ولكن نظراً للاستخدامات العديدة للإيثانول كوقود وفي كثير من الصناعات الكيماوية وكمذيب عضوي يمكن استخدامه بضمن اقتصادي بعد أن تضاف إليه بعض المواد السامة مثل الميثانول ( يسبب الجنون والعمى ) والبيريدين ( رائحته كريهة ) وبعض الصبغات لتلوينه . وهذه الإضافات لايمكن فصلها عن الإيثانول إلا بعمليات كيميائية معقدة . بجانب أن القانون يعاقب عليها .

### الطريقة العامة لتحضير الكحولات :

بتسخين هاليدات الألكيل، التي يتكون شقها الألكيلي من الشق الألكيلي للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقويات القوية ، فتحل مجموعة الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.



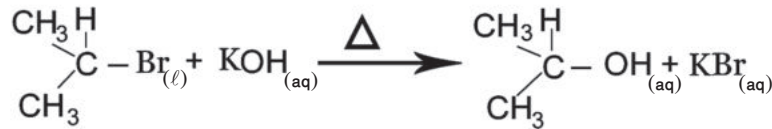
حيث R = شق الألكيل ، X = شق الهاليد

أمثلة :



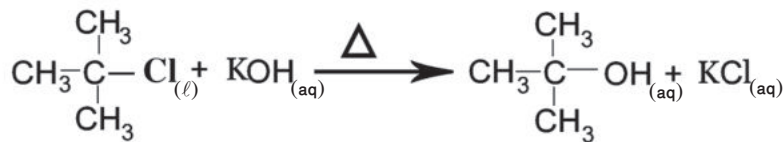
بروميد إيثيل

إيثانول (كحول أولى)



2- بروموبروبان

2- بروبانول (كحول ثانوى)



2- كلورو - 2 - ميثيل بروبان

2 - ميثيل - 2 - بروبانول (كحول ثالثى)

**ملحوظة :** ترتب الهالوجينات حسب سهولة إنتزاعها من هاليد الألكيل كما يلى:

يود < بروم < كلور

أى أن يوديدات الألكيل أسهلها فى التحلل.

**تدريب :**

ما هو هاليد الألكيل المناسب لتحضير الكحولات الآتية (اكتب معادلة التفاعل) :

(٢) 2-ميثيل - 2- بنتانول .

(٢) 2-بيوتانول .

(١) الميثانول .

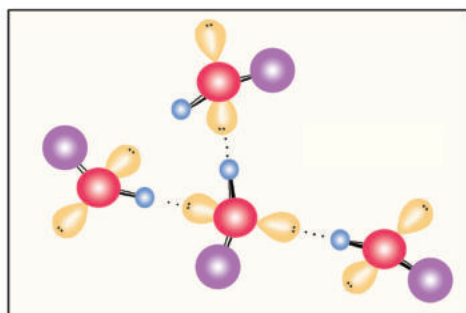
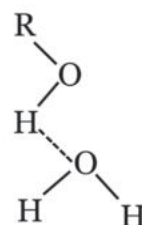
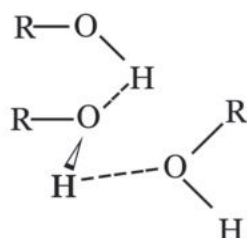
الخواص العامة للكحولات :

الخواص الفيزيائية :

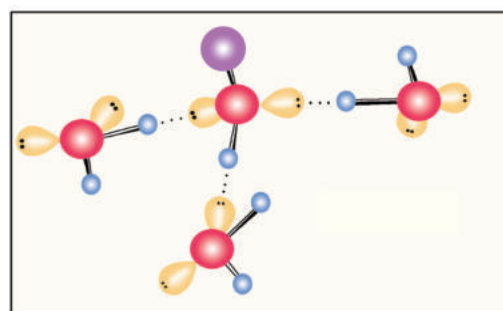
الكحول	درجة الغليان
$C_2H_5(OH)$ إيثانول	$78^\circ C$
$C_2H_4(OH)_2$ إيثلين جليكول	$197^\circ C$
$C_3H_5(OH)_3$ الجليسرول	$290^\circ C$

الكحولات مواد متعادلة عديمة اللون - المركبات الأولى منها سوائل خفيفة تمتزج بالماء امتزاجاً تاماً - أما المركبات المتوسطة فسوائل زيتية القوام - والمركبات العالية مواد صلبة ذات قوام شمعي .  
وتختلف الكحولات (خاصة المركبات الأولى منها) عن

الألكانات في أن الكحولات تذوب في الماء- وبارتفاع درجات غليانها ، ويعزى ذلك لوجود مجموعة الهيدروكسيل القطبية التي لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها كما في شكل (٥ - ١٠) مما يسبب ارتفاع درجات غليانها، أو تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء مما يتسبب في ذوبانها في الماء كما في شكل (٥ - ٩) . بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل في جزئ الكحول يزداد ذوبانه في الماء وترتفع درجة غليانه.



شكل (٥ - ١٠)



شكل (٥ - ٩)

الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول و بعضها .  
الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول وجزيئات الماء





### الخواص الكيميائية :

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلى ما يلي :

- ١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .
- ٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل .
- ٣- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول .
- ٤- تفاعلات تشمل الجزئ كله .

### ١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

#### (أ) حمضية الكحولات :

ذكرنا أن الكحولات متعادلة التأثير على عباد الشمس - ولكن من الممكن أن تظهر لها صفة حمضية ضعيفة وذلك من تفاعلها مع الفلزات النشطة مثل الصوديوم والبوتاسيوم التي تحل محل ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .



الكوكسيد البوتاسيوم

ويمكن تفسير هذه الحمضية الضعيفة للكحولات إلى أن زوج الإلكترونات الذي يربط ذرة الهيدروجين بذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل يزاح أكثر ناحية ذرة الأكسجين الأكثر سالبية كهربية مما يضعف من الرابطة التساهمية بين الهيدروجين والأكسجين وبالتالي يسهل كسر هذه الرابطة التساهمية القطبية (OH) ويحل الفلز محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل.

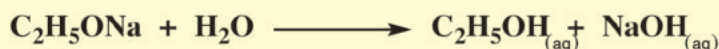


يشعل بفرقة ايتوكسيد الصوديوم

### تدريب : أكتب معادلة تفاعل فلز الصوديوم مع الميثانول .

**تدريب عملي :** ضع قطعة صغيرة من الصوديوم (في حجم الحمصة) في أنبوبة اختبار تحتوى على 5ml من الإيثانول وسد الأنبوبة بإصبع الإبهام - تشاهد فوراً - وإذا قربت عود ثقاب مشتعل إلى فوهة الأنبوبة بحذر تحدث فرقة مميزة مما يدل على تصاعد غاز الهيدروجين - وإذا بخر المحلول على حمام مائى بعد إنتهاء التفاعل تشاهد

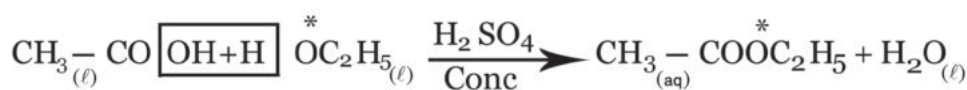
ترسب مادة بيضاء صلبة هي ايثوكسيد الصوديوم الذى يمكن تحليله مائياً إلى الايثانول وهيدروكسيد الصوديوم.



### (ب) تكوين الأستر :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض العضوية لتكوين الأسترات وفى هذا التفاعل تنفصل من جزيء الكحول ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ومن جزيء الحمض تنفصل مجموعة هيدروكسيل .

وأمكن إثبات ذلك عندما عولج الكحول الإيثيلي المحتوى على نظير الأكسجين الثقيل ( $\text{O}^{18}$ ) بحمض الإيثانويك الذى يحتوى على الأكسجين العادى ( $\text{O}^{16}$ ) فوجد أن أكسجين الماء الناتج أكسجين عادى .



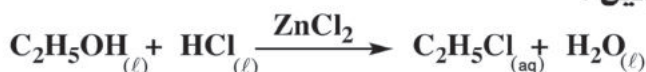
حمض إيثانويك      إيثانول

وتفاعل تكوين الأستر تفاعل منعكس لذا يضاف حمض الكبريتيك المركز لمنع التفاعل العكسى وبذلك يستمر تكوين الأستر (وسندرس الاسترات بشئ من التفصيل لاحقاً) .

### ٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل :

نظرا لاحتواء الكحولات على مجموعة الهيدروكسيل فإنها تتفاعل مع الأحماض الهالوجينية (HX).

فيتفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز الذى يضاف إليه كلوريد الخارصين كعامل حفز مكونا كلوريد الإيثيل .



**تدريب :** كيف تحول كلوريد الإيثيل إلى الإيثانول والعكس ؟

### ٣- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول : $\left( \begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} OH \right)$

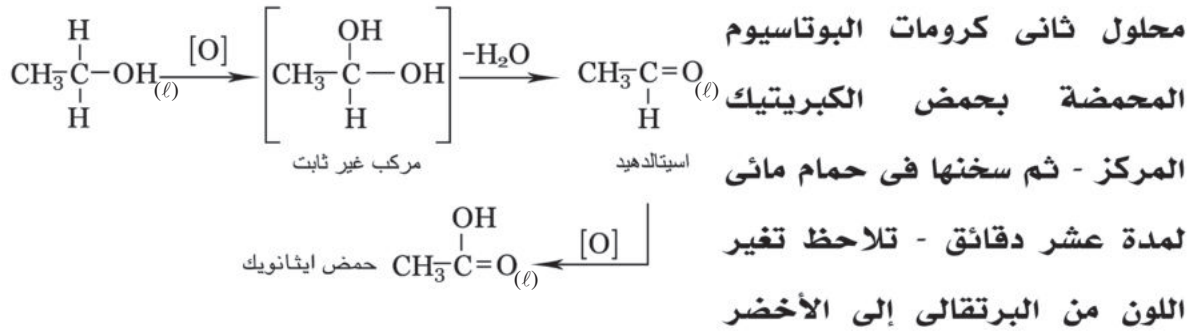
تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثاني كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعاً لنوع الكحول .

ويتركز فعل العامل المؤكسد على ذرات الهيدروجين المتصلة بمجموعة الكاربينول ويحولها إلى مجموعات هيدروكسيل - ولكن عندما تتصل مجموعتي هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزئ ماء ويتحول إلى مركب ثابت .

#### أ - أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين لأن مجموعة الكاربينول تكون متصلة بذرتي هيدروجين فعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الأولى يتكون الألدهيد وعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الثانية أيضاً يتكون الحمض - فالإيثانول يتأكسد أولاً إلى الأسيتالدهيد ثم إلى حمض الإيثانويك .

**تدريب عملي :** ضع في أنبوبة اختبار 3 ml من الإيثانول ثم أضف إليها كمية مماثلة من



وظهور رائحة الخل (حمض الإيثانويك). أما إذا استخدمت برمنجنات البوتاسيوم المحمضة كمادة مؤكسدة تلاحظ زوال لونها البنفسجي .

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن تعاطي السائقين للكحولات - حيث يسمح لهم بنفخ بالون من خلال أنبوبة بها مادة السليكا جل مشبعة بثاني كرومات البوتاسيوم المحمض

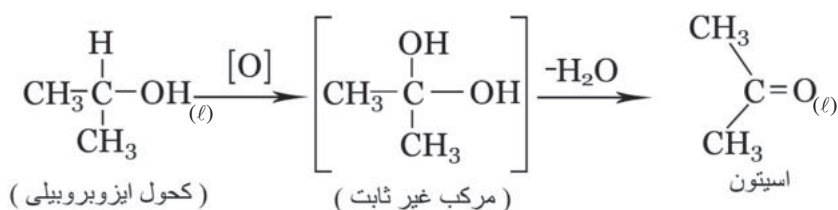


الكشف عن تعاطى السائقين للكحوليات شكل ( ٥ - ١١ )

الكبريتيك ثم تترك البالونة ليخرج منها زفير السائق فإذا كان السائق مخموراً تغير لون ثنائي كرومات البوتاسيوم داخل الأنبوبة من اللون البرتقالي إلى اللون الأخضر.

### ب- أكسدة الكحولات الثانوية :

حيث أن مجموعة الكربينول فى الكحولات الثانوية تتصل بذرة هيدروجين واحدة فتتم الأكسدة فى خطوة واحدة وذلك بنفس الطريقة السابقة ويتكون الكيتون فمثلا يتأكسد الكحول الأيزوبروبيلي إلى الأسيتون (البروبانون) .

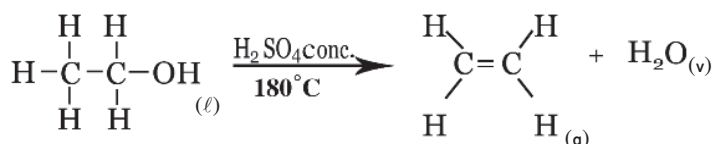


### ج- أكسدة الكحولات الثالثية :

حيث أن مجموعة الكربينول لا تتصل بذرات هيدروجين لذا فهي لا تتأكسد تحت هذه الظروف.

### ٤- تفاعلات خاصة بجزئ الكحول كله :

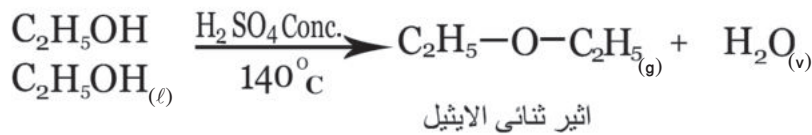
تتفاعل الكحولات مع حمض الكبريتيك المركز ويتوقف ناتج التفاعل على عدد جزيئات الكحول ودرجة الحرارة فعندما تكون الحرارة  $180^\circ\text{C}$  ينتزع جزئ ماء من كل جزئ واحد من الكحول.





ملحوظة :

إذا كانت الحرارة  $140^{\circ}\text{C}$  فإن حمض الكبريتيك المركز ينتزع جزء ماء من كل جزيئين من الكحول .

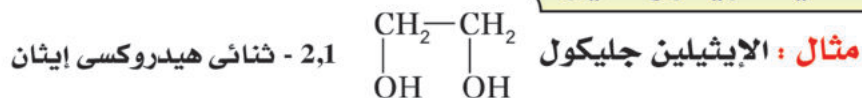


### الأهمية الاقتصادية للكحول الإيثيلي :

- ١- كمذيب للمركبات العضوية مثل الزيوت والدهون وفى الصناعات الكيميائية مثل صناعة الأدوية والطلاء والورنيش .
- ٢- يستخدم فى محاليل تعقيم الفم والأسنان عن طريق المضمضة كمادة مطهرة وذلك لقدرته على قتل الميكروبات .
- ٣- يستخدم الإيثانول فى صناعة الروائح العطرية والمشروبات الكحولية ويجب أن ننوه هنا إلى خطورة تناول المشروبات الكحولية لما لها من أضرار فتاكة على صحة الإنسان مثل تليف الكبد وسرطان المعدة والمرىء .
- ٤- يخلط مع الجازولين ويستخدم كوقود للسيارات فى بعض البلدان مثل البرازيل .
- ٥- يدخل فى تكوين الكحول المحول (85% إيثانول + 5% ميثانول + 1% إضافات + لون 9 % ورائحة وماء) الذى يستخدم كوقود منزلى وفى بعض الصناعات الكيميائية .
- ٦- تملأ به الترمومترات التى تقيس درجات الحرارة المنخفضة حتى  $50^{\circ}\text{C}$  - وذلك لانخفاض درجة تجمده (  $-110.5^{\circ}\text{C}$  ) .

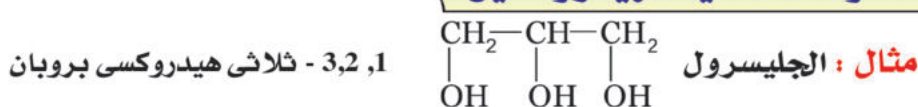


### الكحولات ثنائية الهيدروكسيل :

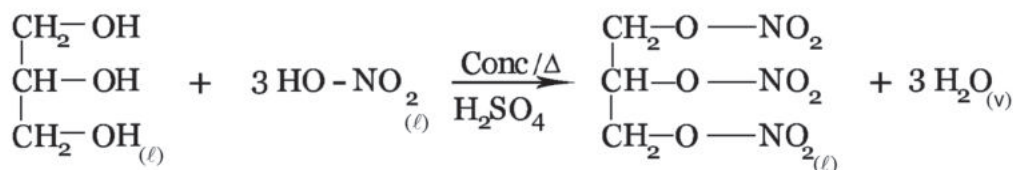


- 1- يستخدم فى مبردات السيارات فى المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد .
- 2- نظرا للزوجته الشديدة يستخدم فى سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافة وأحبار الطباعة .
- 3- يدخل فى تحضير ألياف الداكرون ويحضر منه بوليمر إيثيلين جليكول (PEG) الذى يدخل فى صناعه أفلام التصوير وأشرطة التسجيل

### الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل :



- 1- يستخدم كمادة مرطبة للجلد فى مستحضرات التجميل والكريمات .
- 2- يدخل فى صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة .
- 3- تجرى عليه عملية النيترة بواسطة خليط من حمض الكبريتيك والنيترىك المركزين لتحضير مفرقات النيتروجليسرين (ثلاثى نترات الجلسرين) .



كما يستخدم النيتروجليسرين أيضاً لتوسيع الشرايين فى علاج الأزمات القلبية .

### المركبات عديدة الهيدروكسيل :

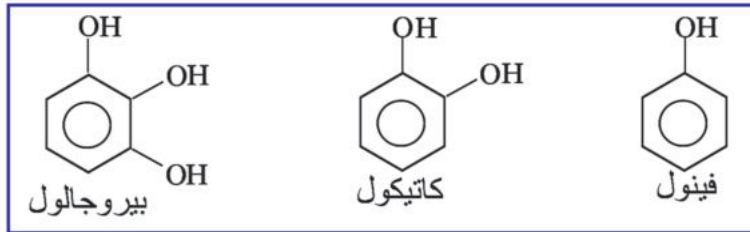
تعتبر الكربوهيدرات مواد دهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أى أنها تحتوى على أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب مجموعة ألدهيد أو مجموعة كيتون مثال ذلك سكر الجلوكوز أو سكر الفركتوز  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .



$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ (\text{CHOH})_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$ <p>الصيغة البنائية المكثفة للفركتوز</p>	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ (\text{CHOH})_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>الصيغة البنائية المكثفة للجلوكوز</p>
--	--

### الفينولات Phenols

الفينولات مركبات هيدروكسيلية أروماتية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل أو أكثر مباشرة بذرات كربون حلقة البنزين .



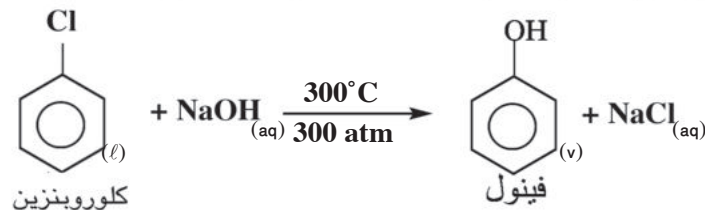
وسنتناول بالدراسة الفينول كمثال لهذه المجموعة .

### الفينول ( حمض الكربوليك ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$

الفينول مركب عضوى له أهمية صناعية كبيرة لاستخدامه كمادة أولية فى تحضير كثير من المنتجات مثل البولييمرات والأصباغ والمطهرات ومستحضرات السلسليك ( كالأسبرين ) وحمض البكريك .

### طرق الحصول على الفينول :

- ١ - من التقطير التجزيئى لقطران الفحم .
- ٢ - من المركبات الهالوجينية الأروماتية بتحليلها مائياً وذلك بتسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم فى درجة حرارة مرتفعة  $300^\circ\text{C}$  وضغط عال 300 atm .



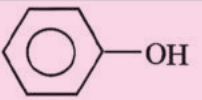
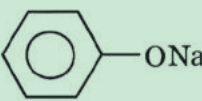
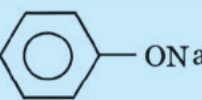
### الخواص الفيزيائية:

الفينول مادة صلبة كاوية للجلد لها رائحة مميزة - ينصهر عند  $43^{\circ}\text{C}$  شحيح الذوبان في الماء ويزداد ذوبانه في الماء برفع درجة الحرارة حتى يمتزج به تماماً عند  $65^{\circ}\text{C}$ .

### الخواص الكيميائية:

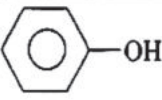
#### ١ - حامضية الفينول مقارنة بالكحول:

من المعروف أن الخاصية الحامضية ترجع إلى وجود أيون الهيدروجين الموجب ، ويتبين من الجدول التالي أن كلاً من الكحول والفينول يتفاعل مع الفلزات القوية مثل الصوديوم ويخرج الهيدروجين ، ويرجع ذلك إلى قطبية الرابطة (O-H) وتزداد هذه الخاصية في الفينولات والدليل على ذلك أنها تتفاعل مع القلويات مثل الصودا الكاوية لأن حلقة البنزين في الفينولات تزيد من طول الرابطة بين H-O وتضعفها فيسهل انفصال أيون الهيدروجين لذا يعتبر الفينول حمض ويسمى بحمض الكربوليك.

 الفينول	$\text{R}-\text{OH}$ الكحول	
 $\text{ONa} + \text{H}_2$	$\text{RONa} + \text{H}_2$	أ - مع الصوديوم
 $\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	لا يتفاعل	ب- مع هيدروكسيد الصوديوم

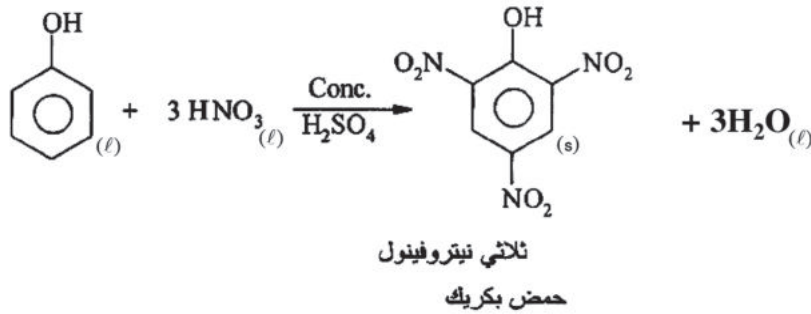
#### ٢ - تفاعل الفينول مع الأحماض الهالوجينية مقارنة بالكحول:

تؤثر حلقة البنزين على الرابطة بين ذرة كربون حلقة البنزين في الفينول وذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل فتقصر هذه الرابطة وتزداد قوة . لذا لا يمكن نزع مجموعة الهيدروكسيل من الفينولات بتفاعلها مع الأحماض وذلك عكس الكحولات .

 الفينول	الكحول $\text{R}-\text{OH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$	مع HCl
لا يحدث تفاعل لقوة الرابطة بين الأكسجين وحلقة البنزين		

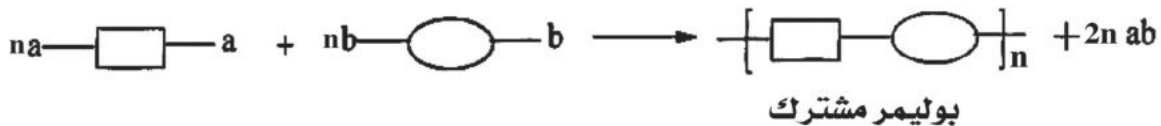
### ٣- نيترة الفينول :

يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المركز في وجود حمض الكبريتيك المركز مكوناً ثلاثي نيترو الفينول ويسمى تجارياً بـ حمض البكريك وهو مادة متفجرة - كما يستخدم كمادة مطهرة لعلاج الحروق وهو يصيب الجلد باللون الأصفر ولا تسهل إزالته ويبقى عدة أيام إلى أن تتجدد طبقة الجلد الخارجية (البشرة).



### ٤- مع الفورمالدهيد : $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

يتفاعل الفورمالدهيد مع الفينول وذلك بخلطهما في وسط حمضي أو قاعدي ويكونان معاً بوليمر مشترك Copolymer ثم تجرى عملية بلمرة بالتكاثف ليتكون بوليمر الباكليت .  
**بوليمرات التكاثف :** هي بوليمرات مشتركة تنتج عادة من ارتباط نوعين من المونمر ويخرج جزيء صغير مثل جزيء الماء .



وتتم أول هذه الخطوات بتفاعل جزيء من الفورمالدهيد مع جزيئين من الفينول ويخرج جزيء ماء - ثم ترتبط جزيئات البوليمر المشترك بالتتابع إلى أن يتكون بوليمر شبكي