المجموعة المميزة ـ التفاعلية
Croupe caractéristique – Réactivité

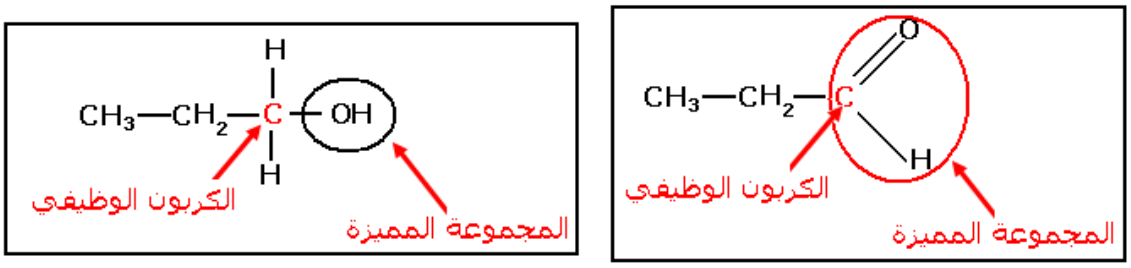
I ـ مجموعات المركبات العضوية .

1 ـ المجوعة المميزة والكربون الوظيفي .

تصنف المركبات العضوية إلى مجموعات لها خاصيات كيميائية متشابهة . وتتميز كل مجموعة مركبات عضوية باحتواء جزيئاتها على نفس المجموعة المميزة .

نسمي ذرة الكربون التي تحمل المجموعة المميزة أو التي تشكل جزءا من المجموعة المميزة : الكربون الوظيفي .

أمثلة :



2 ـ الأمينات Les amines

أ ـ المجموعة المميزة أمينو

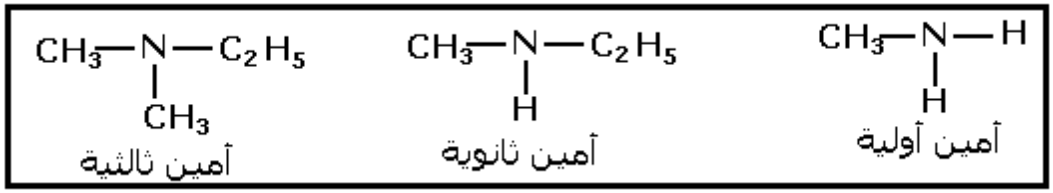
تحتوي الأمينات على المجموعة المميزة أمينو ($-NH_2$) : والتي تسمى (أمينو Amino)

ب ـ أصناف الأمينات

تشتق أصناف الأمينات من نموذج جزيئة الأمونياك NH_3 , وذلك بتعويض ذرة هيدروجين أو ذرتين أو ثلاث ذرات بعدد مماثل من مجموعات الألكيل .

مثال :

ب ـ

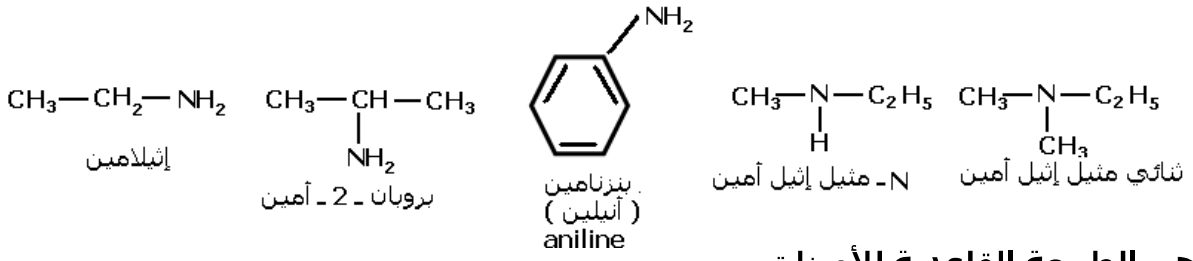


تسمية الأمينات

يشتق اسم الأمين من الألكان الموافق ، بإضافة المقطع أمين : Amine في نهاية اسم الأكان مسبوقا برقم الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية . وتتم تسمية الأمينات الثانوية والثالثية باستعمال اسم الأمين الأولية المتوفرة على أطول سلسلة من ذرات الكربون . مع سبق الألكيلات الأخرى المعوضة لذرة الكربون بالحرف N .

إذا كانت ذرة الأزوت مرتبطة بنفس الألكيلات ، نستعمل المتصدرة ثنائي (di) أو ثلاثي (tri) .

تطبيق : أعط اسماء المركبات الأمينية التالية :



ج ـ الطبيعة القاعدية للأمينات

عند إضافة الكاشف الملون أزرق لبروموتيمول BBT إلى محلول يحتوي على الأمينات يعطي لونا أزرق .

مما يدل على أن للأمينات طبيعة قاعدية .

3 ـ المركبات الهالوجينية Les composés halogénés

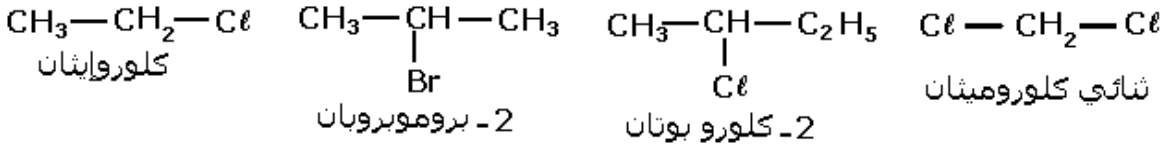
أ ـ تعريف

تحتوي المركبات الهالوجينية على المجموعة المميزة هالوجينو (X-) التي تسمى هالوجينو (Halogéno) حيث X ذرة هالوجين(Cℓ ,I,F,Br)

ب ـ تسمية المركبات الهالوجينية

يشتق اسم المركب الهالوجيني من اسم الألكان الموافق مسبوقا بإحدى المقاطع (كلورو : *Cloro*) أو (فلورو : *Floro*) أو (يودو : *Iodo*) أو (برومو : *Bromo*) ويكون المقطع مسبوقا برقم الكربون الوظيفي .

تطبيق : أعط أسماء المركبات الهالوجينية التالية :



ج ـ رائز المركبات الهالوجينية

يتم الكشف عن المركبات الهالوجينية باستعمال محلول كحولي لنترات الفضة الذي يعضي راسبا أبيض يسود تدريجيا عند تعريضه إلى الأشعة الضوئية .

4 ـ الكحولات les alcools

1 ـ تعريف

تحتوي الكحولات على المجموعة المميزة (-OH) التي تسمى هيدروكسيل Hydroxyle .

2 ـ الأصناف الثلاثة للكحولات

تصنف الكحولات إلى ثلاثة أصناف هي : الكحولات الأولية ، الكحولات الثانوية و الكحولات الثالثية

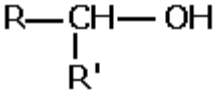
ما هو الكحول الأولي ؟

لا يرتبط الكربون الوظيفي في الكحول الأولي ، إلا بذرة كربون واحدة على الأكثر . صيغته العامة : $R\text{-}CH_2\text{-}OH$

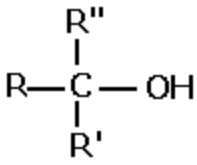
ما هو الكحول الثانوي ؟

يرتبط الكربون الوظيفي في الكحوا الثانوي بذرتي كربون .

صيغته العامة :



ما هو الكحول الثالثي ؟



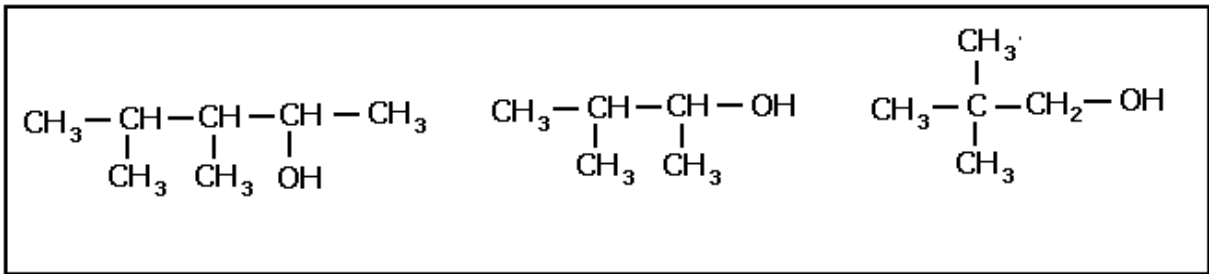
يرتبط الكربون الوظيفي في الكحول الثالثي بثلاث ذرات كربون ، صيغته العامة :

2 ـ تسمية الكحولات

قاعدة : نسمي الكحول باسم الألكان الذي له نفس الهيكل الكربوني ، مع إضافة المقطع ول

إلى نهاية الاسم وإتباعه برقم يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية الأساسية .

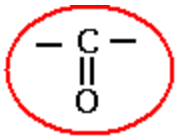
مثال : أعطي أسماء المركبات التالية :



5 ـ المركبات الكربونيلية

1 ـ تعريف :

نسمي المركبات الكربونيلية كل المركبات التي تحتوي على المجموعة المميزة :



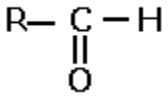
مجموعة كربونيل
carbonyl

وهي تنقسم إلى مجموعتين عضويتين :

الألدهيدات : Les aldhédes ، والسيتونات Les cétones .

2 ـ الألدهيدات :

الألدهيد مركب عضوي كربونيلي يرتبط كربونه الوظيفي بذرة هيدروجين . صيغته العامة هي :



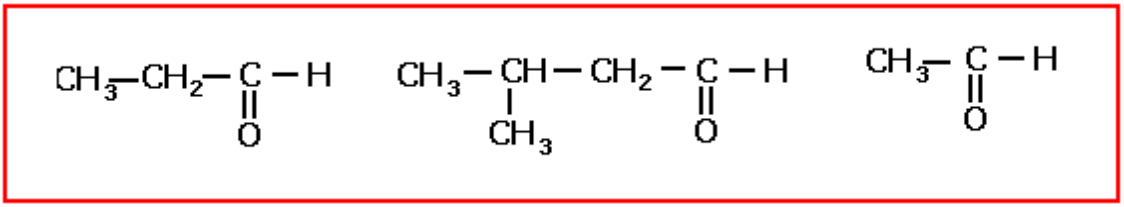
R : جدر ألكيلي .

تسمية الألدهيدات :

تسمية الألدهيدات .

قاعدة : نسمي الألدهيدات باسم الألكان الموافق له ، مع إضافة المقطع آل عند نهاية الاسم ، واعتبار ذرة الكربون للمجموعة CHO - أول ذرة عند ترقيم الهيكل الكربوني للألدهيد ، مع العلم أنه ليس من الضروري الإشارة إلى الرقم 1 للدلالة على موضع المجموعة .

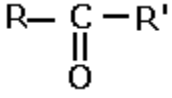
أعط أسماء الألدهيدات التالية :



3 ـ السيتونات

السيتون مركب عضوي كربونيلي يرتبط كربونه الوظيفي بذرتي كربون .

صيغته العامة هي :

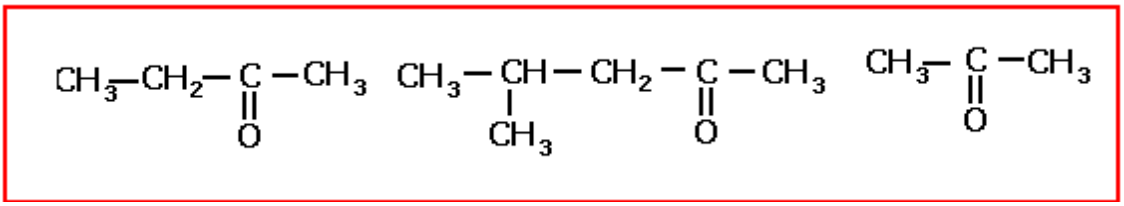


حيث R و R' جدران ألكيليان .

تسمية السيتونات :

قاعدة : يسمى السيتون باسم الألكان الموافق له ، مع إضافة المقطع ون عند نهاية الأسم وإعطائه أصغر رقم ممكن يدل على موضع مجموعة الكربونيل في السلسلة .

أعط أسماء السيتونات التالية :



4 ـ روائز التمييز للمركبات الكربولينية

النشاط التجريبي 1

لتحديد المجموعة العضوية التي ينتمي إليها مركب عضوي نستعمل روائز التمييز .

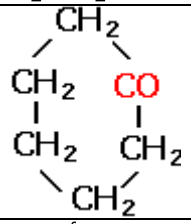
الرائز (A) : رائز محلول فهلين ، يكون إيجابيا عندما يتكون راسب أحمر .

الرائز (B) : رائز 2,4 DNPH (ثنائي نتروفينيل هيدرازين) يكون إيجابيا عندما يتكون راسب أصفر

الرائز (C) : رائز كاشف طولنس يكون إيجابيا عندما تظهر طبقة لامعة للفضة .

الرائز (D) : رائز محلول كحولي لنترات الفضة يكون إيجابيا عندما يتكون راسب أبيض .

نعتبر المركبات العضوية التالية :

	اسم المركب العضوي	صيغته نصف المنشورة
1	كلوروإيثان Chloroéthane	CH_3-CH_2-Cℓ
2	بروبانون Propanone	CH_3-CO-CH_3
3	إيثانال Ethnal	CH_3-CHO
4	كلوروميثان Chloromethane	CH_3- Cℓ
5	بوتانال Butanal	CH_3-CH_2-CH_2-CHO
6	سيكلوهيكسانون Cyclhexanone	

تخضع المركبات العضوية المذكورة في الجدول أعلاه ، إلى روائز التمييز الأربعة . فنحصل على النتائج المسجلة في الجدول التالي :

ر قم المركب	1	2	3	4	5	6
الرائز (A)	-	-	+	-	+	-
الرائز(B)	-	+	+	-	+	+
الرائز(C)	-	-	+	-	+	-
الرائز (D)	+	-	-	+	-	-

ملحوظة : ينجز رائزي كاشف طولنس ومحلول فهيلين في حمام مريم حيث يتم غمر الأنبوب في ماء دافئ لبضع دقائق .

استثمار :

1 ـ صنف المركبات العضوية المقترحة إلى مجموعات حسب المجموعة المميزة ، من خلال مقارنو صيغها نصف المنشورة . مع تحديد اسم كل مجموعة .

2 ـ حدد القاسم المشترك بينأسماء المركبات العضوية المنتمية لنفس المجموعة .

3 ـ بمقارنة نتائج الروائز ، حدد الرائز أو الروائز المميزة لكل مجموعة على حدة .

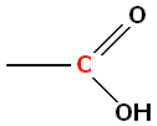
خلاصة :

يتم تمييز الألدهيدات باستعمال الروائز مثل 2,4 DNPH ، ورائز كاشف طولنس ، ورائز محلول فهيلين ، والتي تعطي كلها نتائج إيجابية .

يتم تمييز السيتونات باستعمال رائز 2,4 DNPH بينما رائزي طولنس ومحلول فهيلين يعطيان نتيجتين سلبيتين .

6 ـ الأحماض الكربوكسيلية .

أ ـ تعريف :



الحمض الكربوكسيلي كل مركب عضوي يحتوي على المجموعة كربوكسيل :

تكون المجموعة كربوكسيل مرتبطة بجدر الكيل R : C_nH_{2n}---

أو جدر أريل (Ar) . ومنه تكون الصيغة العامة للأحماض الكربوكسيليةذا ت سلسلة كربونية مشبعة وهي

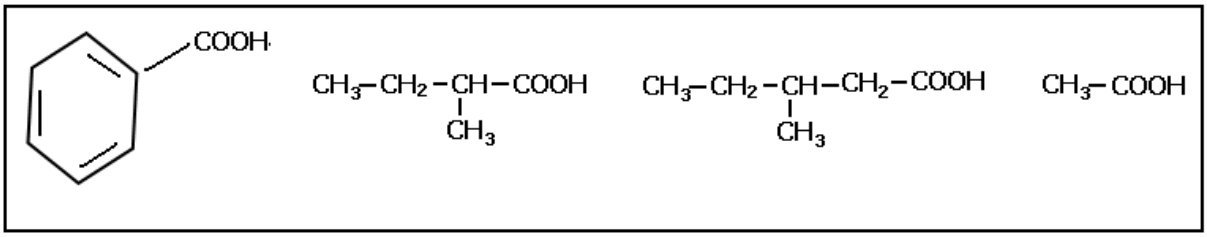
ونكتبها أيضا : RCOOH أحماض كربوكسيلية اليفاتية

Ar---COOH أحماض كربوكسيلية أروماتية

ب ـ تسمية الأحماض الكربوكسيلية

لتسمية الحمض الكربوكسيلي نرقم أطول سلسلة كربونية انطلاقا من الكربون الوظيفي أي الموجود في المجموعة كربوكسيل ، ونبدأ الاسم بلفظ حمض ثم يتبعه اسم الهيدروكربور الموافق للسلسلة ونضيف إلى نهاية الاسم المقطع ويك .

تمرين : اعط أسماء المركبات التالية :



II ـ تفاعلية الكحولات

1 ـ أكسدة الكحولات

الكحولات مركبات عضوية جد متطايرة ، تشتعل أبخرتها بسهولة بوجود لهب . ويعتبر هذا الاحتراق أكسدة تخريبية بأوكسيجين الهواء لكونه يحافظ على السلاسل الكربونية للكحولات ؛ إذ يحولها إلى جزيئات ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 وجزيئات الماء H_2O .

مثال : $2\,C_2H_5{-}OH(\ell) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O\,(\ell)$

وتخضع الكحولات إلى نوع آخر من الأكسدة يدعى الأكسدة المعتدلة لكونها تحافظ على سلاسلها الكربونية . تتم هذه الأكسدة بطرق مختلفة منها استعمال المركبات الأوكسيجينية مثل : البرمنغنات البوتاسيوم في محلول محمض .

2 ـ الأكسدة المعتدلة للكحولات

النشاط التجريبي 2

نأخذ ثلاث متماكبات للبوتانول صيغته الإجمالية C_4H_9OH .

ـ بوتان ـ 1 ـ أول (A)

ـ بوتان ـ 2 ـ أول (B)

ـ 2 ـ مثيلبروبان ـ 2 ـ أول (C)

المناولة 1 ـ الأكسدة باستعمال أيونات MnO_4^- بتفريط .
نصب في الأنبوب (1) 1ml من المركب (A) وفي الأنبوب (2) 1ml من المركب (B) وفي الأنبوب (3) 1ml من المركب (C) . ثم نضيف إلى محتوى كل أنبوب تباعا 2ml من حمض الكبريتيك ، ثم 1ml من المحلول المائي لبرمنغنات البوتاسيوم . نحرك جيدا
بواسطة ماصة نأخذ قطرات من محتوى كل أنبوب وننجز رائزي 2,4 DNPH ومحلول فهلين على كل أنبوب .
النتائج التجريبية :

ملاحظات :
ـ في الأنبوبين 1 و2 نلاحظ اختفاء اللون البنفسجي ويصبح المحلول عديم اللون أي تكون أيونات Mn^{2+} .
ـ في الأنبوب 3 عدم تغير اللون البنفسجي المميز لأيونات MnO_4^- .
نستنتج : هناك أكسدة بوتان ـ 1 ـ أول و بوتان ـ 2 ـ أول ـ2 بينما 2 ـ مثيلبروبان ـ 2 ـ أول لم يتأكسد .
المناولة 2 . الأكسدة باستعمال أيونات MnO_4^- بإفراط .
نصب في دورقين (1) و (2) تباعا 0,5ml من المركب (A) و 0,5ml من المركب (B) . ثم نضيف إلى المحتوى كل دورق تباعا 10ml من محلول حمض الكلوريدريك و 100ml من محلول برمنغنات البوتاسيوم . بعد تحريك محتوى الدورقين نضيف 10ml من السكلوهيكسان ثم نحرك من جديد ونتركها لمدة
نأخذ قطرات من الطور العلوي ونخضعها لعمليتي الكشف باستعمال محلول 2,4 DNPH ومحلول فهلين .
نتائج الكشف بمحلول 2,4 DNPH إيجابية (راسب أصفر) وبمحلول فهلين سلبية .
استثمار :
1 ـ كيف تفسر اختفاء اللون البنفسجي للأيونات MnO_4^- في الأنبوبين (1) و (2) ؟
2 ـ ما هي الكحولات التي تأكسدت بأيونات البرمنغنات ؟ هل تعطي نفس النواتج ؟ علل جوابك
3 ـ هل لكمية المِكسد المستعمل تأثير على نواتج التفاعل ؟ علل جوابك .

خلاصة :
يمكن تعميم هذه النتائج كالتالي :
بنية الكحول تؤثر على الأكسدة المعتدلة وذلك على الشكل التالي :
ـ الأكسدة المعتدلة للكحولات الأولية تعطي الدهيدات ثم الأحماض الكربوكسيلية .
عند اسعمال مؤكسد بكمية ناقصة (بتفريط)
عند أكسدة كحول أولي باستعمال كمية ناقصة للمؤكسد فإنه يتحول إلى ألدهيد وتكون المزدوجة مِؤكسد مختزل المرتبطة بالكحول والمشاركة في هذا التفاعل هي :

R-CHO/R-CH_2OH

$$R-CHO(aq)+2H^+(aq)+2e^-=R-CH_2-OH$$

أكسدت البوتان ـ 1 ـ أول في وسط حمضي باستعمال كمية ناقصة للأيونات MnO_4^- التي تلعب دور المؤكسد والتي تؤدي إلى تكون البوتانال C_3H_7-CHO

معادلة التفاعل :

$$5\times(C_3H_7-CH_2-OH(aq)=C_3H_7-CHO(aq)+2H^+(aq)+2e^-)$$

$$2\times(MnO_4^-(aq)+8H^+(aq)+5e^-=Mn^{2+}(aq)+4H_2O(\ell))$$

$$5C_3H_7-CH_2-OH(aq)+2MnO_4^-(aq)+6H^+(aq)\rightarrow 5C_3H_7-CHO(aq)+2Mn^{2+}(aq)+8H_2O$$

عند استعمال مؤكسد بكمية زائدة (بإفراط)

عند أكسدة كحول أولي باستعمال كمية زائدة للمؤكسد فإنه يتحول إلى حمض كربوكسيلي ، وتكون المزدوجة مؤكسد ـ مختزل المرتبطة بالكحول والمشاركة في هذا التفاعل هي :

RCOOH/R-CH_2OH

$$R-COOH(aq)+4H^+(aq)+4e^-=R-CH_2-OH(aq)+8H_2O(\ell)$$

أكسدة البوتان ـ 1 ـ أول في وسط حمضي باستعمال كمية زائدة للأيونات MnO_4^- التي تلعب دور المؤكسد تؤدي إلى تكون حمض البوتانويك C_3H_7-COOH

معادلة التفاعل :

$$5\times(C_3H_7-CH_2-OH(aq)+H_2O(\ell)=C_3H_7-COOH(aq)+4H^+(aq)+4e^-)$$

$$4\times(MnO_4^-(aq)+8H^+(aq)+5e^-=Mn^{2+}(aq)+4H_2O(\ell))$$

$$5C_3H_7-CH_2-OH(aq)+4MnO_4^-(aq)+12H^+(aq)\rightarrow 5C_3H_7-COOH(aq)+4Mn^{2+}(aq)+11H_2O$$

ملحوظة : يمكن أن نعتبر أن تحول الكحول الأولي إلى حمض كربوكسيلي يتم وفق مرحلتين هي :

التحول (1) : $R-CHO(aq)+2H^+(aq)+2e^-=R-CH_2-OH$

التحول (2) : $R-CHO(aq)+H_2O(\ell)=R-COOH(aq)+2H^+(aq)+2e^-$

ـ الأكسدة المعتدلة للكحولات الثانوية تعطي السيتونات .

تِؤدي الأكسدة المعتدلة للكحول الثانوي إلى تحوله إلى سيتون ، وتكون المزدوجة مؤكسد ـ مختزل المرتبطة بالكحول والمشاركة في هذا التفاعل هي :

R-CO-R′/R-CH(R′)-OH

$$R-CO-R'(aq)++2H^+(aq)+2e^-=R-CH(R')-OH(aq)$$

في النشاط التجريبي تمت أكسدت البوتان ـ 2 ـ أول إلى البوتانون في الحالة التي تم فيها استعمال الأيونات MnO_4^- بإفراط أو في الحالة التي تم فيها استعمال الأيونات MnO_4^- بتفريط .

معادلة التفاعل :

$$5\times(C_2H_5-CH(OH)-CH_3(aq)=C_2H_5-CO-CH_3(aq)+2H^+(aq)+2e^-)$$

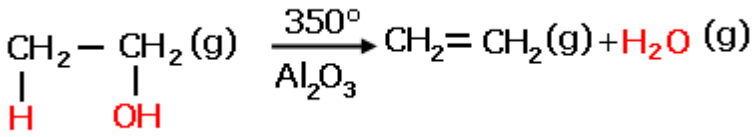
$$2\times(MnO_4^-(aq)+8H^+(aq)+5e^-=Mn^{2+}(aq)+4H_2O(\ell))$$

$$5C_2H_5-CH(OH)-CH_3(aq)+2MnO_4^-(aq)+6H^+(aq)\rightarrow 5C_2H_5-CO-CH_3(aq)+2Mn^{2+}(aq)+8H_2O$$

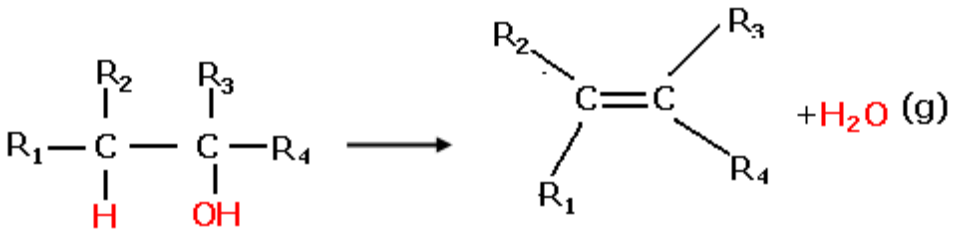
الكحولات الثالثية لا تتأكسد في نفس الظروف التجريبية .

2 ـ تفاعلات إزالة الماء

عند تمرير بخار الإيثانول على أوكسيد الألومنيوم Al_2O_3 المسخن ، يتكون غاز تؤدي بقبقته في محلول مائي لثنائي البروم إلى اختفاء لون هذا الأخير . مما يدل على أنه ألكينا ، وهو الإيثن .



بصفة عامة يكتب تفاعل إزالة الماء من كحول كما يلي :



3 ـ تفاعلات الاستبدال

خلال تفاعل الاستبدال ، تعوض ذرة (أو مجموعة من الذرات) ، بذرة أخرى (أو بمجموعة من الذرات) .

فمثلا يمكن استبدال المجموعة المميزة (-OH) بالمجموعة المميزة (-X) فنحصل على مركب هالوجيني .

مثال : تأثير الحمض الهالوجيني ذي الصيغة العامة HX (HCl) على كحول R-OH وفق المعادلة التالية :

كما يمكن أن يحدث التحول العكسي ، حين يؤثر محلول قاعدي على مركب هالوجيني ، حيث يتم استبدال مجموعة هالوجينو :

4 ـ الترميم الوظيفي

تؤدي تفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال أو تفاعلات الأكسدة المعتدلة للكحولات إلى تغير المجموعة المميزة دون المساس بالسلسلة الكربونية للمركب العضوي ، فنقول أن هناك ترميم وظيفي .

III ـ مردود تصنيع

أثناء تصنيع ما تكون كمية مادة الناتج المحصل عليها تجريبيا أصغر من كمية مادة الناتج المتوقعة نظريا . ويرجع ذلك لأسباب متعددة منها الضياع الذي يحدث أثناء مختلف مراحل التصنيع ، أو عدم الوصول إلى التقدم الأقصى للتفاعل ...

نسمي مردود التصنيع ناتج خارج القسمة لكمية مادة هذا الناتج المحصل عليها تجريبيا على كمية المادة لنفس الناتج التي يفترض أن نحصل عليها نظريا .

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{the}}$$

r : مقدار بدون وحدة و $0 < r < 1$ يمكن أ، نعبر عنه كذلك بالنسبة المئوية .

VI ـ تطبيقات الترميم الوظيفي في الصناعة

في الصناعة ، يستغل الترميم الوظيفي ، أي المرور من مجموعة مميزة إلى أخرى ، لتخليق العديد من المركبات العضوية ، ويتطلب كل تصنيع توفر شروط تجريبية خاصة كدرجة الحرارة والضغط واستعمال الحفاز ....

أمثلة : تصنيع حمض البنزويك أنطلاقا من أكسدة كحول بنزيليك بواسطة الأيونات MnO_4^- في وسط حمضي

النشاط النجريبي 3

ندخل في حوجلة2,5ml من كحول البنزيليك و 2g من كربونات الصوديوم و 150ml من محلول برمنغنات البوتاسيوم ، وحصيات خفاف .

ننجز تركيب التسخين بالارتداد ونسخن بتمهل لمدة 30 دقيقة .

تحدث أكسدة كحول البنزيليك بواسطة أيونات البرمنغنات وفق المعادلة التالية :

$$3C_6H_5 - CH_2 - OH(aq) + 4MnO_4^-(aq) \rightarrow 3C_6H_5 - COO^-(aq) + 4MnO_2(aq) + 4H_2O + OH^-$$

نوقف التسخين ، ثم نبرد الحوجلة تحت صبيب ضعيف لماء الصنبور .

لإزالة MnO_2 الصلب المتكون نرشح الخليط باستعمال تركيب الترشيح تحت الفراغ

نضع الرشاحة في أنبوب التصفيق ونضيف إليه 40ml من ثنائي كلوروميثان ثم نفصل الطورين .

نضع الطور المائي في دورق ثم نضيف إليه 10ml من حمض الكلوريدريك بحذر شديد وببطء ، فيترسب حمض البنزويك الصلب .

نبرد الدورق بوضعه في حمام جليد ثم نرشح الخليط تحت الفراغ . نغسل الناتج بالماء البارد ثم نجففه بمجفف الشعر .

لتمييز الناتج المحصل عليه والتحقق من نقاوته نقوم يتحليل كرماتوغرافي على طبقة رقيقة وباستعمال التلوين كجسم مذيب .

استثمار :

1 ـ أذكر مختلف العمليات التي تم انجازها في هذا التصنيع .

2 ـ أرسم تبيانة للتركيب التجريبي للتسخين بالارتداد وكذلك تبيانة تركيب الترشيح تحت الفراغ .

3 ـ فسر سبب ظهور حمض البنزويك عند إضافة حمض الكلوريدريك .

4 ـ ما الغاية من استعمال ثنائي كلوروميثان ؟

5 ـ ذكر بالطريقة المتبعة لإنجاز تحليل كروماتوغرافي على طبقة رقيقة للتأكد من نقاوة الناتج المحصل عليه

6 ـ حدث خلال هذا التصنيع تحول مجموعة مميزة إلى أخرى ، حدد هاتين المجموعتين .