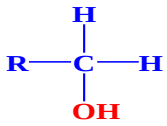
الوظائف الأكسوجينية

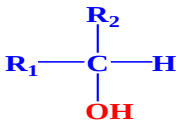
1. الكحولات

1.1 تعريف

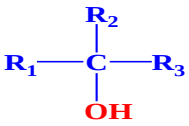
الكحولات هي مركبات عضوية أكسوجينية صيغتها الجزيئية $C_nH_{2n+1}OH$ ، يتم تحضيرها بإماهة الألسانات في وسط حمضي.
تنقسم الكحولات إلى ثلاث أصناف أولية، ثانوية و ثلاثية ، كذلك الصيغة العامة للكحولات شبيهة للإيثيرات.



كحول ثالثي

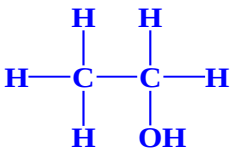


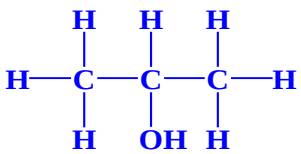
كحول ثانوي

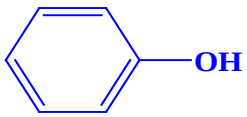


كحول أولي

أمثلة:



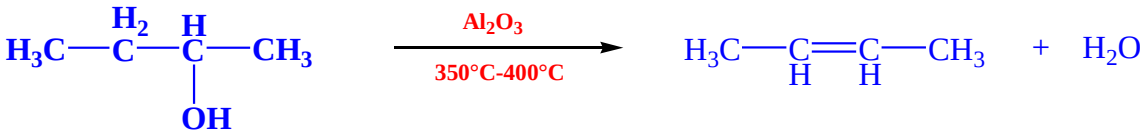




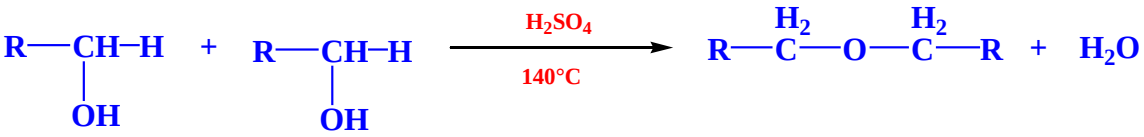
2.1 تفاعلات الكحولات

أ)- نزع الماء

أ.1)- في حالة تشكل ألسان: يستعمل في هذا التفاعل الألومين المسخن Al_2O_3 تحت الدرجة 350°C إلى 400°C، كما يمكن تسخين الكحول عند 170°C في وجود H_2SO_4 . يتم نزع الماء وفق قاعدة **زايت زيف Zaitsev** حيث ينزع الهيدروجين من الكربون الأقل هيدروجينا.



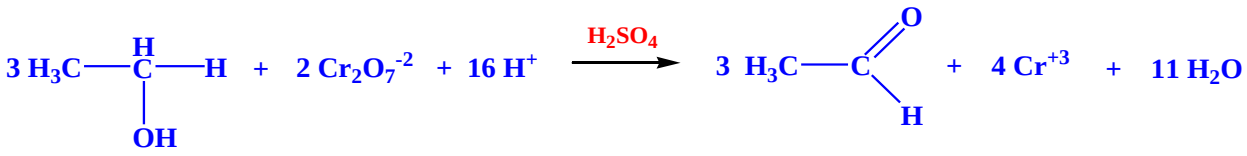
أ.2)- في حالة تشكل إيثر: يتم هذا التفاعل عندما يسخن الكحول عند 140°C في وجود H_2SO_4

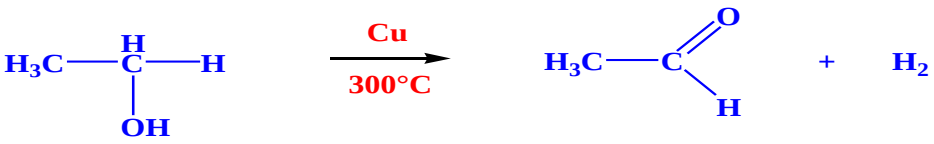


ب)- أكسدة الكحولات

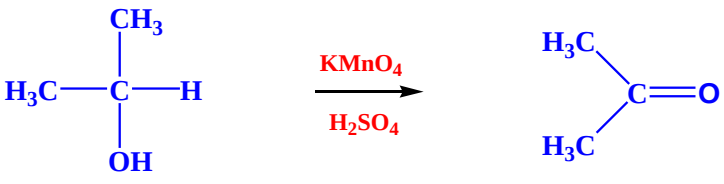
في وجود المؤكسدات القوية مثل $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$ و الوسط الحمضي تتأكسد الكحولات الأولية إلى ألدهيدات أما الثانوية فتتأكسد إلى سيتونات، كذلك يمكن استعمال النحاس المسخن عند 300°C في أكسدة الكحولات.

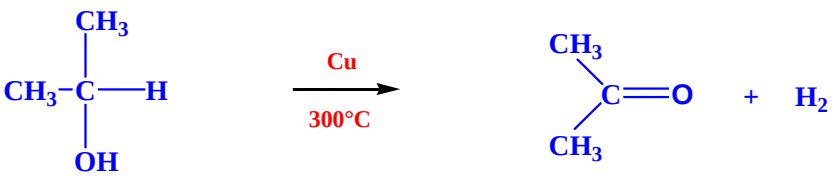
- **الكحولات الأولية:**





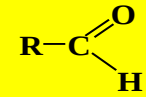
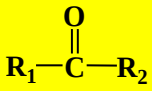
- **الكحولات الثانوية:**





2. الألدهيدات و السيتونات

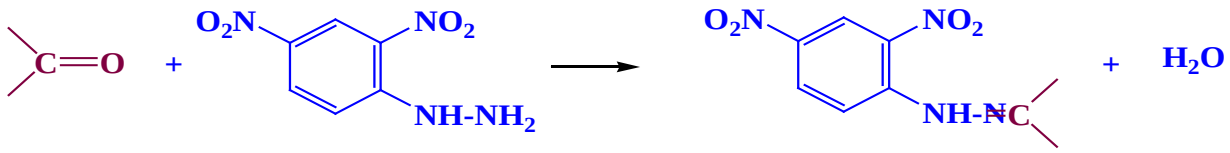
1.2 تعريف: تشكل الألدهيدات و السيتونات مجموعة الكربونيل و صيغتها العامة $C_nH_{2n}O$ لكن تختلف في الصيغة المفصلة و هذا حسب موقع وظيفة الكربونيل $=C=O$.

الصيغة الكيميائية	الألدهيدات	السيتونات
الصيغة العامة		
الصيغة الجزيئية	$C_nH_{2n}O$	$C_nH_{2n}O$

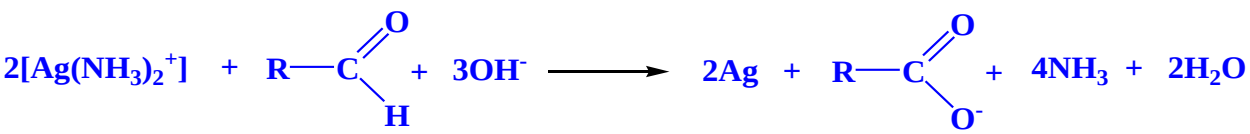
2.2. تفاعلات الألدهيدات و السيتونات

أ)- التفاعل مع الكواشف الكيميائية

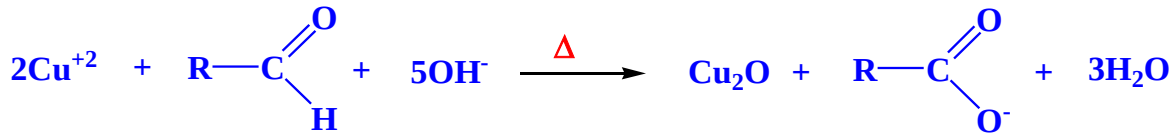
أ.1)- التفاعل مع الـ DNPH: يتفاعل كاشف الـ DNPH (2،4) - ثنائي نترو فنيل هيدرازين مع الوظيفة الكربونيلية (الألدهيدات والسيتونات) فيتشكل راسب أصفر.



أ.2)- التفاعل مع كاشف طولنس (نترات الفضة النشادرية) $[Ag(NH_3)_2^+,OH^-]$: يكشف هذا المركب عن الألدهيدات و الذي يحتوي على شوارد معقدة من ثاني أمين الفضة و التي ترجع إلى معدن الفضة Ag، يطلق على هذا التفاعل عمليا باسم تجربة المرآة الفضية.

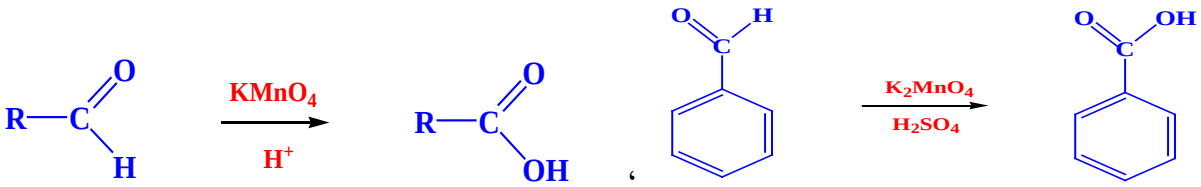


أ.3)- التفاعل مع محلول فهلنج: تتفاعل الالدهيدات مع محلول فهلنج فيتشكل راسب أحمر آجوري.

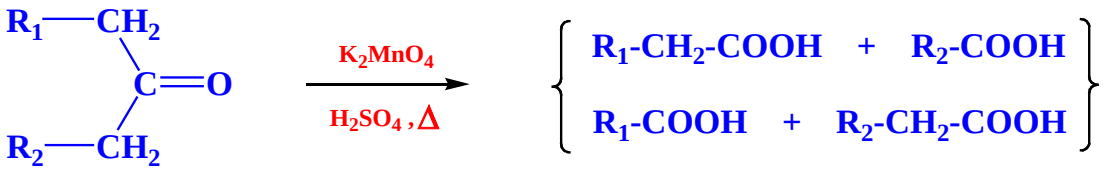


ب)- أكسدة الألدهيدات و السيتونات:

- في وجود المؤكسدات القوية $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ و الوسط الحمضي تتأكسد الألدهيدات إلى أحماض كربوكسيلية.

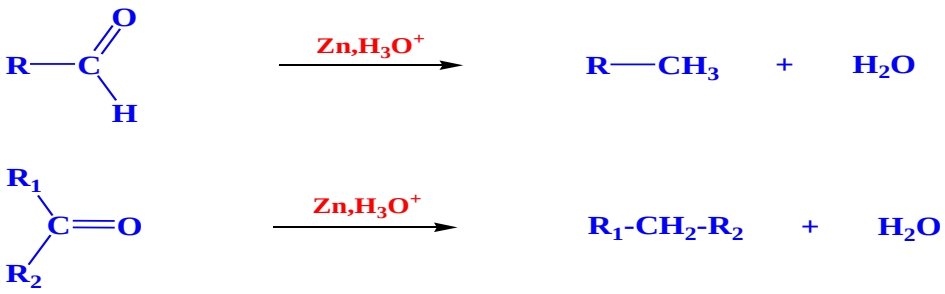


- في وجود المؤكسدات القوية $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ و الوسط الحمضي و الحرارة تتأكسد السيتونات بصعوبة و تتشكل أربعة أحماض كربوكسيلية.

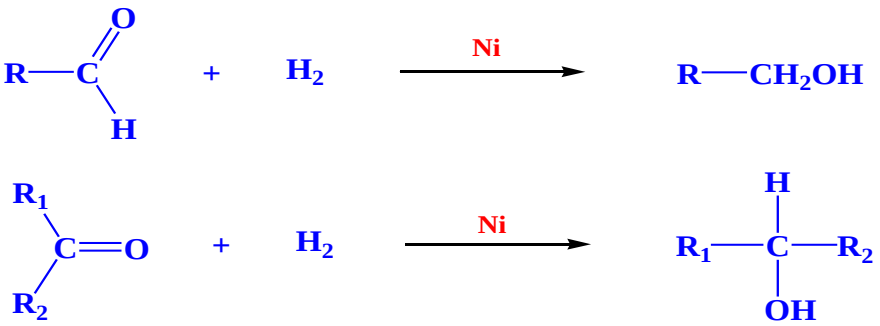


ج)- هدرجة الألدهيدات و السيتونات:

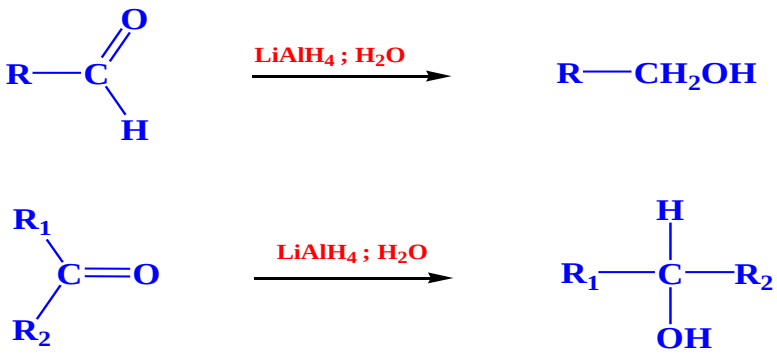
ج-1)- طريقة كلمنسن: في وجود الزنك Zn ترجع الألدهيدات و السيتونات إلى ألكانات.



ج-2)- الهدرجة في وجود النيكل Ni: بهذه الطريقة تهدرج الألدهيدات إلى كحولات أولية أما السيتونات إلى كحولات ثانوية.



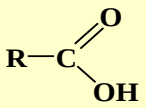
ج-3) الهدرجة بهيدريد الليثيوم و الألمنيوم $LiAlH_4$: يعتبر $LiAlH_4$ مرجع قوي فهو يرجع الألدهيدات إلى كحولات أولية أما السيتونات إلى كحولات ثانوية.



3. الأحماض الكربوكسيلية

1.3. تعريف: الأحماض الكربوكسيلية هي أحماض ضعيفة التشرد في الماء و تتميز بوظيفة الكربوكسيل COOH- .

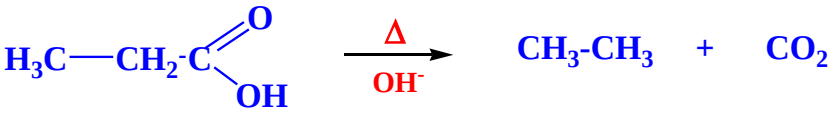
الصيغة الكيميائية:

الصيغة المنشورة	الصيغة النصف مفصلة	الصيغة الجزيئية
	R-COOH	$C_nH_{2n}O_2$

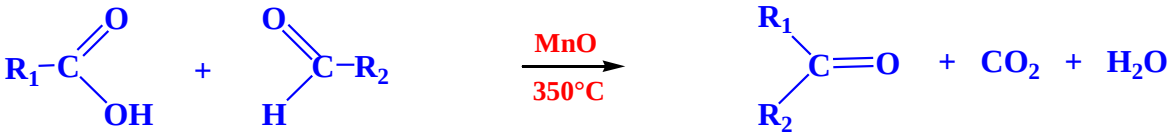
2.3. تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية

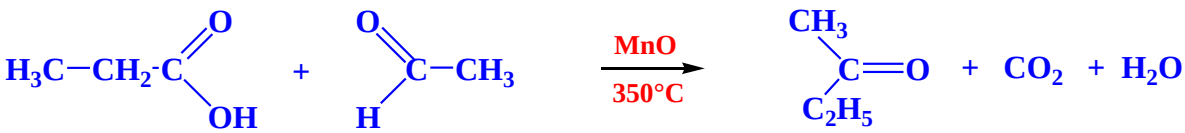
أ) نزع المجموعة الكربوكسيلية:

أ.1)- في حالة تشكل ألكان: تتأثر الوظيفة الكربوكسيلية بالحرارة و الوسط القاعدي فينتج ألكان.

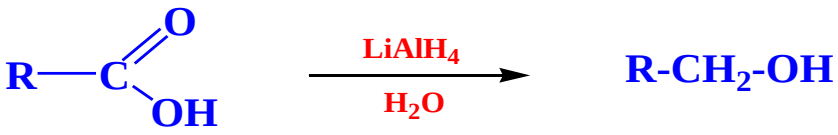


أ.2)- في حالة تشكل سيتون: بتأثير الحرارة و أكسيد المنغنيز على حمضين كربوكسيليين ينتج سيتون.



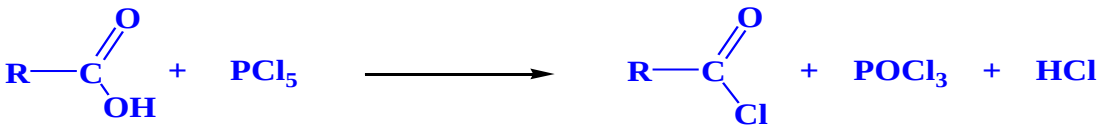


ب) إرجاع الأحماض الكربوكسيلية: في وجود هيدريد الليثيوم و الألمنيوم $LiAlH_4$ ترجع الأحماض الكربوكسيلية كحولات أولية.

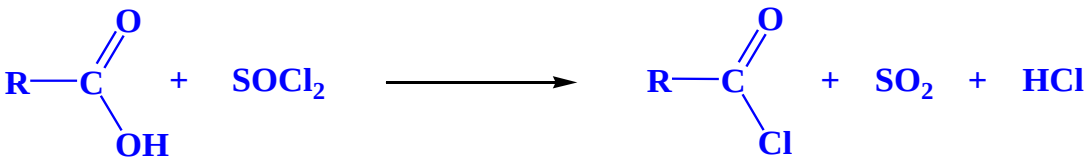


ج) تفاعلات تشكل كلور الأسيل R-COCl

ج-1) التفاعل مع خماسي كلور الفسفور PCl_5:

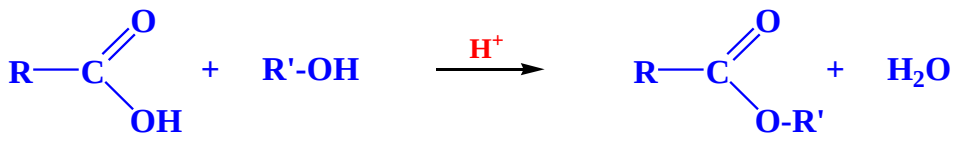


ج-2) التفاعل مع كلور الثيونيل $SOCl_2$:



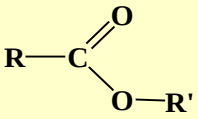
4. الأسترة

1.4. تعريف: الأسترة هي تفاعل كيميائي بين حمض عضوي و كحول في وسط حمضي لتكون نواتج التفاعل أستر وماء كما هو موضح في التفاعل التالي:

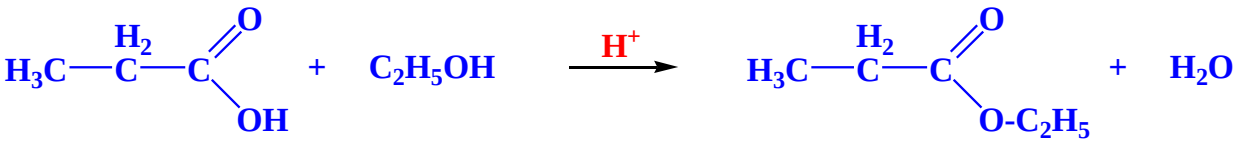


حمض كربوكسيلي — كحول — أستر — ماء

الصيغة الكيميائية للأستر:

الصيغة المنشورة	الصيغة النصف مفصلة	الصيغة الجزيئية
	R-COOR'	$C_nH_{2n}O_2$

2.4. تفاعل حمض البروبانويك مع كحول الأيثانول



البروبانويك — الايثانول — أستر: بروبانوات الإيثيل — ماء

3.4. خصائص تفاعل الأسترة

- يتميز تفاعل الأسترة بأنه تفاعل: بطيء – عكوس – محدود – لا حراري.
- من أجل حساب مردود تفاعل الأسترة نستعمل العلاقة التالية:

$$\text{المردود} = 100 \times \frac{\text{كمية الاستر المتشكل بالـ (mol)}}{\text{كمية الحمض أو الكحول الأبتدائي بالـ (mol)}}$$

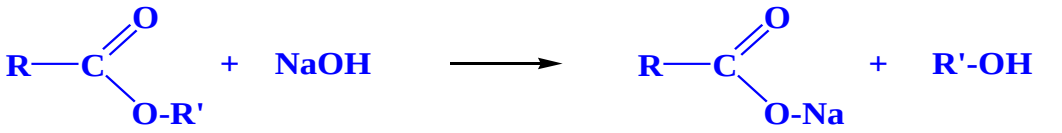
- يتعلق مردود التفاعل بصنف الكحول المستعمل حسب القيم التالية:

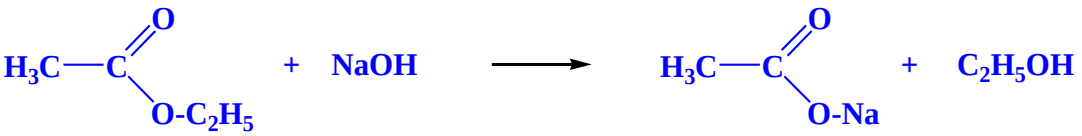
صنف الكحول	كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
المردود	67 %	60 %	(5-10) %

4.4. التصـبن

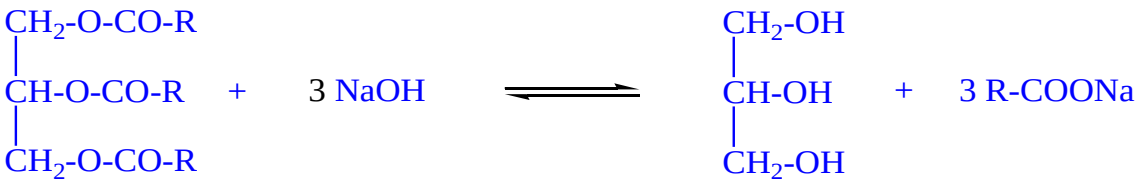
أ)- تعريف: التصبن هو تفاعل كيميائي يحدث بين أستر و أساس قوي فينتج ملح حمضي و كحول.

ب)- معادلة تفاعل التصبن





ج)- تصبن الغليسيريدات الثلاثية: تتفاعل المواد الدهنية (زيوت أو شحوم) مع أساس قوي فتتشكل أملاح الأحماض الدهنية (الصابون) مع كحول ثلاثي (غليسيرول).



قليسيريد ثلاثي الصـود كحـول ثلاثي الصابـون