الباب التاسع
الكحـولات والفينـولات

البـــاب التاســـع

الكحـــــولات والفينـــــولات

(أ) الكحـــــولات

الكحولات عبارة عن مركبات مشتقة من الألكانـــات باســـتبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل ، كما يمكن اعتبارها مشتقات ألكيل للماء . ومجموعة الهيدروكسيل **(OH)** هي المجموعة النشطة أو الفاعلة أو الوظيفية للكحولات والصيغة العامة **R - OH** ومنها على سبيل المثال :

$CH_3 - OH$	$CH_3\ CH_2 - OH$
كحول ميثيل	كحول ايثيل

تقسيم الكحولات :

تنقسم الكحولات إلي :

1- كحولات أليفاتية . 2- كحولات أروماتية .

1- كحولات أليفاتية :

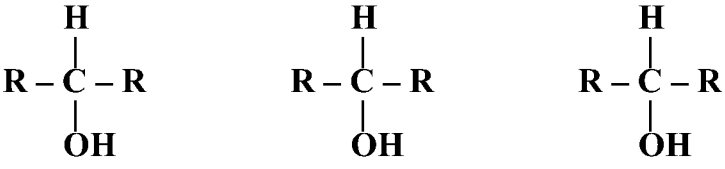
وبدورها تصنف الكحولات الأليفاتيـــة بحـــسب عـــدد مجموعـــات الهيدروكسيل التي تحتويها إلى ثلاثة أنواع وهي :

أ- كحولات أحادية الهيدروكسيل مثل كحول ميثيل .

ب- كحولات ثنائية الهيدروكسيل مثل جليكول ايثلين .

جـ- كحولات ثلثية أو عددية الهيدروكسيل مثل : الجليسرول .

كما تصنف الكحولات أولية وثنائية وثلثية :



كحول ثلاثي　　كحول ثنائي　　كحول أولي

وذلك اعتماداً على ارتباط مجموعة الهيدروكسيل بنوع ذرة الكربون سواء كانت أولية أو ثنائية أو ثلثية .

المدارات المهجنة في الكحولات :

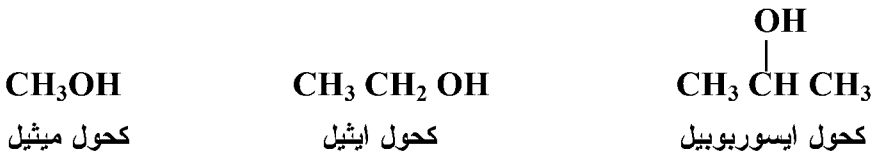
نجد أن ذرتي الأكسجين والكربون في الكحول الميثيلي مهجنتان بطريقة كتيل Sp^3 . كما يوجد لدى ذرة الأكسجين مداران من نوع Sp^3 يحتوي كل منهما على زوج الكترونات غير مشارك في تكوين الروابط . وتتكون رابطة – كربون – أكسجين للكحول الميثيلي نتيجة امتزاج مدارين من نوع **Sp** لذرتي الكربون والأكسجين .

وتتكون رابطة **(OH)** من مدار Sp^3 للأكسجين ومدار **(S)** للهيدروجين وتكون قيمة الزاوية المحصورة 105° وهي أقل من الزاوية الهرمية في الميثان ويعود ذلك إلى تنافر زوجي الالكترونات غير المشاركة على ذرة الأكسجين .

تسمية الكحولات :

تستخدم الأسماء الشائعة لتسمية الكحولات البسيطة ، وفيما عدا ذلك تستخدم التسمية المنهجية للكحولات ذوات الأوزان الجزيئية العالية . وتشتق أسماء الكحولات من أسماء مجموعات الألكيل أو الشقوق مسبوقة بكلمة كحول .

مثـــال :



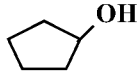
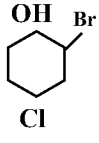
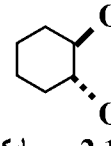
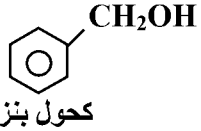
أما التسمية المنهجيـــة فنختـــار أطـــول سلـــسلة كربونيـــة متـــصلة تحتـــوي علـــى مجموعـــة الهيدروكـــسيل ويـــضاف مقطـــع " ول " لاســـم الألكـــان المقابـــل وتـــرقم مجموعـــة الهيدروكـــسيل (وكـــذلك المجموعات أو الـــروابط المزدوجـــة الأخـــرى) بحيـــث يعطـــي الـــرقم الأصغر لمجموعـــة الهيدروكـــسيل ، وفـــي حالـــة وجـــود مجمـــوعتين أو ثلاث مجموعات هيدروكسيل فيطلق على المركب " ديـــول " و " تريـــول " على التوالي كما بالجدول التالي .

الخواص الطبيعية للكحولات :

نجد أن الكحولات الأولى مواد سائلة ، ثم بعد ذلـــك نجـــد يـــصبح ســـوائل زيتيـــة القـــوام ، وتتميـــز الكحـــولات بـــدرجات غليـــان عالية مقارنة بالألكانـــات والايثـــرات وهاليـــدات الألكيـــل المقارنـــة لهـــا في الأوزان الجزيئية ، فدرجة غليـــان الميثـــانول – مـــثلاً – هـــي 65° م بينما الإيثان غاز .

ويرجع ارتفـــاع درجـــات غليـــان الكحـــولات وكـــذلك الفينـــولات والأحمـــاض الكربوكـــسيلية إلـــى ظـــاهرة الرابطـــة الهيدروجينيـــة ، ففي الكحولات تتصل ذرة هيـــدروجين بجزيـــئ كحـــول بـــذرة أكـــسجين في جزئ كحول آخر .

التسمية الشائعة والمنهجية لبعض الكحولات

المركب	الاسم الشائع	الاسم المنهجي
$CH_3\ OH$	كحول ميثيل	ميثانول
$CH_3\ CH_2\ OH$	كحول ايثيل	ايثانول
$CH_3\ CH_2\ CH_2\ OH$	كحول بروبيل	1 – بروبانول
$CH_3\ CH(OH)\ CH_3$	كحول أيسو بروبيل	2 – بروبانول
$CH_3\ CH_2\ CH_2CH_2\ OH$	كحول بيوتيل	1 – بيوتانول
$CH_3\ CH_2\ CH(OH)\ CH_3$	كحول ث بيوتيل	2 – بيوتانول
$(CH_3)_3\ C - OH$	كحول ثا - بيوتيل	2 – ميثيل 2 – بروبانول
$(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ OH$	كحول أيسو بيوتيل	2 – ميثيل – 1 – بروبانول
$CH_2 = CH - CH_2\ OH$	كحول أليل	2 – بروبين – 1 – ول
	كحول سايكلو بنتايل	سايكلو بنتانول
		2 – برومو – 4 – كلورو سايكلو هكسانون
$CH_2 - CH_2$ (OH, OH)	جليكول ايثلين	2,1 – إيثان ديول
$CH_2 - CH\ CH_2$ (OH, OH, OH)	جليسرول	3,2,1 – بروبان تربول
$CH_3\ CH_2 - CH = CH - C(OH) - CH_3$		3 – هكسين – 2 – ول
		ض - 2,1 – سايكلو هكسان ديول
		كحول بنزيل
$CH_2 = CH - OH$		كحول ڤاينيل

وهـــذه الرابطـــة الهيدروجينيـــة عبـــارة عـــن تجـــاذب اليكتروستاتيكي يؤدي إلـــى تجمـــع الجزيئـــات لتكـــون جزيئيـــات أكبـــر تحفظها سوياً . وترتفع نتيجة لـــذلك درجـــات الغليـــان ، وتزيـــد الحاجـــة إلى طاقة أكبر لكسر هذا التجمع الذي لا يوجد مثله فـــي الهيـــدروكربونات أو الايثرات .

ولقدرتها على إنشاء روابط هيدروجينية مع الماء ، فإن الكحـــولات الأولية C_1 – C_4 تمتزج مع الماء بأية نسبة ، ويقل الامتزاج بعد ذلك بزيادة الوزن الجزيئي للكحول مثل كحول ديكابل $C_{10}\ H_{21}\ OH$ لأنه عند ذلك يشبه هيدروكربون لطول سلسلته الكربونية .

وتتفاعـــل الكحـــولات كقواعـــد عنـــد تقبيلهـــا بروتونـــاً مـــن حمض قوي مثل حمض الكبريتيك أو الفوســـفوريك ، متحولـــة بـــذلك إلـــى أيون أوكسونيوم :

$$CH_3\ CH_2\ OH + H^+ \longrightarrow CH_3\ CH_2\ \overset{\oplus}{O}H_2$$

قاعدة حمض أيون ايثيل اكسونيوم

كـــذلك تتفاعـــل الكحـــولات كأحمـــاض عنـــد تفاعلهـــا مـــع فلز الصوديوم :

$$2\ CH_3\ CH_2\ OH + 2\ Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + H_2$$

ايثوكسيد الصوديوم

وهـــذا الجـــدول يبـــين الخـــواص الطبيعيـــة لـــبعض الكحـــولات كما يلي :

الكحول	درجة الانصهار °م	درجـــة الغليـــان °م	الذائبة في الماء جرام /100 مل ماء
ميثانول	-97	65	∞
ايثانول	-114	78	∞
1 – بروبانول	-126	97	∞
2 – بروبانول	-88	82	∞
1 – بيوتانول	-90	117	7.9
2 – بيوتانول	-114	99	12.5
2 – ميثيل – 2 – بروبانول	25	82	∞
2 – ميثيل – 1 – بروبانول	108	108	-108
سايكلو بنتانول	24	136	161
سايكلو هكسانول		140	-
1 – بنتانول	-78	138	2.4
1 – هكسانول	-52	156	0.6
جليكول ايثلين	-16	197	∞
الجليسرول	18	290	∞

أمثلـــة علـــى الكحـــولات :

الكحول المثيلي :

الكحول الميثيلي هو أول أفراد الكحولات . وســـابقاً كـــان يحـــضر بواسطة التقطير الاتلافي للخشب وذلك بتسخينه عند درجة حـــرارة 250° م بمعزل عن الهواء ، أما في الوقت الحاضر فيحضر الكحول الميثيلي بكميات تجارية بتمرير البخار على الكوك المسخن عند درجة حرارة عالية لتعطـــي مخلوط من غازي الهيدروجين وأول أكسيد الكربون :

$$C + H_2O\ (\text{بخار}) \xrightarrow{1300^\circ} CO + H_2$$

ثم يتم هدرجة أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة 300° م وضغط 300 جوي في وجود عامل حفاز **(ZnO/CrO_3)** ، حيث تتكثف أبخرة الكحول إلى سائل درجة غليانه 65° م :

$$C \oplus \xrightarrow[H_2/300^\circ]{ZnO/CrO_3} CH_3OH$$

كما يحضر الكحول الميثيلي من الغاز الطبيعي حيث يمرر مخلوط غازي الميثان والأكسجين (بنسبة 9 : 1) على النحاس المسخن عند ضغط عال ودرجة حرارة 250° م ليعطي الكحول الميثيلي :

$$2CH_4 + 2\ O_2 \xrightarrow[\Delta,P]{Cu} 2\ CH_3 - OH$$

والكحول الميثيلي سام جداً ، فابتلاع كمية بسيطة منه (15 مل) يؤدي إلى فقد البصر ، كما يؤدي إلى الوفاة إذا تضاعفت الكمية ، ويتسمم الشخص إذا استنشق أبخرة الكحول أو تعرض جلده لفترات طويلة لها .

ويتأكسد الكحول الميثيلي في الجسم إلى فورمالدهيد ، وحمض الفورميك اللذان يعملان على إتلاف شبكية العين . ومن ناحية أخرى يستخدم الميثانول كمذيب في الدهان والورنيش وكوقود للسيارات وصناعة الفورمالدهيد وغير ذلك .

<u>الكحول الاثيلي :</u>

الكحول الايثيلي هو الكحول الموجود في المشروبات المسكرة ، ويحضر لهذا الغرض بتخمر السكريات والفواكه والحبوب وتعتبر صناعته أقدم صناعة كيميائية ظهرت على وجه البسيطة ، ويجري التخمر بإضافة الخميرة لمخلوط السكر والماء حيث تعمل الأنزيمات الموجودة في الخميرة

بتحويل سكر بسيط مثل الجلوكوز إلى كحول ايثيل بنسبة تركيز بين 12 – 15 % وغاز CO_2 :

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{خميرة}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

جلوكوز كحول ايثيل

وللكحول الايثيلي استخدامات صناعية هامة ومتنوعة ، وحتى لا يساء استخدامه فإنها تضاف إليه كميات ضئيلة من بعض المواد مثل الأسيتون أو الميثانول أو البنزين تجعله غير صالح للاستعمال الآدمي دون المساس بخواصه الطبيعية والكيميائية .

فمثلاً عند إضافة كميات بسيطة من الكحول الميثيلي إلى الكحول الايثيلي ، فإن من تناوله بعد ذلك يصاب بالعمى والتسمم والموت . ويحضر الكحول الايثيلي صناعياً بتميؤ الايثين الذي يتم الحصول عليه من تكسير البترول :

تكسير البترول $\longrightarrow CH_2 = CH_2 \xrightarrow[\text{مركز}]{H_2SO_4} CH_3 - CH_2 - OSO_3H$

$$\downarrow H_2O$$

$$H_2SO_4 + CH_3CH_2OH$$

والكحول الايثيلي مادة صناعية مهمة حيث تستخدم في صناعة العقاقير الطبية ومستخلصات النكهات والعطور ومعقم ومطهر وفي الدهان والورنيش ، كما يعتبر اللبنة الأولى لتصنيع العديد من المواد العضوية الأخرى مثل : اسيتالدهيد وحمض الخليك وكلوريد ايثيل واسيتات ايثيل ، وكذلك في صناعة المطاط الصناعي .

الكحول الاثيلي المطلق :

يكون الكحول الايثيلي التجاري مكوناً من 95 % من الكحول و 5 % ماء ، ولا يمكن فصل المخلوط بطرق التقطير العادية ، ولكن يمكن الحصول على الكحول المطلق الخالي من الماء (بنسبة 95 – 99 %) وذلك بغلي الكحول التجاري في مكثف مع أكسيد الكالسيوم لمدة ثمان ساعات ثم يقطر الناتج ليعطي الكحول الايثيلي المطلق :

$$CH_3CH_2OH + H_2O + CaO \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3CH_2OH + Ca(OH)_2 \downarrow$$

طرق تحضير الكحولات :

بالرغم من توافر الكحولات ، فإن الحاجة تدعو أحياناً إلى تحضير نوع من الكحولات ، وفيما يلي بعض الطرق المستخدمة :

1- من هاليدات الألكيل :

يمكن تحضير الكحولات من تميؤ هاليدات الألكيل بواسطة قاعدة مائية .

$$CH_3.Cl + NaOH \longrightarrow CH_3.OH + NaCl$$

2- تميؤ الألكينات :

يضاف حمض الكبريتيك المركز البارد للألكينات لتتكون كبريتات ألكيل الهيدروجينية وبحسب قاعدة ماركينكوف التي تتعرض بعد ذلك للتحلل المائي لتعطي الكحولات .

كما تضاف عناصر الماء إلى الألكينات بطريقة غير مباشرة وذلك باستخدام اسيتات الزئبقيك في مخلوط من الماء ورباعي هيدرو فيوران (**THF**) . ويؤدي هذا إلى تكوين مركب وسيط (هيدروكسي ألكيل

زئبيق) تصل فيه ذرة الزئبق بذرة الكربون الأقل استبدالاً (في الألكين) فإذا ما اختزل هذا المركب الوسيط باستخدام هيدريد صوديوم البورون في محلول قاعدي حلت ذرة الهيدروجين محل ذرة الزئبق ويتكون كحول حسب قاعدة ماركينكوف :

$$CH_3\,CH_2\,CH=CH_2 + \xrightarrow[THF-H_2O]{Hg(AcO)_2} CH_3\text{-}CH_2\,CH(OH)\text{-}CH_2(HgAcO) +$$

1 – بيوتين

$$\xrightarrow{NaBH_4 / OH^-} CH_3\,CH_2CH(OH)\text{-}CH_3$$

2 – بيوتانول

3- من الألكينات وثنائي البوران :

يتم إضافة ثنائي البوران إلى الألكينات ثم يتأكسد المركب الوسيط بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محلول قاعدي لتتكون كحولات عكس قاعدة ماركينكوف .

4- اختزال الألدهيدات والكيتونات :

تختزل الألدهيدات والكيتونات بغاز الهيدروجين وعامل حفاز (مثل النيكل أو برادة النحاس) أو باستخدام ($LiAlH_4$) أو ($NaBH_4$) لتعطي كحولات أولية من الألدهيدات وثنائية من الكيتونات :

$$CH_3 - CHO + H_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{Ni} CH_3\,CH_2\,OH$$

كحول ايثيل

$$CH_3\,COCH_3 + H \xrightarrow[\text{حرارة}]{Ni} CH_3\,CH(OH)\,CH_3$$

كحول ايسوبروميل

وإذا وجدت رابطة مزدوجة في الجزئ ، فإن الهيدريدات الفلزية تختزل مجموعة الكربونيل دون المساس برابطة كربون – كربون المزدوجة .

$$CH_3.CH = CH - CHO \xrightarrow{NaBH_4} CH_3.CH = CH - CH_2.OH$$

$$CH_3.CH = CH - CHO \xrightarrow{H_2 / Ni} CH_3.CH_2.CH_2\ CH_2 - OH$$

5- من إضافة مركبات جرينيارد :

تتفاعل كواشف جرينيارد مع مركبات كربونيل مثل الألدهيدات والكيتونات لتعطي نواتج إضافة (غير ثابتة) تعرض بعدها للتحلل المائي لتتحول إلى كحولات كما يلي :

$$R - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}\ H + R'MgX \xrightarrow{\text{ايثرجاف}} R - \underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{\overset{\displaystyle O-MgX}{\overset{|}{C}}}} - H \xrightarrow{H^+} R - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}} - R''$$

$$+ Mg(OH)X$$

وبهذه الطريقة يمكن تحضير الكحولات الأولية والثنائية والثلثية وذلك باستخدام المتفاعلات المناسبة فمثلاً عند استخدام فورمالدهيد فأننا نحصل على كحول أولي ، ونحصل على كحول ثنائي إذا ما استخدمت اسيتالدهيد ، ويتكون كحول ثلثي إذا استخدم أسيتون كما يتضح من المعادلات التالية :

$$HCHO + R'MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} H - \underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}} - H$$

$$CH_3CHO + R''MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H$$

$$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + R''MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

6- من بعض الأمينات :

تتم معالجة الأمينات بحمض النيتروز ($NaNO_2 + HCl$) لتحضر بعض الكحولات الخاصة كما يلي :

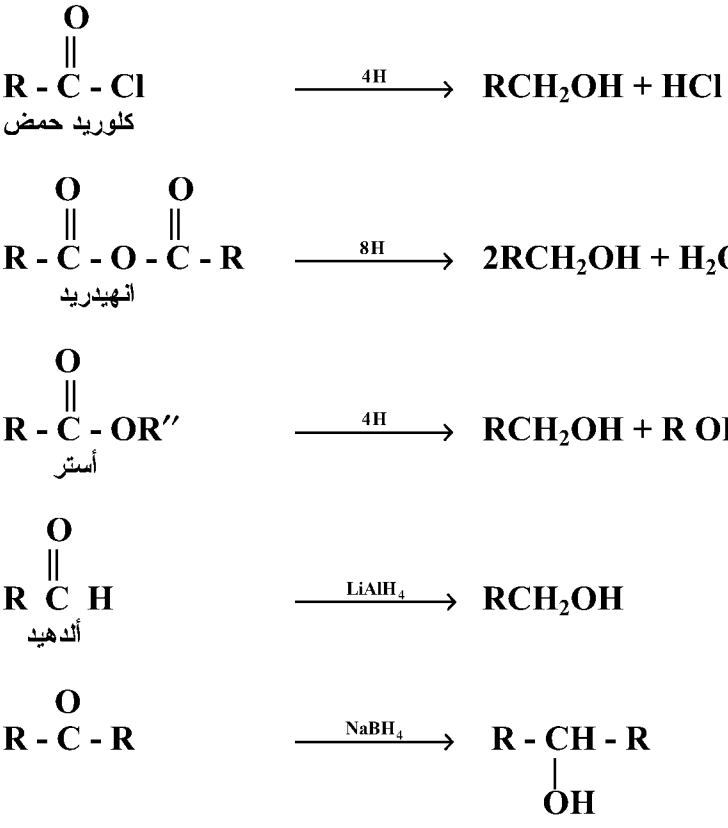
$$RCH_2NH_2 + HONO \xrightarrow{0^\circ C} RCH_2N{=}NOH \xrightarrow{-N_2} RCH_2NOH$$

$$R-\underset{|}{\overset{|}{CH}}\,NH_2 + HONO \longrightarrow R-\underset{|}{\overset{|}{CH}}\,OH$$

$$R_3C\,NH_2 + HONO \longrightarrow R_3C-OH$$

7- اختزال مركبات الكربونيل :

يتم إضافة الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات أو الكيتونات وكذلك الأحماض وكلوريدات الأحماض والانهيدريدات والاسترات وذلك باستخدام الكوكسيد الصوديوم (RONa) أو هيدريد ليثيوم ألومنيوم ($LiAlH_4$) أو ($NaBH_4$) لتعطي الكحولات المقابلة كما بالمعادلات التالية :



تفاعـــــلات الكحـــــولات :

تقسم تفاعلات الكحولات إلى مجموعتين :

1- التفاعلات التي تتم بانشطار رابطة الأكسجين – هيدروجين .

2- التفاعلات التي تتم بانشطار رابطة كربون – أكسجين .

1- تفاعلات انشطار رابطة هيدروكسيل :

أ- التفاعل مع فلز الصوديوم :

تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم أو البوتاســيوم لتتحــول إلـــى الكوكسيدات الصوديوم مع تصاعد الهيدروجين كما يلي :

$$2R - OH + 2\,Na \longrightarrow 2RONa + H_2 \uparrow$$

$$2CH_3\,CH_2\,OH + 2\,Na \longrightarrow 2CH_3\,CH_2\,ONa + H_2 \uparrow$$

ايثوكسيد الصوديوم

وللالكوكسيدات التي تعتبر قواعد أقوى قليلاً من أيون هيدروكسيد أهمية كبرى في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي وتفاعلات الحذف ضمن تحضير الايثرات والألكينات .

ويوضح التفاعل الذي سبق أن الكحولات أحماض ضعيفة ويعود ذلك إلى قطبية رابطة أكسجين – هيدروجين التي تسمح بانطلاق ذرة الهيدروجين بصيغة بروتون . ولكن الكحولات أضعف حامضياً من الماء .

والسبب أن لمجموعات الألكيل في الكحولات تأثير حثي موجب (+I) فهي تطلق الكترونات في اتجاه ذرة الأكسجين لتزيد من سالبيتها الكهربية وبالتالي تقلل من سهولة انطلاق البروتون من مجموعة الهيدروكسيل .

ونتيجة لذلك يكون تفاعل فلز الصوديوم نشطاً أكثر في حالة الكحولات الأولية ، ونتيجة التأثير الحثي فإن الكحولات لا تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم المائي .

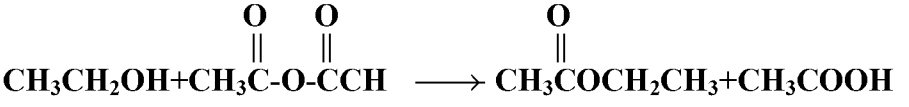
ب– تفاعل الكحولات مع كلوريدات الأحماض والانهيدريدات :

تتفاعل الكحولات مع كلوريدات الأحماض في وسيط قاعدي (مثل البيريدين) وكذلك مع الانهيدريدات لتعطي أسترات كما يلي :

$$R''\text{-}OH + R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}Cl \longrightarrow R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OR'' + HCl$$

كحول كلوريد حمض أسترات

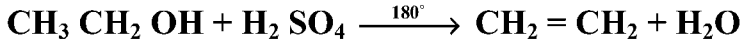
كلوريد بنزويل نيزوات الايثيل



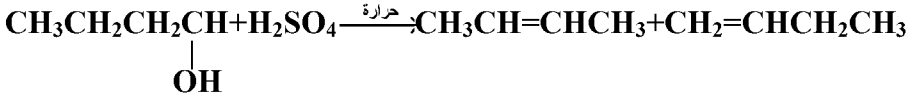
ايثانول انهيدريد الخليك اسيتات الايثيل حمض الخليك

2- <u>تفاعلات انشطار رابطة كربون – أكسجين :</u>

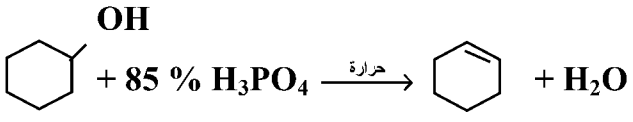
عند معالجة الكحولات بأحماض قوية مثل حمض الكبريتيك أو حمض الفوسفوريك عند درجة حرارة 170 – 180° م يتم إزالة عناصر الماء ويتكون الألكين الأكثر ثباتاً كما بالمعادلات التالية :



ايثانول ايثين



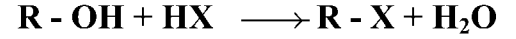
1- بيوتين بيوتين



سايكلو هكسانول سايكلو هكسين

ب- <u>تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين :</u>

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين لتعطي هاليدات ألكيل :



جـ- تفاعل الكحولات مع هاليدات الفوسفور والكبريت :

$$R - OH + PBr_3 \longrightarrow R - Br + P(OH)_3$$

$$R - OH + SOCl_3 \longrightarrow R - Cl + SO_2 + HCl$$

د- تفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو غاز **HCl** لتعطي الاسترات كما بالمعادلات التالية :

$$R - OH + R\,COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R''\overset{O}{\overset{\|}{C}} - OR + H_2O$$

$$CH_3\,CH_2\,OH + CH_3\,COOH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\,\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,OCH_2\,CH_3 + H_2O$$

ايثانول حمض الخليك اسيتات الايثيل

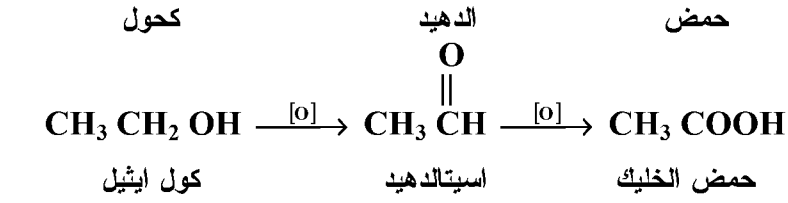
وتفاعل الاسترة تفاعل عكسي ، يمكن دفعه إلى اليمين بزيادة كمية الكحول المستخدم أو إزالة الماء الذي يتكون أثناء التفاعل .

أكسدة الكحولات :

أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية إلى الدهيدات التي تحتفظ بهيكلها الكربوني ونظراً لسهولة التأكسد فقد يصعب أحياناً وقف التأكسد عند هذا الحد ، بل قد يستمر إلى تكوين الأحماض الكربوكسيلية :

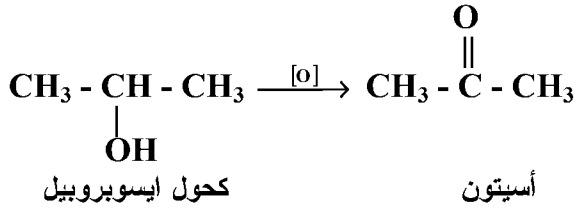
$$RCH_2\,OH \xrightarrow[H^+]{Na_2Cr_2O_7} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow{[O]} R\,COOH$$



ومن الكواشف المؤكسدة المستخدمة ثنائي كرومات البوتاسيوم الحمضية أو محلول قاعدي لبرمنجنات البوتاسيوم . وإذا ما أريد الحصول على الألدهيد فتستخدم بعض الكواشف المؤكسدة المعتدلة ، بالإضافة إلى استخدام تقنية معينة لفصل الألدهيد قبل تحويله إلى حمض .

أكسدة الكحولات الثنائية :

باستخدام ظروف مماثلة لما ذكر في أكسدة الكحولات الأولية ، فيمكن للكحولات الثنائية أن تتأكسد إلى كيتونات . وعادة ما يتوقف التفاعل عند الكيتونات ، أما إذا زادت درجة الحرارة ، فإن ذلك يؤدي إلى كسر رابطة كربون – كربون .



أكسدة الكحولات الثلثية :

لا تتأكسد الكحولات الثلثية عند ظروف التفاعل العادية . ويستخدم تفاعل التأكسد بكرومات البوتاسيوم للكشف عن نوعية الكحولات ، حيث يتحول لون المحلول من أحمر – برتقالي إلى اللون الأخضر في حالة الكحولات الأولية والثنائية فقط ، ولا يتغير في حالة الكحولات الثلثية .

أكسدة الكحولات بالنحاس الساخن :

عند تمرير أبخرة الكحولات الأولية والثنائية والثلثية فوق نحاس ساخن (300° م) فإنها تفقد جزئي هيدروجين وتتحول إلى الدهيدات وكيتونات والكينات على التوالي :

$$\underset{\text{كحول ايثيل}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[300^\circ]{Cu} \underset{\text{اسيتالدهيد}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}H} + H_2$$

$$\underset{\text{كحول ايسوبروبيل}}{CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_3} \xrightarrow[\text{حرارة}]{Cu} \underset{\text{أسيتون}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3} + H_2$$

$$\underset{\text{كحول ايسوبروبيل}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3} \xrightarrow[\text{حرارة}]{Cu} \underset{\text{أيسو بيوتلين}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2} + H_2$$

الكحولات عديدة الهيدروكسيل :

أ- جليكول إيثلين :

يطلق تعبير الجليكولات على الكحولات التي تحتوي على مجموعتي هيدروكسيل على ذرتي كربون أوليتين متجاورتين ، وجليكون إيثلين (2.1 – إيثان ديول) أهم الأفراد في المجموعة :

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ OH \quad\quad OH \end{array}$$

وهو سائل عديم اللون ، لزج ، ويمتزج مع الماء امتزاجاً كاملاً وبأية نسبة ، ودرجة غليانه مرتفعة (197° م) ويشبه الكحولات الأولية في خواصه الكيميائية وتفاعلاته إلا إنه يتفاعل مع ضعف الكمية وعند ظروف تفاعل أصعب .

ويستخدم جليكول ايثلين كمانع للتجمد في خزانات المياه الخاصة بالسيارات . فعند استخدام مخلوط من الماء جليكول ايثلين (50%) فإن ذلك يمنع تجمد الماء حتى درجة 34 تحت الصفر . كما يستخدم جليكول ايثلين كمذيب لإزالة الثلج من أجنحة الطائرات .

بالإضافة إلى كونه المادة الأولية لتصنيع العديد من المواد المستخدمة في صناعة البوليمرات مثل داكرون وديوكسان وأكسيد الايثلين . ويحضر جليكول ايثلين صناعياً بالتحلل الحمضي لأكسيد ايثلين :

$$\text{البترول} \longrightarrow CH_2 = CH_2 \xrightarrow[Ag]{O_2} CH_2 - CH_2 \xrightarrow[H_2O]{H^+} \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ OH \quad\quad OH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

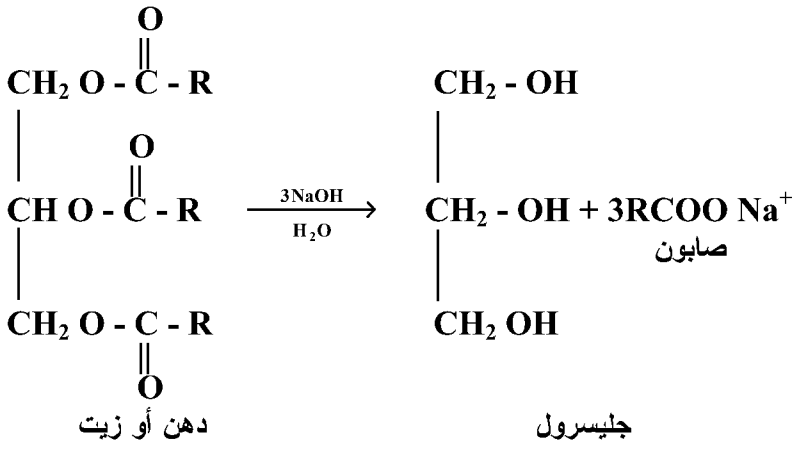
ب- الجليسرول :

يحتوي الجليسرول على ثلاث مجموعات هيدروكسيل ، يسمى تجارياً باسم الجليسرول :

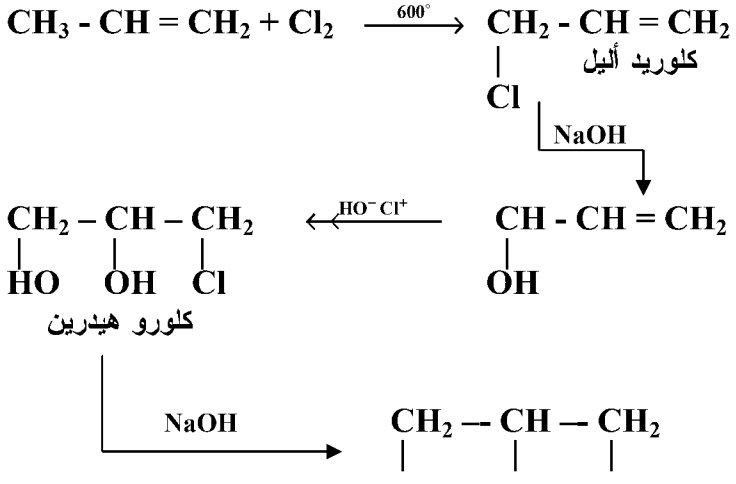
$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad\quad | \quad\quad | \\ OH \quad\quad OH \quad\quad OH \end{array}$$

والجليسرول سائل شفاف لزج حلو الطعم ويمتزج امتزاجاً كاملاً مع الماء وبأية نسبة ويغلي عند درجة حرارة 290° م . ويوجد الجليسرول

في الزيوت والدهون الطبيعية كاسترات لسلسة طويلة من الأحماض الكربوكسيلية . لذا كانت الزيوت والدهون المصدر الرئيسي للجليسرول قبل اكتشاف طريقة تصنيعه :



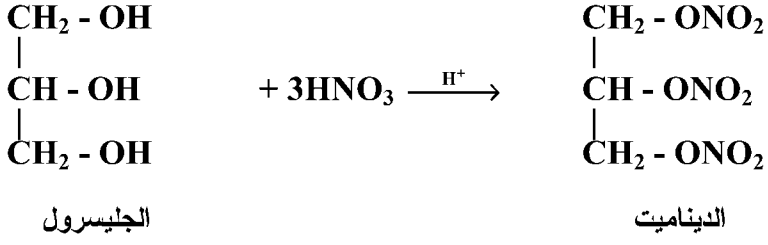
ويحضر الجليسرول حالياً وبطريقة تجارية من هلجنة البروبين عند درجة حرارة مرتفعة ليعطي كلوريد أليل كناتج أولي الذي يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ثم مع حمض هيبوكلوروز ليتكون كلوروهيدرين وهذا بدوره يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم المائي ليعطي الجليسرول كما يلي :



OH OH OH

استخدامات الجليسرول :

الجليسرول مادة غير سامة ويستخدم كعامل ترطيب في مستحضرات التجميل مثل الكريمات وصابون الحلاقة ومعاجين الأسنان والأطعمة والتبغ والأحبار ، كما يستخدم في صناعة البلاستيك والأنسجة الصناعية وكذلك في صناعة بعض المتفجرات مثل الديناميت والكورديت . فعند نترتة الجليسرول يتكون ثلاثي نيترات الجليسرول أي الديناميت :

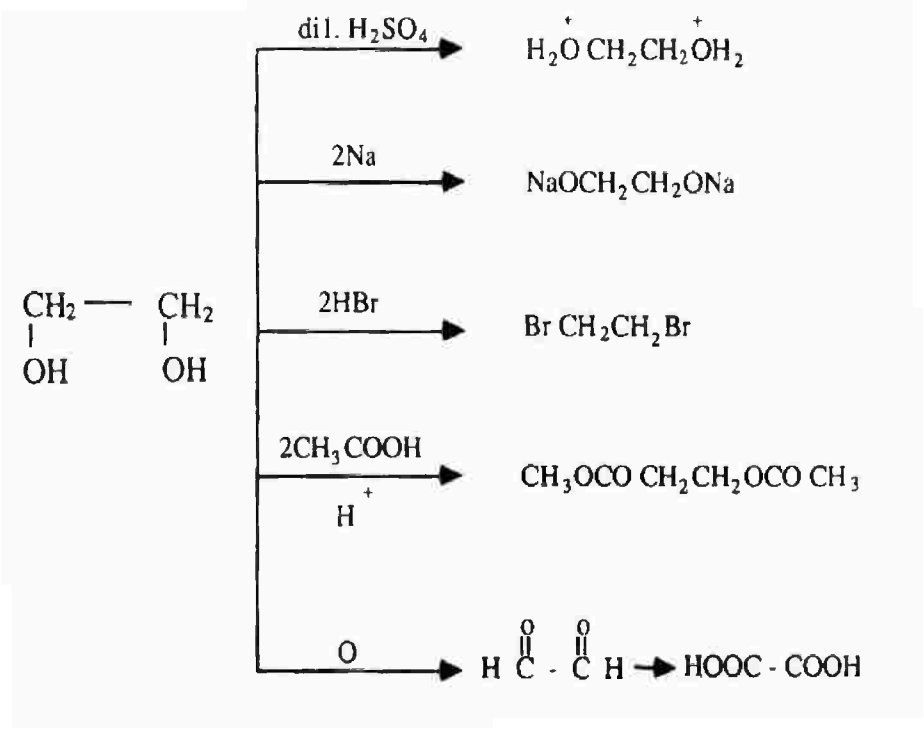


الجليسرول **الديناميت**

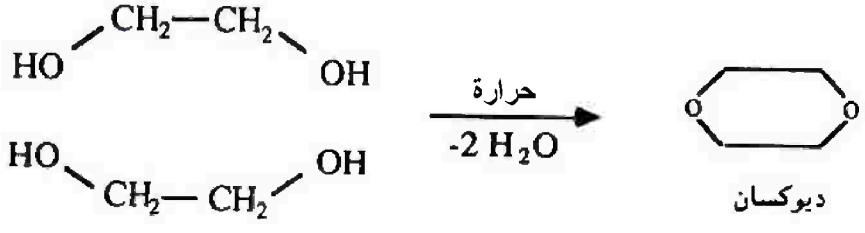
وللجليكول ايثلين والجليسرول خواص مشابهة للكحولات أحادية الهيدروكسيل ومنها :

- أنها تكون أملاح أكسونيوم مع الأحماض المخففة مثل حمض الكبريتيك.
- تكون أملاحاً عند تفاعلها مع الفلزات القاعدية .
- تتفاعل بالإبدال مع الأحماض الهالوجينية لتعطي ثنائي هالوالكانات .
- تعطي أسترات عند التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية .
- تتأكد لتعطي الدهيدات وكيتونات .

وفيما يلي ملخصاً لبعض تفاعلات جليكول ايثلين :



وعند تسخين جزئيي جليكول ايثلين مع حمض الكبريتيك المركز يتكون ديوكسان (مذيب صناعي مهم) :



ديوكسان

اختبـــار لوكـــاس :

يـــتم تنفيـــذ اختبـــار لوكـــاس بخلـــط الكحـــول عنـــد درجـــة حـــــرارة عاديـــــة (25° م) بكاشـــــف لوكـــــاس (كلوريـــــد الخارصين وحمض **HCl** المركز) فإذا تعكر المحلول مباشـرة وبـسرعة (ظهـور طبقتـين منفـصلتين) دل ذلـك أن المحلـول ثلثـي أمـا إذا تعكر بعد خمس دقـائق فـإن الكحـول ثنـائي ، أمـا إذا بقـي المحلـول صافياً فالكحول أولياً :

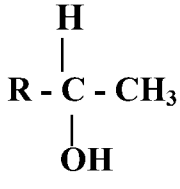
$$(CH_3)_3C\text{-}OH + ZnCl_2 / HCl_2 \longrightarrow (CH_3)_3C\text{-}Cl$$

كحول ثلثي **يتعكر المحلول سريعاً**

$$(CH_3)_2CH\text{-}OH + ZnCl_2 / HCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2CH\text{-}Cl$$

يتعكر المحلول بعد خمس دقائق

اختبـــار يودوفـــورم :



تعطي الكحولات ذات الصيغة

عنـــد معالجتهـــا بـــاليود فـــي وجـــود هيدروكـــسيد الـــصوديوم راسباً أصفر :

التفاعل العام

$$\mathbf{R - CH - CH_3}$$
$$\mathbf{OH}$$

ويمكن شرح تكون الناتج بالخطوات التالية :

أكسدة :

$$\mathbf{1)\ R - CH - CH_3 \xrightarrow{NaOI} R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3}$$
$$\mathbf{OH}$$

هلجنة :

$$\mathbf{2)\ R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3 + 3NaOI \longrightarrow R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - Cl_3}$$

تميؤ :

$$\mathbf{3)\ R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CI_3 + NaOH \longrightarrow RCOONa + CHI_3 \downarrow}$$

وتعطي الكيتونات ذات الصيغة $\mathbf{R - \overset{\overset{O}{\|}}{C}\ CH_3}$ نفس النتيجة .

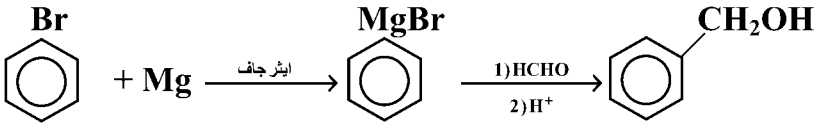
بعض طرق تحضير الكحولات الحلقية الأروماتية :

يمكن تحضير هذا النوع من الكحولات بإحدى الطرق التالية :

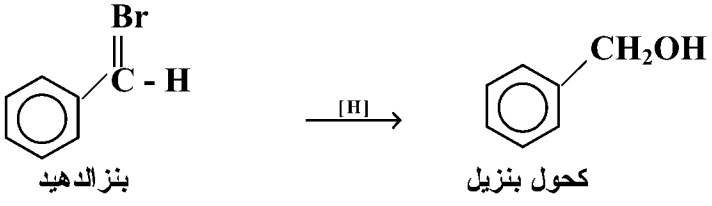
(1) تميؤ هاليدات الألكيل المقابلة .

$$\bigcirc\!\!-\mathbf{C\ H_2Cl + NaOH \xrightarrow[\text{مائي}]{\text{حرارة}} \bigcirc\!\!-CH_2OH + NaCl}$$

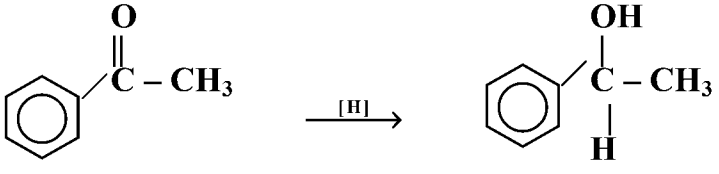
(2) عن طريق كاشف جرينيارد .



(3) اختزال الألدهيدات والكيتونات المقابلة :



بنزالدهيد كحول بنزيل



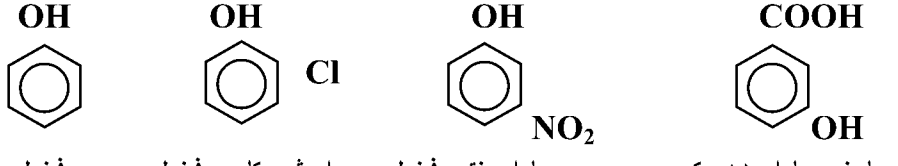
1- فينيل إيثانول

(ب) الفينـــــولات :

إن المجموعة الوظيفية في الكحولات هي مجموعـــة الهيدروكـــسيل (-OH) ، وأن للكحولات الـــصيغة العامـــة **ROH** ، بالمثـــل الفينـــولات لهـــا نفـــس المجموعـــة الوظيفيـــة ، إلا أن الاخـــتلاف الجـــوهري بـــين الكحولات والفينولات هـــو أن مجموعـــة الهيدروكـــسيل فـــي المركبـــات الأخيرة تتصل وبصورة مباشـــرة إلـــى حلقـــة أروماتيـــة ، وعليـــه فـــأن صيغتها العامة هي **ArOH** .

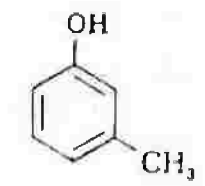
التركيب والتسمية :

كما ذكرنا فـــأن الـــصيغة العامـــة للفينـــولات هـــي **ArOH** ، وأن مجموعة **-Ar** يمكن أن تكون فينيلاً ، فينيلاً معوضاً ، نفثيلاً أو نفثيلاً معوضاً لتعطي فينولات ، فينولات معوضة ، نفثولات ونفثولات معوضة على التوالي وأن جميعها تشترك في كون مجموعة الهيدروكسيل تتـــصل إلـــى الحلقـــة البنزيلية أو النفثيلية بصورة مباشرة ، تسمى الفينـــولات وبـــصورة عامـــة كمشتقات من المركب الأم ، الفينول وكما يلي :

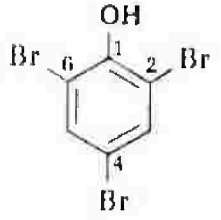


فينول — اورثو- كلورو فينول — بارا – نترو فينول — حامض- بارا –هيدروكسي بنزويك

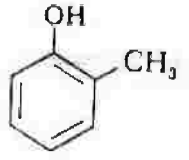
هناك العديد من الفينولات المعوضة والتي لها أسماء شائعة تسمى بها وكما موضح في الأمثلة التالية .



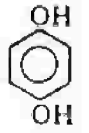
ميتا – كريزول



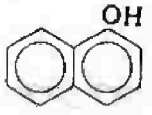
6، 4، 2 – ثلاثي برومو فينول



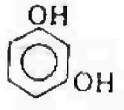
أورثو–كريزول



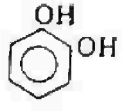
هيدروكوينون



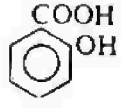
ألفا – نفثول



رسورسينول



كاتيكول



حامض ساليسيليك

الخواص الفيزيائية للفينولات :

الفينول النقي مادة متبلورة عديمة اللون ، إلا أنه يوجد في كثير من الحالات على شكل مادة وردية أو بنية اللون ، وهذا يرجع إلى استعداده للأكسدة بوساطة الجو ، مشابهاً بذلك لمركب الأنيلين .

وتعّد الفينولات مركبات أكثر قطبية من نظيراتها من الكحولات المشبعة وعلى هذا الأساس فإن لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية قوية جداً مقارنة مع المركبات السابقة .

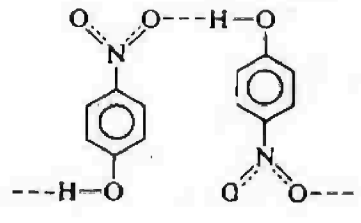
وبسبب ذلك فإن الفينول يعد من المركبات الذائبة نسبياً في الماء (قابلية ذوبانه هي 9.3 جم / 100 جم من الماء) ، إلا أن الفينولات وبصورة عامة تعتبر من المركبات غير الذائبة في الماء .

عند مقارنة الخواص الفيزيائية للفينول والهكسانول الحلقي يتبين بأن للفينول درجة انصهار أعلى ، ذوبانية أعلى وحامضية أكبر وكما في الجدول التالي :

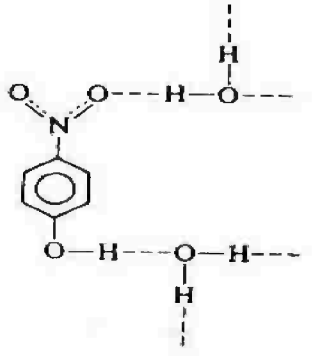
	فينول	هكسانول حلقي
درجة الانصهار °م	43	26
درجة الغليان °م	181	161
الذوبانية في الماء جم / 100 غم ماء	9.3	3.6
Ka	10×10^{-10}	10^{-18}

عند الرجوع إلى الخواص الفيزيائية مقارنة الخواص الفيزيائية لمتماثلات النتروفينول يلاحظ وبصورة جلية أن الاورثو – نتروفينول له درجة انصهار أقل وذوبانية قليلة مقارنة مع المتماثلات الأخرى ، ولقد وجد أنه المتماثل الوحيد من بين المتماثلات الثلاثة والذي يمكن تقطيره بخارياً .

ولو نظرنا الي تركيب المتماثلين اللذين يشتركان بأن لهما درجات انصهار وغليان أعلى من المتماثل الآخر ، فإننا سنلاحظ أن سبب ارتفاع درجات غليانهما هو بسبب قابليتهما على تكوين روابط هيدروجينية بينية وكما موضح فيما يلي :

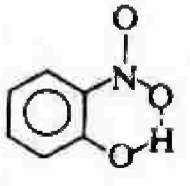


أما قابلية الذوبان في الماء فإنها تعزى إلى إمكانية تكوين روابط هيدروجينية بين جزئيات هذين المتماثلين وجزئيات الماء مما سيجعل على اختفائها بين جزئيات الماء :



ولنعد إلى المتماثل الذي يشد في خواصه عن هذين المتماثلين وهو المتماثل اورثو – نترو فينول فأن تفحص تركيبه الكيميائي يؤكد وقوع مجموعتي النترو والهيدروكسيل في حالة يمكنها فيها من تكون روابط هيدروجينية ضمنية .

وتختلف هذه الروابط عن سابقتها بأنها تتكون ضمن الجزئية الواحدة ، وبالتالي فأن هذه الحالة ستقلل الذوبانية في الماء وتقلل درجات الانصهار وكذلك فأنها ستسمح بتقطير المادة بخارياً حيث تخفض الروابط الهيدروجينية البينية الضغط البخاري للمادة وبالتالي تمنع تقطيره بخارياً .



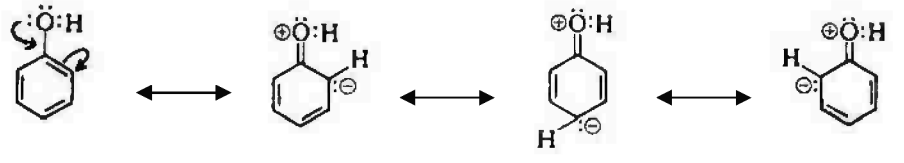
هيدروجينية ضمنية (ضمن نفس الجزيئة)

حامضيـــة الفينـــولات :

تعد الفينولات من المركبات الحامضية الضعيفة ، وفي هذا المجـــال فهي تختلف كثيراً عن الكحولات التي يمكن عدها مركبات أقل حامضية من الماء حيث لها الاستعداد على اكتساب بروتون .

وعلى هذا الأساس ، يمكن القـــول أن المحاليـــل المائيـــة لأيونـــات الهيدروكسيد يمكنها تحويل الفينولات إلى أملاحها ، أيونات الفينوكسيد ، وإن إضافة أي حامض معدني سيعيد الفينول إلى أصله .

ومن الممكن أن ترجع الخاصـــية الحامـــضية للفينـــولات مقارنـــة مع الكحولات إلـــى نفـــس المبـــدأ والـــذي اســـتخدم لتوضـــيح حامـــضية الأحماض الكاربوكسيلية . فلو نظرنا الي تركيب الفينولات فأننـــا ســـنلاحظ أيضاً وجود عدم تمركز لواحد من زوجي الالكترونات غير المشتركة علـــى الأوكسجين والذي سينتشر حول الحلقة البنزينية والـــذي يمكـــن توضـــيحه بالتراكيب الهجينية التالية :

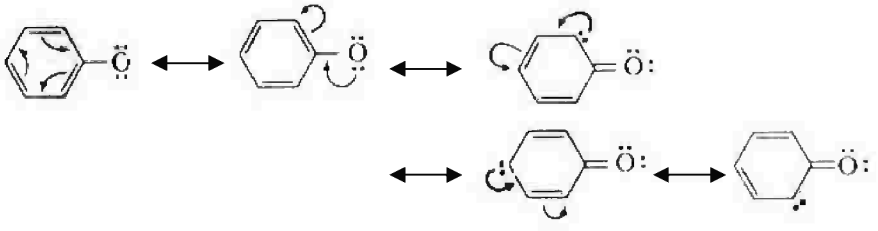


ومن المؤكد أن درجة تأين الأحماض الضعيفة يمكن قياسها نسبة إلى الاستقراريات النسبية للمركب غير المتأين وأيونه كما بالمعادلة التالية :

إذا كانت **A** أكثر استقراراً نـــسبة إلـــى **HA** ، فـــإن الحامـــضية سوف تزداد

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

ولقد وجد أن تحويل الفينول إلى أنيون الفينوكسيد من خـــلال فقـــدان بروتون سيؤدي إلى عدم تمركز أو انتشار أكبر لزوج الالكترونـــات غيـــر المشارك ، وكما يلاحظ من التراكيب الهجينية التالية :



ومن المؤكد أن عملية فقدان البروتون من الفينـــولات هـــي عمليـــة مفضلة من ناحية الطاقة وذلك لأن أيون الفينوكسيد أكثر استقراراً من الفينول نفسه من خلال انتشار الشحنة السالبة على الحلقة الأروماتية .

وعلى هذا الأساس يمكن القول أن الفينولات أكثـــر حامـــضية مـــن الكحولات وأقل من الأحماض الكاربوكسيلية فهي إذن أحمـــاض ضـــعيفة . مقارنة مع الأحماض الكاربوكسيلية .

وأغلب الفينولات أقل حامضية من حامض الكاربونيك (H_2CO_3) . وعلى هذا الأساس فإنها لا تذوب في محاليل البيكاربونات المائية . وبالفعـــل فلقد وجد أن من الممكن تحرير الفينولات من أملاحهـــا باســـتخدام حـــامض الكاربونيك كما بالمعادلة التالية :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + ArO^- Na^+ \longrightarrow ArOH + Na^+HCO_3^-$$

أما بالنسبة للفينولات المعوضة فإنه يمكن القول أن المجاميع الساحبة للالكترونات مثل NO_2 – والهالوجين ستزيد من حامضية الفينولات ، بينما المجاميع الدافعة للالكترونات مثل CH_3 – فأنها ستقلل الحامضية .

وفي هذا المجال يمكن القول بأن للمجاميع المعوضة تأثير على حامضية الفينولات على نفس سياق تأثير هذه المجاميع على حامضية الأحماض الكاربوكسيلية ، وهي على عكس تأثير المجاميع على قاعدية الأمينات .

تحضير الفينولات :

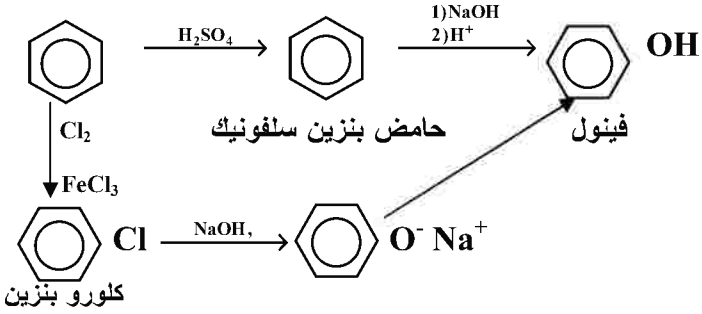
1- الطرق الصناعية :

من الممكن استخلاص كميات كبيرة من الفينول والكريزولات (أورثو ، ميتا – وبارا – ميثيل فينول) من التقطير الاتلافي للفحم الحجري ، إلا أن ذلك لا يكفي للكميات الهائلة المطلوبة من الفينول نفسه والذي يُستغل في العديد من الصناعات العضوية خاصة في تكوين بوليمرات فينول – فورماليهيد .

لهذا فقد توجب استحداث طرق صناعية لتحضير هذه الكميات الهائلة المطلوبة ، وبالتأكيد فإن الطرق المختبرية يمكن استغلالها لهذا الغرض إلا أن الطرق الصناعية يجب أن تكون من مواد أولية بسيطة وبأقل كلفة لتصنيع المواد .

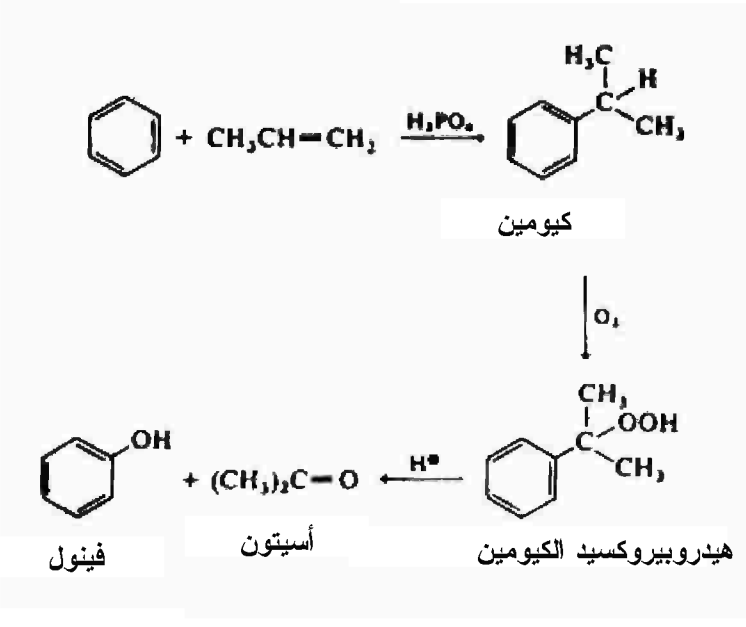
وبالفعل فلقد وجد أن من الممكن تحضير الفينول أما بالسلفنة المباشرة للبنزين أو كلورته ثم إدخال مجموعة الهيدروكسيل بتفاعل تعويضي نيوكليوفيلي باستخدام قاعدة قوية كما بالمعادلة التالية :

SO_3H



والطريقة الأخرى الأكثر حداثة لتحضير الفينول تتضمن أكسدة ايزو – بروبيل بنزين وهو كيومين ، وهذه الطريقة جلبت انتباه المصنعين حيث أنها تنتج مادة الأسيتون إضافة إلى الفينول المطلوب . يتضمن التتابع مفاعلة البنزين والبروبين بوجود حامض الفوسفوريك لتكوين الكيومين .

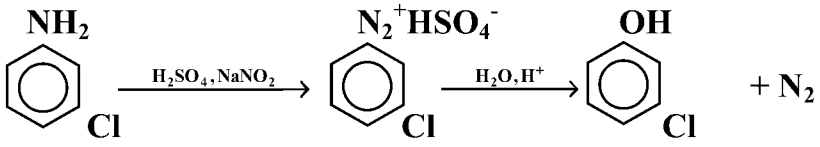
والخطوة الثانية هي أكسدة الكيومين بوجود الأوكسجين لتكوين هيدروكسيد الكيومين والخطوة الثالثة والأخيرة هي الترتب المحفز بحامض لهيدروكسيد الكيومين ليعطي الفينول والأسيتون كما بالمعادلة التالية :



2- الطـــرق المعمليـــة :

أ- بتحلل أملاح الديازونيوم :

إن الفينولات يمكن تحضيرها من الأمينات وذلك عن طريق أمـــلاح الديازونيوم باستبدال مجموعة N_2 – بمجموعة **OH** وذلك بوســـاطة تحلـــل أملاح الديازونيوم بالماء المحمض والتسخين حيث سيتحرر النتروجين وتحل محله مجموعة **OH** وكما في المثال الموضح في المعادلة التالية :

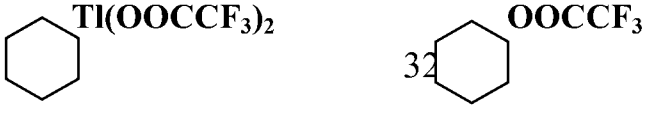


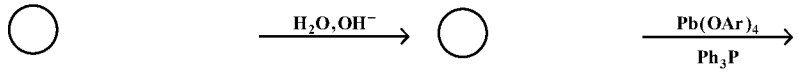
ميتا – كلورو أنيلين **كبريتات ميتا – كلورو بنزين ديازونيوم** **ميتا – كلورو فينول**

ب- أكسدة مركبات أريل ثاليوم :

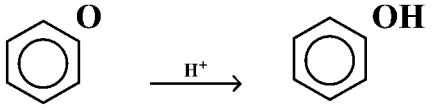
من الممكن تحضير مركبات أريل ثاليوم من خلال مفاعلة المركـــب الأروماتي مع ثلاثي فلورو اسيتات الثاليوم $Tl(OOCCF_3)_3$ ليكون ثلاثـــي اسيتات أريل الثاليوم والتي يمكن أكسدتها إلى الأستر الفينولي لحامض ثلاثي فلورو اسيتيك باستخدام رباعي اسيتات الرصاص وبوجـــود ثلاثـــي فينيـــل فوسفين Ph_3P .

هذا الاستر عند تحلله بقاعدة مذابة في ماء سيعطي أنيـــون الفينـــول والذي بعد تحميضه سيعطي الفينول المناظر . والمعادلة التالية توضح كيفية تحويل البنزين إلى الفينول من خلال استخدام ملاح الثاليوم .





ثلاثي فلورو اسيتات فينيل ثاليوم ثلاثي فلورو اسيتات فينيل



وتعد هذه الطريقة ذات مميزات عملية مقارنة بطريقة استخدام أملاح الديازونيوم وذلك لأن ناتج الخطوة الأولى في التتابع لا يحتاج أن يفصل وينقي بل يمكن أكسدته مباشرة كذلك فإن الخطوات الثالثة والرابعة يمكن عدها خطوة واحدة .

وبالتالي فإن التتابع يعد أقصر من تتابع استخدام أملاح الديازونيوم وخاصة إذا ما قارنا أن الأمينات يجب تحضيرها أولاً قبل معاملتها مع حامض النتروز . بالإضافة إلى هذه النقطة فلقد وجد أن الانتقائية في توجيه خطوة إدخال الثاليوم هي عالية جداً وبهذا فإنه يتوقع بأن الناتج يكون ذا نقاوة عالية .

<u>جـ- تحلل هاليدات الأريل بقاعدة :</u>

على النقيض من هاليدات الألكيل فإن هاليدات الأريل البسيطة مثل كلورو بنزين تقاوم تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي . إلا إنه وجد أن فعالية هاليدات الأريل تجاه النيوكليوفيلات مثل (OH^-) ستزداد بوجود مجاميع ساحبة للالكترونات على الحلقة البنزينية وبالذات في مواقع اورثو أو بارا – بالنسبة لذرة الهالوجين .

في هـذه التفـاعلات يلاحـظ أن تـأثير المجـاميع فـي التفاعـل هـو عكـس تأثيرهـا فـي التفـاعلات الألكتروفيليـة الأروماتيـة ، حيث أن المجـاميع الـساحبة للألكترونـات سـتقلل الكثافـة الالكترونيـة علـى الحلقـة البنزينيـة وبالتـالي تجعلهـا أكثـر اسـتعداداً للتفاعـل مع النيوكليوفيلات .

تفاعـــلات الفينـــولات :

لقد بينا سابقاً إلى أن مجموعة **OH–** في الفينولات تتصل بـصورة مباشرة بالحلقة الأروماتية ، وإن مجموعة **OH–** لها تأثير قوي في تنـشيط الحلقة البنزينية تجاه تفاعلات التعويض الاليكتروفيلية الأروماتية . وبسبب أن الرابطة الناتجة من ذرة كاربون Sp^2 هي أقوى من الـروابط الناتجـة مـن كاربون Sp^3 فإن رابطة **C-O** في الفينولات ليست سهلة للكسر .

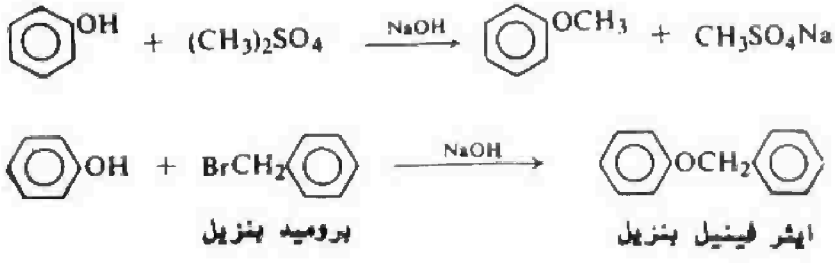
وعلى هذا الأساس فإن الفينولات سوف لا تعاني أياً مـن تفـاعلات S_N^1 , S_N^2 أو تفاعلات الإزاحة كما تفعل الكحولات ، لهذا فأن أكثر تفاعلات الفينولات سوف تتمركز حول كسر رابطة **O-H** (بضمنها الحامـضية) ، وتفاعلات التعويض في الحلقة الأروماتية .

تكوين الايثرات : تفاعل ويليامسون :

عملياً يمكن إجراء تفاعل ويليامسون لتحضير الايثرات من الفينولات وذلك من خلال مفاعلة هاليد الألكيـل مـع فينوكـسيد الـصوديوم ، أمـا بالنسبة لتحضير ايثرات الميثيل للفينولات فإنه يمكـن اسـتخدام كبريتـات ثنائي ميثيل $[(CH_3)_2\ SO_4]$ بدلاً عـن هاليـدات الميثيـل الغاليـة نـسبياً وكما موضح بالمعادلة التالية :

RX

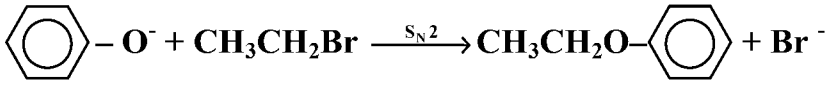
يسمى تفاعل تحضير الايثرات باستخدام هاليدات الألكيل مع أنيونات الفينولات أو الكحولات بتفاعل ويليامسون . في هذا التفاعل سيعمل أيون الفينوكسيد كعامل نيوكليوفيلي ويهاجم هاليد الألكيل أو الكبريتات ليزيح أيون الهاليد أو أيون الكبريتات وكما يتضح من التفاعلين التاليين :



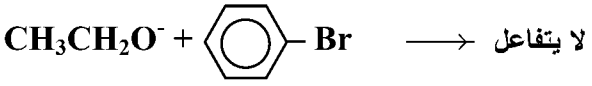
وبصورة عامة ، وكما نعلم بأن لتحضير أي ايثر أليفاتي فإنه يوجد احتمالان لإمكانية استخدام المواد الأولية ، إلا إنه يجب تجنب استخدام هاليدات الألكيل الثنائية وذلك لأنها سوف تعاني تفاعلات الإزاحة بدل تفاعلات التعويض التي تؤدي إلى الايثر .

أما بالنسبة لتحضير ايثرات ألكيل أريل فإنه في هذه الحالة يوجد احتمال واحد لاستخدام المواد الأولية فمثلاً لتحضير ايثر فينيل ايثيل فإن الطريقة الوحيدة هي باستخدام فينوكسيد الصوديوم وبروميد الايثيل ولا يمكن إطلاقاً استخدام برومو بنزين وايثوكسيد الصوديوم وذلك لأن

البرومو بنزين لا يعاني من تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية وكما توضح المعادلات التالية :

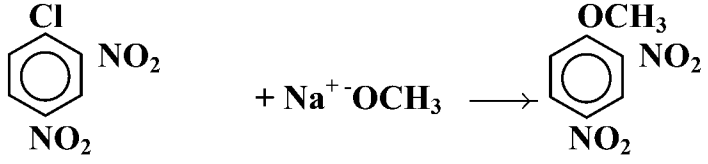


فينوكسيد الصوديوم بروميد الايثيل فينيل ايثيل ايثر



لا يتفاعل

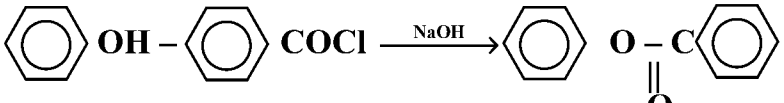
إلا إنه يوجد بعض الايثرات والتي يمكن تحضيرها بتفاعل ويليامسون من خلال استخدام الهالو بنزين المعوض والألكوكسيد وكما في المعادلة التالية :



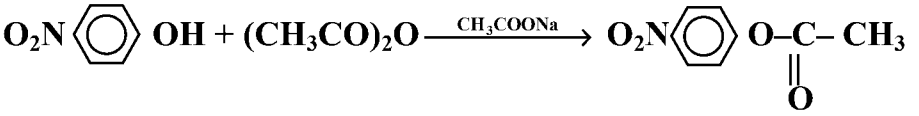
2 ، 4 – ثنائي نترو كلورو بنزين 2 ، 4 – ثنائي نترو انيسول

تكوين الأستر : ترتب فريز :

من المعلوم أن الفينولات يمكن تحويلها إلى أسترات من خلال تفاعلها مع الأحماض الكاربوكسيلية أو مشتقاتها ، كلوريد الحامض أو الأنهيدريدات ومن المفروض أن يكون الطالب قد تعرف على هذه التفاعلات عند دراسة الأحماض الكاربوكسيلية . وفيما يلي بعض الأمثلة لهذه التفاعلات :



فينول كلوريد البنزويل بنزوات الفينيل



خلات بارا – نترو فينيل انهيدريد الخليك بارا – نترو فينول

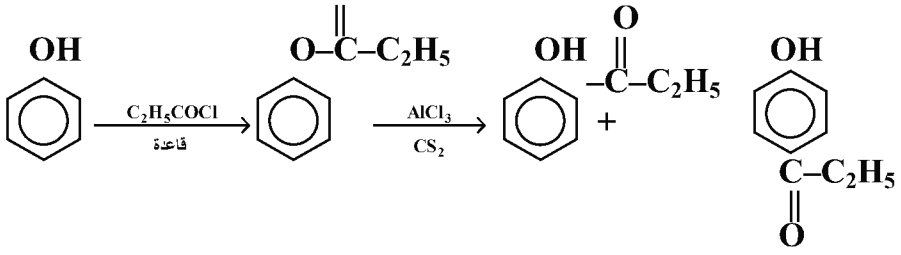
ولابد أن نتذكر أن كلوريدات الأحماض الأروماتية (**ArCOCl**) في أقل فعالية من كلوريدات الأحماض الأليفاتية (**RCOCl**) ، وعلى هذا الأساس ، فإنه لتحويل الفينولات إلى أسترات من خلال التفاعل مع كلوريدات الأحماض الأروماتية يجب إجراء التفاعل حسب طريقة شوتن – باومان **Schotten - Baumann** .

وهي التي تتضمن إضافة كلوريد الحامض على شكل دفعات مع إجراء التحريك الشديد أثناء الإضافة على محلول المركب الهيدروكسيلي المذاب بقاعدة ، ويستخدم لهذا الغرض ، محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي أو البيريدين . ويعتقد أن القاعدة المستخدمة هي ليست لمعادلة الحامض المتحرر فحسب بل لتنشيط التفاعل أيضاً .

ومن ميزات أسترات الفينولات إنها عند تسخينها مع كلوريد الألومنيوم ، فأن مجموعة الأسيل ستهاجر من ذرة الأوكسجين الفينولية (المتصلة لها أصلاً) إلى مواقع أورثو – وبارا – (بالنسبة لذرة الأوكسجين) .

وذلك شرط أن يكون هذان الموقعان غير معوضين بمجموعة ، معطية بذلك كيتونات أروماتية . ويسمى هذا التفاعل بترتب فريز ويستخدم بدل الأسيلة المباشرة للفينولات وكمثال لهذا الترتب تحضير المتماثلين التاليين .

O



اورثو – هيدروكسي بروبيوفينون بروبيونات فينيل

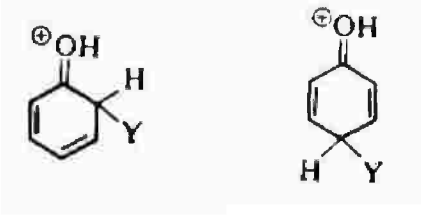
بارا – هيدركسي بروبيوفينون

ويتضح من بعض التفاعلات التي تم دراستها حركياً أن الترتب يتضمن توليد أيون الاسيليوم (**Acylium ion RCO^+**) والذي يمكنه مهاجمة الحلقة الأروماتية كما يجري التفاعل بأسيلة فريديل – كرافتس .

تفاعلات التعويض في حلقة الفينولات :

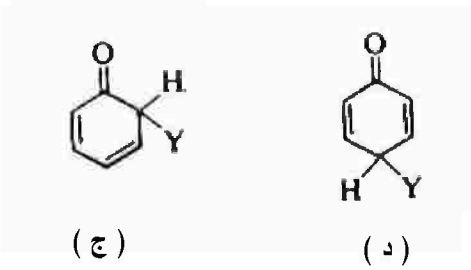
لقد ذكرنا سابقاً أن مجموعة الهيدروكسيل المتصلة للحلقة البنزينية تعتبر واحدة من المجاميع المنشطة للحلقة تجاه التفاعلات الأليكتروفيلية التعويضية الأروماتية وإنها ذات تأثير توجيهي لمواقع اورثو – وبارا – وبهذا فهي تشبه مجموعة الأمينو ، وعلى هذا الأساس يمكن القول أن الفينولات من المركبات التي يجب التعامل معها بحذر خاصة في التفاعلات التعويضية الأروماتية .

ويرجع سبب هذه الفعالية ، وكما ذكرنا سابقاً بالنسبة للأنيلين ، إلى أن المركبات الوسطية هي ليست أيونات كاربونيوم بل هي أيونات اوكزنيوم مثل (أ) و(ب) :



(أ) (ب)

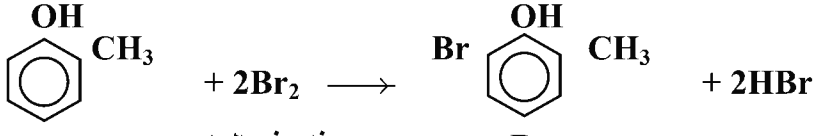
والتي تكون فيها كل ذرة في الجزيئة (عدا الهيدروجين) قد أكملت النظام الإلكتروني الثماني ، وعليه فأنهما سيكونان أكثر استقراراً من أيونات الكاربونيوم وبهذا فأن تكوينهما سيكون أسرع من أيونات الكاربونيوم . أما بالنسبة للهجوم على أيونات الفينوكسيد فأنه سيكون أكثر سرعة لأن التفاعل سيولد مركبات وسطية مستقرة (لا يوجد شحنات) مثل (جـ) و(د) :



(جـ) (د)

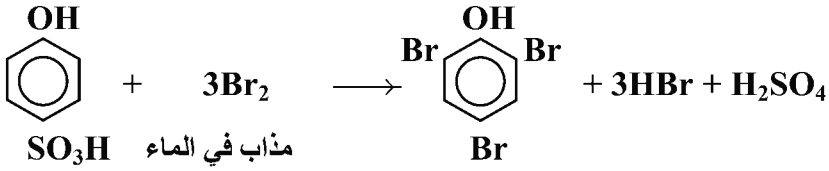
لذلك يمكن القول باختصار أن مجاميع **OH–** و **O^-–** لها تأثير منشط للحلقة من خلال دفع الإلكترونات للحلقة بالإضافة إلى العمل على زيادة استقرارية المركبات الوسطية وبهذا فأن تكوينها سيكون أسهل من غيرها .

فمثلاً وجد بأنه عند معاملة الفينول أو الفينولات المعوضة مع محاليل البروم المائية سيؤدي إلى استبدال أية ذرة هيدروجين في مواقع أورثو – أو بارا – في الجزيئة وقد يحدث في بعض الأحيان ازاحة بعض المجاميع واستبدالها . كما في المعادلات التالية :



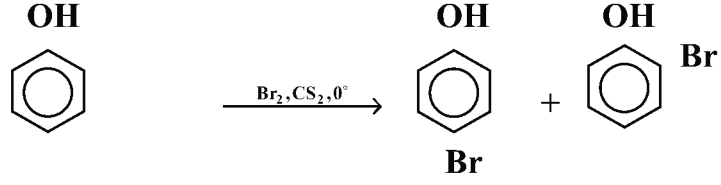
اورثو – كريزول

4 ، 6 – ثنائي – برومو – 2 – مثيل فينول



2 ، 4 ، 6 – ثلاثي برومو فينول حامض – بارا – فينول سلفونيك

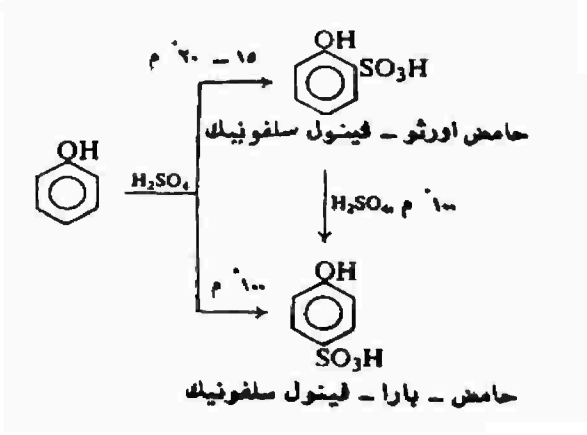
أما في حالة إجراء الهلجنة في مذيبات أقل قطبية من الماء مثل كلوروفورم أو رابع كلوريد الكاربون وعادة تجرى في ثنائي كبريتيد الكاربون عند درجة صفر م° فأن التفاعل يتوقف عند حد الاستبدال الأولي وكما في المعادلة التالية :



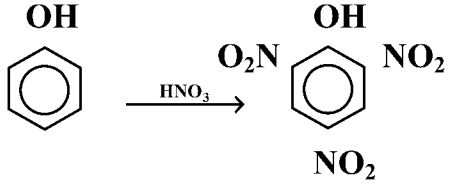
الناتج الرئيسي

أما بالنسبة لتفاعلات التعويض الأليكتروفيلية الأروماتية الأخرى مثل السلفنة ، النيترة ، الألكلة فأنه من الممكن إجرائها مع الفينولات . فلقد وجد أن سلفنة الفينول تعطي نواتج تعتمد كلياً على ظروف إجراء التفاعل فعند درجات الحرارة الاعتيادية تحدث السلفنة في الموقع أورثو – .

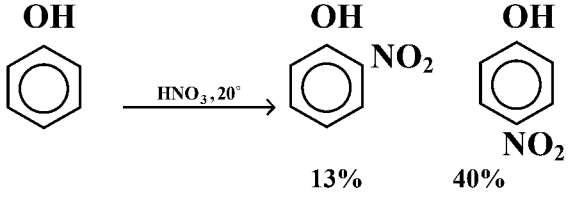
أما عند درجات حرارية عالية (100م°) فأن السلفنة تحدث في الموقع بارا – لمجموعة الهيدروكسيل ، بالإضافة إلى ذلك فأن ناتج السلفنة عند درجات حرارية اعتيادية يتحول عند معاملته مع حامض الكبريتيك وعند درجات حرارية عالية إلى متماثلة البارا – وكما يوضح المخطط التالي :



ومن ناحية أخرى فأن نيترة الفينول تعتمد علـــى تركيـــز حـــامض النتريك المستخدم فعند استخدام الحامض المركز سيحدث نيتـــرة فـــي كـــل المواقع الأورثو – والبارا – الخالية بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل ، وأنـــه يحدث أكسدة لقسم من الفينول . أما عند إضافة حامض النتريك المخفف وعند درجات حرارية معتدلة فأنه سيحدث نيترة أحادية في مواقع أورثو – وبارا – وكما في المعادلات التالية :



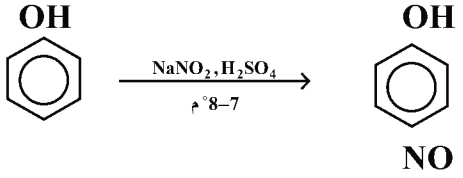
2 ، 4 ، 6 – ثلاثي نترو فينول (حامض البكريك)



وبالنسبة إلى تحضير مركبات ألكيل فينول فأنه يمكن الوصول إلـــى ذلك من خلال الكلة فريديل – كرافتس للفينولات ، إلا إنه يجب التذكير بـــأن كمية النواتج لهذه التفاعلات غير جيدة .

والتفاعل الأخير الذي يمكـــن التطـــرق إليـــه فـــي هـــذا المجـــال والذي يؤكد على أن الفينولات فعالة جداً تجـــاه التفـــاعلات الأليكتروفيليـــة التعويضية هـــو إمكانيـــة تفاعلـــه مـــع حـــامض النتـــروز والـــذي يولـــد

أيون النتروزنيوم الضعيف ، لتكوين بارا – نتروزو فينول وبكميات جيدة كما بالمعادلة :

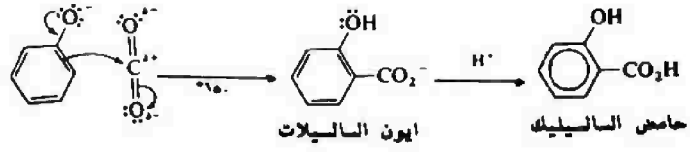


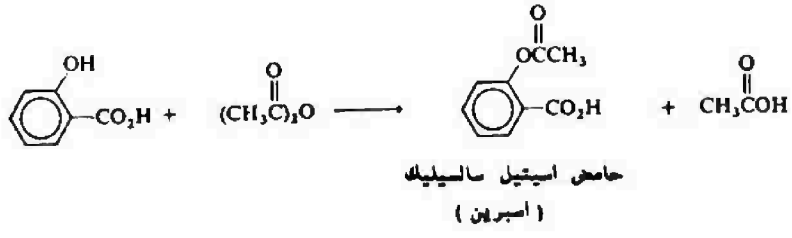
بارا – نتروزو فينول 80 %

تحضير الأحماض الفينولية : تفاعل كولب :

بناءاً علي أن مجموعة الهيدروكسيل من المجاميع المنشطة وبقوة للحلقة الأروماتية التي تتصل لها تجاه التفاعلات التعويضية الأليكتروفيلية الأروماتية فلقد وجد أنها تعاني من بعض التفاعلات المميزة والتي فيها يتم الحصول على بعض المركبات العضوية المهمة .

وإحدى هذه التفاعلات هو استبدال إحدى ذرات هيدروجين حلقة الفينول بمجموعة **-COOH** لتكوين الأحماض الفينولية وذلك عند معاملة فينوكسيد الصوديوم مع ثاني اوكسيد الكاربون عند درجات حرارية عالية (150° م) . يسمى هذا التفاعل بتفاعل كولب وكما في تحضير حامض الساليسيليك من الفينول والذي يعد المادة الأولية في تحضير الأسبرين .





" الأسئلـــــة "

1- اكتب تراكيب كل من المركبات التالية :

أ) 2 ، 4 – ثنائي نترو فينول . ب) هيدروكينون .

جـ) انيسول . د) حامض السالسيليك .

هـ) ميتا – كريسول . و) ساليسيلات الايثيل .

ز) حامض البكريك . ح) 2 – فينيل ايثانول .

2- رتب المركبات الكيميائية التالية حسب ازدياد حامضيتها ، موضحاً السبب في ترتيبك : فينول ، بارا – كلـــورو فينـــول ، بـــارا – كريـــسول ، هكسانول حلقي

3- يعّد بارا – نترول فينول 1000 مرة أقوى حامضية من الفينول . قـــارن بين التراكيب الرزوناتية الواهبة لأيون بارا – نترو فينوكسيد مع أيـــون الفينوكسيد .

واقترح بعد ذلك سبباً واحداً للحامضية العالية للبارا – تروفينول .

4- المـــادة المقاومـــة للأدغـــال 2 ، 4 – **D** (حـــامض 2 ، 4 – ثنـــائي كلوروفينوكسي اسيتيك) .

وضح بالمعادلات كيف يمكنك تحضيرها من الفينول وحامض الاسيتيك .

5- وضح كيف يمكنك تحضير كل من المركبات التالية مبتدئاً من البنزين أو التولوين ، علماً أنه يمكنك استخدام أي عامل عضوي أو غير عـــضوي شرط أن تذكره وظروف التفاعل .

أ) ميتا – برومو فينول . ب) 3 – برومو – 4 – ميثيل فينول .

جـ) 2 – برومو – 4 – ميثيل فينول.

د) 5 – برومو – 2 – ميثيل فينول.

هـ) 2 ، 4 – ثنائي نتروفينول . و) كحول اورثو – ميثوكسي البنزيلي .

ز) اورثو – برومو فينول . ح) بارا – ايزوبروبيل فينول .

6- أعط أسماء وتراكيب المواد العضوية الناتجة من تفاعل اورثو – كريزول مع كل من العوامل التالية :

أ- انهيدريد الخليك . ب- انهيدريد الفثاليك .

جـ- كلوريد الثايونيل د- حامض HNO_3 المخفف .

هـ- بروم مذاب في ماء . و- حامض الكبريتيك / 150°م .

ز- $NaOH, CO_2$ ، 125°م ، 5 ضغط جو .

ح- $CHCl_3$ ، قاعدة مذابة في ماء 70°م .

ط- حامض الخليك ، H_2SO_4 . ى- كبريتات الميثيل $H_2O, NaOH$

ك- برومو بنزين $H_2O, NaOH_6$.

ل- Ni , H_2 200°م ، 20 ضغط جو .

7- عند معاملة كوينون مجهول التركيب مع هيدروكسيل أمين فإنه سيعطي ناتجاً صيغته $(C_6H_5O_2N)$ وإنه مشابه لتراكيب الناتج المتكون من تفاعل الفينول مع حامض النتروز . ما هو رأيك في التركيب الحقيقي للكوينون ، وكيف يمكنك التأكد من ذلك .

8- مركب عضوي أ ، C_7H_8O لا يذوب في الماء ، HCl المخفف ولا بمحلول بيكاربونات الصوديوم المائي ، إلا إنه يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف .

وعند معاملة هذا المركب مع بروم مذاب في ماء فإنه يتحول وبسرعة إلى مركب عضوي له الصيغة $C_7H_5OBr_3$ ما هو رأيك في تركيب المركب أ ؟ وضح بالمعادلات .

9- وضح الخطوات التفصيلية للتحضيرات المختبرية لكل من المركبات الكيميائية التالية مبتدئاً بالمركبات المؤشرة إزاءها مع العلم إنه يمكنك استخدام أي من المركبات الاليفاتية والعوامل غير العضوية :

أ) 2 ، 4 – ثنائي فينول من كلورو بنزين .

ب) بارا – ثالثي بيوتيل فينول من الفينول .

جـ) 4 – أمينو – 1 ، 2 – ثنائي هيدروكسي بنزين من الكاتيكول .

د) 5 – ميثيل – 1 ، 3 – ثنائي هيدروكسي بنزين من التولوين .

10- أعط تراكيب المركبات التالية :

1- بارا – نتروفينول + $NaOH + C_2H_5Br$ مخففة ⟵ أ

أ+ $Sn + HCl$ ⟵ ب $C_8H_{11}ON$.

ب+ $NaNO_2 + HCl$ + فينول بعد ذلك ⟵ جـ $H_{14}O_2N_2$.

جـ+ كبريتات الايثيل + $NaOH$ مخففة ⟵ د .

د+ $SnCl_2$ ⟵ هـ $C_8H_{11}ON$.

هـ+ كلوريد الاسيتيل ⟵ فيناستين (المادة المهدئة للآلام والخافضة للحرارة) .

2- فينول $NaOH + ClCH_2CO_2H^+$ مخففة ،

بعد ذلك HCl ⟵ و $C_8H_8O_3$

و+ $SOCl_2$ ⟵ ز $(C_8H_7O_2Cl)$.

ز+ $AlCl_3$ ⟵ 3 – كومارانون $(C_8H_6O_2)$.