

الباب التاسع الحلول والفينولات

obeikandi.com

الباب التاسع

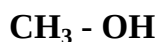
الكحولات والفينولات

(أ) الكحولات

الكحولات عبارة عن مركبات مشتقة من الألكانات باستبدال 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 :



كحول إيثيل



كحول ميثيل

تقسيم الكحولات :

تتقسم الكحولات إلى :

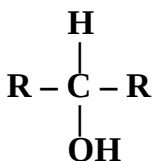
- 1- كحولات أليفاتية .
2- كحولات أروماتية .

1- كحولات أليفاتية :

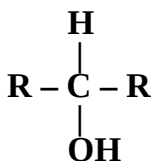
وبدورها تصنف الكحولات الأليفاتية بحسب عدد مجموعات الهيدروكسيل التي تحتويها إلى ثلاثة أنواع وهي :

- أ- كحولات أحادية الهيدروكسيل مثل كحول ميثيل .
ب- كحولات ثنائية الهيدروكسيل مثل جليكول إيثلين .
ج- كحولات ثنائية أو عديدة الهيدروكسيل مثل : الجليسرول .

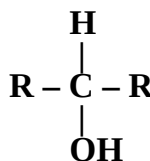
كما تصنف الكحولات أولية وثنائية وثلاثية :



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 :

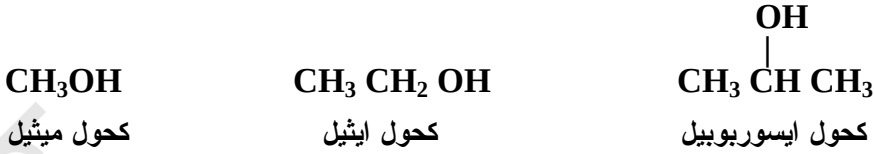
نجد أن ذرتي الأكسجين والكربون في الكحول الميثيلي مهجنتان بطريقة كتيل Sp^3 . كما يوجد لدى ذرة الأكسجين مداران من نوع Sp^3 يحتوي كل منهما على زوج الكترونات غير مشارك في تكوين الروابط . وتتكون رابطة - كربون - أكسجين للكحول الميثيلي نتيجة امتزاج مدارين من نوع Sp لذرتي الكربون والأكسجين .

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 .

مثال :



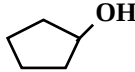
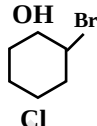
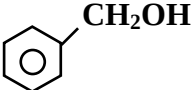
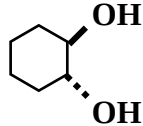
أما التسمية المنهجية فنختار أطول سلسلة كربونية متصلة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل ويضاف مقطع " ول " لاسم الألكان المقابل وترقم مجموعة الهيدروكسيل (وكذلك المجموعات أو الروابط المزدوجة الأخرى) بحيث يعطي الرقم الأصغر لمجموعة الهيدروكسيل ، وفي حالة وجود مجموعتين أو ثلاث مجموعات هيدروكسيل فيطلق على المركب " ديول " و " تريول " على التوالي كما بالجدول التالي .

الخواص الطبيعية للكحولات :

نجد أن الكحولات الأولى مواد سائلة ، ثم بعد ذلك نجد يصبح سوائل زيتية القوام ، وتتميز الكحولات بدرجات غليان عالية مقارنة بالألكانات والايثرات وهاليدات الألكيل المقارنة لها في الأوزان الجزيئية ، فدرجة غليان الميثانول - مثلاً - هي 65°م بينما الإيثان غاز .

ويرجع ارتفاع درجات غليان الكحولات وكذلك الفينولات والأحماض الكربوكسيلية إلى ظاهرة الرابطة الهيدروجينية ، ففي الكحولات تتصل ذرة هيدروجين بجزيئ كحول بذرة أكسجين في جزئ كحول آخر .

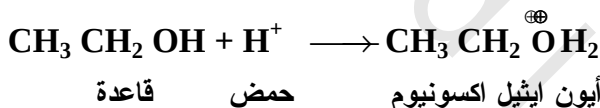
التسمية الشائعة والمنهجية لبعض الكحولات

الاسم المنهجي	الاسم الشائع	المركب
ميثانول	كحول ميثيل	$\text{CH}_3 \text{ OH}$
إيثانول	كحول إيثيل	$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH}$
1 - بروبانول	كحول بروبييل	$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OH}$
2 - بروبانول	كحول أيسو بروبييل	$\text{CH}_3 \text{ CH}(\text{OH}) \text{ CH}_3$
1 - بيوتانول	كحول بيوتيل	$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OH}$
2 - بيوتانول	كحول ث بيوتيل	$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}(\text{OH}) \text{ CH}_3$
2 - ميثيل - 2 - بروبانول	كحول ثا - بيوتيل	$(\text{CH}_3)_3 \text{ C} - \text{OH}$
2 - ميثيل - 1 - بروبانول	كحول أيسو بيوتيل	$(\text{CH}_3)_2 \text{ CH CH}_2 \text{ OH}$
2 - بروبيين - 1 - ول	كحول أليل	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{ OH}$
سايكلو بنتانول	كحول سايكلو بنتايل	
2 - برومو - 4 - كلورو سايكلو هكسانول		
2,1 - إيثان ديول	جليكول إيثلين	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
3,2,1 - بروبان تريول	جليسرول	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
		$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{OH})_2 - \text{CH}_3$ 3 - هكسين - 2 - ول
	كحول بنزيل $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH}$ كحول فاينيل	 

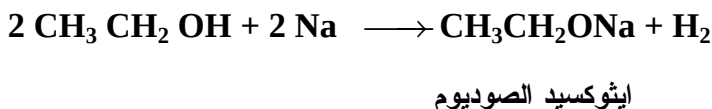
وهذه الرابطة الهيدروجينية عبارة عن تجاذب اليكتروستاتيكي يؤدي إلى تجمع الجزيئات لتكون جزيئات أكبر تحفظها سوياً . وترتفع نتيجة لذلك درجات الغليان ، وتزيد الحاجة إلى طاقة أكبر لكسر هذا التجمع الذي لا يوجد مثله في الهيدروكربونات أو الايثرات .

ولقدرتها على إنشاء روابط هيدروجينية مع الماء ، فإن الكحولات 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 .

وتتفاعل الكحولات كقواعد عند تقبيلها بروتوناً من حمض قوي مثل حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك ، متحولة بذلك إلى أيون أوكسونيوم :



كذلك تتفاعل الكحولات كأحماض عند تفاعلها مع فلز الصوديوم :



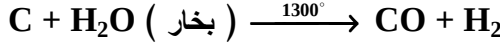
وهذا الجدول يبين الخواص الطبيعية لبعض الكحولات كما يلي :

الكحول	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °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	∞

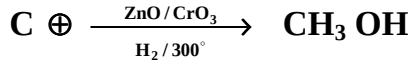
أمثلة على الكحولات :

الكحول الميثيلي :

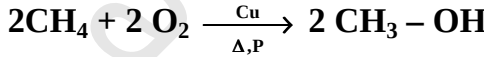
الكحول الميثيلي هو أول أفراد الكحولات . وسابقاً كان يحضر بواسطة التقطير الاتلافي للخشب وذلك بتسخينه عند درجة حرارة 250°م بمعزل عن الهواء ، أما في الوقت الحاضر فيحضر الكحول الميثيلي بكميات تجارية بتمرير البخار على الكوك المسخن عند درجة حرارة عالية لتعطي مخلوط من غازي الهيدروجين وأول أكسيد الكربون :



ثم يتم هدرجة أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة 300°م وضغط 300 جوي في وجود عامل حفاز (ZnO/CrO₃) ، حيث تتكثف أبخرة الكحول إلى سائل درجة غليانه 65°م :



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 :



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 .

الكحول الإيثيلي :

الكحول الإيثيلي هو الكحول الموجود في المشروبات المسكرة ، ويحضر لهذا الغرض بتخمير السكريات والفواكه والحبوب وتعتبر صناعته أقدم صناعة كيميائية ظهرت على وجه البسيطة ، ويجري التخمير 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 CO₂ :

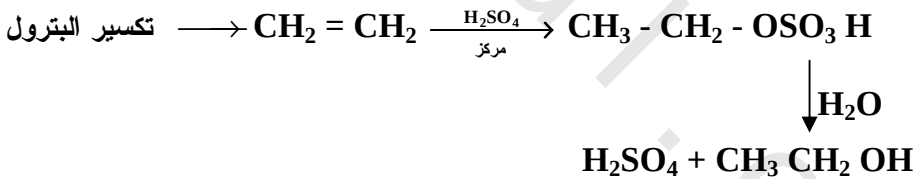


جلوكوز

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 .

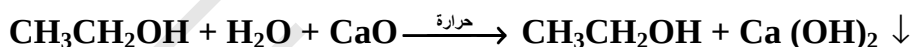
فمثلاً عند إضافة كميات بسيطة من الكحول الميثيلي إلى الكحول الايثيلي ، فإن من تناوله بعد ذلك يصاب بالعمى والتسمم والموت . ويحضر الكحول الايثيلي صناعياً بتميؤ الايثين الذي يتم الحصول عليه من تكسير البترول :



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 الايثيلي 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 :

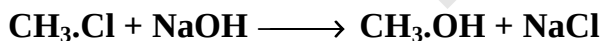


طرق تحضير الكحولات :

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 .

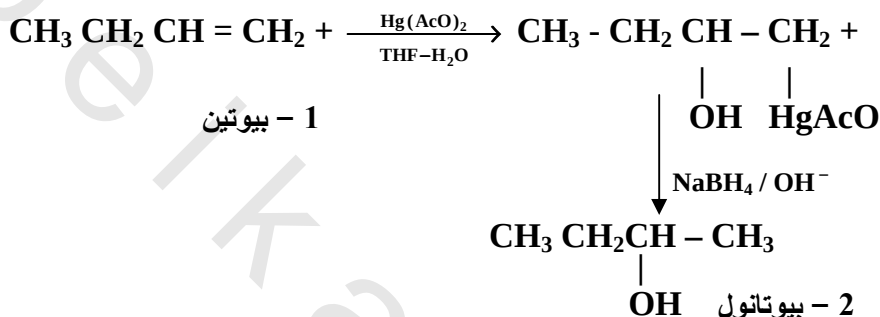


2- تميؤ الألكينات :

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 الزئبق في مخلوط من الماء ورباعي هيدرو فيوران (THF) . ويؤدي هذا إلى تكوين مركب وسيط (هيدروكسي ألكيل

زئببق) 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 :

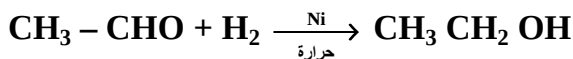


3- من الألكينات وثنائي البوران :

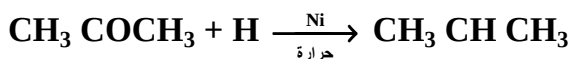
يتم إضافة ثنائي البوران إلى الألكينات ثم يتأكسد المركب الوسيط
 بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محلول قاعدي لتتكون كحولات عكس
 قاعدة ماركينكوف .

4- اختزال الألدهيدات والكي-tonات :

تختزل الألدهيدات والكي-tonات بغاز الهيدروجين وعامل حفاز (مثل
 النيكل أو براءة النحاس) أو باستخدام (LiAlH_4) أو (NaBH_4) لتعطي
 كحولات أولية من الألدهيدات وثنائية من الكي-tonات :

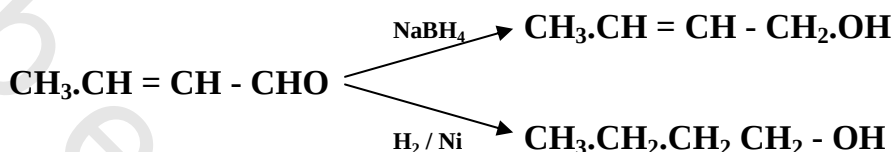


كحول إيثيل



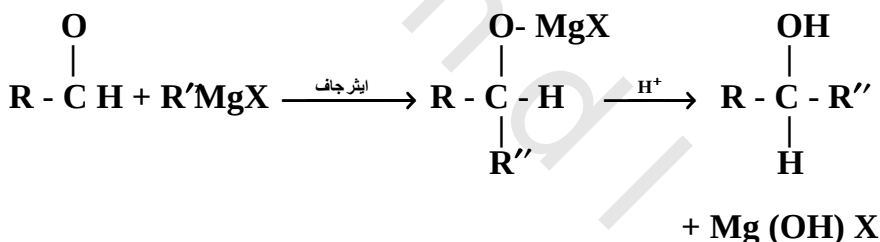
كحول إيسوبروميل

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

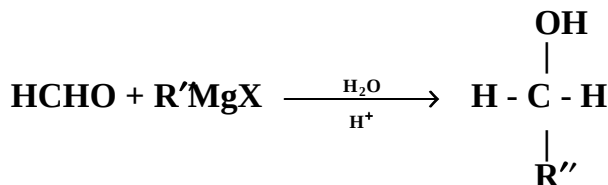


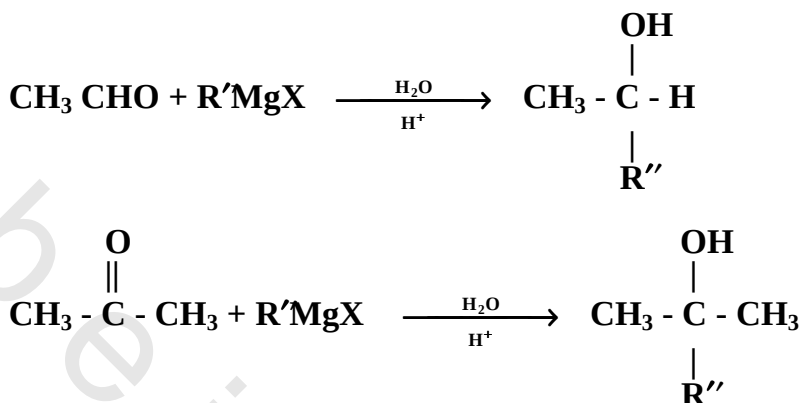
5- من إضافة مركبات جرينيارد :

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



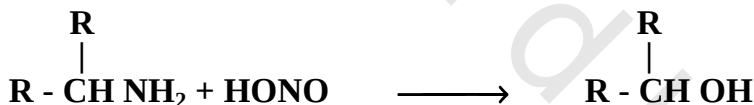
وبهذه الطريقة يمكن تحضير الكحولات الأولية والثنائية والثلاثية
وذلك باستخدام المتفاعلات المناسبة فمثلاً عند استخدام فورمالدهيد
فأنتنا نحصل على كحول أولي ، ونحصل على كحول ثنائي إذا ما
استخدمت أسيتالدهيد ، ويتكون كحول ثلاثي إذا استخدم أسيتون كما يتضح من
المعادلات التالية :





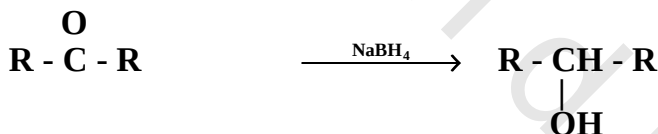
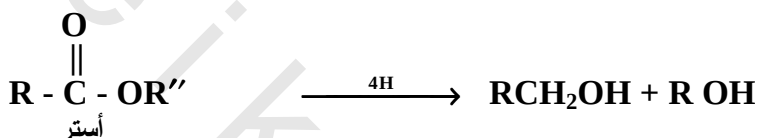
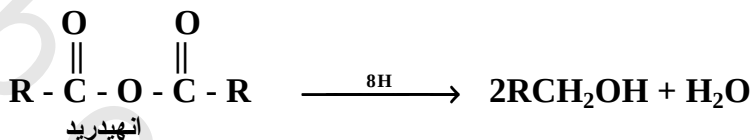
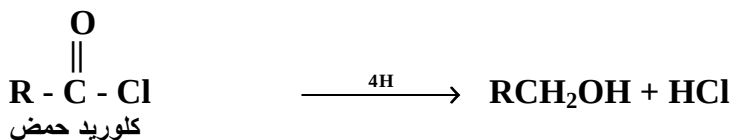
6- من بعض الأمينات :

تتم معالجة الأمينات بحمض النيتروز ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) لتحضر بعض الكحولات الخاصة كما يلي :



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 :



تفاعلات الكحولات :

تقسم تفاعلات الكحولات إلى مجموعتين :

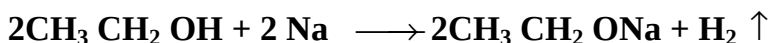
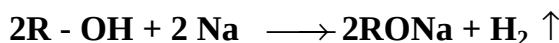
- 1- التفاعلات التي تتم بانسطار رابطة الأكسجين - هيدروجين .
- 2- التفاعلات التي تتم بانسطار رابطة كربون - أكسجين .

1- تفاعلات انشطار رابطة هيدروكسيل :

أ- التفاعل مع فلز الصوديوم :

تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم أو البوتاسيوم لتتحول إلى

الكوكسيدات الصوديوم مع تصاعد الهيدروجين كما يلي :



ايتوكسيد الصوديوم

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

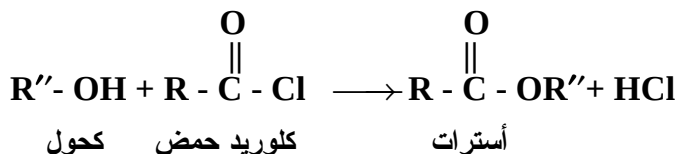
ويوضح التفاعل الذي سبق أن الكحولات أحماض ضعيفة ويعود ذلك إلى قطبية رابطة أكسجين - هيدروجين التي تسمح بانطلاق ذرة الهيدروجين بصيغة بروتون . ولكن الكحولات أضعف حامضياً من الماء .

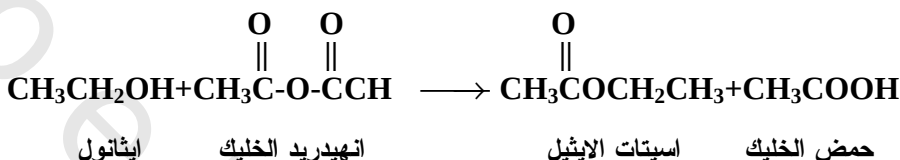
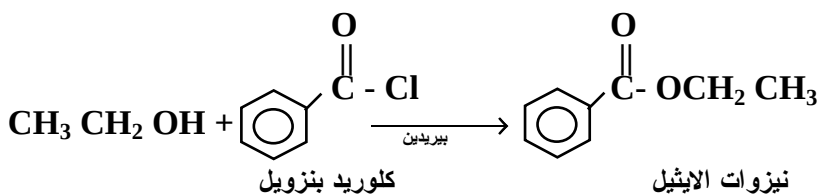
والسبب أن لمجموعات الألكيل في الكحولات تأثير حثي موجب (+I) فهي تطلق الكترولونات في اتجاه ذرة الأكسجين لتزيد من ساليبتها الكهربائية وبالتالي تقلل من سهولة انطلاق البروتون من مجموعة الهيدروكسيل .

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 :

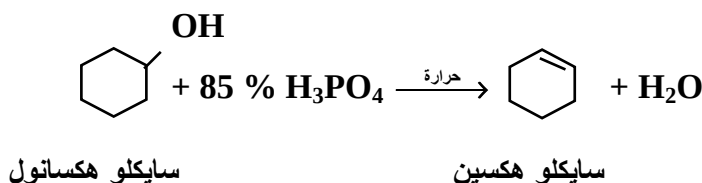
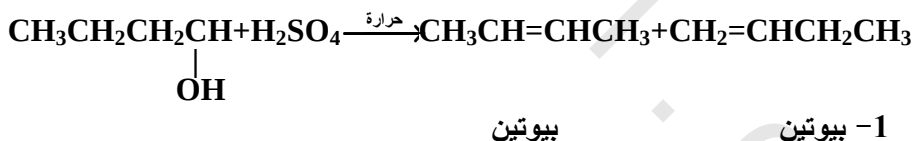
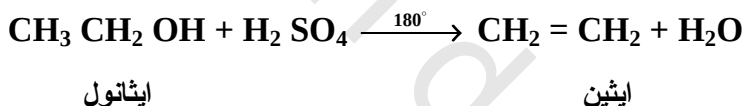
تتفاعل الكحولات مع كلوريدات الأحماض في وسيط قاعدي (مثل البيريدين) وكذلك مع الانهيدريدات لتعطي أسترات كما يلي :





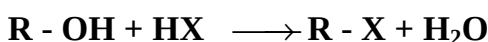
2- تفاعلات انشطار رابطة كربون - أكسجين :

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 :

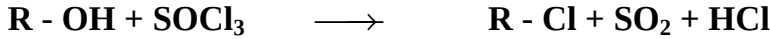
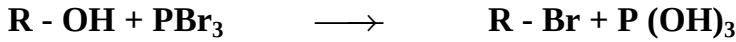


ب- تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين لتعطي هاليدات ألكيل :

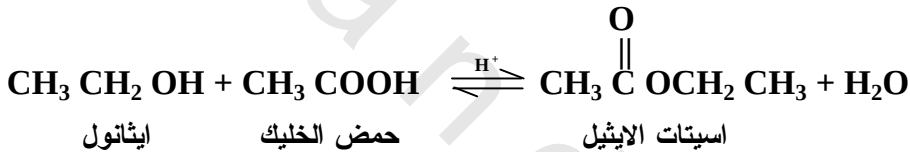
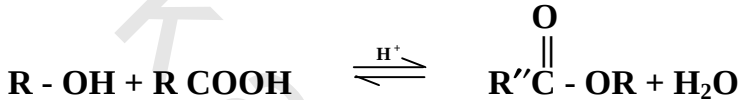


ج- تفاعل الكحولات مع هاليدات الفوسفور والكبريت :



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 :

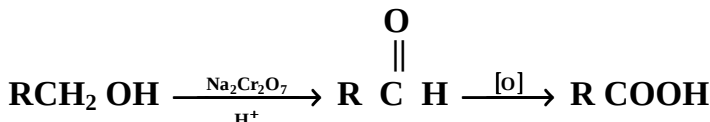


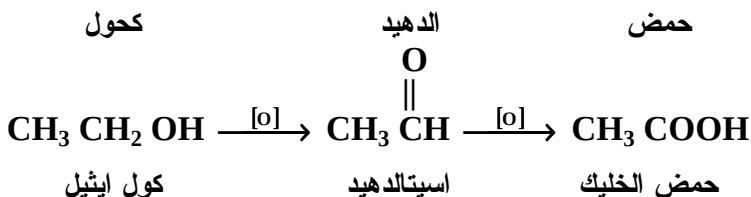
وتفاعل الاسترة تفاعل عكسي ، يمكن دفعه إلى اليمين بزيادة كمية الكحول المستخدم أو إزالة الماء الذي يتكون أثناء التفاعل .

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 :

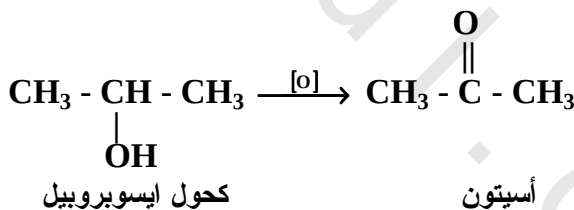




ومن الكواشف المؤكسدة المستخدمة ثنائي كرومات البوتاسيوم الحمضية أو محلول قاعدي لبرمنجنات البوتاسيوم . وإذا ما أريد الحصول على الألدريد فتستخدم بعض الكواشف المؤكسدة المعتدلة ، بالإضافة إلى استخدام تقنية معينة لفصل الألدريد قبل تحويله إلى حمض .

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 .

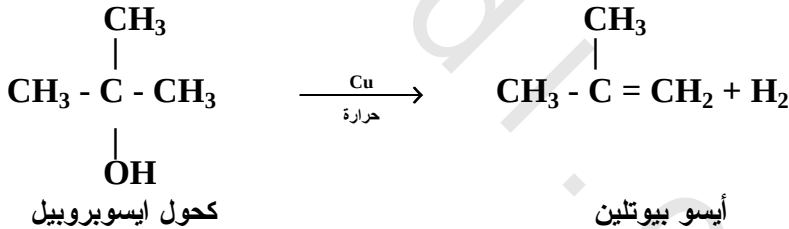
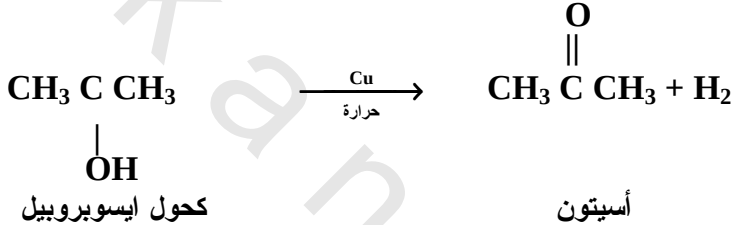
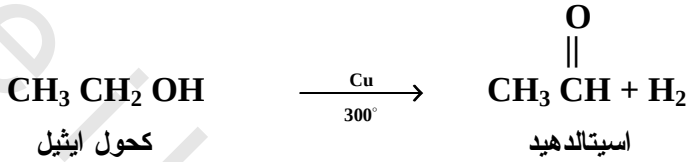


أكسدة الكحولات الثلاثية :

لا تتأكسد الكحولات الثلاثية 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 الثلاثية .

أكسدة الكحولات بالنحاس الساخن :

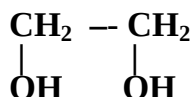
عند تمرير أبخرة الكحولات الأولية والثنائية والثالثية فوق نحاس ساخن (300° م) فإنها تفقد جزئي هيدروجين وتتحول إلى الدهيدات و كيتونات والكينات على التوالي :



الكحولات عديدة الهيدروكسيل :

أ- جليكول إيثلين :

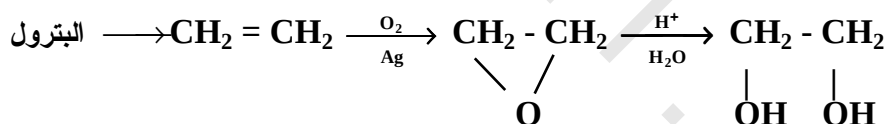
يطلق تعبير الجليكولات على الكحولات التي تحتوي على مجموعتي هيدروكسيل على ذرتي كربون أوليتين متجاورتين ، وجليكون إيثلين (2.1 - إيثان ديول) أهم الأفراد في المجموعة :



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

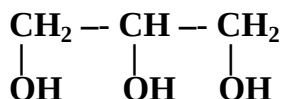
ويستخدم جليكول إيثيلين كمانع للتجمد في خزانات المياه الخاصة بالسيارات . فعند استخدام مخلوط من الماء جليكول إيثيلين (50%) فإن ذلك يمنع تجمد الماء حتى درجة 34 تحت الصفر . كما يستخدم جليكول إيثيلين كمذيب لإزالة الثلج من أجنحة الطائرات .

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



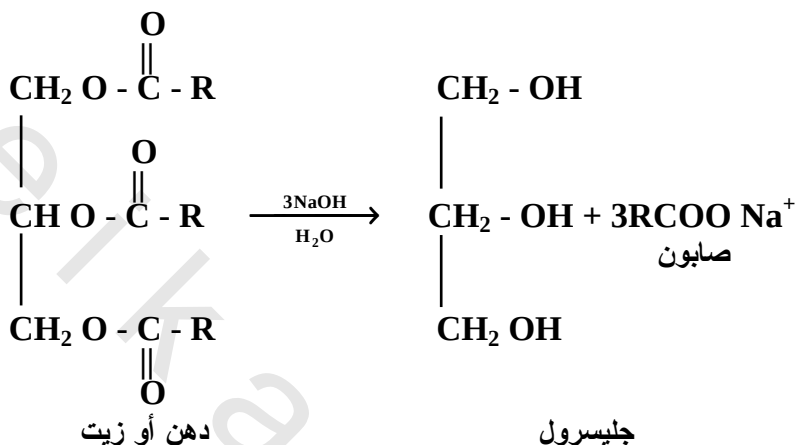
ب- الجليسرول :

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

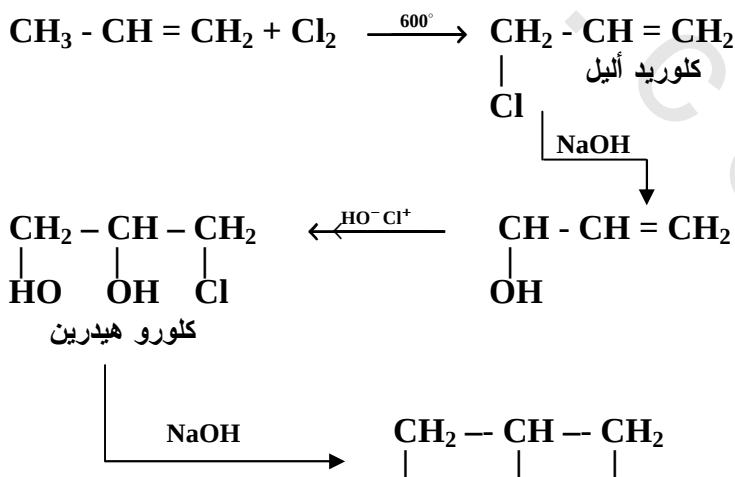


والجليسرول سائل شفاف لزج حلو الطعم ويمتزج امتزاجاً كاملاً مع الماء وبأية نسبة ويغلي عند درجة حرارة 290° م . ويوجد الجليسرول

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



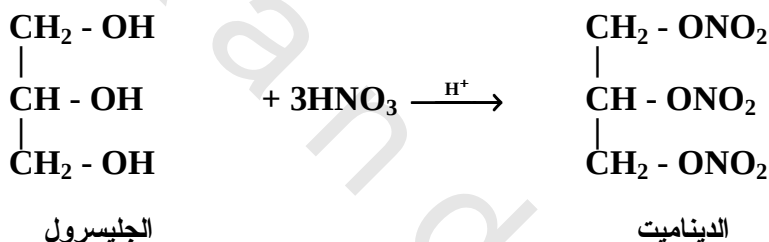
ويحضر الجليسرول حالياً وبطريقة تجارية من هلجنة البروبين عند درجة حرارة مرتفعة ليعطي كلوريد أليل كناتج أولي الذي يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ثم مع حمض هيبوكلوروز ليتكون كلوروهيدرين وهذا بدوره يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم المائي ليعطي الجليسرول كما يلي :





استخدامات الجليسرول :

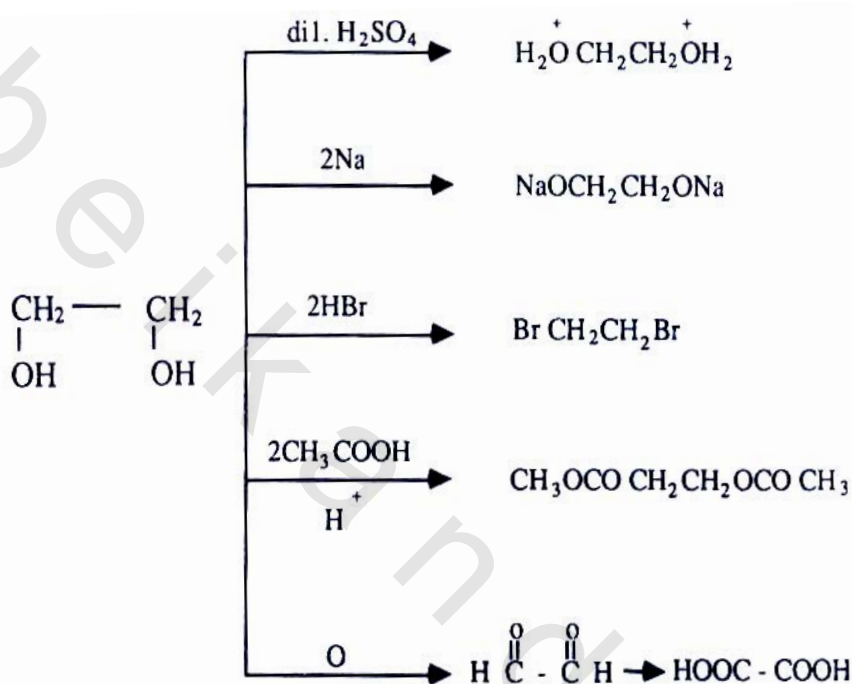
الجليسرول مادة غير سامة ويستخدم كعامل ترطيب في مستحضرات التجميل مثل الكريمات وصابون الحلاقة ومعاجين الأسنان والأطعمة والتبغ والأحبار ، كما يستخدم في صناعة البلاستيك والأنسجة الصناعية وكذلك في صناعة بعض المتفجرات مثل الديناميت والكوردايت . فعند نترتة الجليسرول يتكون ثلاثي نترات الجليسرول أي الديناميت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



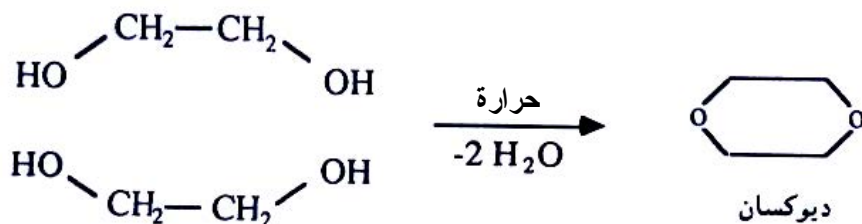
وللجليكول إيثلين والجليسرول خواص مشابهة للكحولات أحادية الهيدروكسيل ومنها :

- أنها تكون أملاح أكسونيوم مع الأحماض المخففة مثل حمض الكبريتيك.
- تكون أملاحاً عند تفاعلها مع الفلزات القاعدية .
- تتفاعل بالإبدال مع الأحماض الهالوجينية لتعطي ثنائي هالوكانات .
- تعطي أسترat عند التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية .
- تتأكسد لتعطي دهيدات و كيتونات .

وفيما يلي ملخصاً لبعض تفاعلات جليكول ايثلين :



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



اختبار لوكاس :

يتم تنفيذ اختبار لوكاس بخلط الكحول عند درجة حرارة عادية (25° م) بكاشف لوكاس (كلوريد الخارصين وحمض HCl المركز) فإذا تعكر المحلول مباشرة وبسرعة (ظهور طبقتين منفصلتين) دل ذلك أن المحلول ثلثي أما إذا تعكر بعد خمس دقائق فإن الكحول ثنائي ، أما إذا بقي المحلول صافياً فالكحول أولياً :



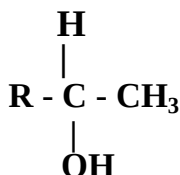
كحول ثلثي

يتعكر المحلول سريعاً



يتعكر المحلول بعد خمس دقائق

اختبار يودوفورم :



تعطي الكحولات ذات الصيغة

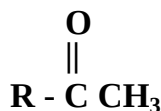
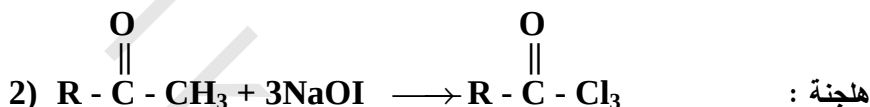
عند معالجتها باليود في وجود هيدروكسيد الصوديوم

راسباً أصفر :





ويمكن شرح تكون الناتج بالخطوات التالية :

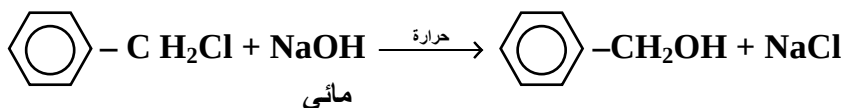


وتعطي الكيتونات ذات الصيغة
نفس النتيجة .

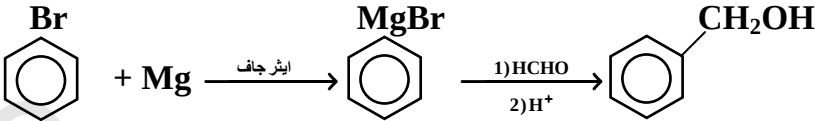
بعض طرق تحضير الكحولات الحلقية الأروماتية :

يمكن تحضير هذا النوع من الكحولات بإحدى الطرق التالية :

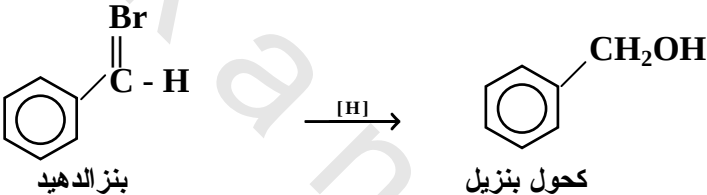
(1) تميؤ هاليدات الألكيل المقابلة .

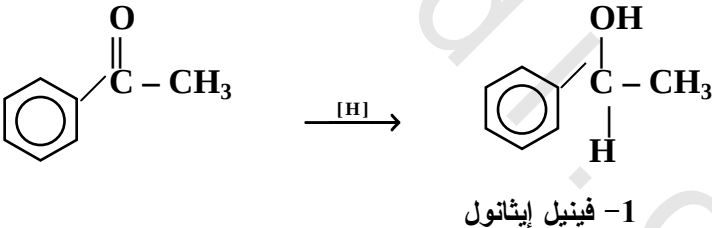


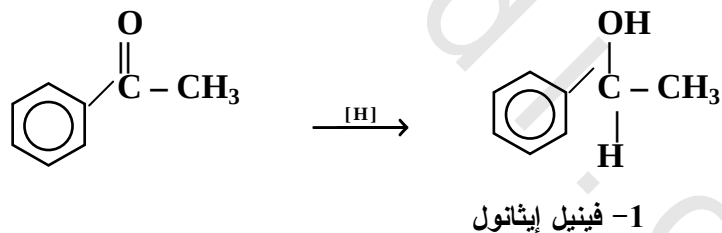
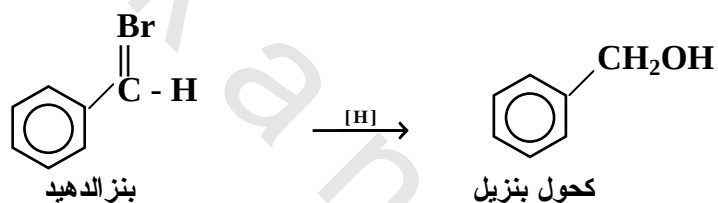
(2) عن طريق كاشف جرينيارد .



(3) اختزال الألدهيدات والكيئونات المقابلة :







(ب) الفينولات :

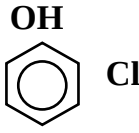
إن المجموعة الوظيفية في الكحولات هي مجموعة الهيدروكسيل (-OH) ، وأن للكحولات الصيغة العامة ROH ، بالمثل الفينولات لها نفس المجموعة الوظيفية ، إلا أن الاختلاف الجوهرى بين الكحولات والفينولات هو أن مجموعة الهيدروكسيل في المركبات الأخيرة تتصل وبصورة مباشرة إلى حلقة أروماتية ، وعليه فإن صيغتها العامة هي ArOH .

التركيب والتسمية :

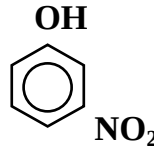
كما ذكرنا فإن الصيغة العامة للفينولات هي ArOH ، وأن مجموعة Ar- يمكن أن تكون فينيلاً ، فينيلاً معوضاً ، نفثيلاً أو نفثيلاً معوضاً لتعطي فينولات ، فينولات معوضة ، نفثولات ونفثولات معوضة على التوالي وأن جميعها تشترك في كون مجموعة الهيدروكسيل تتصل إلى الحلقة البنزيلية أو النفثيلية بصورة مباشرة ، تسمى الفينولات وبصورة عامة كمشتقات من المركب الأم ، الفينول وكما يلي :



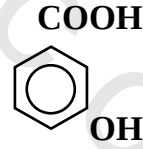
فينول



اورثو-كلورو فينول

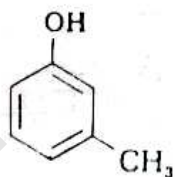


بارا - نيترو فينول

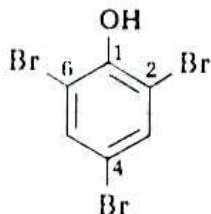


حامض-بارا -هيدروكسي
بنزويك

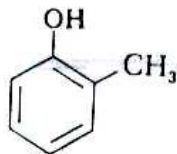
هناك العديد من الفينولات المعوضة والتي لها أسماء شائعة تسمى بها وكما موضح في الأمثلة التالية .



ميثا - كريزول



2، 4، 6 - ثلاثي برومو فينول



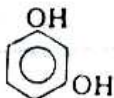
أورثو - كريزول



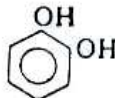
هيدروكوينون



ألفا - نفتول



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 .

وتعدّ 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 .

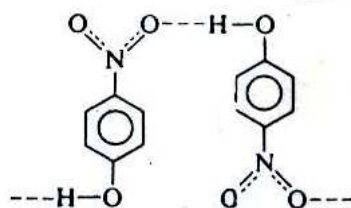
وبسبب ذلك فإن الفينول يعد من المركبات الذائبة نسبياً في الماء (قابلية ذوبانه هي 9.3 جم / 100 جم من الماء) ، إلا أن الفينولات وبصورة عامة تعتبر من المركبات غير الذائبة في الماء .

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

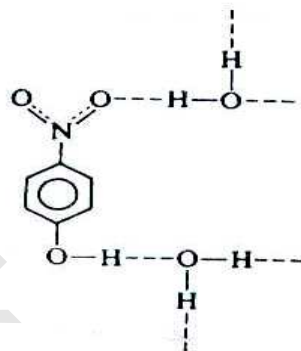
هكسانول حلقي	فينول	
26	43	درجة الانصهار °م
161	181	درجة الغليان °م
3.6	9.3	الذوبانية في الماء جم / 100 غم ماء
10^{-18}	10×10^{-10}	Ka

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 :

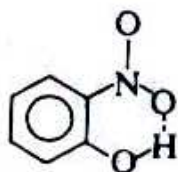


أما قابلية الذوبان في الماء فإنها تعزى إلى إمكانية تكوين روابط هيدروجينية بين جزئيات هذين المتماثلين وجزئيات الماء مما سيجعل على اختفائها بين جزئيات الماء :



ولنعد إلى المتماثل الذي يشد في خواصه عن هذين المتماثلين وهو المتماثل اورثو - نيترو فينول فإن تفحص تركيبه الكيميائي يؤكد وقوع مجموعتي النيترو والهيدروكسيل في حالة يمكنها فيها من تكون روابط هيدروجينية ضمنية .

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



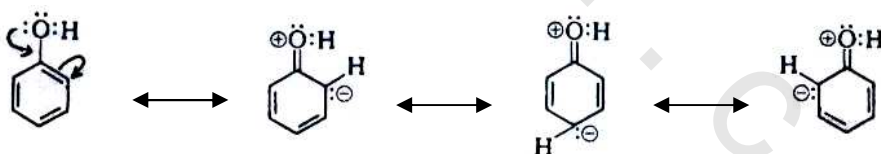
هيدروجينية ضمنية (ضمن نفس الجزئية)

حامضية الفينولات :

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

وعلى هذا الأساس ، يمكن القول أن المحاليل المائية لأيونات الهيدروكسيد يمكنها تحويل الفينولات إلى أملاحها ، أيونات الفينوكسيد ، وإن إضافة أي حامض معدني سيعيد الفينول إلى أصله .

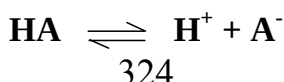
ومن الممكن أن ترجع الخاصية الحامضية للفينولات مقارنة مع الكحولات إلى نفس المبدأ والذي استخدم لتوضيح حامضية الأحماض الكربوكسيلية . فلو نظرنا الي تركيب الفينولات فأننا سنلاحظ أيضاً وجود عدم تمرکز لواحد من زوجي الالكترونات غير المشتركة على الأوكسجين والذي سينتشر حول الحلقة البنزينية والذي يمكن توضيحه بالتراكيب الهجينية التالية :



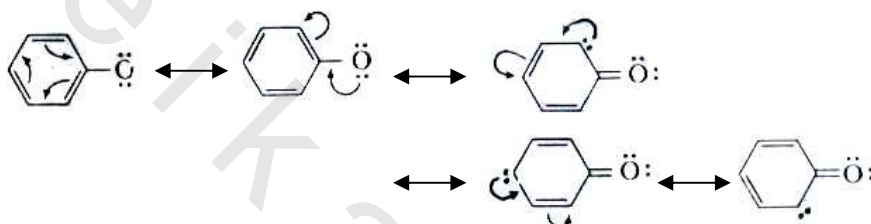
ومن المؤكد أن درجة تأين الأحماض الضعيفة يمكن قياسها نسبة إلى الاستقرار النسبية للمركب غير المتأين وأيونه كما بالمعادلة التالية :

إذا كانت A أكثر استقراراً نسبة إلى HA ، فإن الحامضية

سوف تزداد



ولقد وجد أن تحويل الفينول إلى أنيون الفينوكسيد من خلال فقدان بروتون سيؤدي إلى عدم تمركز أو انتشار أكبر لزوج الإلكترونات غير المشارك ، وكما يلاحظ من التراكيب الهجينية التالية :



ومن المؤكد أن عملية فقدان البروتون من الفينولات هي عملية 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 أكثر حامضية من الكحولات وأقل من الأحماض الكربوكسيلية فهي إذن أحماض ضعيفة . مقارنة مع الأحماض الكربوكسيلية .

وأغلب الفينولات أقل حامضية من حامض الكربونيك (H_2CO_3) . وعلى هذا الأساس فإنها لا تذوب في محاليل البيكاربونات المائية . وبالفعل فلقد وجد أن من الممكن تحرير الفينولات من أملاحها باستخدام حامض الكربونيك كما بالمعادلة التالية :



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 - فإنها ستقلل الحامضية .

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

تحضير الفينولات :

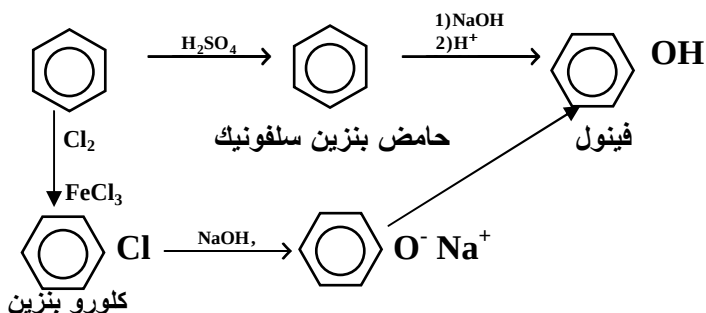
1- الطرق الصناعية :

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 .

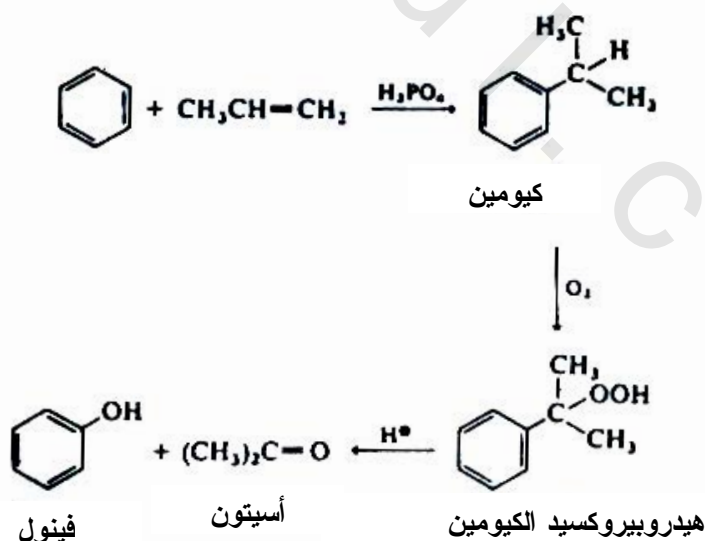
وبالفعل فلقد وجد أن من الممكن تحضير الفينول أما بالسلفنة المباشرة للبنزين أو كلورته ثم إدخال مجموعة الهيدروكسيل بتفاعل تعويضي نيوكليوفيلي باستخدام قاعدة قوية كما بالمعادلة التالية :





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 .

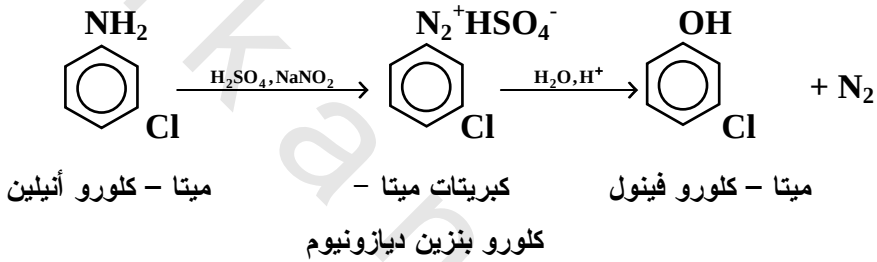
والخطوة الثانية هي أكسدة الكيومين بوجود الأوكسجين لتكوين هيدروكسيد الكيومين والخطوة الثالثة والأخيرة هي الترتب المحفز بحامض لهيدروكسيد الكيومين ليعطي الفينول والأسيتون كما بالمعادلة التالية :



2- الطرق المعملية :

أ- بتحلل أملاح الديازونيوم :

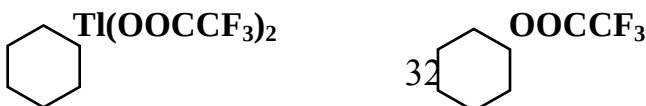
إن الفينولات يمكن تحضيرها من الأمينات وذلك عن طريق أملاح الديازونيوم باستبدال مجموعة N_2 - بمجموعة OH وذلك بوساطة تحلل أملاح الديازونيوم بالماء المحمض والتسخين حيث سيتحرر النتروجين وتحل محله مجموعة OH وكما في المثال الموضح في المعادلة التالية :

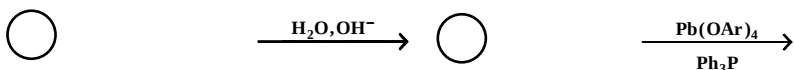


ب- أكسدة مركبات أريل ثاليوم :

من الممكن تحضير مركبات أريل ثاليوم من خلال مفاعلة المركب الأروماتي مع ثلاثي فلورو اسيتات الثاليوم $\text{Ti}(\text{OOC}\text{CF}_3)_3$ ليكون ثلاثي اسيتات أريل الثاليوم والتي يمكن أكسدتها إلى الأستر الفينولي لحامض ثلاثي فلورو اسيتيك باستخدام رباعي اسيتات الرصاص وبوجود ثلاثي فينيل فوسفين Ph_3P .

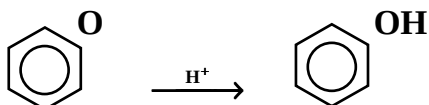
هذا الاستر عند تحلله بقاعدة مذابة في ماء سيعطي أنيون الفينول والذي بعد تحميضه سيعطي الفينول المناظر . والمعادلة التالية توضح كيفية تحويل البنزين إلى الفينول من خلال استخدام ملاح الثاليوم .





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 .

ج- تحليل هاليدات الأريل بقاعدة :

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 للإلكترونات على الحلقة البنزينية وبالذات في مواقع أورثو أو بارا - بالنسبة لذرة الهالوجين .

في هذه التفاعلات يلاحظ أن تأثير المجاميع في التفاعل هو عكس تأثيرها في التفاعلات الألكتروليفية الأروماتية ، حيث أن المجاميع الساحبة للألكترونات ستقلل الكثافة الإلكترونية على الحلقة البنزينية وبالتالي تجعلها أكثر استعداداً للتفاعل مع النيوكليوفيلات .

تفاعلات الفينولات :

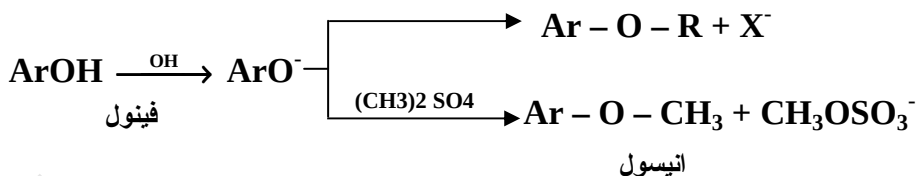
لقد بينا سابقاً إلى أن مجموعة OH- في الفينولات تتصل بصورة مباشرة بالحلقة الأروماتية ، وإن مجموعة OH- لها تأثير قوي في تنشيط الحلقة البنزينية تجاه تفاعلات التعويض الأليكتروفيلية الأروماتية . وبسبب أن الرابطة الناتجة من ذرة كربون Sp^2 هي أقوى من الروابط الناتجة من كربون Sp^3 فإن رابطة C-O في الفينولات ليست سهلة للكسر .

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

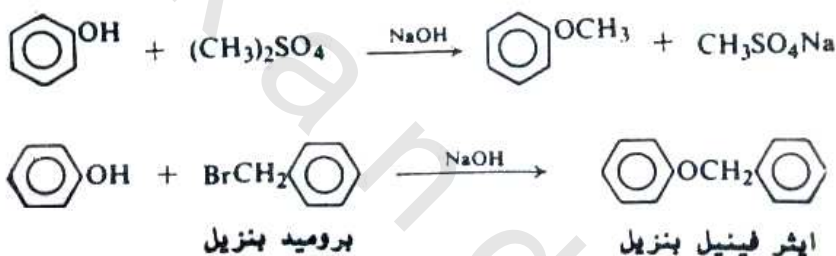
تكوين الايثرات : تفاعل ويليامسون :

عملياً يمكن إجراء تفاعل ويليامسون لتحضير الايثرات من الفينولات وذلك من خلال مفاعلة هاليد الألكيل مع فينوكسيد الصوديوم ، أما بالنسبة لتحضير ايثرات الميثيل للفينولات فإنه يمكن استخدام كبريتات ثنائي ميثيل $[(CH_3)_2 SO_4]$ بدلاً عن هاليدات الميثيل الغالية نسبياً وكما موضح بالمعادلة التالية :





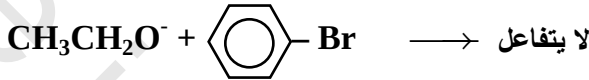
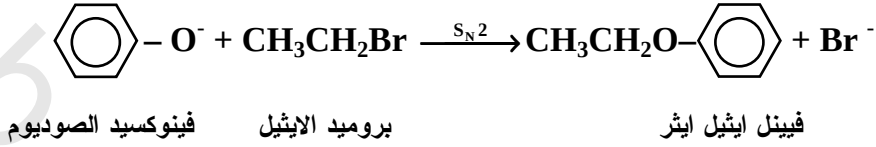
يسمى تفاعل تحضير الايثرات باستخدام هاليدات الألكيل مع أنيونات الفينولات أو الكحولات بتفاعل ويليامسون . في هذا التفاعل سيعمل أيون الفينوكسيد كعامل نيوكليوفيلي ويهاجم هاليد الألكيل أو الكبريتات ليزيح أيون الهاليد أو أيون الكبريتات وكما يتضح من التفاعلين التاليين :



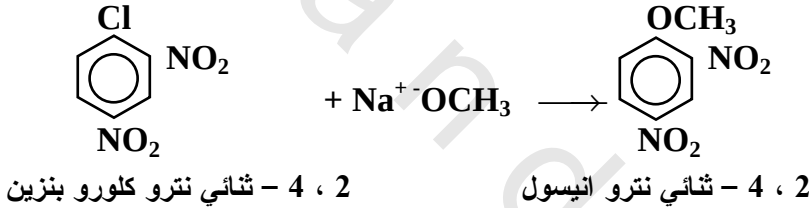
وبصورة عامة ، وكما نعلم بأن لتحضير أي إيثر أليفاتي فإنه يوجد احتمالان لإمكانية استخدام المواد الأولية ، إلا أنه يجب تجنب استخدام هاليدات الألكيل الثنائية وذلك لأنها سوف تعاني تفاعلات الإزاحة بدل تفاعلات التعويض التي تؤدي إلى الايثر .

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 وايتوكسيد الصوديوم وذلك لأن

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

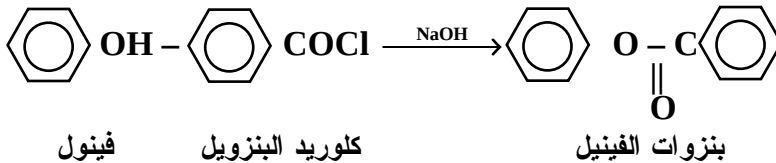


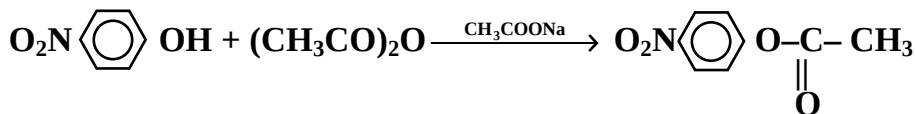
إلا إنه يوجد بعض الايثرات والتي يمكن تحضيرها بتفاعل ويليامسون من خلال استخدام الهالو بنزين المعوض والألكوكسيد وكما في المعادلة التالية :



تكوين الأستر : ترتيب فريز :

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





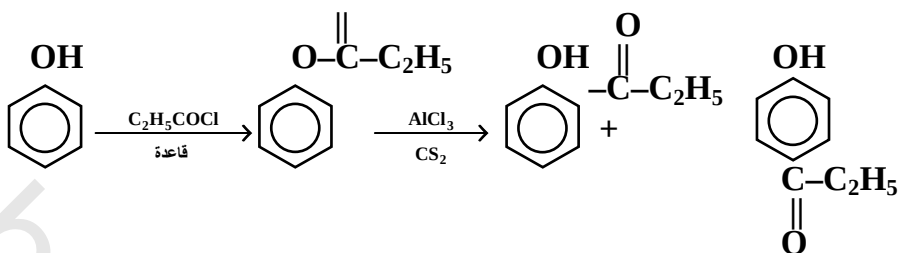
خلات بارا - نترو فينيل انهيدريد الخليك بارا - نترو فينول

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 ، فإن 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 .



بروبيونات فينيل

اورثو - هيدروكسي بروبيوفينون

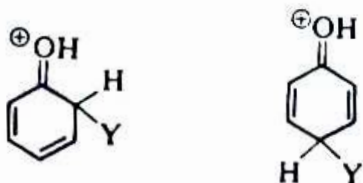
بارا - هيدروكسي بروبيوفينون

ويتضح من بعض التفاعلات التي تم دراستها حركياً أن الترتب يتضمن توليد أيون الاسيليوم (RCO^+) والذي يمكنه مهاجمة الحلقة الأروماتية كما يجري التفاعل بأسيلة فريدل - 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 .

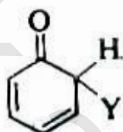
ويرجع سبب هذه الفعالية ، وكما ذكرنا سابقاً بالنسبة للأنيولين ، إلى أن المركبات الوسيطة هي ليست أيونات كاربونيوم بل هي أيونات اوكزنيوم مثل (أ) و(ب) :



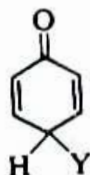
(أ)

(ب)

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



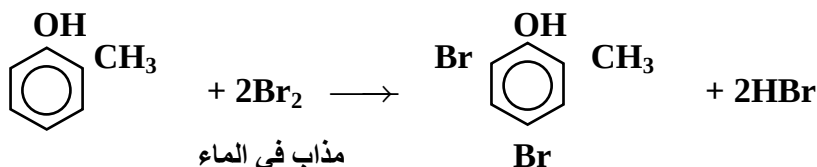
(ج)



(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 .

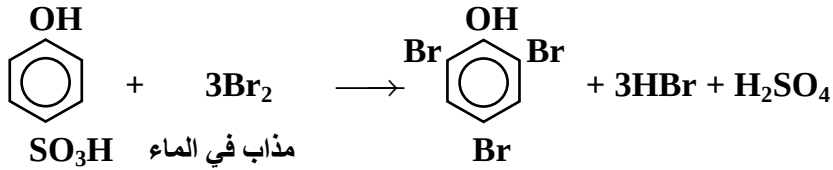
فمثلاً وجد بأنه عند معاملة الفينول أو الفينولات المعوضة مع محاليل البروم المائية سيؤدي إلى استبدال أية ذرة هيدروجين في مواقع أورثو - أو بارا - في الجزيئة وقد يحدث في بعض الأحيان ازاحة بعض المجاميع واستبدالها . كما في المعادلات التالية :



اورثو - كريزول

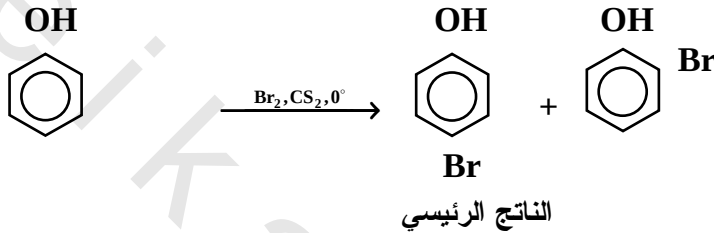
4 ، 6 - ثنائي -

برومو - 2 - مثيل فينول



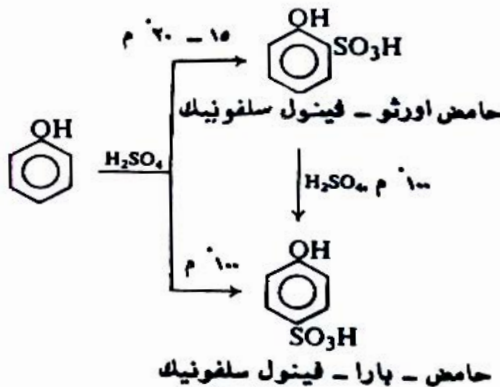
2 ، 4 ، 6 - ثلاثي برومو فينول حامض - بارا - فينول سلفونيك

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

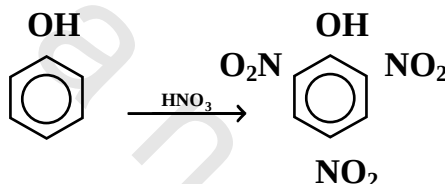


أما بالنسبة لتفاعلات التعويض الأليكتروفيلية الأروماتية الأخرى مثل السلفنة ، النيترة ، الألكلة فإنه من الممكن إجرائها مع الفينولات . فلقد وجد أن سلفنة الفينول تعطي نواتج تعتمد كلياً على ظروف إجراء التفاعل فعند درجات الحرارة الاعتيادية تحدث السلفنة في الموقع أورثو - .

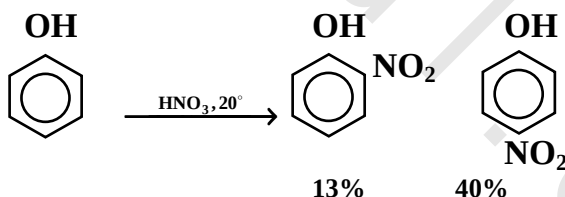
أما عند درجات حرارية عالية (100م°) فإن السلفنة تحدث في الموقع بارا - لمجموعة الهيدروكسيل ، بالإضافة إلى ذلك فإن ناتج السلفنة عند درجات حرارية اعتيادية يتحول عند معاملته مع حامض الكبريتيك وعند درجات حرارية عالية إلى متماثلة البارا - وكما يوضح المخطط التالي :



ومن ناحية أخرى فإن نيترة الفينول تعتمد على تركيز حامض النتريك المستخدم فعند استخدام الحامض المركز سيحدث نيترة في كل المواقع الأورثو - والبارا - الخالية بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل ، وأنه يحدث أكسدة لقسم من الفينول . أما عند إضافة حامض النتريك المخفف وعند درجات حرارية معتدلة فإنه سيحدث نيترة أحادية في مواقع أورثو - وبارا - وكما في المعادلات التالية :



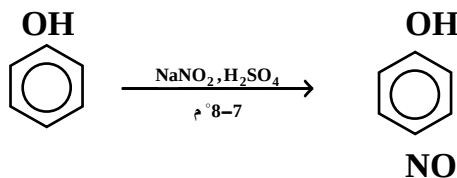
2 ، 4 ، 6 - ثلاثي نيترو فينول (حامض البكريك)



وبالنسبة إلى تحضير مركبات ألكيل فينول فإنه يمكن الوصول إلى ذلك من خلال الكلة فريديل - كرافتس للفينولات ، إلا إنه يجب التنكير بأن كمية النواتج لهذه التفاعلات غير جيدة .

والتفاعل الأخير الذي يمكن التطرق إليه في هذا المجال والذي يؤكد على أن الفينولات فعالة جداً تجاه التفاعلات الأليكتروفيلية التعويضية هو إمكانية تفاعله مع حامض النتروز والذي يولد

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

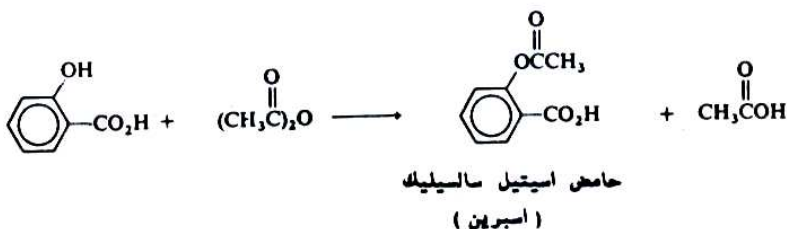
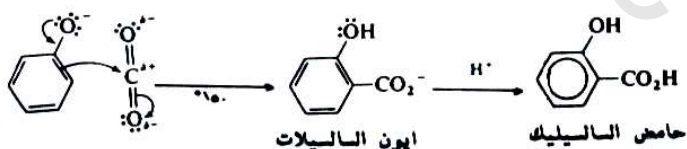


بارا - نتروزو فينول 80 %

تحضير الأحماض الفينولية : تفاعل كولب :

بناءً على أن مجموعة الهيدروكسيل من المجاميع المنشطة بقوة للحلقة الأروماتية التي تتصل لها تجاه التفاعلات التعويضية الأليكتروفيلية الأروماتية فلقد وجد أنها تعاني من بعض التفاعلات المميزة والتي 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 أوكسيد الكربون عند درجات حرارة عالية (150°C) . يسمى هذا التفاعل بتفاعل كولب وكما في تحضير حامض الساليسيليك من الفينول والذي يعد المادة الأولية في تحضير الأسبرين .



" الأسئلة "

- 1- اكتب تراكيب كل من المركبات التالية :
(أ) 2 ، 4 - ثنائي نترو فينول .
(ب) هيدروكينون .
(ج) انيسول .
(د) حامض الساليسيليك .
(هـ) ميتا - كريسول .
(و) سالييلات الايثيل .
(ز) حامض البكريك .
(ح) 2 - فينيل ايثانول .
- 2- رتب المركبات الكيميائية التالية حسب ازدياد حامضيتها ، موضحاً السبب في ترتيبك : فينول ، بارا - كلورو فينول ، بارا - كريسول ، هكسانول حلقي
- 3- يعدّ بارا - نترول فينول 1000 مرة أقوى حامضية من الفينول . قارن بين التراكيب الرزوناتية الواهبة لأيون بارا - نترو فينوكسيد مع أيون الفينوكسيد .
واقترح بعد ذلك سبباً واحداً للحامضية العالية للبارا - تروفينول .
- 4- المادة المقاومة للأدغال 2 ، 4 - D (حامض 2 ، 4 - ثنائي 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 عضوي شرط أن تذكره وظروف التفاعل .
(أ) ميتا - برومو فينول . (ب) 3 - برومو - 4 - ميثيل فينول .
(ج) 2 - برومو - 4 - ميثيل فينول .

- د (5 - برومو - 2 - ميثيل فينول .
- هـ (2 ، 4 - ثنائي نيترو فينول . 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 .
- ج- كلوريد الثايونيل د- حامض HNO_3 المخفف .
- هـ- بروم مذاب في ماء . و- حامض الكبريتيك / 150°C .
- ز - NaOH ، CO_2 ، 125°C ، 5 ضغط جو .
- ح- CHCl_3 ، قاعدة مذابة في ماء 70°C .
- ط- حامض الخليك ، H_2SO_4 . ي- كبريتات الميثيل H_2O ، NaOH
- ك- برومو بنزين H_2O ، NaOH
- ل- H_2 ، Ni 200°C ، 20 ضغط جو .
- 7- عند معاملة كوينون مجهول التركيب مع هيدروكسيل أمين فإنه سيعطي ناتجاً صيغته $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})$ 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 ، $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ لا يذوب في الماء ، HCl المخفف ولا بمحلول بيكاربونات الصوديوم المائي ، إلا إنه يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف .

وعند معالجة 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 الأليفاتية والعوامل غير العضوية :

أ (2 ، 4 - ثنائي فينول من كلورو بنزين .

ب (بارا - ثلاثي بيوتيل فينول من الفينول .

ج (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 + C_2H_5Br + $NaOH$ مخففة ← أ

أ + HCl + Sn ← ب $C_8H_{11}ON$.

ب + $NaNO_2$ + HCl + فينول بعد ذلك ← ج $H_{14}O_2N_2$.

ج + كبريتات الأيثيل + $NaOH$ مخففة ← د .

د + $SnCl_2$ ← هـ $C_8H_{11}ON$.

هـ + كلوريد الأسيتيل ← فيناسيتين (المادة المهدئة للآلام والخافضة للحرارة) .

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

بعد ذلك HCl ← و $C_8H_8O_3$

و + $SOCl_2$ ← ز $(C_8H_7O_2Cl)$.

ز + $AlCl_3$ ← 3 - كومانون $(C_8H_6O_2)$.