

الباب الخامس :

الكحولات والفينولات

التسمية والتقسيم

الخواص الفيزيائية

الرابطه الهيدروجينية

حمضية وقاعدية الكحولات والفينولات

تحضير الكحولات

(أ) هيدرة الألكينات

(ب) هيدرة بواسطة مركبات بورن

(ج) التحليل المائي لهاليد الكيل إحلل نيوكليوفيلي

طرق صناعية

تحضير الفينولات

(أ) السلفنة والتسخين الشديد بوجود قاعدة قوية

(ب) عملية دو

(ج) باستخدام الكيومين (أيزوبروبيل بنزين)

تفاعلات الكحولات والفينولات

(أ) هاليدات الكيل من الكحولات

(ب) استرات الأحماض غير العضوية

(ج) استرات الأحماض العضوية

(د) أكسدة الكحولات

(هـ) تفاعلات الحلقة الأروماتية في الفينولات

الكحولات والفينولات عديدة الهيدروكسيل

ثيولات المتماثلات الكبريتية للكحولات والفينولات

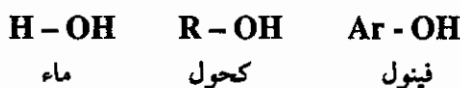
الأسئلة

الباب الخامس :

الكحولات والفينولات

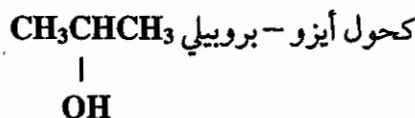
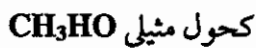
تعتبر الكحولات كمشتقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة وذلك باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل (- OH). عند اتصال مجموعة الهيدروكسيل بحلقة أروماتية يعرف المركب في هذه الحالة بالفينول.

وبذا تشتمل كيمياء الكحولات والفينولات على تفاعلات مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بذرة كربون (- C - OH) كما يمكن اعتبار الكحولات والفينولات كأنها مشتقات عضوية للماء وذلك باستبدال إحدى ذرات الهيدروجين في جزيء الماء بمجموعة عضوية كما يلي :



التسمية والتقسيم :

تعرف الأفراد الأولى في سلسلة الكحولات بأسماء شائعة وكذا بأسماء مجموعات الألكيل مع إضافة كلمة كحول قبلها .

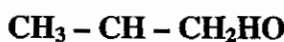


والكحولات الأربع المحتوية على أربع ذرات كربون (مشتقة من ء- وأيزو-بيوتان)

غالبًا ما تعرف بأسمائها الشائعة كما يلي :



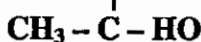
كحول ء- بيوتيلي



كحول أيزو- بيوتيلي



كحول بيوتيلي ثانوي

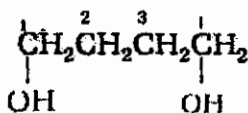


كحول بيوتيلي ثلثي

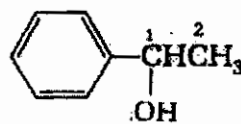
أما الكحولات الأكثر تعقيدًا فإنها تسمى طبقًا لنظام الإتحاد الدولي للكيمياء (يوباك)، باعتبار أطول سلسلة من ذرات الكربون المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل هي الأساس في التسمية مع إضافة النهاية (أول) (-ol) للدلالة على الخاصية الكحولية. ويحدد موضع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المتصلة بها.



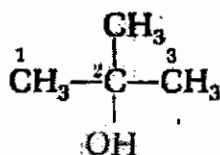
إيثانول (كحول إيثيلي)



1، 4- بوتان دايلول

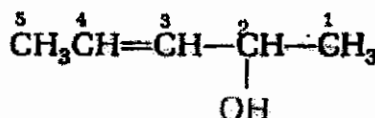


1- فينيل إيثانول



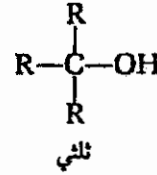
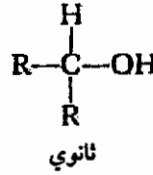
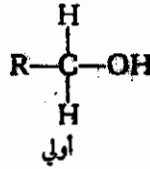
2- 2- ميثيل - بروبانول

(كحول بيوتيلي ثلثي)

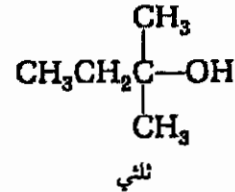
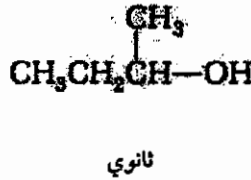
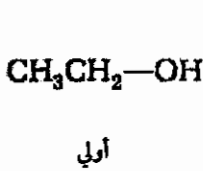


3- بتين - 2- أول

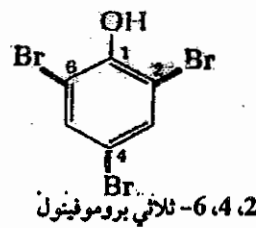
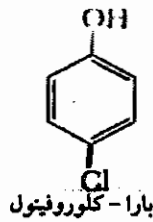
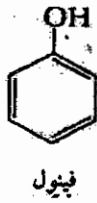
وتعتمد الخواص الكيميائية للكحولات على ما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرة كربون متصلة بذرة واحدة أو بذرتين أو بثلاث ذرات كربون أخرى، وتعرف هذه المركبات بالكحولات الأولية والكحولات الثانوية والكحولات الثلثية على الترتيب.



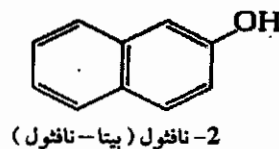
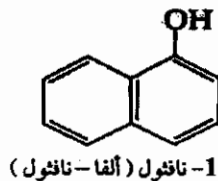
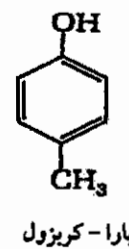
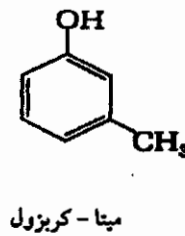
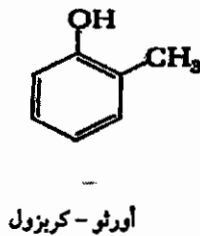
وفيا يلي بعض أمثلة توضيحية :



غالبًا ما تسمى الفينولات على أنها مشتقات للمركب الأصلي (الفينول) مثل:



أو بأسماء شائعة وفيا يلي أمثلة لبعض هذه المركبات :



الخواص الفيزيائية :

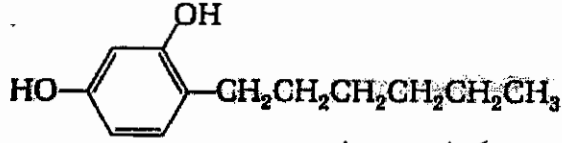
الجدول التالي يحتوي على الخواص الفيزيائية للكحولات العادية الأولية :

الذوبانية في الماء جرام / 100 جرام عند 20°	درجة الغليان درجة مئوية	الصيغة	الاسم
نام الامتزاج	65	CH ₃ OH	مثيلي
نام الامتزاج	78.5	CH ₃ CH ₂ OH	أثيلي
نام الامتزاج	97	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	ء- بروبيلي
7.9	117.7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	ء- بيوتيلي
2.7	137.9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	ء- أميلي
0.59	155.8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	ء- هيكسيلي

والتشابه بين الماء والأفراد الأولى من مجموعة الكحولات يبدو واضحًا من قابليتها للامتزاج بالماء. وهذا حقيقي عندما تكون السلسلة الكربونية قصيرة أي عندما تمثل مجموعة الهيدروكسيل وزنًا محسوسًا في جزء الكحول أو بزيادة حجم المجموعة الألكيلية يصبح الجزئ تدريجيًا أكثر شبهًا بالهيدروكربون .

وبذا تقل الذوبانية في الماء بزيادة طول السلسلة الكربونية. حيث أن ذوبانية الأفراد الأول من الكحولات ودرجة الغليان العالية نسبيًا للكحولات وذلك بالمقارنة مع الهيدروكربونات التي لها نفس الوزن الجزيئي ، تعزي إلى خاصية الارتباط الهيدروجيني .

والفينول مادة صلبة متبلورة ذات درجة انصهار منخفضة ولها رائحة طيبة وذوبانية معتدلة في الماء البارد. وهي تسبب حروقًا عند ملامستها للجلد ويجب تداولها بحذر. ومحاليلها المخففة تستعمل مطهرات قاتلة للجراثيم . هكسيل ريزوسينول مطهر قوي يستعمل غسل للفم وأقراص للاستحلاب لعلاج الخنجرة (سكرت) . وتركيبه كما يلي :



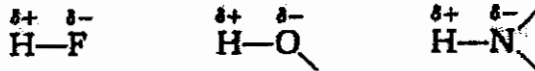
هكسيل ريزورسينول

الرابطة الهيدروجينية :

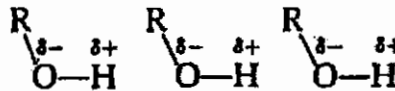
يغلي الإيثانول عند درجة 78° بينما متماثلة في التركيب (غاز ثنائي مثيل أثير CH_3OCH_3 يغلي عند درجة -24° والبروبان $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (له نفس الجزيئي تقريباً) يغلي عند درجة أقل (-42°).

وفي الحقيقة إن درجة غليان الإيثانول أعلى بقليل من درجة غليان الهكسان - حيث أن له تقريباً ضعف الوزن الجزيئي - وعلى ذلك تتصرف الكحولات وكأن أوزانها الجزيئية أعلى مما تدل عليه صيغتها الكيميائية. هذه الظاهرة الفريدة ترجع إلى وجود مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات.

وعند اتصال ذرة هيدروجين بواسطة رباط تساهمي بعنصر ذي درجة عالية من التكهرب السالب مثل $\text{O}, \text{N}, \text{F}$ فإن رباط سيجها ينحرف ناحية هذه الذرة وبذا تنشأ شحنة جزئية موجبة على ذرة الهيدروجين.



وهذا الاستقطاب يسبب تجاذب كهربائي (استاتيكي) بين الجزيئات. ونظرًا لصغر حجم ذرة الهيدروجين فإن الجزيئات تتقارب ويكون الرباط الهيدروجيني بين الذرتين، قويًا نوعًا ما.



وتختلف الطاقة اللازمة لتكسير الرابطة الهيدروجينية طبقاً للذرات والمجموعات المتصلة. وإن كانت طاقة الرابطة الهيدروجينية حوالي عشرة في المائة من طاقة الرابطة التساهمية إلا أنها كميًا لا يستهان بها حيث أن طاقتها من خمسة إلى عشرة كيلو سعر لكل جزيء .

ويرجع السبب في ارتفاع درجات غليان الكحولات في إنه يلزم قدر من الطاقة لتكسير الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات بالإضافة إلى الطاقة الضرورية للتبخر. وتؤدي الرابطة الهيدروجينية إلى وجود تجمعات جزيئية مما يجعل الأوزان الجزيئية لهذه السوائل أكثر من القيم المحسوبة .

ومن الممكن أن تحمل الكحولات البسيطة محل جزيئات الماء في الشبكة المترابطة بروابط هيدروجينية. وهذا يفسر الامتزاج التام والذوبانية العالية للكحولات في الماء. كما أمكن إثبات الرابطة الهيدروجينية في الكحولات بواسطة قياس أطيايف الامتصاص في مجال الأشعة تحت الحمراء.

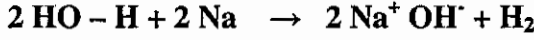
حمضية وقاعدية الكحولات والفينولات :

الكحولات مترددة (أمفوتورية) مثل الماء. زوج الالكترونات الحر على ذرة الأكسجين يقبل بروتون من الحمض الأقوى.

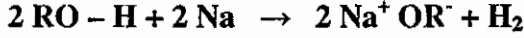


وهذه تمثل الخطوة الأولى عند انتزاع عناصر الماء من الكحولات في وجود حمض لتحويله إلى ألكينات أو إلى أثيرات.

كما تتشابه الكحولات والماء في أنها تعمل كمصادر للبروتون (أحماض). عند معالجتها بالفلزات النشطة كالصوديوم يتحرر الهيدروجين ويتكون ألكوكسيد الفلز.

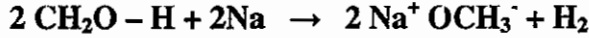


هيدروكسيد صوديوم



الكوكسيد صوديوم

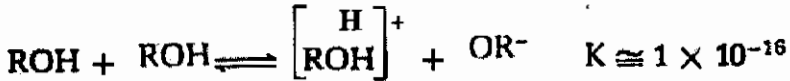
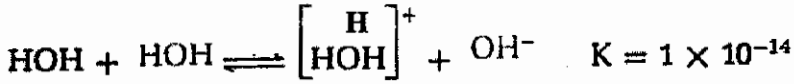
الذي يتصرف محلوله في الكحولات كقاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم في الماء. وتعرف الألكوكسيدات بأسماء مشتقة من مجموعة الألكيل كما يلي :



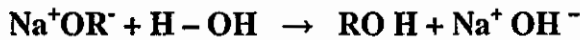
ميثانول

ميثوكسيد صوديوم

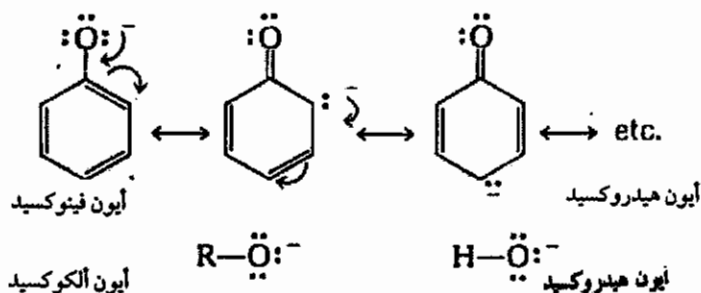
والألكوكسيدات مفيدة كمخففات قاعدية في التفاعلات العضوية. الانتقال الذاتي للبروتون يحدث لدرجة أقل في الكحولات عما في الماء.



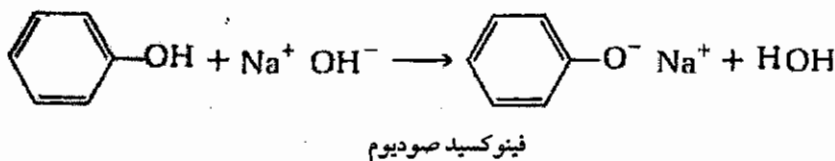
ولذلك فإن الكحولات أحماض ضعيفة بالنسبة للماء أو الألكوكسيدات قواعد أقوى من الماء. وعليه تتحلل الألكوكسيدات عند إذابتها في زيادة من الماء كما يلي :



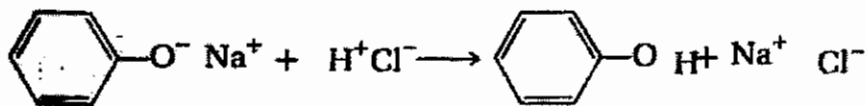
والفينولات كأحماض أقوى بكثير من الكحولات والماء والسبب الرئيسي يرجع إلى أن الشحنة السالبة في أيون الفينوكسيد يمكنها أن تتأرجح على الحلقة الأروماتية بينما في الألكوكسيدات أو الهيدروكسيد فإن الشحنة السالبة تبقى محددة لذرة الأكسجين كما يلي :



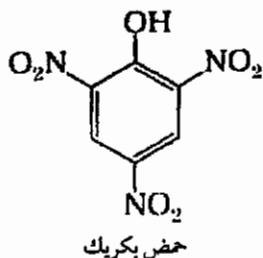
وثابت التأيّن التقريبي لإيثانول والماء والفينول هي 10^{-10} ، 10^{-14} ، 10^{-20} على التوالي أي أن الفينول كحمض أقوى من الماء (10) مرة. وبالتالي أيون فينوكسيد كقاعدة أضعف من أيون هيدروكسيد لهذا السبب يمكن تحويل الفينولات إلى فينوكسيدات بواسطة هيدروكسيدات الفلزات كما يلي:



ولذا يمكن استخلاص الفينولات من المخاليط العضوية بواسطة محاليل القواعد المائية. كما يمكن تحرير الفينول بإضافة حمض معدني قوي إلى المستخلص القاعدي كما يلي:



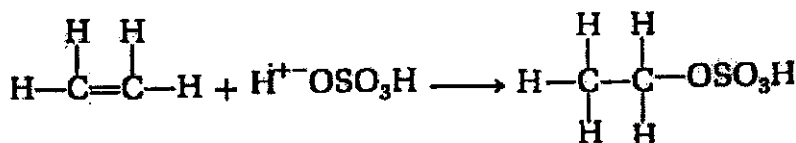
ويمكن زيادة حمضية الفينولات بإدخال مجموعات ساحبة للإلكترونات في الحلقة الأروماتية. حمض بكريك (2، 4، 6- ثلاثي نيترو فينول) يمكن مقارنته من حيث القوة بحمض هيدروكلوريك).



تحضير الكحولات :

(أ) هيدرة الألكينات (Hydration Alkenes):

يمكن هيدرة رابطة مزدوجة بإضافة حمض كبريتيك مركز إلى الألكين، ثم تحلل كبريتات الألكيل الهيدروجينية الناتجة .



إثيلين

حمض كبريتيك

كبريتات إيثيل هيدروجينية



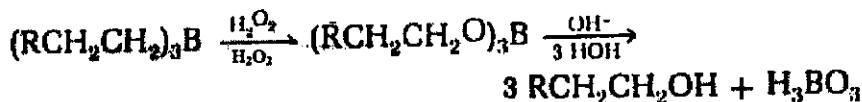
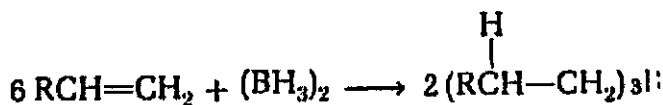
بخار ماء

كحول إيثيلي

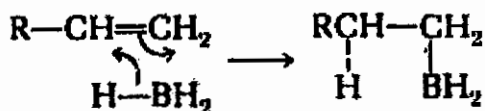
وهذه التفاعلات هي عكس انتزاع عناصر الماء من الكحول لتكوين الألكين والنتيجة النهائية هي إضافة عناصر الماء للرابطة المزدوجة طبقاً لقاعدة ماركونيكوف. تستخدم هذه الطريقة على نطاق تجاري لتصنيع كحولات إيثيل ، أيزوبروبيل ، بيوتيل ثانوي وكذا بيوتيل ثلاثي .

(ب) هيدرة بواسطة مركبات بورن (Hydrobration):

يتفاعل ثنائي بوران B_2H_6 - المتولد من بروهيدريد صوديوم NaBH_4 وثلاثي فلوريد بورن - مع الألكينات لتكوين مركبات ثلاثي ألكيل بوران. وهذه يمكن أكسدتها بواسطة فوق أكسيد هيدروجين (بيروكسيد هيدروجين) إلى ثلاثي الكيل بورات، التي تعطي الكحول بالتحليل القاعدي .

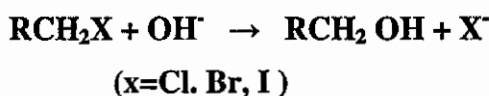


النتيجة النهائية من المعادلات السابقة هي إضافة عناصر الماء ولكن في عكس الاتجاه المستتب من قاعدة ماركونيكوف. وذلك لأن ثنائي بوران يضاف على هيئة أيون هيدريد (H^-) (وبورن موجب كما يلي :



(ج) التحليل المائي لهاليد الكيل: إحلال نيوكليوفيلي:

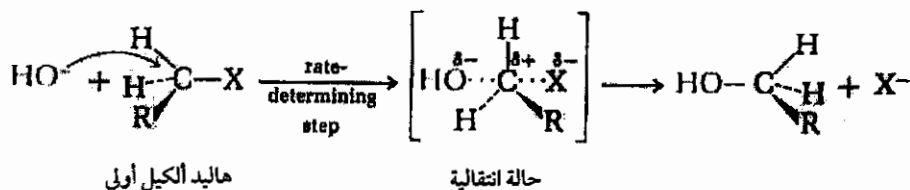
ويمكن تحلل هاليدات الكيل مائيًا للكحولات المناظرة. وتعتمد ظروف التفاعل على تركيب الهاليد. والكحولات الأولية تحضر بواسطة تسخين الهاليدات الأولية مع قاعدة مائية كما يلي:



ويعتمد معدل التفاعل على تركيز كل من المادتين المتفاعلتين (هاليد ألكيل وأيون هيدروكسيد) ويزداد المعدل طرديًا بأزدياد تركيز القاعدة. ويقال أن أيون الهيدروكسيد يحل محل أيون البروميد في إحلال نيوكليوفيلي S_N2 .

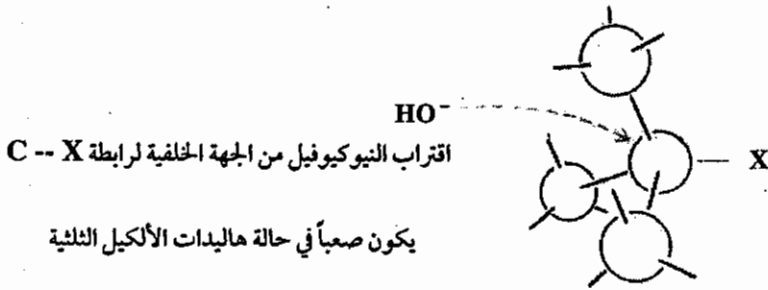
بمعنى أن أيون هيدروكسيد يبحث عن نواة يمكن أن يعطيها زوجًا من الإلكترونات وأن الخطوة التي يعتمد عليها معدل التفاعل تعتمد على تركيز المادتين المتفاعلتين.

ويمكن توضيح أن أيون الهيدروكسيد (نيوكليوفيل) يقترب من ذرة الكربون (sp^3) من الجانب المقابل لموضع اتصال الهالوجين. عندما يغادر الهالوجين تتحور الروابط المتصلة بذرة الكربون مثلما يحدث للمظلة في ريح عاصف.



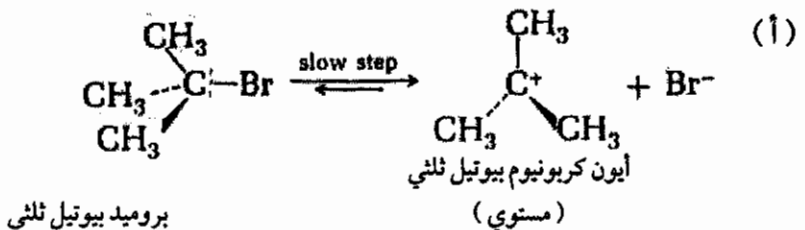
ووجد أن معدل التفاعل يزداد كما في الترتيب $I > Br > Cl = X$. كما أن تفاعلات الإحلال S_N2 شائعة في الكيمياء العضوية وسوف نرى أمثلة عديدة تحتوي على نيوكليوفيلات غير أيون هيدروكسيد ومجموعات مغادرة **Leaving groups** بالإضافة للهالوجينات.

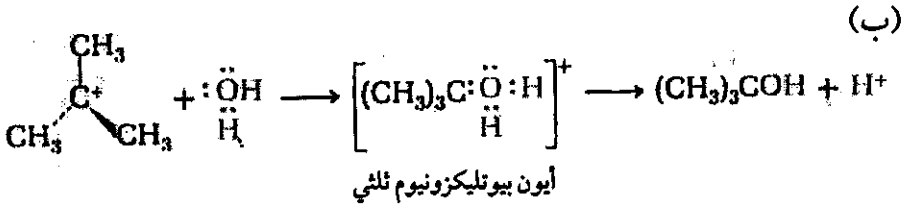
والتحلل المائي للهالوجينات الثلاثية **Tertiary halides** توضح ميكانيكية بديلة لتفاعلات الإحلال. يمكن تصور أنه لو استبدلت ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الحاملة للهالوجين بمجموعات الكيل فإنها سوف تعوق اقتراب أيون الهيدروكسيد من الجانب الخلفي للرابطة $C - X$ لذا في التحلل المائي بواسطة S_N2 نتوقع أن معدل التفاعل يقل بحددة طبقاً للترتيب أولي < ثانوي < ثلثي كما يلي:



وعلى النقيض من المتوقع نجد أن الهاليدات الثلاثية تتحلل مائياً بسرعة إلى كحولات ولكن معدل التفاعل لا يتوقف على تركيز أيون الهيدروكسيد. والخطوة التي يعتمد عليها معدل التفاعل لا تشمل على أيون هيدروكسيد.

وميكانيكية التفاعل تشتمل على خطوتين (موضح بالنسبة لبروميدي بيوتيل ثلثي في المعادلة التالية) أما الخطوة التي يعتمد عليها معدل التفاعل فهي تكوين أيون الكربونيوم وفي الخطوة الثانية يتفاعل أيون الكربونيوم الوسيط بسرعة مع المذيب.





وتسمى هذه الميكانيكية إحلال نيوكليوفيلي $\text{S}_{\text{N}}1$. والواحد يشير إلى كون الخطوة التي يعتمد عليها معدل التفاعل أحادية الجزيئية. كما أن الهاليدات التي يمكن أن تعطي أيونات كربونيوم ثابتة تتفاعل بواسطة هذه الميكانيكية.

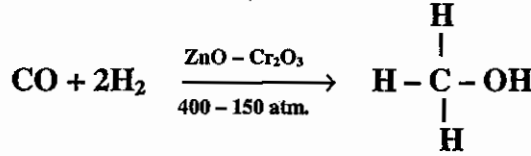
لذا نلاحظ بأن هذه الميكانيكية يزداد معدل التفاعل بحددة طبقاً للترتيب أولى >> ثانوي > ثلاثي. ويمكن إنتاج الكحولات الثانوية من هاليدات ثانوية طبقاً لأي من التفاعلات ($\text{S}_{\text{N}}1$ أو $\text{S}_{\text{N}}2$)، تحت ظروف قلبية قوية وفي حالة كون أيونات الكربونيوم أقل ثباتاً يتم التفاعل حسب $\text{S}_{\text{N}}2$.

وفي كل تفاعلات التحلل المائي يتم انتزاع حمض هالوجيني من هاليد الألكيل - كتفاعل منافس وينتج الكين في المذيبات المائية تكون تفاعلات الإحلال هي المفضلة بينما في المذيبات الكحولية (أقل قطبية) تتم تفاعلات الانتزاع بصورة أسرع.

طرق صناعية :

يسمى الميثانول أحياناً كحول الخشب لأنه في وقت من الأوقات كان ينتج من التقطير الإتلافي للخشب. بينما في الوقت الحاضر كمية ضئيلة جداً من الكحول تنتج بهذه الطريقة.

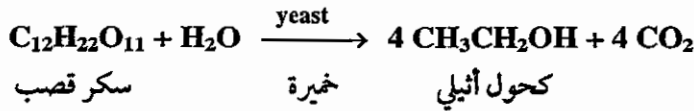
وهو يصنع الآن تخليقياً من أول أكسيد الكربون والهيدروجين باستخدام درجة حرارة عالية (400°) وضغط عالي (150 جو)، وفي وجود عامل حافز مثل أكاسيد الخارجين والنحاس والكروم. وينتج كحول بروبيلي عادي وكحول أيزوبيوتيلى كنواتج ثانوية في عملية التخليق كما يلي :



ويستعمل الميثانول كمادة أولية في صناعة الفورمالدهيد كمضاد للتجمد وكمذيب للورنيشات. والميثانول سام جدًا حيث يسبب عمى دائمًا عند تعاطيه. ولذا يضاف إلى الكحول الأيثلي المستخدم في الأغراض الصناعية لجعله غير صالح للاستهلاك البشري. ويستعمل الميثانول كوقود في آلات الاحتراق الداخلي التجريبية.

ويعتبر الإيثانول أهم الكحوليات الصناعية. ويمكن تحضيره من تخمر المولاس - المخلفات الناتجة عن تنقية سكر القصب. يتم تخمر المولاس بواسطة خميرة - حافظ عضوي يحول السكر إلى كحول ثنائي وثاني أكسيد الكربون.

أما النشا في البطاطس (Grain) والمواد المشابهة يمكن تحويلها بواسطة المولت (malt) إلى السكر الذي يعطي كحولاً أثيرياً عندما يتخمر. يعرف الكحول الأثيري أحياناً بـ (Grain alcohol) نسبة إلى مصدره كما يلي:

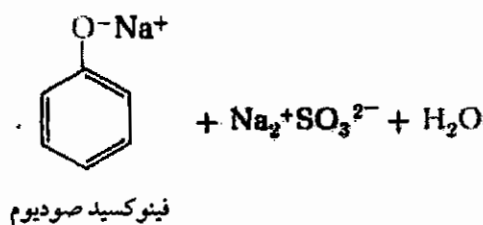
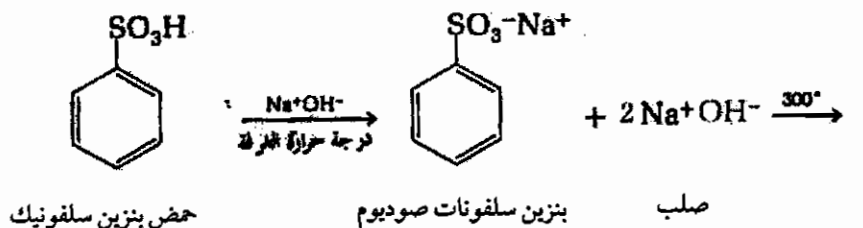


والكحول العادي التجاري عبارة عن مخلوط ثابت الغليان يتكون من 95% كحول، 5% ماء ولا يمكن تنقيته أكثر من ذلك بالتقطير. إلا أنه يمكن تحضير الكحول المطلق من هذا المخلوط بطرق كيميائية، مثل معاملته بأكسيد الكالسيوم (CaO) الذي يتفاعل مع الماء وليس مع الكحول.

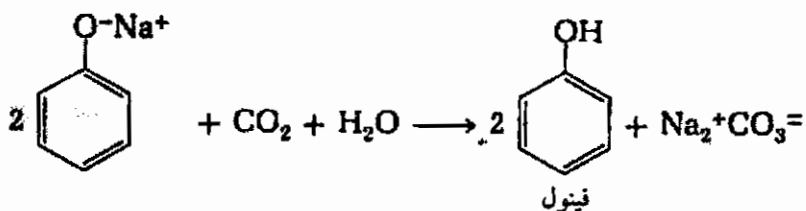
والإيثانول معروف منذ زمن بعيد لاسيما كمكون للمشروبات المتخمرة. وإيثانول مادة أولية لعدد من التخليقات الصناعية بما فيها ذلك المخدر أثير. وتستعمل خواص الإذابة للإيثانول في عمل اللدائن والورنيشات وفي بعض العقاقير مثل صبغة اليود وهي محلول اليود (في إيثانول).

تحضير الفينولات :

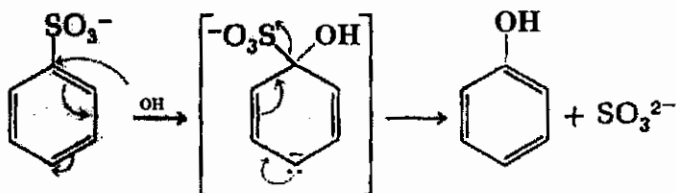
(أ) السلفنة والتسخين الشديد بوجود قاعدة قوية :



أملاح الصوديوم لأحماض سلفونيك الأروماتية تعطي فينولات عند تسخينها بشدة مع قلوي يمكن تحرير الفينول الحر من فينوكسيد صوديوم بواسطة حمض، حتى أن ثاني أكسيد الكربون كحمض بكفى لهذا الغرض.



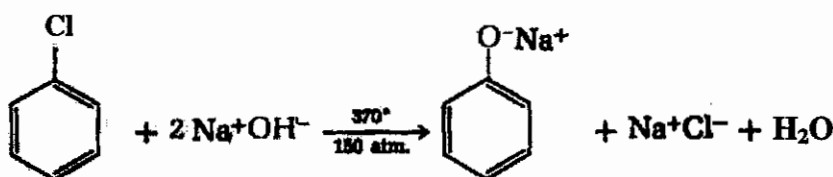
والمرحلة الأخيرة من المعادلة السابقة عبارة عن استبدال نيوكليوفيلي أروماتي. أيون الهيدروكسيد يهاجم الحلقة الأروماتية عند ذرة الكربون الحاملة لمجموعة السلفونات ثم تفقد أيون كبريتيت كما يلي :



ويحتاج التفاعل في هذا المثال إلى ظروف قاسية (300°) إلا أنه يمكن تسهيل ظروف التفاعل إذا أمكن تثبيت الشحنة السالبة على الحلقة الأروماتية (في المركب الوسيط الموضح داخل أقواس) بواسطة مجموعات ساحبة للإلكترونات في أوضاع أورثو أو بارا.

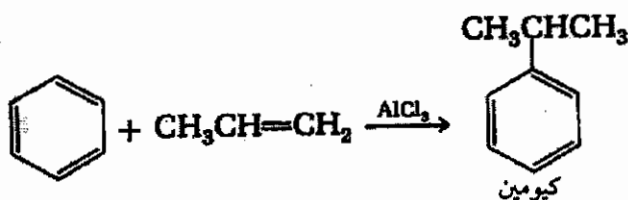
(ب) عملية دو (Dow process):

في عملية دو يتحول كلوروبنزين إلى فينول بواسطة قلوي عند درجة حرارة عالية وضغط مرتفع. يمرر مستحلب من المواد المتفاعلة بصفة مستمرة.

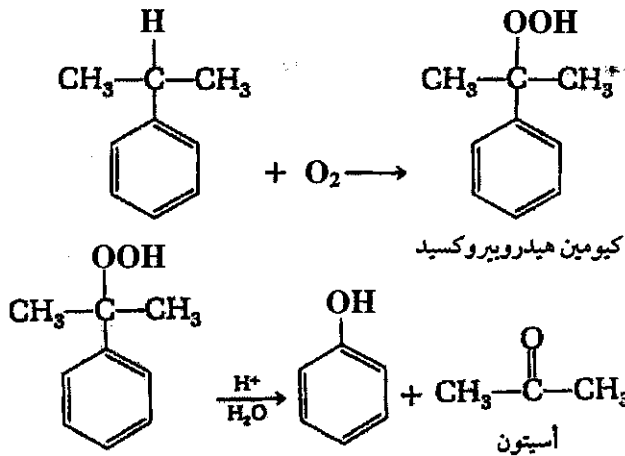


في المفاعل بمعدل يسمح بإتمام التفاعل عند خروج المزيج من المفاعل. عند تحميص المزيج الناتج يتحول فينوكسيد صوديوم إلى فينول.

(ج) باستخدام الكيومين (أيزوبروبيل بنزين):



يمكن الحصول على كيومين تجاريًا من خلال الكلة فريدل - كرافتس للبنزين بواسطة بروبيلين. عند نفخ الهواء في كيومين سائل يتحول إلى هيدروبيوكسيد (ميكانيكية شق حر) الذي يتفاعل مع حمض قوي ليعطي فينول وأستون عن طريق تحويل أيوني.

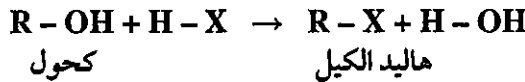


تفاعلات الكحولات والفينولات :

(أ) هاليدات الكيل من الكحولات :

يمكن استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات بهالوجين، باستخدام هاليدات

هيدروجين.

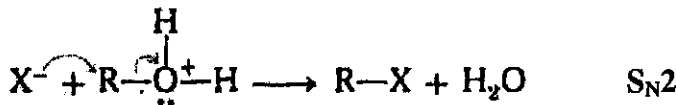


هذا التفاعل هو عكس التحليل المائي لهاليدات الكيل لتعطي كحولات ويتم بنفس

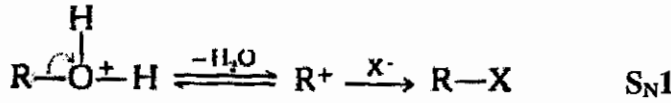
الميكانيكية (S_N1 أو S_N2) طبقاً لترتيب مجموعة الألكيل (R). في الخطوة الأولى يتحد

الكحول مع بروتون الحمض وإذا كانت (R) أولية يحل أيون الهاليد محل جزئ ماء في أيون

الأوكزونيوم بميكانيكية S_N2.



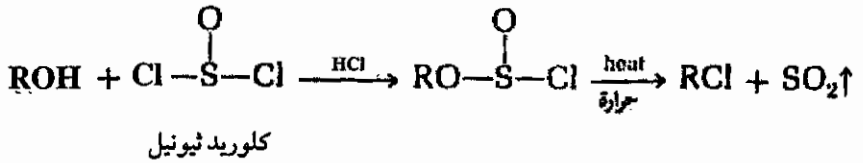
أما إذا كانت R ثلثية، التآين يتقدم التفاعل مع أيون الهاليد X⁻.



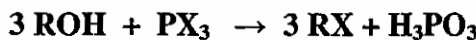
ويتم التفاعل بسهولة أكثر كلما اتجهنا من الكحولات الأولية إلى الثانوية والثالثية. فالكحول البيوتيلي الثلاثي يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المركز عند درجة حرارة الغرفة في دقائق قليلة ليكون كلوريد بيوتيل ثلاثي بواسطة ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$.

أما الكحول البيوتيلي العادي الذي يتفاعل بواسطة $\text{S}_{\text{N}}2$ فإنه يحتاج إلى حافز مثل كلوريد الخارصين والتسخين لعدة ساعات. ولتركيب ونوعية النيوكليوفيل أهمية أيضًا، اليوديد أسرعهم تفاعلاً والكلوريد أبطأهم والبروميد وسط.

ويكون تفاعل الكحول مع هاليد الهيدروجين تفاعلاً عكسياً وتوجد عدة طرق غير انعكاسية لاستبدال مجموعة الهيدروكسيل بهاليد (OH بـ X). تتفاعل الكحولات مع كلوريد ثنائي نيتروجين تفاعلاً تاماً (غير انعكاسي) بسبب الغازات الناتجة من التفاعل.



وتتفاعل ثلاثي هاليدات الفوسفور معطية حمض فوسفوروز (ذو درجة الغليان العالية) كإحدى النواتج. ويمكن فصل هاليد الألكيل (غالباً أقل المكونات من حيث درجة الغليان) من خليط التفاعل بالتقطير.



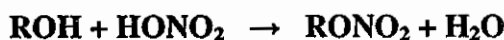
هاليدات الألكيل مواد وسطية مهمة في التخليقات العضوية وكثيراً ما يمكن الحصول عليها من الكحولات المناظرة بإحدى الطرق المذكورة.

(ب) استرات الأحماض غير العضوية :

يمكن اعتبار هاليد الألكيل كمشتقات عضوية لهاليدات الهيدروجين من خلال استبدال ذرة الهيدروجين الحمضية بمجموعة عضوية. المشتقات المناظرة للأحماض المعدنية الأخرى وتسمى استرات الأحماض غير العضوية كما بالجدول التالي :

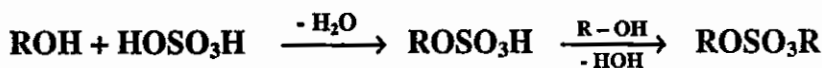
الرمز	الأستر	الرمز	الحمض
RX	هاليد الكيل	HX	هاليد هيدروجين
RONO ₂	نترات الكيل	HONO ₂	حمض نيتريك
ROSO ₃ H	كبريتات الكيل هيدروجينية	HOSO ₃ H	حمض كبريتيك
ROSO ₃ R	كبريتات ثنائي الكيل		
ROP(OH) ₂	فوسفات الكيل ثنائي هيدروجين	H ₃ PO ₄	حمض
(RO) ₂ OPH	فوسفات ثنائي الكيل هيدروجين		فوسفوريك
(RO) ₃ P = O	فوسفات ثلاثي الكيل		

ويمكن تحضير النترات العضوية من الكحولات وحمض النترك وهي مواد مفرقة .



وعند تفاعل حمض كبريتيك مع الكحولات على البارد (وبالأخص الكحولات الأولية)

تنتج كبريتات الألكيل الهيدروجينية. أما في وجود زيادة من الكحول فتنتج كبريتات.

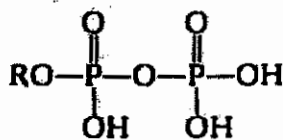


واسترات الفوسفات ذات أهمية خاصة في كثير من العمليات الكيميائية البيولوجية كما

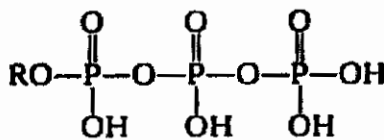
يتم تخليقها في الخلية بواسطة الأنزيمات. الأنواع الثلاثة من الاسترات معروفة بالإضافة إلى

استرات حمض ثنائي فوسفوريك وحمض ثلاثي فوسفوريك. والفوسفات مهمة في كثير من

التفاعلات الانزيمية وفي تركيب أحماض نيوكلييك.



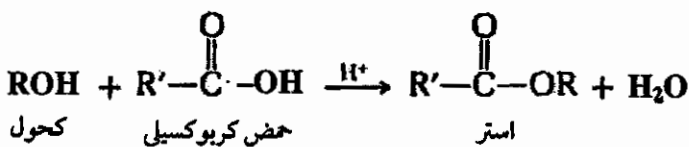
الكيل ثنائي فوسفات



الكيل ثلاثي فوسفات

(ج) استرات الأحمض العضوية :

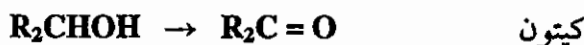
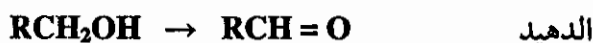
تفاعل الكحولات مع الأحمض العضوية لتكوين استرات .



هذا التفاعل وهذه المجموعة من المركبات سوف يتم مناقشتها تفصيليًا.

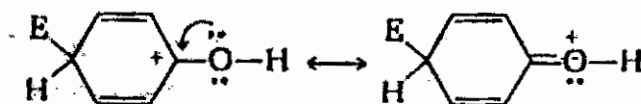
(د) أكسدة الكحولات :

تعتبر الكحولات أهم المركبات الأولية للمركبات الكربونيلية. تتأكسد الكحولات الأولية وتعطي الدهيدات بينما تتأكسد الكحولات الثانوية وتعطي كيتونات أما الكحولات الثلثية فلا يسهل أكسدتها.



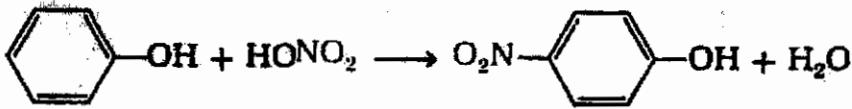
(هـ) تفاعلات الحلقة الأروماتية في الفينولات :

تكون مجموعة الهيدروكسيل في الحلقة الأروماتية ذات تأثير توجيهي إلى مواضع أورثو وبارا، الالكترونات غير المشتركة على ذرة الأكسجين تعمل على زيادة استقرار الشحنة الموجبة المجاورة لها.



وسيط في استبدال الكتروليفي في موضع بارا بالنسبة لمجموعة هيدروكسيل فينولية

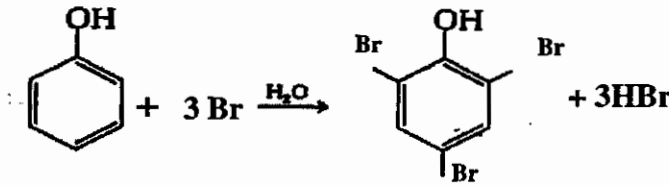
يمكن نيترة الفينول بواسطة حمض نترك مخفف ليعطي بارا- نيتروفينول.



بارا- نيتروفينول

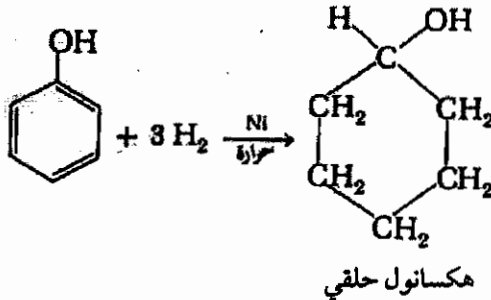
كما أن يمكن برومته بواسطة ماء البروم (محلول البروم في الماء) معطياً 2، 4، 6 ثلاثي

بروموفينول.



6، 4، 2- ثلاثي بروموفينول

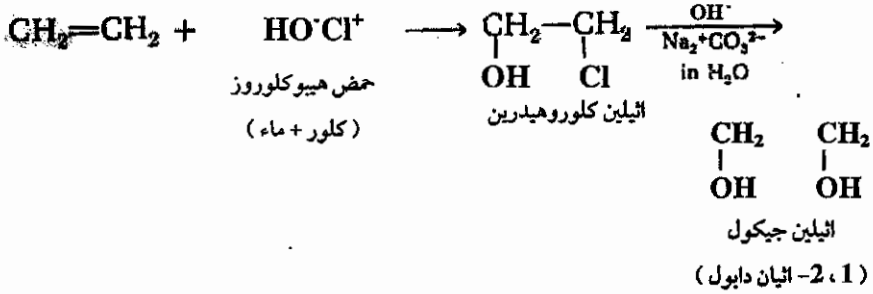
إلا أن هذه الخواص الفينولية تتلاشى عند هدرجة الحلقة الأروماتية.



هكسانول حلقي

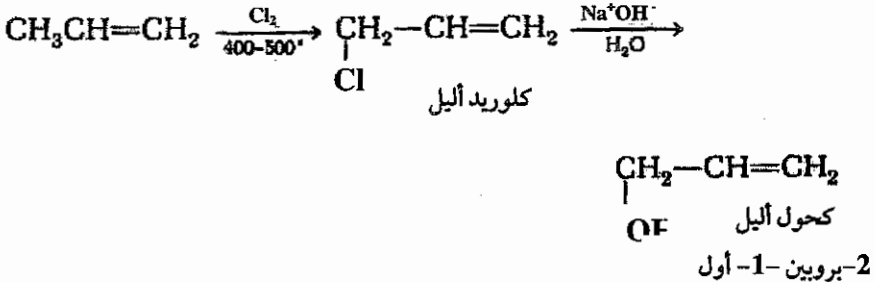
الكحولات والفينولات عديدة الهيدروكسيل:

الكحولات التي تحتوي على أكثر من مجموعة هيدروكسيل لكل جزئ يتم تحضيرها بواسطة تعديل تفاعلات الطرق العامة فالأثيلين جليكول (المركبات التي بها مجموعتا هيدروكسيل تسمى جليكولات) يمكن تحضيره من الأثيلين بواسطة التسلسل التالي من التفاعلات .

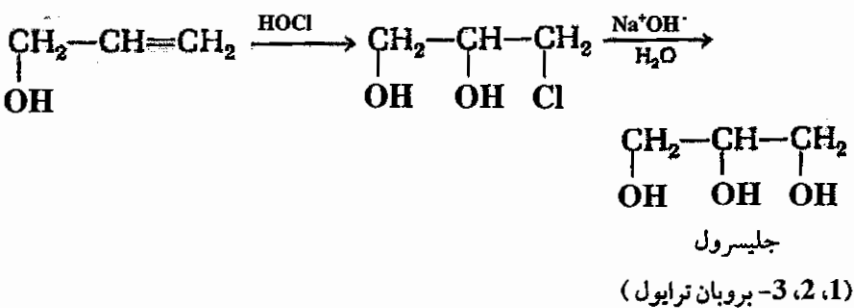


ومحلول كربونات الصوديوم في الماء قاعدي وأيونات الهيدروكسيد تحل محل أيونات الكلوريد في إيثيلين كلوروهيدرين. والأثيلين جليكول تام الامتزاج بالماء وهو مضاد دائم للتجمد نظراً لأنه أقل تطايراً (درجة الغليان 197°). كما أن الجليكول هو أحد المواد الأولية المستخدمة في تصنيع الداكرون.

والجليسرول (الجلسرين) كحول به ثلاث مجموعات هيدروكسيل يتم تصنيعه تخليقياً من البروبيلين .

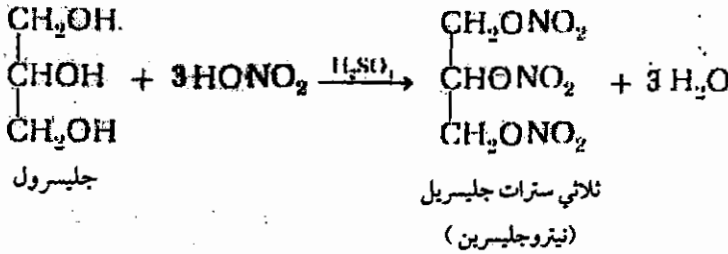


تشمل الخطوة الأولى على تفاعل استبدال الهالوجين بدلاً من الإضافة يتبع ذلك معالجة كحول أليل بواسطة حمض هيبوكلوروز ثم التحلل المائي .

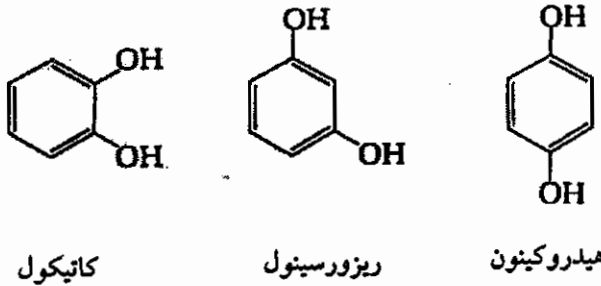


والجليسرول (الجليسرين) سائل عديم اللون لزج وله درجة غليان عالية ومذاق حلو متميز كما أنه يمتزج بالماء والكحول بجميع النسب. يستخدم الجليسرول كعامل مرطب في التبغ وفي صابون الحلاقة والحمام.

كما يستخدم في تصنيع اللدائن والمفرقات والسلوفان. ثلاثي نترات جليسريل هي المكونة الأساسية في الديناميت. كما أنها تستعمل في علاج أمراض القلب وذلك لتوسيع الشرايين.



ويمكن تحضير الفينولات عديدة الهيدروكسيل بإدخال تعديلات مناسبة على الطرق في وكذا بطرق خاصة. الكاتيكول يستعمل كمانع للصدأ في البويات. الريزورسينول يستعمل في صناعة المواد اللاصقة والأصباغ والمطهرات. ويستعمل الهيدروكينون أساساً في تصوير الفوتوغرافي كمظهر.

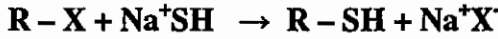


ثيولات المتماثلات الكبريتية للكحولات والفينولات :

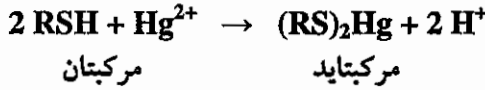
يقع الكبريت في نفس المجموعة من الجدول الدوري للعناصر مع الأكسجين كما أنه يكون مركبات مشابهة لمركبات الأكسجين. تسمى المتماثلات الكبريتية للكحولات بالثيولات أو المركبتانات وتسمى بمجموعة -SH بمجموعة سلفهيدريل.

وتتميز الثيولات برائحة كريهة غير مرغوبة فمثلاً - بيوتيل مركبتان (1- بيوتان ثيول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) هو المركب المسئول عن الرائحة الكريهة في ميكانيكية شنك Shunks الدفاعية.

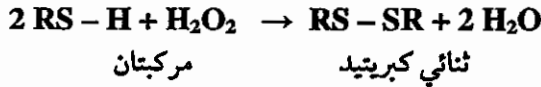
تشابه كيمياء الثيولات في بعض الأوجه مع كيمياء الكحولات. ويمكن تحضير الثيولات من هاليدات الألكيل وهيدروكبريتيد الصوديوم Na^+SH^- بواسطة إحلال $\text{S}_{\text{N}}2$.



والمركبتانات أكثر حمضية من الكحولات وتكون أملاحاً غير ذائبة مع أيونات الفلزات مثل الزئبق ويرجع اسم مركبتان إلى هذه الخاصية والاسم يعني يتصيد الزئبق.



ويسهل أكسدة المركبتان إلى ثنائي كبريتيد .



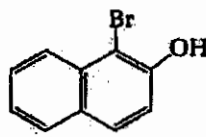
الأسئلة

1- اكتب الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية :

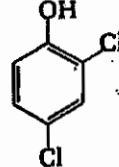
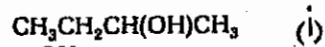
- (أ) 2، 2- ثنائي ميثيل -1- بيوتانول
 (ب) أورثو- بروموفينول
 (ج) 2 و 3- بنتانديول
 (د) 1، 3- ثنائي فينيل -2- بروبانول
 (هـ) كبريتات ء- بروميد هيدروجينية
 (و) 3- بتين -2- أول
 (ز) بارا- بروموفينوكسيد صوديوم
 (ح) 3- ميثيل بتانول حلقي
 (ط) 1- فينيل إيثانول
 (ي) 2- برومو -1- نافثول

2- ارسم التراكيب الأيزوميرية للبنتانولات الثمانية $C_5H_{11}OH$ و اكتب اسم كل منها طبقاً لنظام يوباك ورتب كل منها كأولي أو ثانوي أو ثلثي.

3- اكتب اسماً لكل من المركب التالية :



(و)



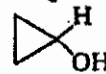
(ب)



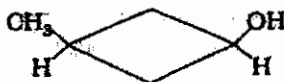
(ز)



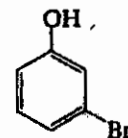
(ح)



(د)



(ي)



(هـ)

- 4- اشرح لماذا كل من الأسماء الآتية غير كافٍ واكتب اسماً صحيحاً.
- (أ) أيزوبروبانول
(ب) 2، 2 ثنائي مثيل -3- بيوتانول (و) كحول فينيل
(ج) 2- أثيل -1- بروبانول
(د) 1- بروين -3- أول
(هـ) 5- كلوروهكسانول حلقي
(ز) 6- برومو-بارا-كريزول
(ح) 2، 3- بروبانديول
- 5- رتب المركبات في المجموعات التالية حسب زيادة قابليتها للذوبان في الماء ووضح باختصار الأسس التي بنيت عليها إجابتك.
- (أ) إيثانول ، كلوريد أثيل ، 1- هكسانول
(ب) 1- بتتانول، 2 و 3 بتتانديول ، $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$
(ج) فينول ، بنزين ، فينو كسيد صوديوم ، هيدروكينون
- 6- رتب ميثانول، ماء وثنائي مثيل أثير أولاً حسب زيادة درجة غليانها ثم حسب زيادة وزنها الجزيئي. اشرح لماذا يمكن التوقع أن تكون هذه السلاسل متوازية واحدة مع الأخرى ولماذا هي في الحقيقة غير ذلك
- 7- هل تتوقع أن تكون درجة غليان مثيل ميركاتان أعلى أو أقل من كحول مثيل. اشرح
- 8- ماذا تعني العبارة «الكحولات مترددة (أمفوتيرية)» مثل ذلك بالمعادلات.
- 9- (أ) رتب المركبات الآتية حسب زيادة حمضيتها و اشرح سبب اختيارك لهذا التركيب :
فينول ، بارا-كلوروفينول ، هكسانول حلقي ، بارا-كريزول .
(ب) ارسم تراكيب التآرجح المساهمة في أيون بارا-نيترو فينو كسيد. هل تتوقع أن يكون بارا-نيترو فينول حمض أقوى أو أضعف من الفينول ؟ ولماذا ؟

10- اكتب معادلات لتحضير ما يلي:

- (أ) كحول بيوتيل ثلثي من أيزوبيوتيلين
 (ب) 1- فينيل إيثانول من ستايرين
 (ج) 2- فينول إيثانول من ستايرين
 (د) 1- بيوتانول من 1- بروموبوتان
 (هـ) كحول أليل من بروبين
 (و) هكسانول حلقي من بنزين
 (ز) ريزورسينول من بنزين
 (ح) ميتا- نيترو فينول من بنزين 2 و 3- بيوتانديول من 2- بيوتين
 (ى) كحول بنزيل من تولوين

11- اكتب معادلات لكل من التفاعلات التالية:

- (أ) كحول بيوتيل ثلثي + حمض هيدروكلوريك
 (ب) بتتانول + فلز صوديوم
 (ج) كلوريد بنزيل + محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم
 (د) بارا- كرزول + هيدروجين (نيكل كعامل مساعد)
 (هـ) كحول أليل + حمض هيبوكلوروز
 (و) بتتانول حلقي + ثالث بروميد فوسفور
 (ز) 1- فينيل إيثانول + كلوريد ثيونيل
 (ح) 1- بيوتانول + حمض كبريتيك مركز بارد
 (ط) هكسانول حلقي + محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم
 (ى) 1- نافثول + محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم

13- وضح كيف يمكن فصل المخاليط التالية بدون استعمال التقطير:

(أ) بنزين وفينول (ب) فينول وهكسانول حلقي

(ج) 1-بروبانول ، 1-هبتانول

14- اشرح اختبار بسيط (كاشف ، معادلة والتغيرات الملحوظة) للتمييز بين:

(أ) 3- مثيل هبتان من 3-بتانول

(ب) كحول أليل من كحول أيزوبروبيل

(ج) بارا-كريزول من كحول بنزيل

(د) بيوتانثيول من 1-بيوتانول

15- يتفاعل سائل نقي (أ) مع فلز الصوديوم ويتصاعد هيدروجين بينما يتفاعل مع حمض

هيدروبروميك مركز معطياً مركب (ب) الذي عند معالجته بمحلول هيدروكسيد

صوديوم كحولي يعطي هكسيناً حلقياً فقط . اكتب الصيغة التركيبية للمركب (أ)

والمركب (ب) واكتب معادلات كل التفاعلات التي تعطيها.

16- مادة صلبة متبلرة C_7H_8O شحيحة الذوبان في الماء ولكنها تذوب بسهولة في محلول

هيدروكسيد صوديوم مخفف في الماء. بمعاملة المركب بماء بروم يطعي ناتج

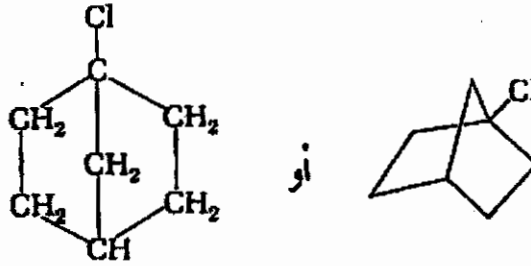
$C_7H_6Br_2O$. اكتب الصيغ التركيبية للمركب الأساسي. واكتب معادلات كل تفاعل.

17- 1-برومو-2-ثنائي أثيل بروبان (بروميد نيوبنتيل) يتفاعل ببطء بالمقارنة مع

1-برومو-3 و 3-ثنائي مثيل بيوتان في إزاحة نيوكليوفيلية S_N2 مع إيثان

الهيدروكسيل. ارسم نماذج للمرحلة الانتقالية لتعليل ذلك.

الكلوريد



لا يتحلل مائياً بسهولة للكحول المقابل. اشرح

18- اكتب معادلات لتبين الخطوات المطلوبة في كل من التحويلات التالية:

- (أ) 1- بيوتانول إلى 2- بروموبوتان
 (ب) 1- بيوتين إلى 2- بيوتوكسيد صوديوم
 (ج) كحول أيزوبيوتيل إلى بروميد أيزوبيوتيل
 (د) بارا-كريزول إلى 4- ميثيل هكسين حلقي
 (هـ) كحول بيوتيل ثلاثي إلى أيزوبيوتان
 (و) هكسانول حلقي إلى 1 و 2- هكسانديول حلقي
 (ز) 2- ميثيل نافتالين إلى 2- ميثيل نافتول
 (ح) إيثانول إلى إيثانثيول
 (ط) تولوين إلى 2 و 6- ثنائي برومو- كريزول
 (ي) 1- ميثيل هكسين حلقي إلى 2- ميثيل هكسانول حلقي