****

تعريف الكحولات:

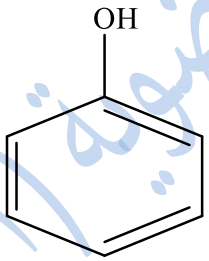
مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل في جزيئاتها وهي من تشتق من الهيدروكربونات باستبدال ذرة هيدروجن بمجموعة هيدروكسيل

تصنف إلى نوعين أساسين حسب نوع الهيكل الكربوني :

**كحولات أليفاتية / أغوال /: لها الصيغة العامة : / R-OH /

مثال : إيتانول : CH3-CH2-OH

**كحولات عطرية / فنولات / : لها الصيغة العامة :Ar-OH



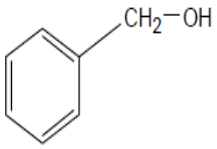
مثال : الفنول :

**** تصنيف الأغوال حسب عدد زمر الهيدروكسيل :**

أغوال أحادية الهيدروكسيل ، أغوال ثنائية الهيدروكسيل ، أغوال ثلاثية الهيدروكسيل، أغوال متعددة الهيدروكسيل

**** أغوال أحادية الهيدروكسيل:**

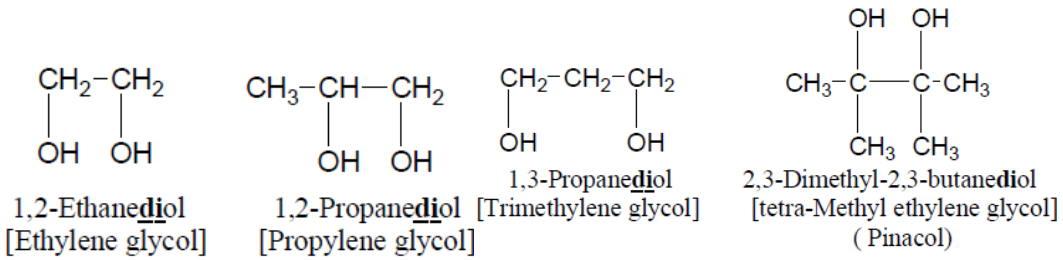
الكحولات أحادية الهيدروكسيل Mono hydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط .



Phenyl methanol
[Benzyl alcohol]

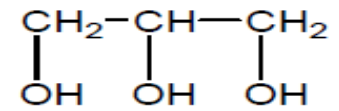
**** أغوال ثنائية الهيدروكسيل :**

الكحولات ثنائية الهيدروكسيل Dihydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل وتعرف بالاسم الشائع glycol ونظامياً دايول .



**** أغوال ثلاثية الهيدروكسيل**

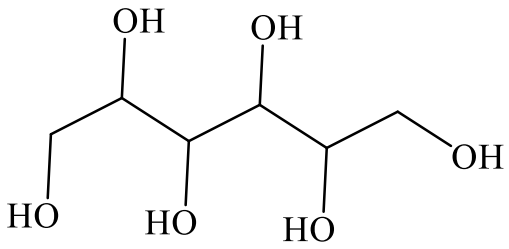
الكحولات الثلاثية Trihydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاث مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً ترايول .



**** أغوال متعددة الهيدروكسيل :**

الكحولات التي تحتوي على أكثر من ثلاث زمر هيدروكسيلية مثال : السوربيتول

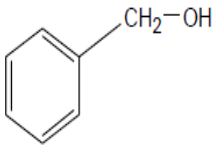
C6H14O6

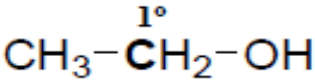


**** تصنيف الأغوال/أحادية الهيدروكسيل/ حسب نوع ذرة الكربون**

تقسم الأغوال حسب نوع ذرة الكربون الهيدروكسيلية إلى ثلاثة أصناف :أغوال أولية ، أغوال ثانوية ، أغوال ثالثية نوضح تعريف كل منها .

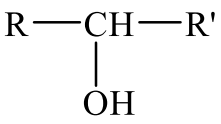
- **أغوال أولية** : ترتبط فيها زمرة الهيدروكسيل بذرة كربون أولية / تكون فيها ذرة الكربون الهيدروكسيلية مرتبطة بذرة كربون واحدة / لها الصيغة العامة : $R-CH_2-OH$

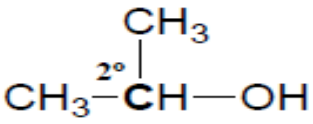




Phenyl methanol
[Benzyl alcohol]

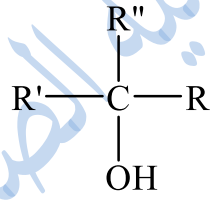
- **أغوال ثانوية** : ترتبط فيها زمرة الهيدروكسيل بذرة كربون ثانوية / ترتبط فيها ذرة الكربون الهيدروكسيلية بذرتي كربون / . **لها الصيغة العامة :**

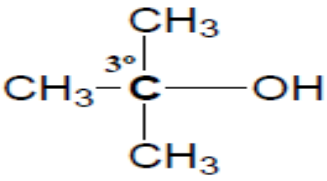




البروبان-2-ول :

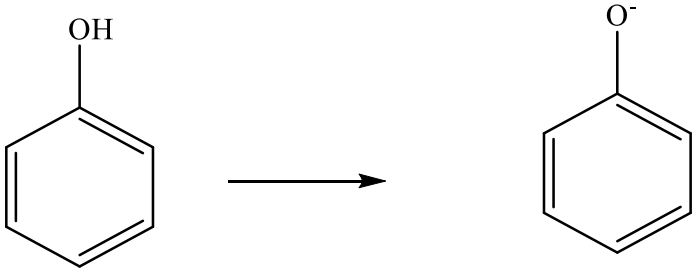
- **أغوال ثالثية** : ترتبط فيها زمرة الهيدروكسيل بذرة كربون ثالثية/ترتبط فيها ذرة الكربون الهيدروكسيلية بثلاث ذرات كربون / لها الصيغة العامة :





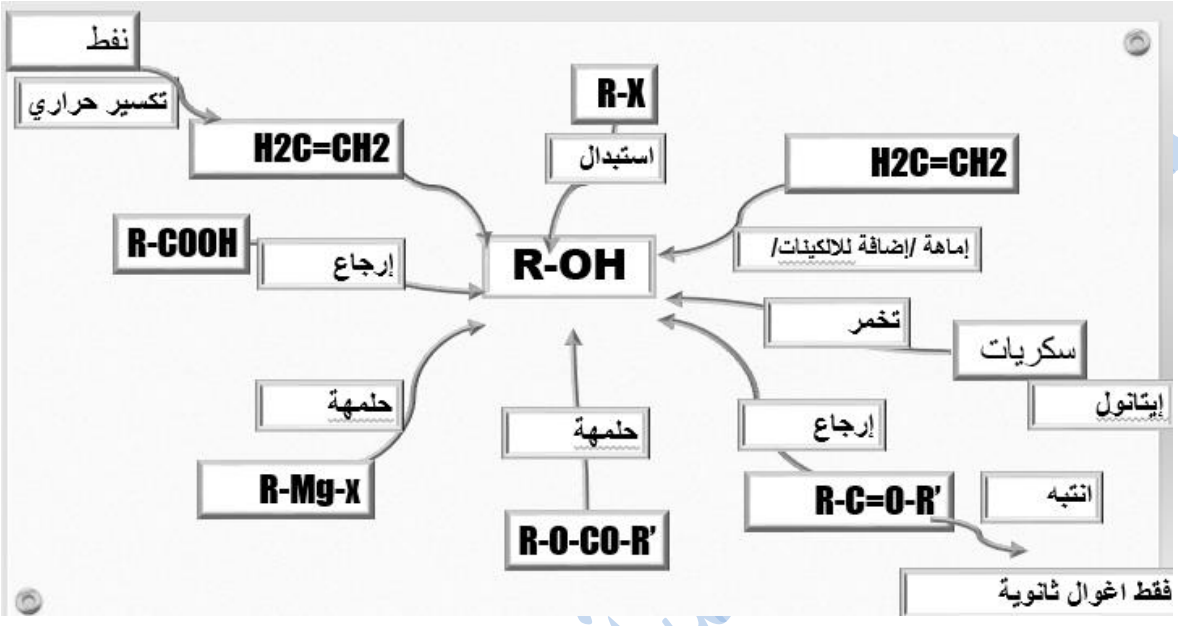
2- متيل البروبان-2- ول

ملاحظة : تمتلك الأغوال خصائص حمضية لامتلاكها هيدروجين زلوق نسبياً حيث تتحول الأغوال و والفنول عند تخليها عن ابروتون الى شرسبة الالكوكسيدات أو الفنات .



((اصطناع الأغوال))

يمكن الحصول على الأغوال من مصادر طبيعية و صناعية : نبين في المخطط الآتي لمحة عن بعض التفاعلات الكيميائية التي يمكن من خلالها الحصول على الأغوال



** سوف نلقي الضوء على بعض هذه التفاعلات

الطريقة الأولى لاصطناع الأغوال :إضافة الماء إلى الرابطة الثنائية في الألكِن المناسب في وجود حمض الكبريت المركز/ إماهة الألكِن/ .

مثال1 : اصطناع الإيتانول : غول أولي

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[200\ atm\ ,\ 300^oC]{H_3PO_4} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

ضم الماء إلى الألكنات الأخرى تتبع لقاعدة ماركوفينكوف:

مثال2 : اصطناع البروبان-2-ول

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

الطريقة الثانية لتحضير الأغوال : انطلاقاً من هاليدات الالكيل /تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي/ :

يتم هذا التفاعل بإستبدال مجموعة الهيدروكسيل من أساس قوي مثل KOH محل مجموعة الهاليد في هاليد ألكيل مناسب .

ماذا المقصود بمصطلح نوكليوفيل ؟ دقيقة أو جسيم مشحون سلباً ، مثل الهالوجينات و جذر الهيدروكسيل .

المعادلة العامة لتفاعل الاستبدال النوكليوفيلي:

$$R\text{-}X + OH^- \longrightarrow R\text{-}OH + X^-$$

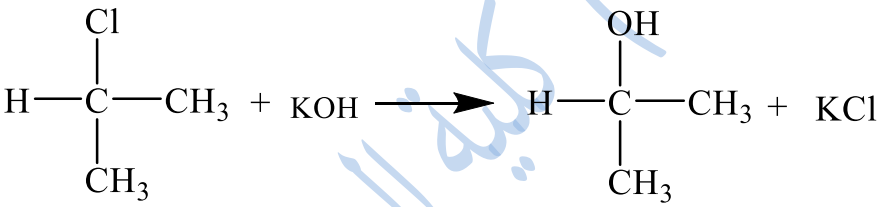
نوكليوفيل مغادر	ناتج التفاعل	نوكليوفيل مهاجم	ركازة/ مادة متفاعلة/

أمثلة :

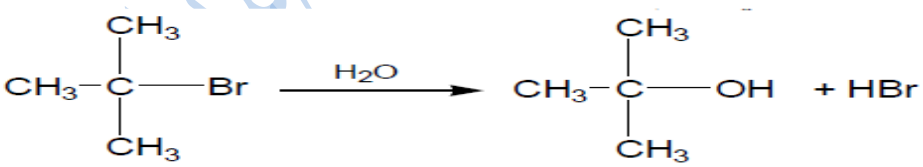
** **التفاعل الأول : اصطناع الميتانول** / غول أولي /

$$CH_3\text{-}Cl + KOH \longrightarrow CH_3\text{-}OH$$

** **التفاعل الثاني : اصطناع 2-متيل البروبانول-2 / حدد نوع الغول الناتج /**



** التفاعل الثالث: اصطناع 2-متيل البروبانول-2/ حدد نوع الغول الناتج /



ملاحظات حول تفاعل الاستبدال النوكليوفيلي :

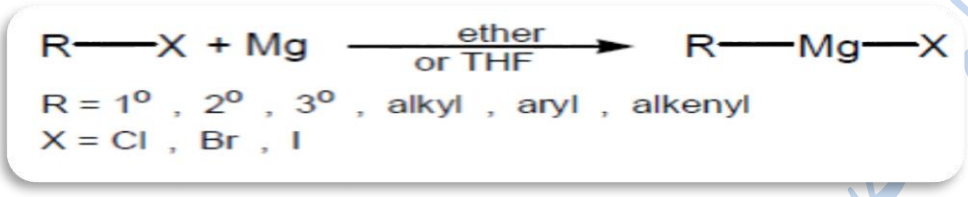
- ❖ يؤثر على هذا التفاعل عدة عوامل منها : طبيعة هاليد الالكيل المتفاعل، درجة الحرارة ، المذيب ، الكاشف المتفاعل
- ❖ يفضل هذا النوع من التفاعلات المذيبات القطبية كالماء و الأغوال ...
- ❖ هناك تفاعلات ثانوية مرافقة لهذا النوع من التفاعلات / تتنافس مع المنتج الرئيسي /: مثل تفاعلات إعادة الترتيب و اصطناع الايترات و يتعلق نسبة تشكلها بشروط التفاعل المذكورة سابقا، لذا ضبط شروط التفاعل أمر هام جداً لتحديد سير التفاعل و تجنب التفاعلات الثانوية .
- ❖ يؤثر نوع هاليد الالكيل المتفاعل بشكل كبير على سرعة تفاعل الاستبدال : حيث تزداد سرعة الاستبدال بازدياد حجم ذرة الهالوجين المغادر

$$F^- << Cl^- < Br^- < I^-$$

الطريقة الثالثة لاصطناع الأغوال : بالاعتماد على كواشف غرينيارد :

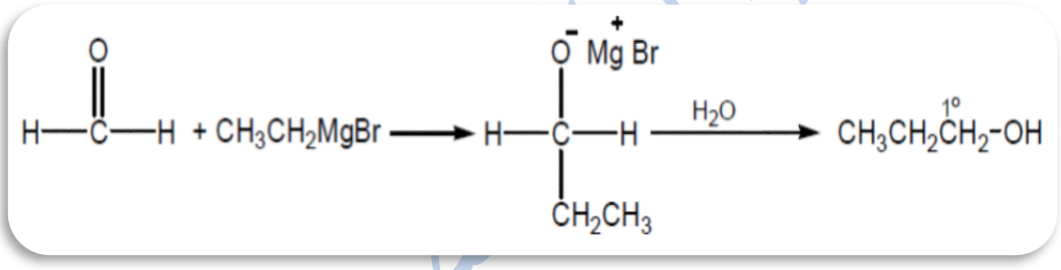
يتفاعل كاشف غرينيارد مع مركبات الكربونيل و الايبوكسيدات و الالكِنات الطرفية معطياً نواتج ضم تتحلمه هذه النواتج لنحصل بنتيجتها على الغول الموافق .

المعادلة العامة لاصطناع مركبات غرينيارد :

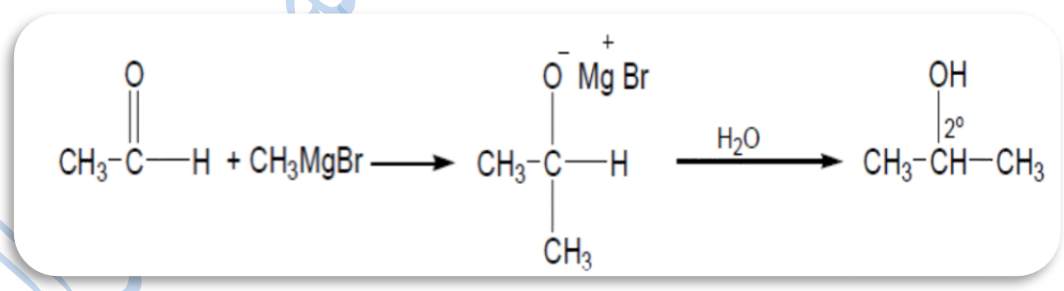


أمثلة :

** تفاعل كواشف غرينيارد مع الفورم ألدهيد / نحصل على غول أولي / .



** تفاعل الأسيت ألدهيد مع مركبات غرينيارد / نحصل على غول ثانوي / .

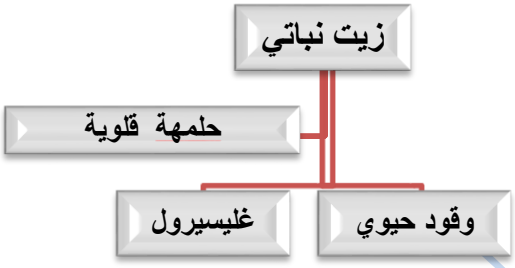


نورد فيمايلي أمثلة على بعض الأغوال .مثل الغليسيرول و الغول القنيلي .

أ – الغليسيرول : يعتبر الغليسيرول واحداً من الأغوال الهامة جداً صناعياً كونه يستخدم في الصناعات الغائية و الدوائية و البوليمرات وغيرها .

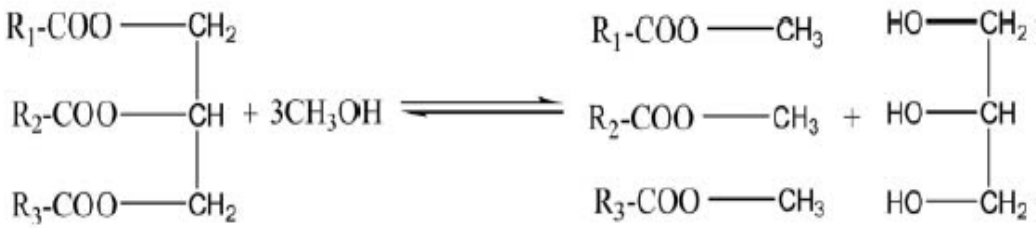
الغليسيرول : غول أليفاتي ثلاثي الوظيفة الهيدروكسيلية له الصيغة المجملة / $C_3H_8O_3$ / وينحل في الماء بمعظم النسب .

يحضر الغليسيرول بعدة طرائق صناعية منها : الحصول عليه كمنتج ثانوي من عملية الحلمهة القلوية للغليسريدات الثلاثية مع الكحولات حيث نحصل على الوقود الحيوي / Biodiesel / و الغليسيرول كناتج ثانوي



يجب التنويه إلى أن التركيب الكيمائي لمعظم الزيوت النباتية هو عبارة عن غليسيريدات ثلاثية للغليسيرول / استرات ثلاثية/ Trigyceride / .

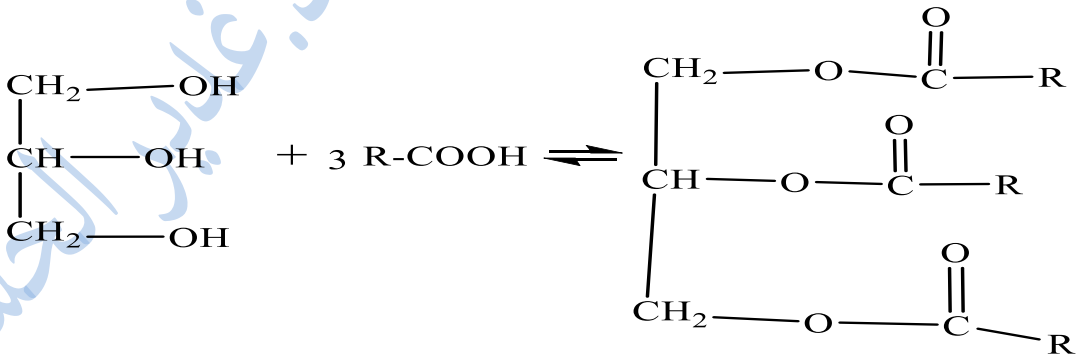
نبين في المعادلة الآتية تفاعل الغليسريدات الثلاثية مع الميتانول بوسط قلوي حيث نحصل على الغليسيرول و مزيج من الإسترات المتيلية / وقود حيوي/ :



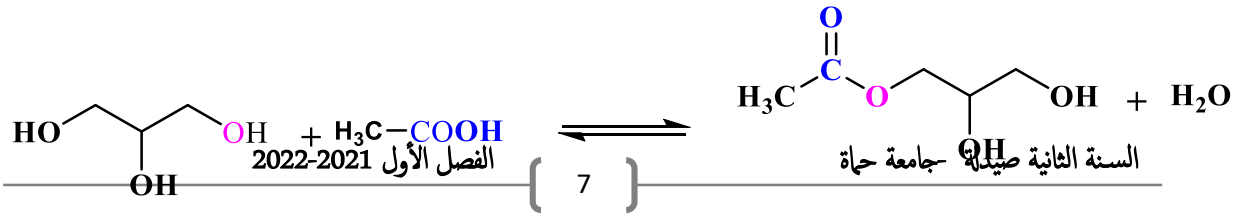
Triglyceride Methanol Methyl esters Glycerol

with R_1, R_2, R_3 = hydrocarbon chain from 15 to 21 carbon atoms

يمكن الحصول على الاسترات الثلاثية / الغليسريدات الثلاثية / للغليسيرول انطلاقاً من الغليسيرول بتفاعل أسترته مع حمض كربوكسيلي مرتفع الوزن الجزيئي . كما المعادلة الآتية :

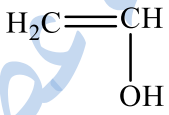


يدخل الغليسرول في العديد التفاعلات الكيميائية و الصناعية نورد فيمايلي مثالاً على تفاعل أسترة الغليسيرول مع حمض الخل للحصول على أحادي استر خلات الغليسيرول

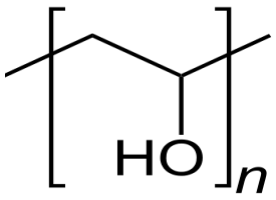


بوليمرات الغليسيرول : صنعت عشرات البوليمرات انطلاقاً من الغليسيرول و استخمت لأغراض صناعية عدة في الصناعات البلاستكية و غيرها كما استخدمت البوليميرات الإسترية للغليسيرول في الصناعات الدوائية كمواد حاملة لبعض المواد الدوائية للتقليل من خواصها الهيدروفيلية.

ب – الغول الڤنيلي :



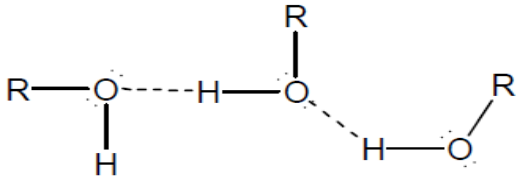
يستخدم هذا الغول لاصطناع بولي ڤنيل الكحول / متعدد الكحول الڤنيلي/ PVA الذي يحضر من تفاعل أسيتات (خلات) الڤنيل مع الميتانول ، يستخدم في صناعة الألياف المستخدمة في إنتاج الطلاءات المواد اللاصقة ، عامل معالجة الورق ، المستحلبات ، المشتتات ، الأفلام وغيرها من المنتجات ، **له الصيغة المجملة** $[CH_2CH(OH)]_n$. وهي مادة بيضاء لا رائحة لها. تباع بشكل حبيبات أو بشكل محاليل مائية



الخصائص الفيزيائية للأغوال :

1 – الاغوال جزيئات ذات صفة قطبية/ السبب/ : نظراً للفرق في الكهرسلبية بين ذرتي الأكسجين والكربون من جهة و فرق الكهرسلبية بين الهيدروجن والاوكسجين من جهة أخرى فإن الرابطة بين الذرتين تكون قطبية لذلك تعتبر الأغوال جزيئات قطبية

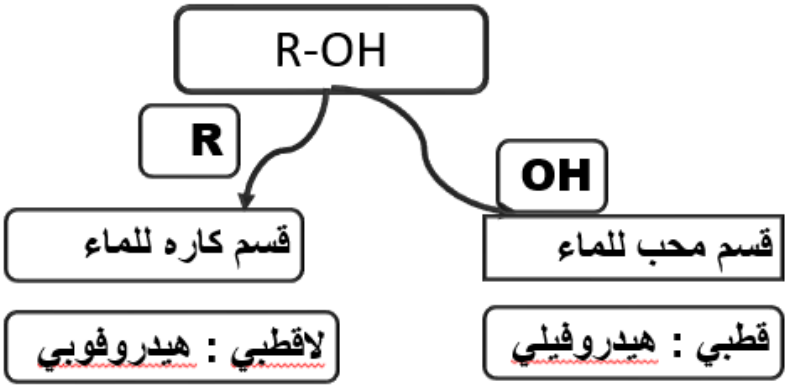
2 – درجة الغليان :للأغوال درجة غليان مرتفعة مقارنة مع درجة غليان الهيدروكربونات المقابلة لها بالوزن الجزيئي بسبب إمكانية تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئات الأغوال



الـــــروابط الهيدروجينيـــــــة فـــــي الكحـــــولات

3- الذوبانية/ الانحلالية / : بشكل عام تنحل الأغوال في الماء و بعض المذيبات القطبية الأخرى و ذلك لوجود الصفة الطبية في الأغوال و بسبب قدرة الأغوال على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء. لذا فإن الأغوال ذات الوزن الجزيئي المنخفض تنحل بأي كمية من الماء مثل الإيتانول و الميتانول

*تقل ذوبانية الغول في الماء بزيادة طول السلسة الهيدروكربونية الكارهة في الماء في جزيء الغول/ أي بازدياد الوزن الجزيئي / .

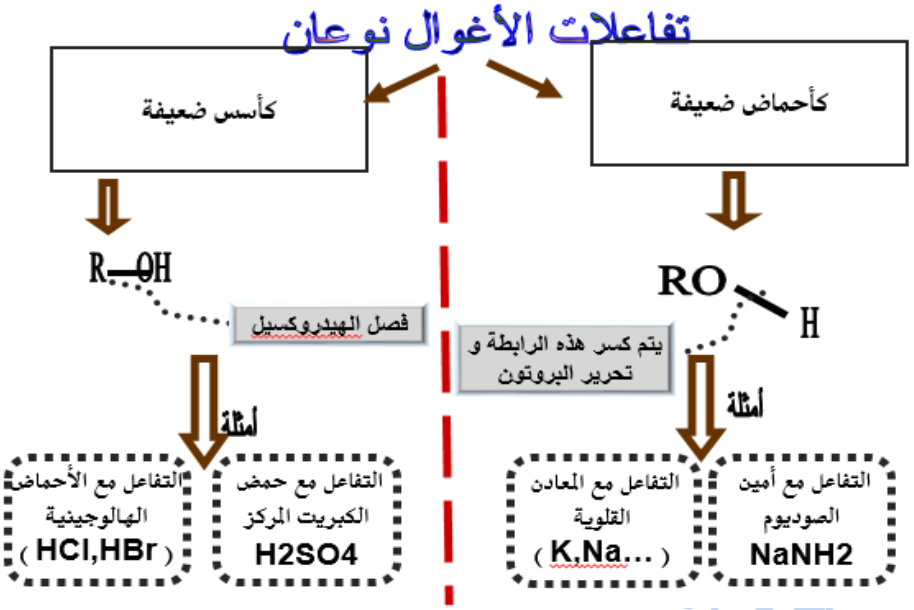


ملاحظة

- *تزداد كل من درجة الغليان والذوبانية بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزئ أن يكونها .*

الخصائص الكيمائية للأغوال:

يمكن للأغوال أن تقوم بعشرات التفاعلات حيث يمكن أن تسلوك سلوك حمض ضعيف / يتخلى عن البروتون ، أي أن بروتون الأغوال زلوق نسبياً / أو تسلك سلوك أساس ضعيف . و ذلك حسب المواد التي يتفاعل معها الغول كما في المخطط الآتي .



** التفاعل مع المعادن القلوية :

تتفاعل الأغوال مع المعادن القلوية مثل /K , Na,Li/ حيث تحل ذرة المعدن محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل و تتشكل ألكوكسيدات المعادن التي تتمتع بصفة أساسية مرتفعة نسبياً . ففي تفاعل الإيتانول مع الصوديوم يتشكل إيتوكسيد الصوديوم كم هو موضح في المعادلة الآتية .

$$CH_3-CH_2-OH + Na \longrightarrow CH_3-CH_2-O^- \; Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

Sodium ethoxide

** التفاعل مع الحموض وتشكيل الإسترات :

تتفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين الإسترات حيث يتم هذا التفاعل بوجود وسيط حمضي (حمض الكبريت المركز)حيث يتشكل لدينا إستر و ماء .

مثال : يتفاعل حمض الخل مع الإيتانول لنحصل على إستر إيتانوات الإيتيل / خلات الإيتيل / كما في المعادلة الآتية :

$$CH_3-CH_2-O-\boxed{H + HO}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

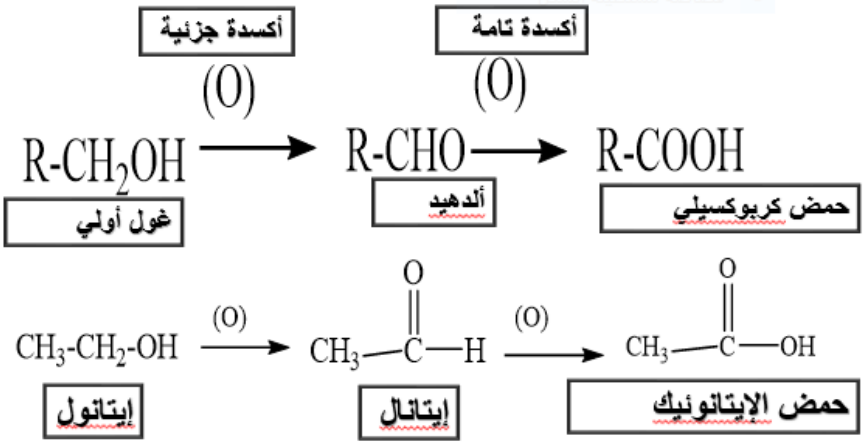
** تفاعلات الأكسدة :

حيث نميز من خلال تفاعلات الأكسدة بين الأغوال الأولية و الثانوية و الثالثية :

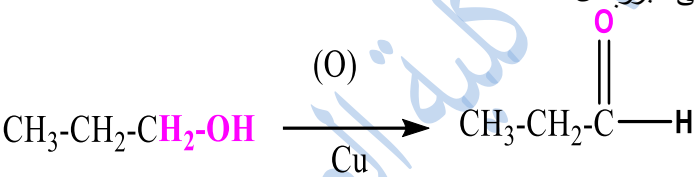
****

تقاوم الأغوال الثالثية عملية الأكسدة بالشروط العادية / فسر ذلك / حيث يصعب أكسدة الأغوال الثالثية بالشروط العادية و إنما تحتاج شروط خاصة من حيث نوع العامل المؤكسد و درجة الحرارة ..... . حيث نحصل عند أكسدة الأغوال الثالثية على مزائج من الحموض الكربوكسيلية .

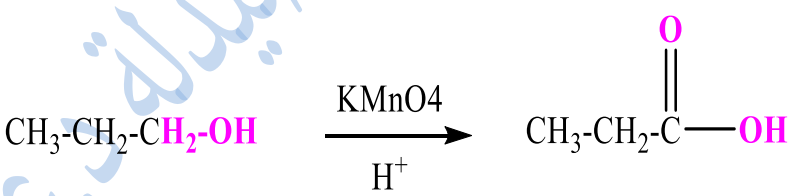
أكسدة الأغوال الأولية حيث لدينا نوعين من تفاعلات الأكسدة التامة و الجزيئية :



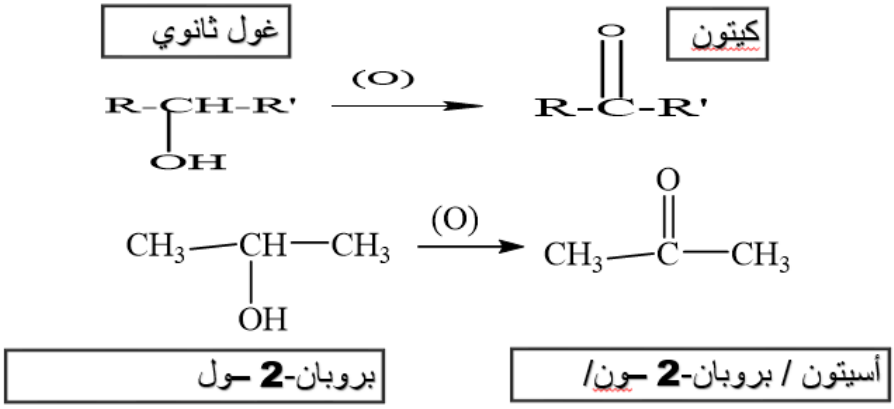
** أكسدة البروبانول-1 إلى البروبانال



** أكسدة البروبانول-1 إلى حمض البروبانوئيك :



أكسدة الأغوال الثانوية :

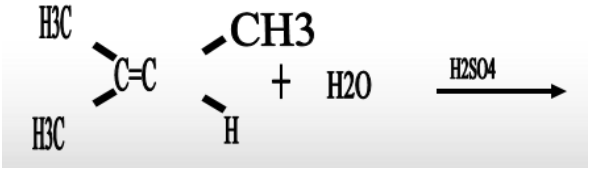


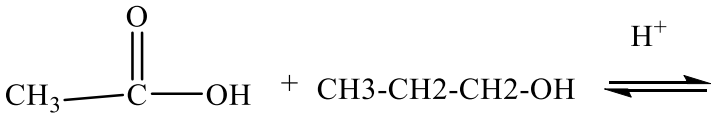
****

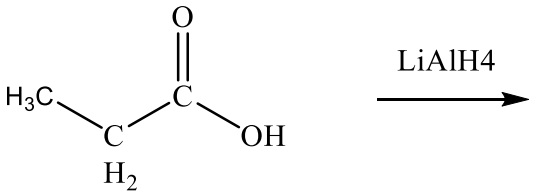
تمارين

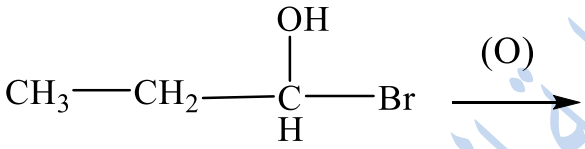
1 – عرف مايلي : تفاعل الأسترة ، الاستبدال النوكليوفيلي ، حلمهة الإستر

2– أكمل التفاعلات الآتية :



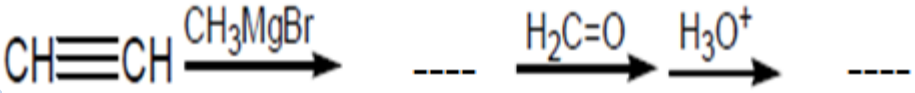






3– إذا علمت أنه من خلال تفاعل غرينيارد مع المشتقات الكربونيلية يمكن الحصول على الأغوال لذلك أكمل المخططين الآتين :

4– هل يمكن اصطناع الأغوال انطلاقاً من الأستلينات أكمل المعادلة الآتية :

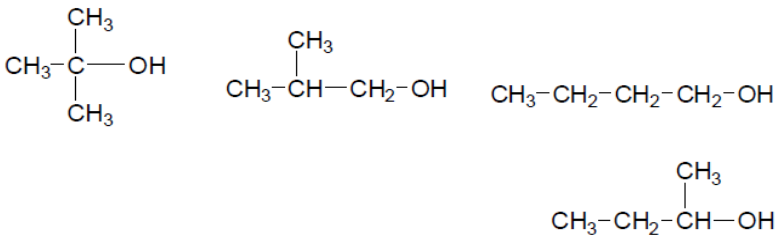


5– قارن بين الأغوال و الفنولات من حيث الصيغة العامة ، الحمضية ، النشاط الكيميائي .

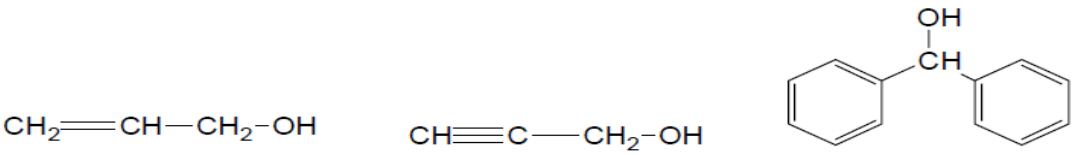
6– رتب الأغوال الآتية حسب تزايد درجة الغليان : ثم اكتب تفاعل نزع الماء من كل غول على حدى ، حدد نوع الغول الناتج .

كيمياء عضوية (1) كلية الصيدلة د.غدير الحسن

****



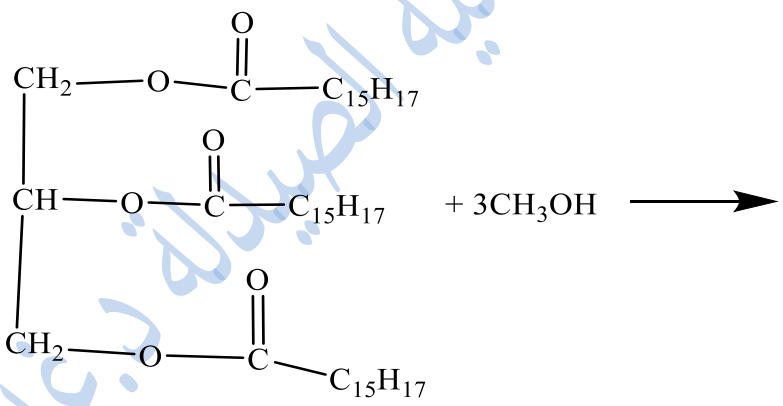
7 – ** حدد نوع الأغوال طبقاً لعدد ذرات الكربون



****

8 – يعتبر الإستر الثنائي لخلات الغليسيرول و الاستر الثلاثي مذيبات هامة في الصناعة ، اكتب صيغة كل منها و كيف يمكن اصطناعها . ؟ و أيها يعتبر أكثر هيدروفوبية الإسترات الثلاثية أم الثنائية أم الأحادية للغليسيرول ؟

9 – اكتب معادلة الحصول على الوقود الحيوي انطلاقاً من المركب الآتي :



انتهت محاضرة الأغوال