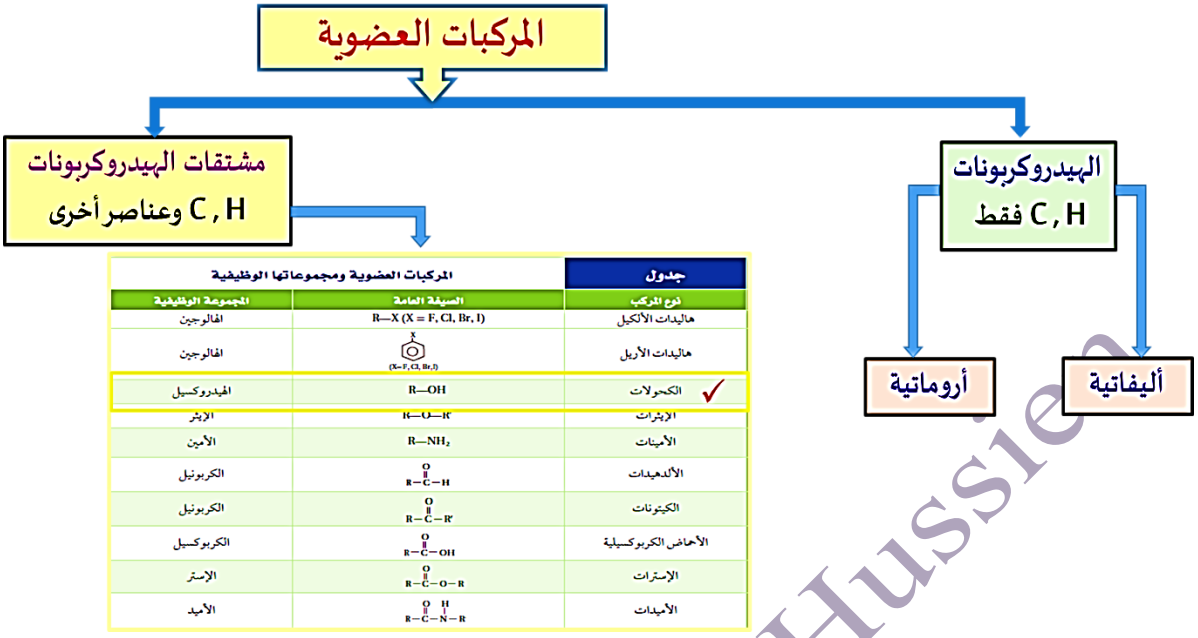
الكحولات/ الأغوال و الفينولات /Alcohols and phenols

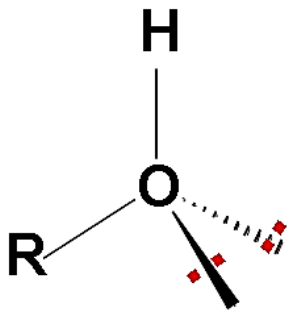


جدول	المركبات العضوية ومجموعاتها الوظيفية	
نوع المركب	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية
هاليدات الألكيل	R—X (X = F, Cl, Br, I)	الهالوجين
هاليدات الأريل	(X=F, Cl, Br, I)	الهالوجين
الكحولات ✓	R—OH	الهيدروكسيل
الإيثرات	R—O—R'	الإيثر
الأمينات	$R—NH_2$	الأمين
الألدهيدات	R—C(=O)—H	الكربونيل
الكيتونات	R—C(=O)—R'	الكربونيل
الأحماض الكربوكسيلية	R—C(=O)—OH	الكربوكسيل
الإسترات	R—C(=O)—O—R	الإستر
الأميدات	R—C(=O)—N(H)—R	الأميد

تعريف الكحولات: مركبات عضوية نحصل عليها من الهيدروكربونات باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل

- الرابطة بين مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون هي رابطة مشتركة قطبية.

تملك الفينولات والأغوال حول ذرة الأوكسجين هندسية مماثلة تقريبا لما هي عليه في الماء. إن زاوية الرابطة R –O- H هي زاوية رباعية الوجوه تقريبا (١٠٨,٥درجة في الميتانول) وتهجين ذرة الأوكسجين هو sp3



تصنيف الكحولات

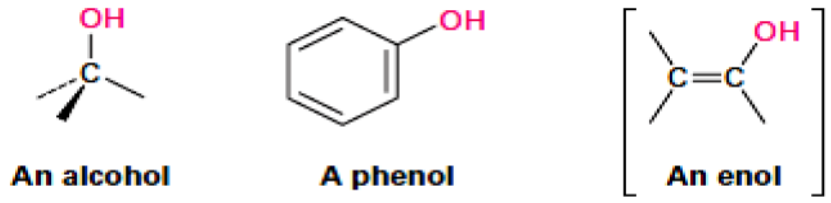
تصنف الكحولات إلى ثلاث انواع حسب نوع الهيكل الكربوني المرتبط بزمرة الهيدروكسيل :

- ❖ كحولات أليفاتية / أغوال /: لها الصيغة العامة : / R–OH / مثل إيتانول : CH3-CH2-OH
- ❖ كحولات عطرية / فينولات / : لها الصيغة العامة :Ar–OH مثل الفينول

الفينولات عائلة من المركبات العضوية فيها ترتبط مجموعة الهيدروكسيل مباشرةً بحلقة البنزين ، والفينول هو المركّب الأساسي لجميع المشتقات

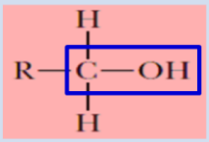
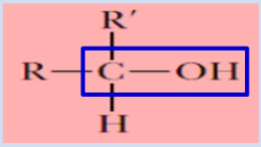
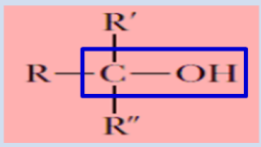
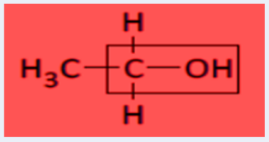
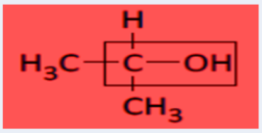
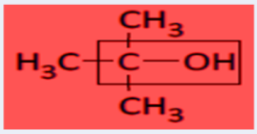
Dr.Fadia Hajj Hussien

❖ اينولات عندما تكون زمرة الهيدروكسيل على ذرة كربون مجاورة لرابطة مزدوجة (والتي تتواجد بشكل طنيني مع الشكل الكيتوني)



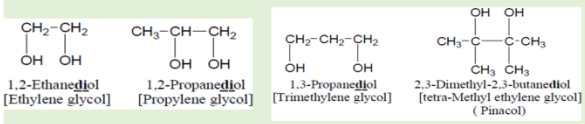
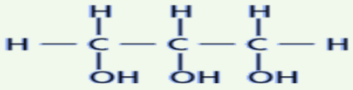
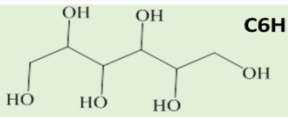
غول فينول إينول

كما تصنف بحسب نوع ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل الى :

تصنيف الكحولات حسب ذرات الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل:			
	كحولات أولية	كحولات ثانوية	كحولات ثالثية
التعريف	هي التي تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين.	هي التي ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرتي كربون وذرة هيدروجين	هي التي ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل بثلاث ذرات كربون
الصيغة العامة			
مثال			

Dr.Fadia Hajhussein

تصنف الأغوال حسب عدد زمر الهيدروكسيل :

م	حسب عدد زمر الهيدروكسيل	تعريفها	مثال
1	أحادية الهيدروكسيل	تحتوي زمرة هيدروكسيل واحدة	CH_3CH_2OH
2	ثنائية الهيدروكسيل	تحتوي زمرتي هيدروكسيل وتعرف بالديولات (أو الغليكولات)	
3	ثلاثية الهيدروكسيل	تحتوي ثلاث زمر هيدروكسيل وتعرف بالتريولات	 1،2،3- بروبان ترايول(الغليسرول)
4	متعددة زمرة الهيدروكسيل .	الكحولات التي تحتوي على أكثر من ثلاث زمر هيدروكسيلية مثال : السوربيتول	 C6H14O6

تسمية الكحوليات Nomenclature of Alcohols

التسمية بحسب قواعد الأيوباك Nomenclature Based on IUPAC

يتمّ اختيار أطول سلسلة كربونية ترتبط بها مجموعة الهيدروكسيل وتعتبر السلسلة الام

تُرقَّم ذرّات الكربون في السلسلة الكربونية المختارة ويبدأ الترقيم من الطرف الأقرب إلى مجموعة الهيدروكسيل.

تُحدَّد مواضع التفرّعات ، وتُكتَب التفرّعات بالترتيب الهجائي اللاتيني .

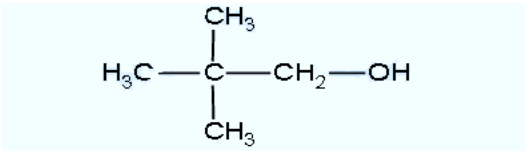
يُحدَّد موضع ارتباط مجموعة الهيدروكسيل ، ثمّ يُكتَب اسم الألكان المقابل للسلسلة الكربونية المختارة ويُضاف المقطع" ول"

وقد توجد مجموعة الهيدروكسيل في كثير من الأحيان مع مجموعات أخرى على الجزيء نفسه، حينها ترتب تلك المجموعات حسب الأفضلية وفق ما يأتي

Dr.Fadia A

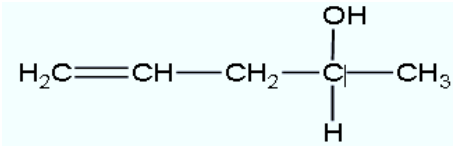
- COOH، H – C = O ،- OH ،- C = C - ،- X ،- R

زيادة الافضلية بالتسمية



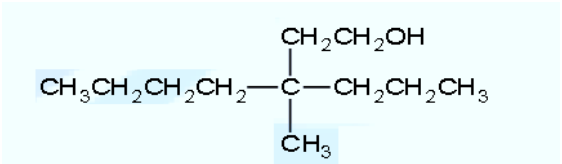
2,2-dimethyl-1-propanol

2,2 - ثنائي ميثيل البروبان -1



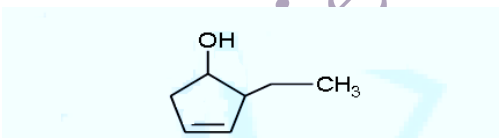
pent-4-en-2-ol

بنتن - 4 - ول - 2



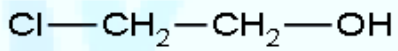
3-methyl-3-propyl-1-heptanal

3- ميثيل -3- بروبيل الهبتان -1



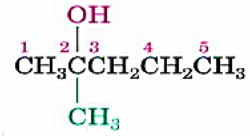
2-ethylcyclopent-3-en-1-ol

2-إيثيل حلقي البنتن -3- ول - 1

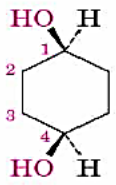


2-chloroethanol

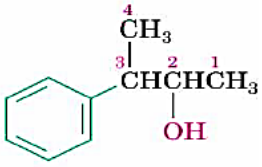
2-كلوروإيثانول



2-Methyl-2-pentanol



cis-1,4-Cyclohexanediol



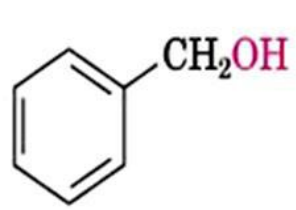
3-Phenyl-2-butanol

© 2004 Thomson/Brooks Cole

التسمية الشائعة :

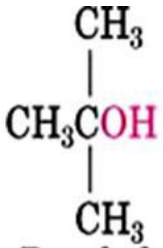
حسب نمط ألكيل الكحول:وتعد هذه التسمية شائعة، وفيها يسمى الكحول(الغول) باسم الجذر الألكيل، أو الجذر الألكينيل (Alkenyl or alkynel group)، مضافا إليه كلمة غول أو كحول:

MANARA UNIVERSITY

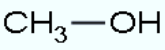


Benzyl alcohol
(Phenylmethanol)

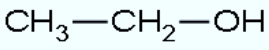
Allyl alcohol
(2-Propen-1-ol)



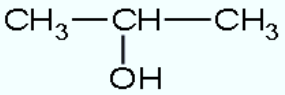
***tert*-Butyl alcohol**
(2-Methyl-2-propanol)



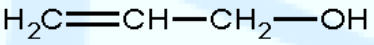
methyl alcohol



ethyl alcohol

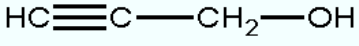


isopropyl alcohol



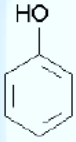
Allyl alcohol

كحول الاليل

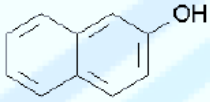


propanyl alcohol

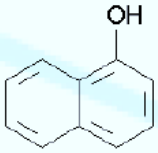
كحول البروبينيل



Phenol



ß -naphthol

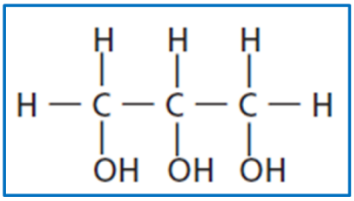


α -naphthol

إذا وُجد أكثر من مجموعة هيدروكسيل على سلسلة الكربون، تُذْكَرُ مواقع مجموعات الهيدروكسيل على السلسلة قبل اسم الألكان، ثم تضاف المقاطع المشيرة للتكرار 2:داي ، 3:تراي ، 4: تترا .... وهكذا بعد اسم الألكان ليشير إلى عدد مجموعات الهيدروكسيل قبل المقطع "ول" في نهاية الاسم كما بالشكل:

3،2،1- بروبان ترايول

باعتبار أن مجموعات الهيدروكسيل مجموعات



الاسم الشائع : الجليسرول

الجليسرول : يستعمل مانعًا لتجمد الوقود في الطائرات.

أو

3،2،1- ثلاثي هيدروكسيل بروبان

باعتبار أن مجموعات الهيدروكسيل مجموعات بديلة

$HOCH_2CH_2OH$

Ethylene glycol
(1,2-Ethanediol)
إيتيلين غليكول
(١,٢-إيتان ديول)

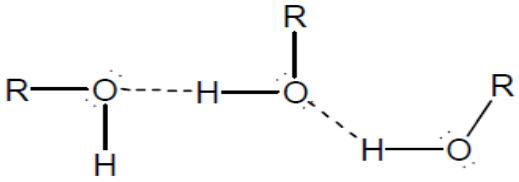
الخصائص الفيزيائية للكحولات

الاغوال جزيئات ذات صفة قطبية: 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

درجة الغليان : عند مقارنة درجات غليان الكحولات بالهيدروكربونات المتقاربة معها في الكتل المولية ، نجد أنّ درجات غليان الكحولات أعلى ويعود ذلك إلى وجود مجموعة الهيدروكسيل القطبية التي تعمل على تكوين

روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، بينما الهيدروكربونات مركّبات غير قطبية وقوّة التجاذب بين جزيئاتها ضعيفة

تزداد درجات غليان الكحولات غير المتفرّعة والتي تحتوي على عددمجموعات الهيدروكسيل نفسها بزيادة الكتلة المولية تزداد درجة الغليان مع زيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل في الجزيء وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزيء أن يكوّنها مع جزيئات كحول أخرى

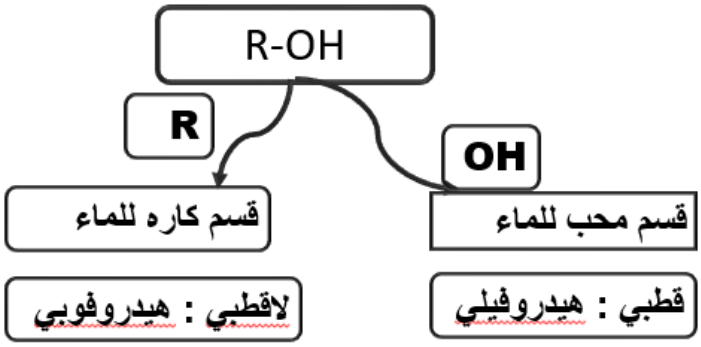


الروابط الهيدروجينية في الكحولات

الذوبانية(الانحلالية) :تذوب الكحولات ذات الكتل المولية المنخفضّة والتي تحتوي على ذرّة كربون أو ذرّتين أو ثلاث ذرّات بسهولة في الماء بسبب قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء ، وتقلّ الذوبانية في الماء بزيادة الكتلة المولية(أي بزيادة طول السلسلة الكربونية) لأنّ طول السلسلة الكربونية يقلّل من قطبية مجموعة الهيدروكسيل ،(بالتالي لا تستطيع تكوين روابط هيدروجينية مع الماء)

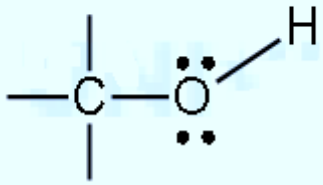
Dr.Fadia Alhaj Hussien

تزداد ذوبانية الكحولات في الماء مع زيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل في الجزيء وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزيء أن يكوّنها مع جزيئات الماء



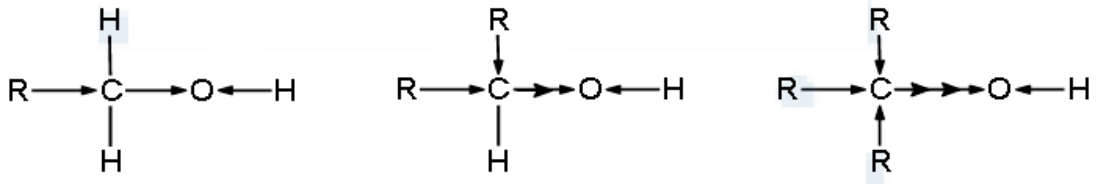
الخصائص الكيمائية للأغوال: تحتوي مجموعة الهيدروكسيل أوكسجينا مرتبطا بذرة هيدروجين، وبذرة كربون، ويسهم إثنان من إلكترونات الأوكسجين الستة في تشكيل رابطتين تشاركيتين من نوع سيغما في حين يبقى لدى ذرة الأكسجين زوجان من الإلكترونات الحرة

$$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_x^1\ 2p_x^1$$



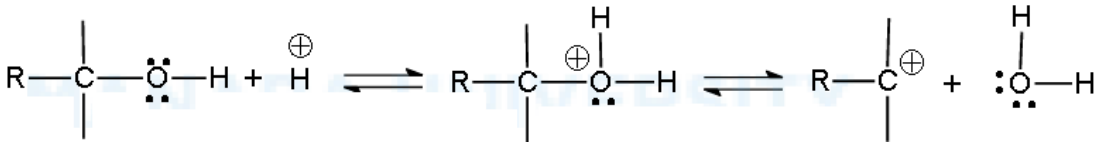
الخاصية الحمضية :تعتبر الكحوليات حمض ضعيفة يقوم الأوكسجين الأكثر كهرسلبية بجذب الزوج الإلكتروني للرابطة هيدروجين – أوكسجين، مما يسبب في إعطاء بعض الحركية للهيدروجين

يتناقص هذا السلوك الحمضي بالانتقال من الكحولات الأولية إلى الكحولات الثالثية، وذلك لأن استقطاب الرابطة O – H يتعاكس مع الفعل التحريضي المانح I+ للسلسلة الكربونيلية المرتبطة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، فضلا عن ازدياد الإعاقة الفراغية عند الانتقال من الكحولات الأولية إلى الثانوية، فالثالثية:



Dr.Fadia Hussien

الخاصية الاساسية : في وسط حمض ي قوي، قد يتثبت بروتون الحمض على ذرة الأوكسجين يجري فصم الرابطة C – O وخروج زمرة الهيدروكسيل او على شكل جزئ ماء بعد برتنة ذرة الاوكسجين الحاوية ازواج الكترونية حرة وذلك في وسط حمضي قوي وتشكل شرجبة كربونية

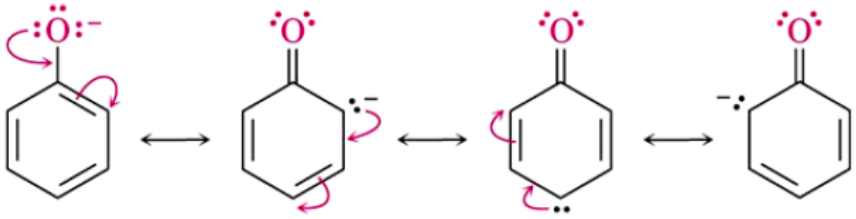


وبخلاف الرابطة O – H فإن فصم الرابطة C – O يغدو أكثر سهولة بالانتقال من الكحولات الأولية للكحولات الثالثية .وهذا يعود إلى أن ثبات الشرجبة الكربونية يزداد في الاتجاه نفسه (الشرجبة الثالثية أكثر ثباتا من الشرجبة الثانوية)

كما رأينا تعتبر الكحوليات حموض واسس ضعيفة تتطلب اسس وحموض قوية للتفاعل معها تعتبر الفينولات أكثر حموضة من الأغوال بحوالي مليون مرة بسبب ثبات شاردة الفينوكسيد المتشكلة بالطنين

• Phenoxide $C_6H_5O^-$ is resonance stabilized (delocalized charge)

يون فينوكسيد $C_6H_5O^-$ ثابت بالطنين (شحنته غير متوضعة)



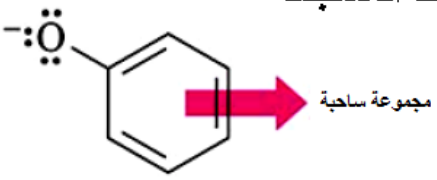
يملك أيون ألكوكسيد RO^- شحنة متوضعة على ذرة الأوكسجين

$$C_6H_5OH > H_2O > CH_3CH_2OH$$

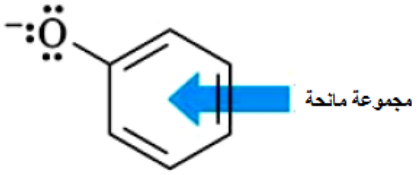
$$pk_a \quad 9.9 \qquad 15.74 \qquad 16$$

تتناقص حمضية الفينول عندما يحتوي مستبدلات مانحة بسبب انخفاض ثباتية شاردة الفينوكسيد المتشكلة ،وبالعكس تتزايد حموضتها عندما تحتوي مستبدلات ساحبة بسبب ازدياد ثباتية شرجبة الفينوكسيد

Substituted Phenols
الفينولات المستبدلة

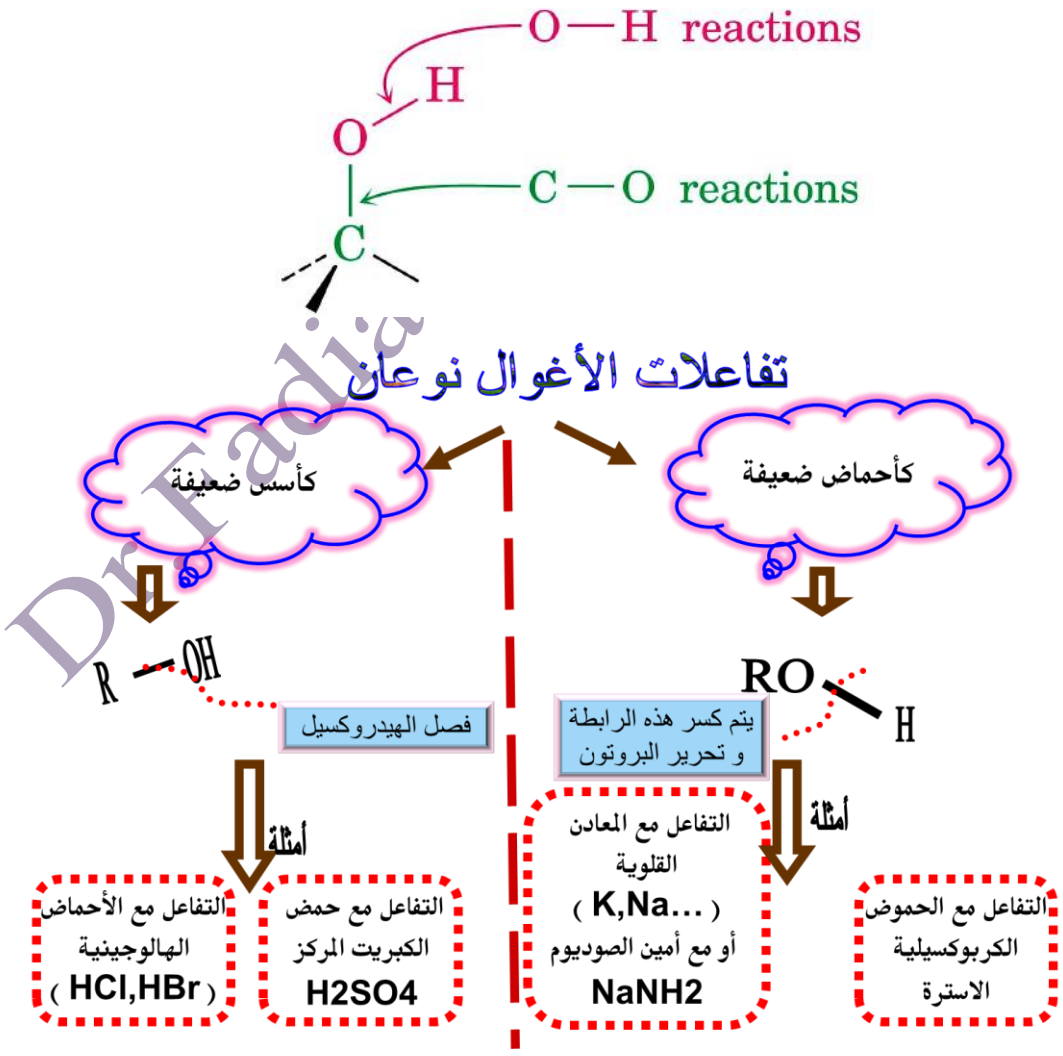


More stable phenoxide
(delocalized charge)
Thus more acidic phenol
فينوكسيد أكثر ثباتا (شحنته غير متوضعة) وبالتالي
يكون الفنول الموافق أكثر حموضة من الفينول



Less stable phenoxide
(localized charge)
Thus less acidic phenol
فينوكسيد أقل ثباتا (شحنته متوضعة) وبالتالي
يكون الفينول الموافق أقل حموضة من الفينول

وبناء على هذه الخصائص 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 .

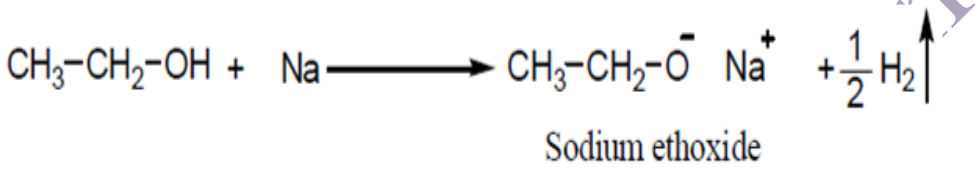


DrFadia Hussien

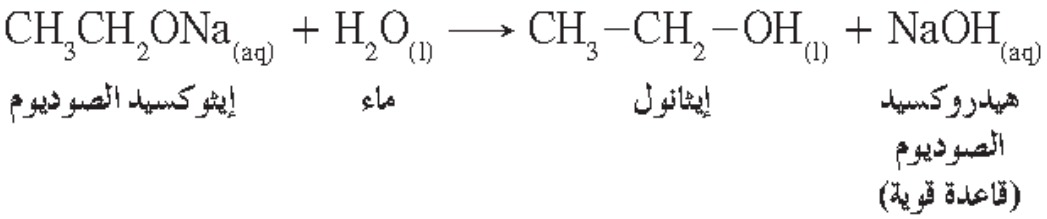
❖ **التفاعلات على الرابطة O-H**

1- التفاعل مع المعادن القلوية :

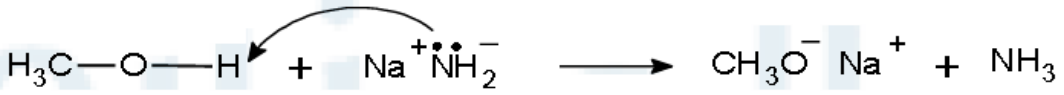
تتفاعل الأغوال مع المعادن القلوية مثل /Na,Li , K / حيث تحل ذرة المعدن محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل و تتشكل ألكوكسيدات المعادن التي تتمتع بصفة أساسية مرتفعة نسبياً ويتصاعد غاز الهيدروجين H_2. ففي تفاعل الإيتانول مع الصوديوم يتشكل إيتوكسيد الصوديوم كم هو موضح في المعادلة الآتية .



إذا أضفنا ناتج هذا التفاعل إلى وعاء يحتوي على الماء المقطَّر المضاف إليه عدّة نقاط من الفينول فثالين ، يتغيّر لون المحلول إلى الزهري دالًّا على أنّ الوسط قاعدي ويمكن الحصول على الكحول



وكذلك التفاعل مع امين الصوديوم الذي ينتج ميتوكسي الصوديوم والنشادر

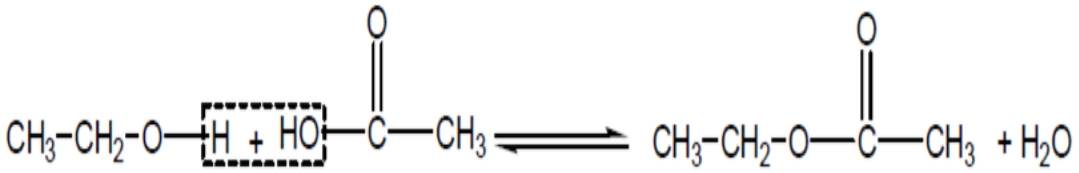


2- التفاعل مع الحموض وتشكيل الإسترات :

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

إن تفاعل الأسترة تفاعل بطيء وعكوس، ويمكننا تحسين مردود التفاعل بإزاحة التوازن باستعمال مواد مبلهمة(قادرة على نزع الماء)

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



ملاحظة :تتمّ تسمية الإسترات بكتابة اسم الحمض(الشائع أو الأيوباك) مع استبدال المقطع » يك« بالمقطع » آت « يليه اسم شقّ الألكيل من الكحول

❖ (ب) التفاعلات على الرابطة(C–O)

1- تفاعل نزع الماء(بلمهة الكحولات) Dehydration Reaction

طبقًا للظروف التي يحدث عندها التفاعل ، هناك نوعان من نزع الماء تعتمد على درجة حرارة التفاعل حيث يمكن نزع عناصر الماء(مجموعة OH مع ذرّة H) من الكحولات بتسخينها مع مادّة نازعة للماء ، مثل حمض الكبريتيك المركّز ، ويختلف الناتج طبقًا لظروف التفاعل

يتمّ تفاعل نزع الماء عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز كمادّة نازعة للماء عند درجة حرارة 140 °C . فعند تسخين المخلوط يتم نزع مجموعة هيدروكسيل (OH) من جزيء الكحول وذرة هيدروجين (H) من هيدروكسيل (OH) جزيء كحول آخر فيتكون الايثير والماء. ينتج من هذا التفاعل الإيثر والماء كما توضّح المعادلة التالية:

$$2R-OH \xrightarrow[140\,^{\circ}C]{H_2SO_4} R-O-R + H_2O$$

كحول إيثر ماء

Dr.Hussien

مثال على تفاعل نزع الماء من الإيثانول حيث يتم نزع الماء من جزيئين الكحول:

$$\underset{\text{إيثانول}}{2CH_3-CH_2OH_{(l)}} \xrightarrow[140\,^\circ C]{H_2SO_4} \underset{\text{ثنائي إيثيل الإيثر}}{CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_{3(l)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}}$$

يتمّ تفاعل نزع الماء من جزيء الكحول نفسه عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز كمادّة نازعة للماء عند درجة حرارة 180 °C يتم نزع مجموعة الهيدروكسيل (OH) من ذرة كربون وذرة هيدروجين (H) من ذرة الكربون المجاورة في الكحول نفسه. ينتج من هذا التفاعل الألكين والماء كما توضّح المعادلة التالية:

$$\underset{\text{كحول}}{R-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H_2} \xrightarrow[180\,^\circ C]{H_2SO_4} \underset{\text{ألكين}}{R-CH=CH_2} + \underset{\text{ماء}}{H_2O}$$

مثال على ذلك تفاعل نزع الماء من الإيثانول:

$$\underset{\text{إيثانول}}{CH_3-CH_2OH_{(l)}} \xrightarrow[180\,^\circ C]{H_2SO_4} \underset{\text{إيثين}}{CH_2=CH_{2(g)}} + \underset{\text{ماء}}{H_2O_{(l)}}$$

ملاحظة: ناتج التفاعل يتوقف على درجة حرارة التفاعل.

- **التفاعل مع هاليدات الهيدروجين (HX)**

Reaction with Hydrogen Halides

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين (HCl ، HBr ، HI) سواء كانت غازات أو محاليل مائية، ويحلّ الهالوجين محلّ مجموعة الهيدروكسيل ويتكوّن هاليد الألكيل (R−X) والماء.

$$\underset{\text{كحول}}{R-OH} + \underset{\text{حمض}}{HX} \longrightarrow R-X + H_2O$$

$$C_2H_5 - OH + HCl \longrightarrow C_2H_5 - Cl + H_2O$$

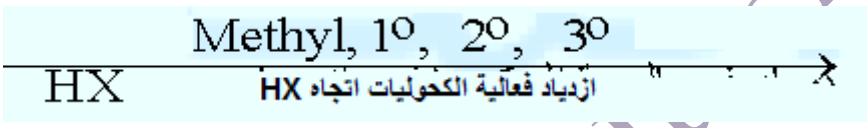
إيثانول كلوريد الإيثيل

$$C_2H_5 - CH_2 - OH + HBr \longrightarrow C_2H_5 - CH_2 - Br + H_2O$$

بروبانول بروميد البروبيل

تعد هاليدات الهيدروجين HX من أفضل الكواشف لتفاعلات الاستبدال في الكحولات، إذ ينتج دوما هاليد ألكيل، وجزيء ماء

يمكن ترتيب فعالية الكحولات تجاه التفاعل مع هاليدات الهيدروجين كالآتي:

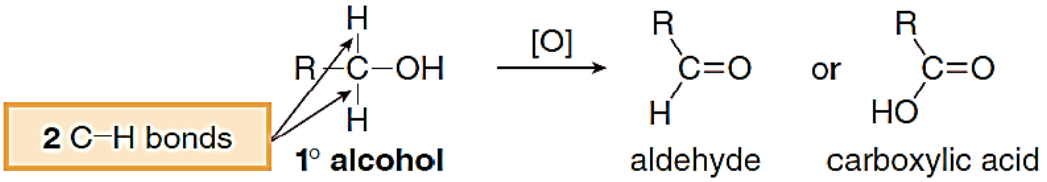


حيث يستعمل هذا التفاعل للتميز بين الكحوليات الثالثية والثانوية والاولية من خلال سرعة الاستبدال من خلال كاشف لوكاس(ZnCl2/HCl) حيث يستبدل الكحول الثالثي بشكل اني اما الثانوي يحتاج تسخين والاولي يحتاج تسخين مطول

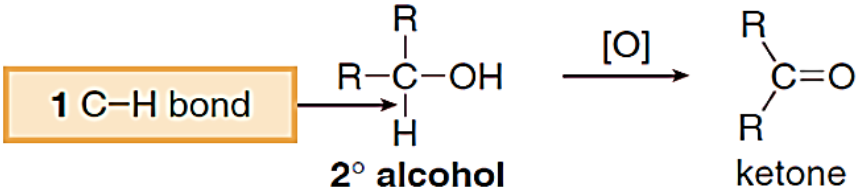
أكسدة الاغوال يتم أكسدة الاغوال الاولية والثانوية بمؤكسدات قوية غير انتقائية مثل $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, CrO_3 وذلك بأوساط مائية حمضية

هنالك ٣ طرق لأكسدة الأغوال بحسب تصنيفها، حيث تحدث الأكسدة باستبدال روابط C—H على الكربون الحامل للزمرة الغولية بروابط C—O:

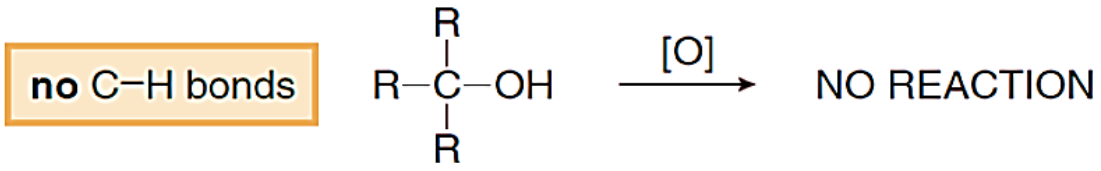
١. تتأكسد الأغوال الأولية إما إلى ألدهيدات أو حموض كربوكسيلية بإبدال رابطة أو رابطتي C—H بروابط C—O



٢. تتأكسد الأغوال الثانوية إلى كيتونات باستبدال رابطة C—H برابطة C—O



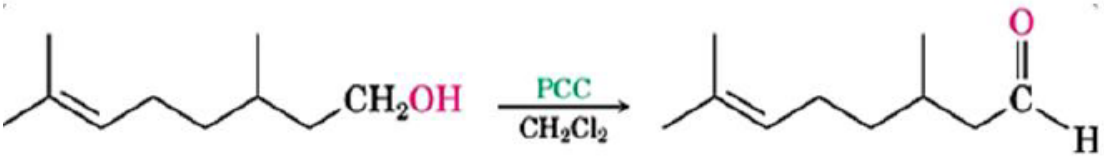
٣. لا تملك الأغوال الثالثية أي رابطة C—H مرتبطة بالكربون الحامل للزمرة الغولية وبالتالي لا يحدث التفاعل



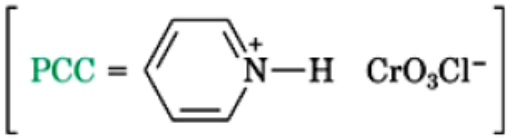
3° alcohol

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

يعتبر كاشف بيريديتيوم كلوروكرومات **PCC**, الباهظ الثمن ،والذي يتم حله في دي كلورو ميتانمؤكسد انتقائي للأغوال الأولية إلى ألدهيدات فقط(لاتتأكسد لحموض كربوكسيلية)

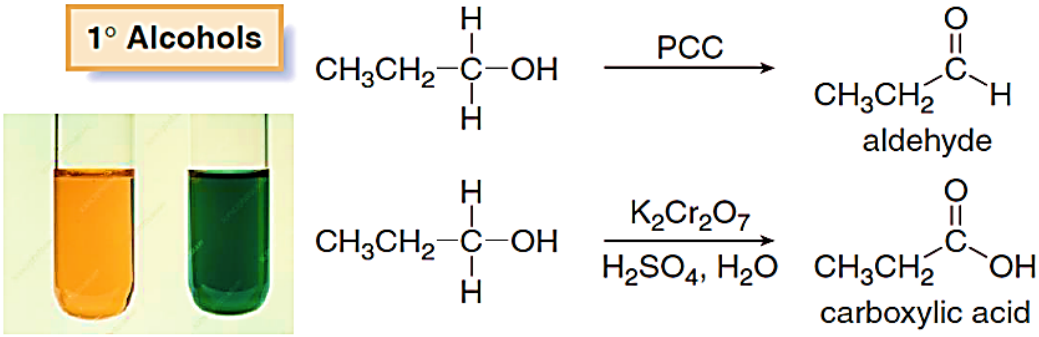


Citronellol (from rose oil) **Citronellal (82%)**



Pyridinium chlorochromate

Dr. Hussien



يمكن تحديد الأكسدة بواسطة مركبات الكروم السداسية Cr^{6+} بشكل وصفي عن طريق تحديد التغيرات اللونية. يتم إرجاع كواشف الكروم السداسي Cr^{6+} ذو اللون الأحمر البرتقالي إلى الكروم الثلاثي Cr^{3+} ذو اللون الأخضر.

تم الاستفادة من هذه الخواص الوصفية (تغيرات لونية وصفية) في تطوير بعض أجهزة قياس نسبة الكحول في الدم. إن أكسدة الكحول الإيتيلي (كحول أولي) المتواجد في دم الإنسان الكحولي بواسطة $K_2Cr_2O_7$ البرتقالي تؤدي إلى تشكيل حمض الخل والكروم الثلاثي Cr^{3+} الأخضر.

يمكن تحديد مستويات الكحول في الدم عن طريق النفخ في انبوب يحتوي على $K_2Cr_2O_7$ محملة على طور صلب خامل. فكلما ازداد تركيز الكحول في زفير الكحولي كلما ازدادت نسبة الكروم السداسي التي يتم ارجاعها وبالتالي كلما ازدادت شدة اللون الأخضر المتشكل على طول الأنبوب (ناجم عن الكروم الثلاثي).

يمكن أكسدة الأغوال الأولية أو الثانوية بالعديد من الكواشف من ضمنها $KMnO_4$, CrO_3, $Na_2Cr_2O_7$ ويعتمد اختيار الكاشف على عدة عوامل مثل الكلفة والملاءمة ومردود التفاعل وحساسية الغول

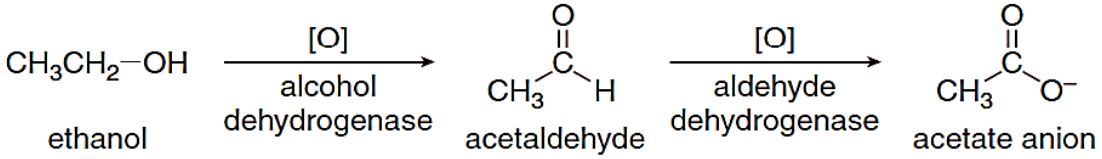
حيث نميز من خلال تفاعلات الأكسدة بين الأغوال الأولية و الثانوية و الثالثية

Dr.Fa

- **أكسدة الإيتانول Ethanol oxidation:**

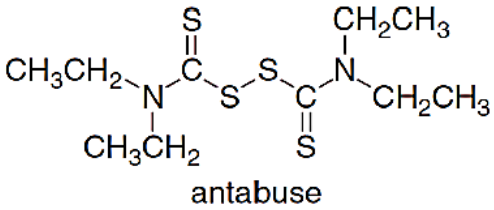
هنالك العديد من الجمل الحيوية التي تعمل على مبدأ الأكسدة والإرجاع إلا أنها بدل استخدام Cr^{6+} كمؤكسد فإنها تعتمد على انزيمات عالية الوزن الجزيئي.

على سبيل المثال تمر أكسدة الإيتانول بداية في الكبد ليتشكل الدهيد الخل وبعدها انيون الخلات. تعتبر الخلات المركبات البدئية في تصنيع الحموض الدسمة والكولسترول (زيادة استهلاك الكحول تتسبب بتشمع كبد).



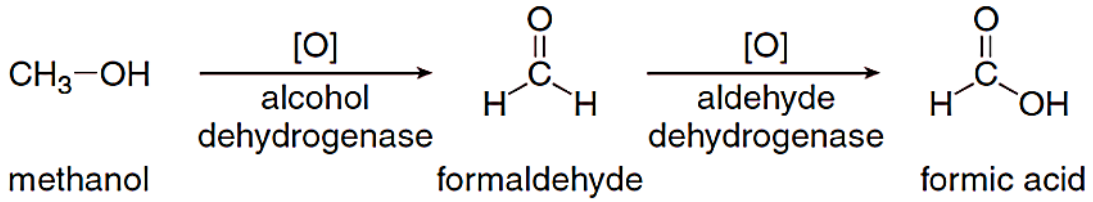
في حال تم تناول كميات كبيرة من الكحول تفوق قدرة الجسم على استقلابها عندها تزداد كمية الدهيد الخل بشكل تصاعدي هذا المركب السام هو المسؤول عن الشعور المترافق بالدوار نتيجة تناول الكحول *hangover*.

تم تطوير دواء يدعى انتابيوز *Antabuse* والذي يعطى للكحوليين لمنعهم عن معاقرة الخمر، حيث أن هذا الدواء يعمل على التداخل في عملية أكسدة الكحول الخلوية حيث يثبط مرحلة أكسدة الدهيد الخل إلى الخلات أي أنه لا يتداخل مع المرحلة الأولى من استقلاب الكحول وإنما يمنع ويتداخل مع المرحلة الثانية من استقلاب الكحول، بالنتيجة تزداد تراكيز الدهيد الخل مما يتسبب بأعراض إعياء ومرض شديد.



- **أكسدة الميتانول Methanol oxidation:**

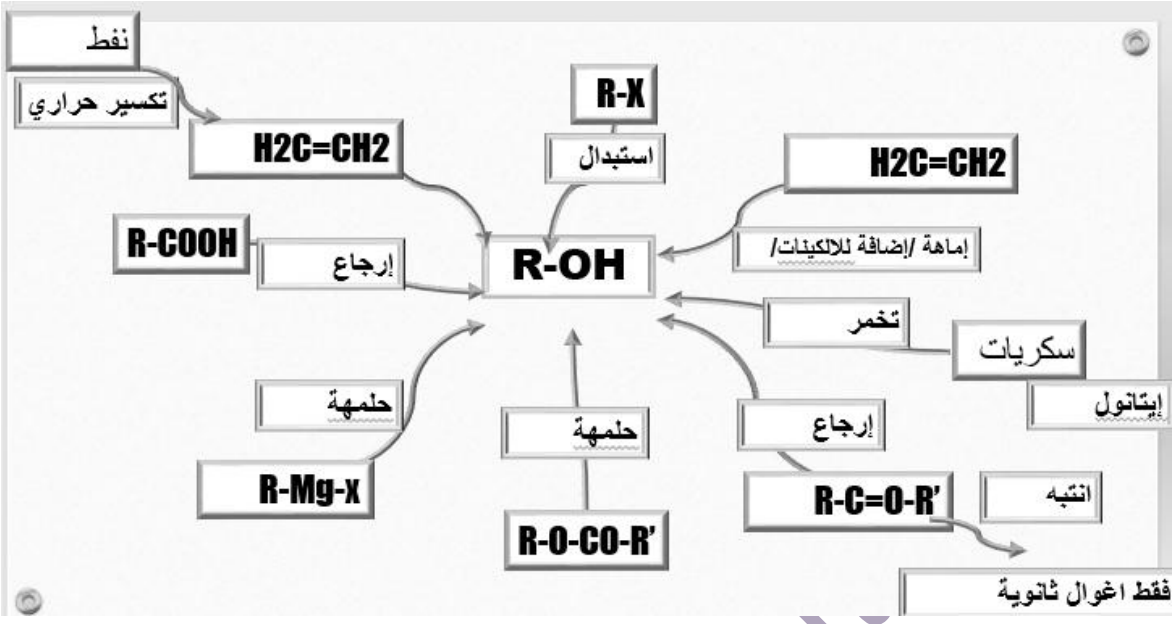
بالنسبة للميتانول فإنه يخضع إلى نفس عمليات الأكسدة (الدهيد النمل ثم حمض النمل)، إلا أن نواتج الاستقلاب سامة للغاية لعدم إمكانية الجسم من الاستفادة منها. بالنتيجة ينخفض pH الدم والذي يمكن أن يتبعه فقدان بصر ووفاة.



بما أن الإنزيم المسؤول عن أكسدة الأغوال ذو ألفة أعلى للإيتانول من ألفته للميتانول، لذلك تتم معالجة التسمم بالميتانول بإعطاء الإيتانول، مما يسمح بإطراح الميتانول دون أي تغيير في بنيته وذلك دون تشكيل أي مستقلبات سامة.

طرق تحضير واصطناع الاغوال

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 حيث تضاف هيدروجين الماء لذرة كربون الالكن الاكثر هيدروجينا والهيدروكسيل للذرة الاخرى:

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:

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

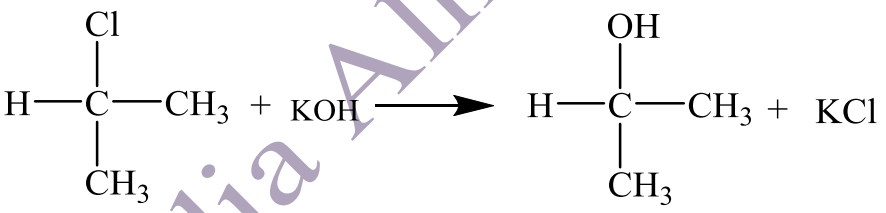
نوكليوفيل مغادر	ناتج التفاعل	نوكليوفيل مهاجم	ركازة/ مادة متفاعلة/

أمثلة :

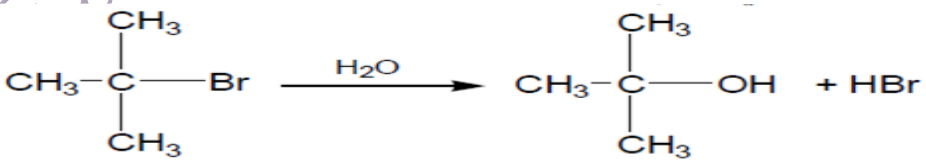
** **التفاعل الأول : اصطناع الميتانول** / غول أولي /

$$CH3\text{-}Cl + KOH \longrightarrow CH3\text{-}OH$$

** **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

Dr. Fadia Alhaj Hussin

التفاعل المذكورة سابقا، لذا ضبط شروط التفاعل أمر هام جداً لتحديد سير التفاعل و تجنب التفاعلات الثانوية .

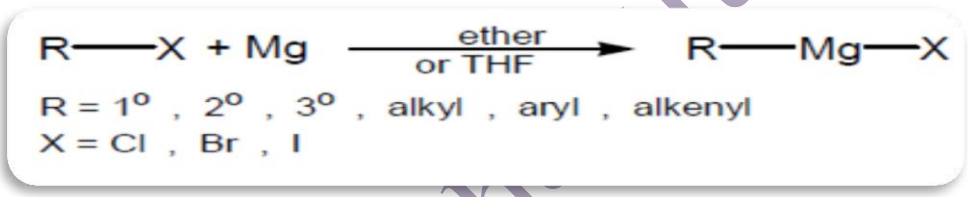
❖ يؤثر نوع هاليد الالكيل المتفاعل بشكل كبير على سرعة تفاعل الاستبدال : حيث تزداد سرعة الاستبدال بازدياد حجم ذرة الهالوجين المغادر

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

الطريقة الثالثة لاصطناع الأغوال : بالاعتماد على كواشف غرينيارد :

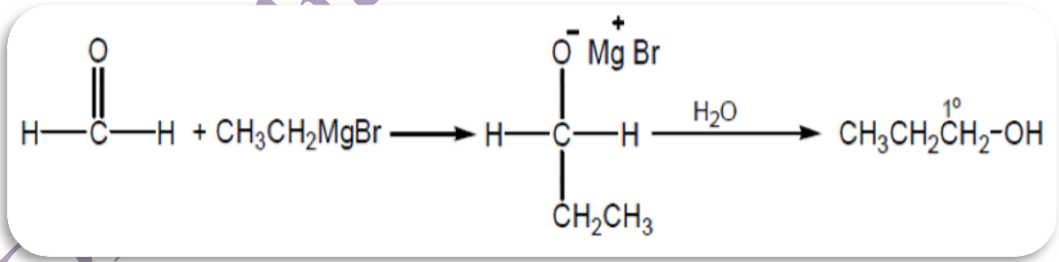
يتفاعل كاشف غرينيارد مع مركبات الكربونيل و الايبوكسيدات و الالكِنات الطرفية معطياً نواتج ضم تتحلمه هذه النواتج لنحصل بنتيجتها على الغول الموافق .

المعادلة العامة لاصطناع مركبات غرينيارد :

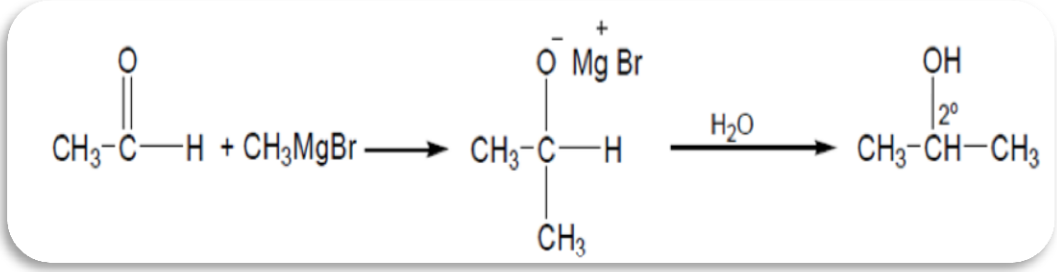


أمثلة :

** 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 ذات الاستعمالات الهامة مثل الايتانول و الغليسيرول و السوربيتول .

الكحول الإيثيلي *Ethanol*

يعد الكحول الايثيلي من المركبات العضوية المهمة، وهو أكثر الكحولات انتشارا ،حيث يستعمل كوقود وكمطهر وكمذيب عضوي لبعض المواد مثل الزيوت والدهون. كما أنه يدخل في تحضير كثير من أنواع العطور ومواد التجميل. يحضر الايثانول في المختبر من تفاعل هاليد الايثيل مع قاعدة قوية.

كما يمكن تحضيره تجاريا بتخمير المواد السكرية الأحادية مثل الجلوكوز $C_6H_{12}O_6$

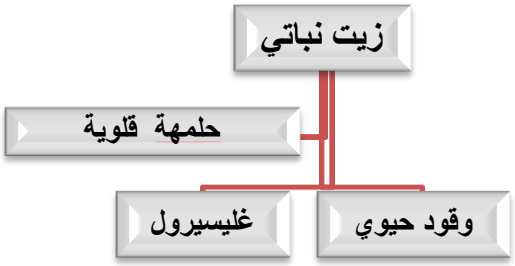
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2 + \text{طاقة}$$

الكحول الايثيلي بديلا عن وقود السيارات

بدأت بعض الدول استخدام الكحول الايثيلي بدلا من وقود السيارات (الجازولين) في تشغيل السيارات شكل (٤–٦)، وقد جاء ذلك اثر اختبارات عديدة كشفت أن الايثانول يمكن أن يولد عند اشتعاله طاقة كافية لتسيير المحركات،ولهذا الغرض يحضر بكميات ضخمة في الدول التي تعاني من نقص الوقود الأحفوري كالبرازيل،حيث يتوافر الطقس الملائم لزراعة السكر،والايثانول مثال على الوقود الأكثر أمانا في البيئة.

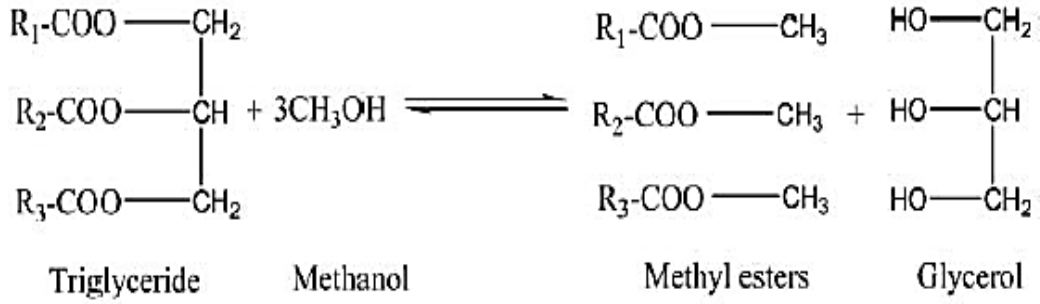
الغليسيرول : سائل لزج عديم اللون درجة غليانه مرتفعه 290 °C ذو طعم حلو يعتبر الغليسيرول واحداً من الأغوال الهامة جداً صناعياً كونه يستخدم في الصناعات الغائية و الدوائية و البوليمرات وغيرها ،وهو غول أليفاتي ثلاثي الوظيفة الهيدروكسيلية له الصيغة المجملة / $C_3H_8O_3$ / وينحل في الماء بمعظم النسب .

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



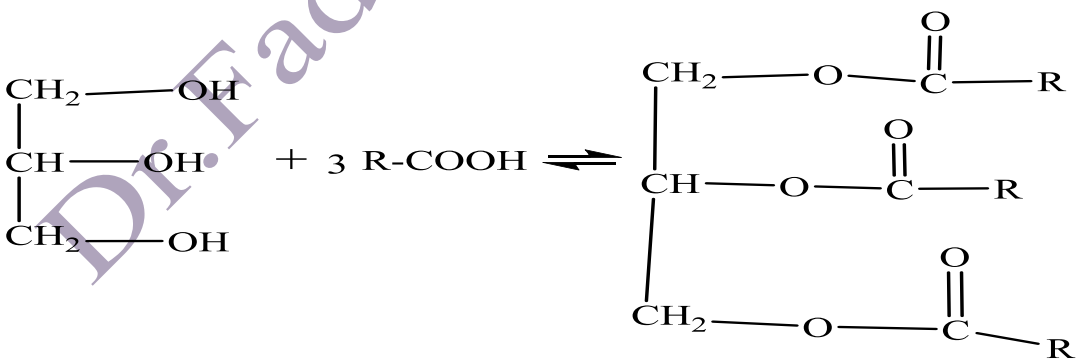
يجب التنويه إلى أن التركيب الكيمائي لمعظم الزيوت النباتية هو عبارة عن غليسيريدات ثلاثية للغليسيرول / استرات ثلاثية/ Trigyceride / .

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

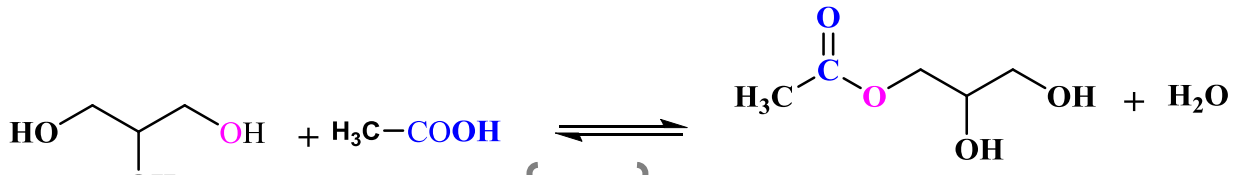


with R_1, R_2, R_3 = hydrocarbon chain from 15 to 21 carbon atoms

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



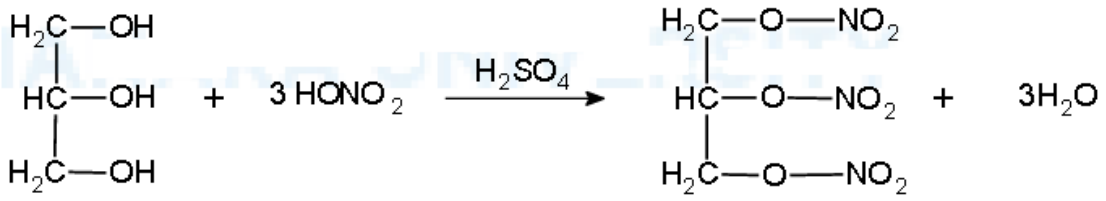
يدخل الغليسرول في العديد التفاعلات الكيميائية و الصناعية نورد فيمايلي مثالاً على تفاعل أسترة الغليسيرول مع حمض الخل للحصول على أحادي استر خلات الغليسيرول



بوليمرات الغليسيرول : صنعت عشرات البوليمرات انطلاقاً من الغليسيرول و استخدمت 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.

إن من أهم مشتقات الغليسرول هو نترو غليسرين الذي ينتج من تفاعل النترجة، وهو الناتج الذي حصل عليه الكيميائي السويدي ألفريد نوبل (NOBEL) عام 1866

يعرف مشتق النترو باسم الديناميت (Dynamite) الشديد الانفجار، للنترو غليسرين استخدام طبي بمجال أمراض القلب



من الكحولات متعددة الهيدروكسيل، التي يستحق الذكر، نجد السوربيتول (sorbitol) ، الذي يحوي في السلسلة الهيدروكربونية على ست مجموعات هيدروكسيل في وضع متجاور .يوجد هذا الكحول متعدد الهيدروكسيل في حالة صلبة(درجة انصهاره ^{o}C 112– 110 ينحل في الماء، وهو ذو طعم حلو قريب من حلاوة السكر القصب، لذلك يستخدم في صناعة الحلوى، وكذلك بوصفه سكرا بديلا يستخدمه المصابون بمرض السكري

Dr.Fadia Al-Hussien