الفحوم الهيدروجنية غير المشبعة- الألكِنات Alkenes

الصيغة العامة لها CnH2n.

تُعدُّ نواتج تكسير البترول أهم مصدر صناعي لهذه المركبات. و الألكِنات فحوم هيدروجنية تحتوي جزيئاتها على مجموعة وظيفية هي خاصية عدم التشبع بين ذرات الكربون تكون على هيئة رابطة ثنائية

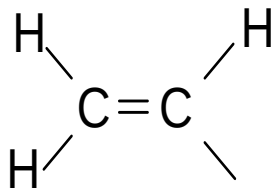
يُعدُّ الإيتيلِن CH2=CH2أبسط أفراد هذه المجموعة. توجد الألكِنات في الطبيعة ولمعظمها أهمية بيولوجية كبيرة،

فالإيتيلِن هرمون نباتي يحث على نضج الفواكه. والكاروتين يُعدُّ المادة الصباغية الأساسية المسؤولة عن لون الجزر وتُعدُّ مصدراً غذائياً مهماً للفيتامين A

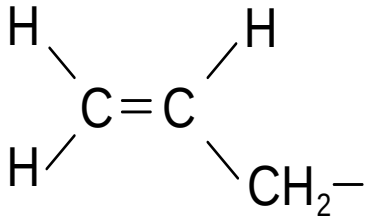
vitamin A

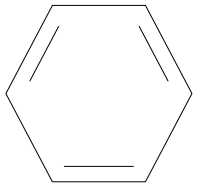
فنيل $CH_2= CH -$

فنيل $CH_2= CH_2-$

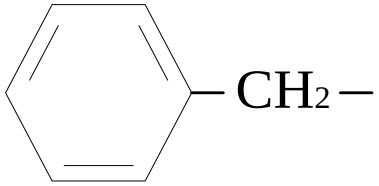


أليل $CH_2= CH-CH_2-$





أو



جذر الفينيل

جذر البنزيل

أو C_6H_5-

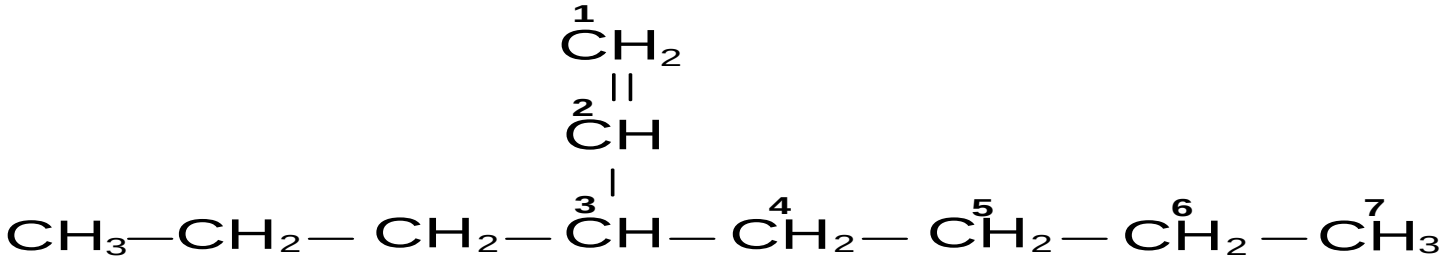
أو $C_6H_5-CH_2-$

الأكسدة الكلية (الاحتراق):

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O +$$ طاقة عالية

تسمية الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية – تسمية جنيف (IUPAC):

- نختار أطول سلسلة كربونية تحوي الرابطة المزدوجة ونُسمِّي المركب وفقها مع استبدال اللاحقة آن (ane) في الألكان الموافق باللاحقة إن (ene) في إلكِن. على أن يسبق هذا المقطع برقم ذرة كربون الرابطة الثنَائية.

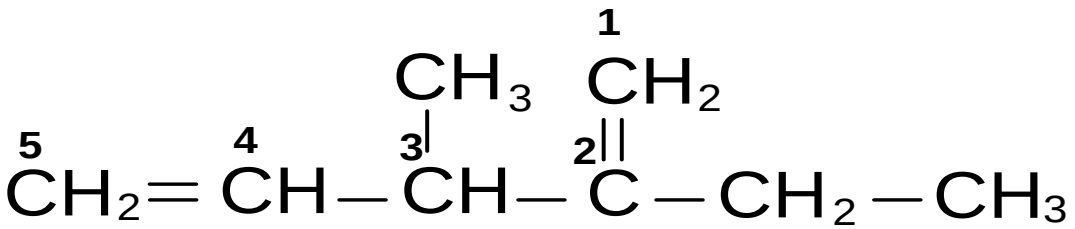


3-propyl-1- heptene

3- بروبيل -1- هبتن

نرقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثنائية. إن وجدت الرابطة الثنائية على أبعاد متساوية من الطرفين نبدأ من الطرف الأقرب للتفرع . ثم نكتب الاسم الكامل ونشير إلى موقع الرابطة المزدوجة (قبل أو بعد اسم الألكن)

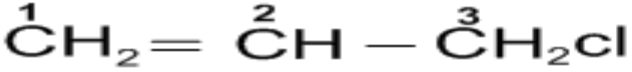
- **في حال وجود أكثر من رابطة مزدوجة نشير إلى مواقعها بعد إضافة كلمة (ديين- تريين- تترايين... بدلاً من آن).**

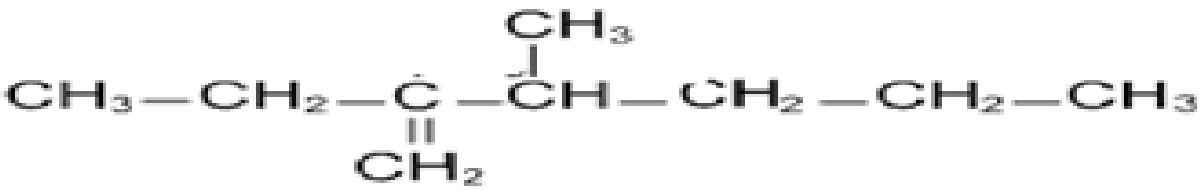


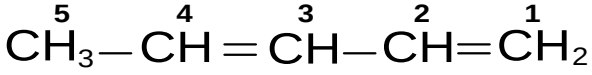
2- ايتل -3- ميتيل -4,1- بنتاديين

تُسمَّى المجموعات الألكيلية (أو البديلة) كالمعتاد ويشار إلى مواضعها بأرقام ذرات الكربون التي تتصل بها تلك المجموعات, وتذكر أولاً مع مراعاة ترتيبها ترتيباً أبجدياً.

ما تسمية هذه المركبات ؟؟؟؟؟

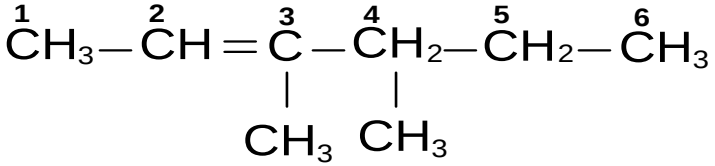




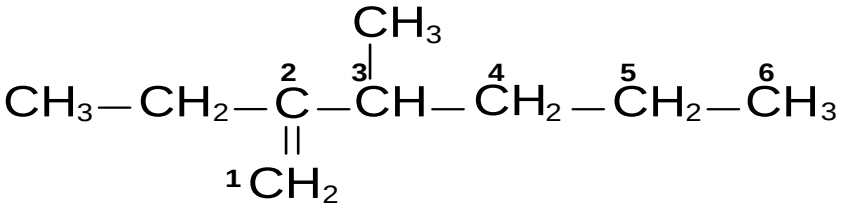


البنتادين $-3,1$

$(^{2}\Delta)$



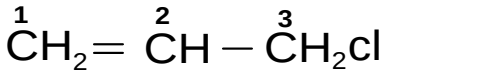
ثنائي ميتِل الهكسن 2 $-4,3$



2-ايتيل -3 مينيل الهكسن 1

بروبن $-$

propene

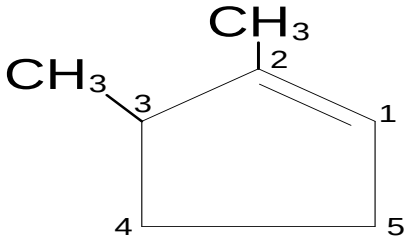


3 $-$ كلورو $-1-$ بروبن

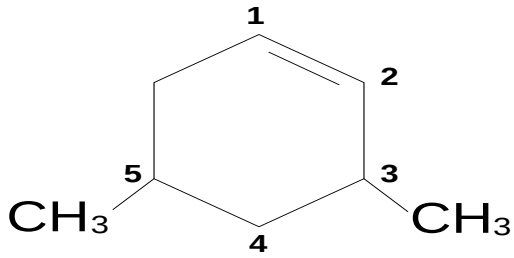
3$-$Chloro$-$ 1$-$ propene

تسمية الألكِنات الحلقية:

تُسمَّى بطريقة مشابهة حيث يعطى 2,1 لذرتي كربون الرابطة الثنائية مع إعطاء التفرع الأول الرقم الأصغري الممكن:



3-2- ثنائي ميتيل
سيكلو (حلقي) بنتِن



5,3 ــ ثنائي ميتل
حلقي هكسِن

الخواص الفيزيائية:تتمتع الفحوم الهيدروجينية غير المشبَّعة بخواص فيزيائية مشابهة للفحوم الهيدروجينية المشبعة لكونها مثل الألكانات مركبات لاقطبية فهي مركبات غير ذوابة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية (مثل البنزن). تزداد درجة غليان المركب الألكني بازدياد الوزن الجزيئي.

الخواص الكيميائية للألكِنات:

تعدُّ الألكِنات أشد فعالية من الألكانات بسبب نقطة الضعف في جزيئاتها وهي الرابطة المزدوجة

$$R-CH=CH-R' + A-B \longrightarrow R-\underset{A}{CH}-\underset{B}{CH}-R'$$

تفاعلات الضم.

ضم الهالوجينات:

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CH_2Br$$

الإيتيلن — 2,1 – ثنائي بروم الإيتان

ضم الهيدروجين

$$CH_3CH=CHCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

2– بوتن — بوتان

تضم الألكِنات الماء بوجود حموض ممددة معطية الاغوال

الفحوم الهيدروجينية غير المشبَّعة

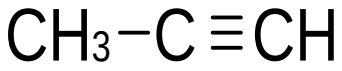
الألكينات "الأستيلينات"Alkynes

الزمرة الوظيفية:

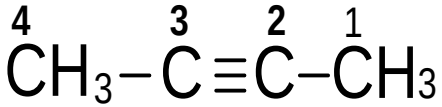
تتمتع الألكينات بالصيغة العامة **CnH2n-2** أبسط أفراد هذا الصنف هو الأستيلين:

تسمية الألكينات:

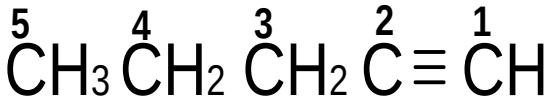
تُسمَّى الألكينات بالطريقة نفسها تسمية الألكنات، فمثلاً تُسمَّى الألكينات غير المتفرعة بالاستبدال بالنهاية أو اللاحقة (آن ane) في الألكان الموافق باللاحقة (إين yne) يتمُّ ترقيمٍ أطول سلسلة بحيث تأخذ ذرات كربون الرابطة الثلاثية أرقاماً أصغريه، ويُشار إلى موقع الرابطة الثلاثية بالرقم الأصغر لذرتي الكربون فيها:



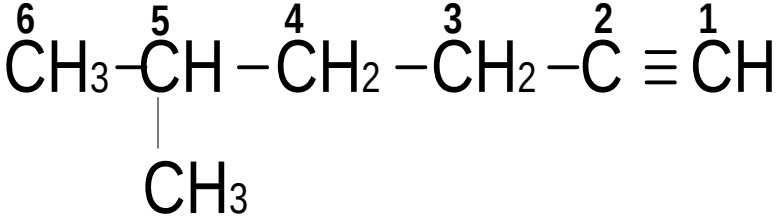
بروبين



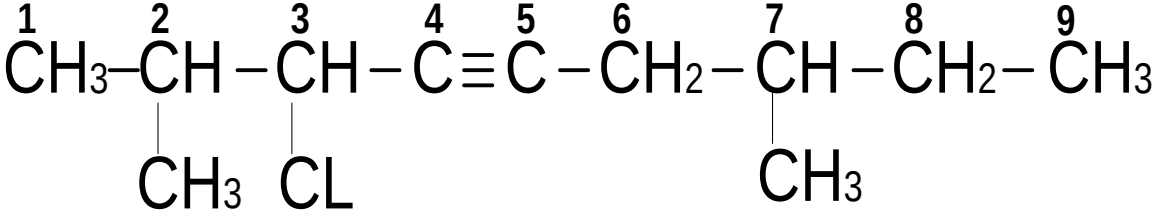
بوتين-2



بنتين-1

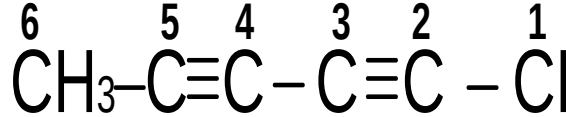


5- ميتيل- هكسين- 1

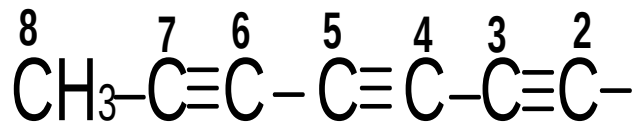


3- كلور- 2،7- ثنائي ميتيل النونين-4

إذا احتوى المركب على أكثر من رابطة ثلاثية فيُشار إلى الألكين باسم الألكان بعد الاستعاضة عن النهاية (أن) في اسم الألكان بالوسمة أو اللاحقة دي- اين أو تري- اين، للإشارة لعدد الروابط.

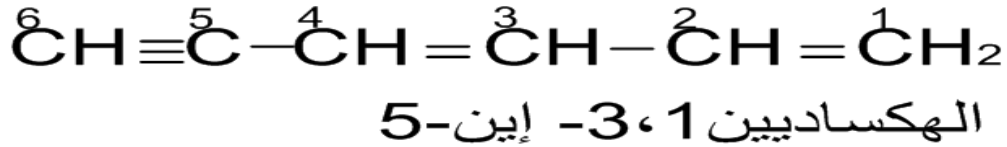


4،2- الهكسا دي- إين



6،4،2- أوكتا تري- إين

ويُعطى أصغر الأرقام إلى مجمل الروابط المضاعفة سواءً أكان ذلك عائداً إلى رابطة ثلاثية أو رابطة مزدوجة.
وإذا كان هناك احتمال الاختيار أُعطيت الروابط المزدوجة أصغر هذه الأرقام.



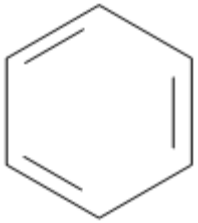
الهكساديين 1،3- إين-5

الخواص الفيزيائية:

تكون الحدود الأولى لهذه المركبات غازية في درجة الحرارة والضغط العاديين، أمَّا الحدود الصلبة فتبدأ من C14H26، تكون الألكينات الوسطية سائلة في الشروط نفسها. تكون انحلال الألكينات في الماءِ منخفض جداً إلاَّ أنَّها أكثر انحلالية من الألكِنات والألكانات, بل وتنحلّ أيضاً في المحلات العضوية. وإنَّ خاصية انحلال الأستيلين بالأسيتون هامة في عملية نقل وحفظ الغاز في أسطوانات فولاذية تحت ضغط مرتفع.

تتمتع الألكينات بخواص كيميائية مماثلة للألكِنات **تفاعلات الضم.**

المركبات العطرية (الأروماتية)



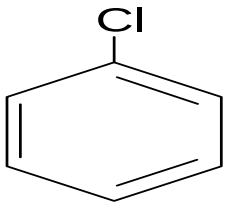
البنزن

المركبات العطرية تضم جميع المركبات الحلقية الحاوية على نواة البنزين التي تعدُّ عنصراً بنيوياً دائماً فيها

وبمقارنة الصيغة العامة للمركبات العطرية البنزينية CnH2n-6 بالصيغة العامة للالكن CnH2n والأستيلينات CnH2n-2 نلاحظ أنَّها أعلى بعدم الإشباع ومع ذلك فهي لا تقوم بتفاعلات الضم المميزة للمركبات غير المشبعة. وإنما نقوم بتفاعلات الاستبدال التي تميز الفحوم الهيدروجينية المشبَّعة, لا يتأكسد البنزن والمركبات المشابهة بالسهولة نفسها التي تتأكسد فيها الألكنات والألكينات ويُعزى ذلك إلى ثبات نواة البنزن.ولقد تمَّ عزل بعض المواد العطرية (الأروماتية) المعقدة من مصادر طبيعية.مثل: الهرمون الأنثوي الأسترون، والديازوبام الذي يستعمل كمهدئ.

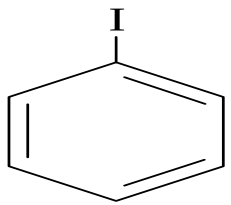
يؤدِّي التعرض الطويل للبنزن إلى خمود في نقي العظام ويتبعه نقص في تعداد كرياتٍ الدم البيضاء لذلك يُنصح بتجنب استعمال البنزن كمحلٍ في المخابر.

يوجد البنزن مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والفينول والكزيلين Xylene وغيرها في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري.ويمكننا تحضير البنزن ومشتقاته من البترول وذلك عن طريق تحويل المركب الأليفاتي إلى مركب عطري (أروماتي) ويتمُّ ذلك بمعاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين وبوجود عوامل



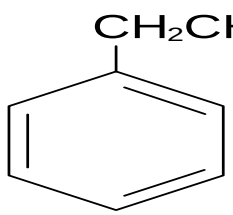
كلورو بنزن

Chlorobenzene



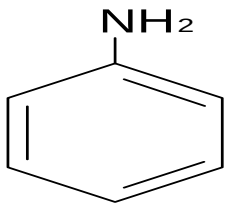
يودو بنزن

Iodobenzene



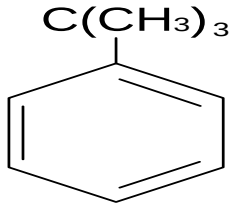
إيتل بنزن

Ethylbenzene



نترو بنزن

Nitrobenzene



ثالثي بوتيل بنزن

t -Butylbenzene

الخواص الكيميائية:

يُعدُّ البنزن مركباً ذا ثبات كبير فهو يبدي صعوبة واضحة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع وهذا يعود إلى الطاقة الإضافية اللازمة لنزع الخاصة العطرية.

إنَّ معظم التفاعلات التي تدخلها المركبات العطرية هي تفاعلات استبدال ذرات أو مجموعات لذرة أو ذرات الهيدروجين على الحلقة العطرية

الاغوال والفينولات

Alcohols and Phenols

- الاغوال (الكحولات) هي مركبات تحوي زمرة هيدروكسيلية (OH) مرتبطة الى كربون جذر الكيلي (R-OH).

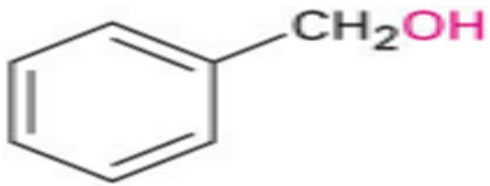
مثال الميتانول Methanol, CH_3OH

الغول الايتيلي C_2H_5OH Ethanol

- الفينولات هي مركبات تحوي زمرة هيدروكسيلية (OH) مرتبطة مع كربون حلقة بنزينية (Ar-OH).

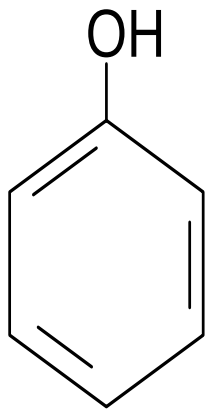
الفينول Phenol, C_6H_5OH

الاغوال البنزينية هي مركبات تحوي زمرة هيدروكسيلية (OH) مرتبطة مع كربون حلقة بنزينية بشكل غير مباشر.



Benzyl alcohol
(phenylmethanol)

© 2007 Thomson Higher Educati

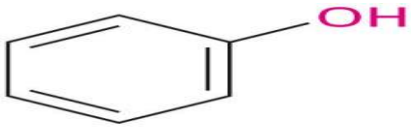


Phenol

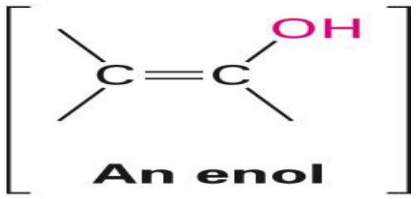
- الاينولات (enols)هي مركبات تحوي زمرة هيدروكسيلية (OH) مرتبطة مع ذرة كربون مساهمة بتشكيل الرابطة مضاعفة

An alcohol

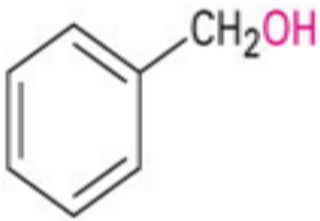
© 2007 Thomson Higher Education



A phenol



An enol



Benzyl alcohol
(phenylmethanol)

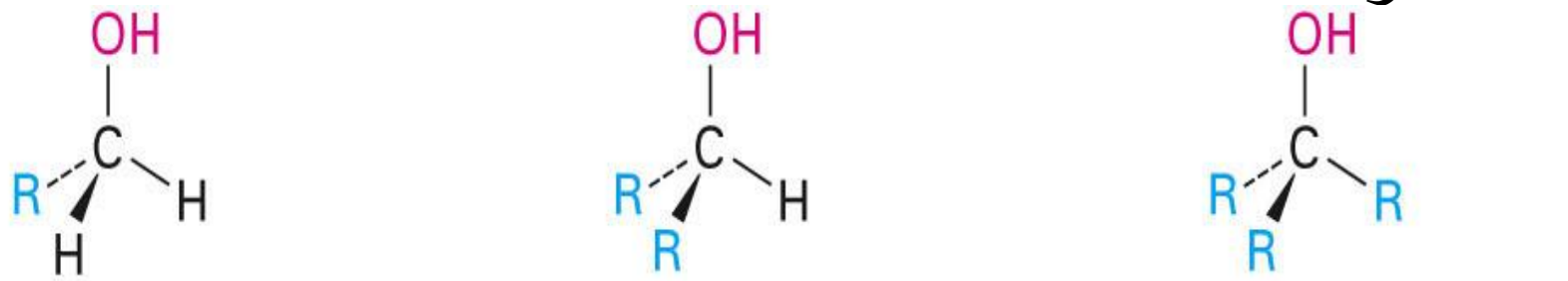
© 2007 Thomson Higher Educati

تصنيف الأغوال:

- تصنف الأغوال حسب طريقتين:

I- حسب طبيعة ذرة الكربون المرتبطة مباشرة بالزمرة الهيدروكسيلية: وفق هذه الطريقة تقسم الأغوال إلى:

- **الأغوال الأولية:** تكون ذرة الكربون الحاملة لزمرة الهيدروكسيل مرتبطة بذرة كربون أخرى فقط.
- **الأغوال الثانوية:** تكون ذرة الكربون الحاملة لزمرة الهيدروكسيل مرتبطة بذرتي كربون
- **الأغوال الثالثية:** تكون ذرة الكربون الحاملة لرمرة الهيدروكسيل مربتطة بثلاث ذرات



A primary (1°) alcohol A secondary (2°) alcohol A tertiary (3°) alcohol

© 2007 Thomson Higher Education

II- حسب عدد زمر الهيدروكسيل:

تنقسم الأغوال إلى:

1- أحادية: تحتوي على زمرة هيدروكسيلية واحدة

مثال: CH_3OH، CH_3CH_2OH

2- ثنائية: تحتوي على زمرتين من الهيدروكسيل ويطلق عليها اسم الغليكولات

مثال: $CH_2OH - CH_2OH$ الإيتلين غليكول.

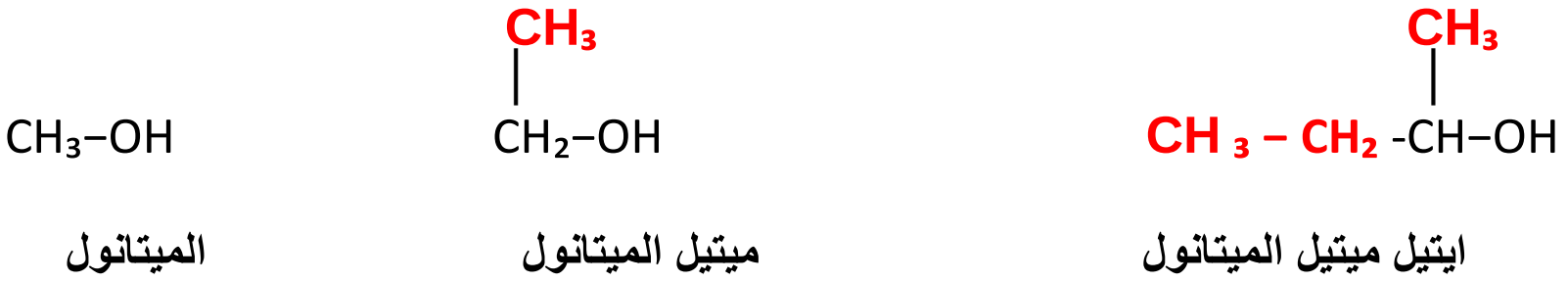
3- ثلاثية: تحتوي على ثلاث زمر من الهيدروكسيل ويطلق عليها اسم الغليسيرينات.

مثال: $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$ (الغليسيرين – غليسرول)

4- رباعية: تحتوي 4 زمر ويطلق عليها الأريترينات والخماسية البنتينات والسداسية الهكسينات والسباعية الهبتينات .....

ثانياً: التسمية كمشتقة من الميتانول (الكربينول) (CH_3OH):

تعد الأغوال حسب هذا النمط وكأنها مشتقة من حدها الأول وهو الغول الميتيلي (الكربينول) فالغول المسمى هو غول ميتيلي استعضنا عن ذرة هيدروجين أو أكثر من جذره الميتيلي بعدد مماثل من الجذور العضوية



الميتانول | ميتيل الميتانول | ايتيل ميتيل الميتانول

تسمية الأغوال أحادية الهيدروكسيل:

أولاً: النمط الشائع:

وفيه يطلق على بعض الأغوال أسماء تدل على منشئها

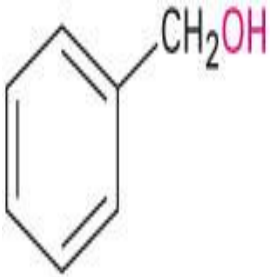
أو تعتبر مشتقات للجذور الألكيلية المتحدة بالهيدروكسيل

CH_3OH غول الخشب – الغول الميتيلي

CH_3CH_2OH غول الحبوب – الغول الإيتيلي

$CH_3CH_2CH_2OH$ الغول البروبيلي النظامي

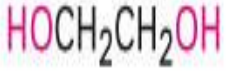
CH_3-CHOH-CH_3 الغول أيزو البروبيلي



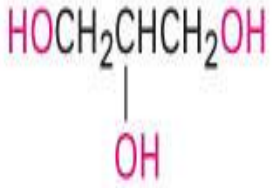
Benzyl alcohol
(phenylmethanol)

Allyl alcohol
(2-propen-1-ol)

tert-Butyl alcohol
(2-methyl-2-propanol)



Ethylene glycol
(1,2-ethanediol)



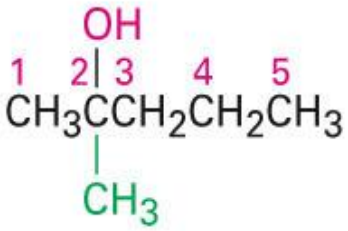
Glycerol
(1,2,3-propanetriol)

© 2007 Thomson Higher Education

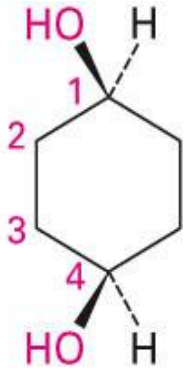
IUPAC Rules for Naming Alcohols

- **Select the longest carbon chain containing the hydroxyl group, and derive the parent name by replacing the *-e* ending of the corresponding alkane with *-ol***
- **Number the chain from the end nearer the hydroxyl group**
- **Number substituents according to position on chain, listing the substituents in alphabetical order**

- **نختار أطول سلسلة حاوية على الزمرة الهيدروكسيلية ويسمى الغــول باسم الفحم الهيدروجيني المشتق منها بعد إضافة اللاحقة (أول).**
- **نرقم السلسلة بدءاً من الطرف القريب من الزمرة الهيدروكسيلية.**
- **ترقم المتبادلات حسب وضعها في السلسلة**
- **تكتب حسب تسلسلها الهجائي اللاتيني**
- **إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل يستخدم المقاطع اللاتينية Di، Tri (دي – تري) للإشارة إلى عددها ونذكر هذه المقاطع مباشرة قبل المقطع الدال على الغول**



2-Methyl-2-pentanol
(New: 2-Methylpentan-2-ol)



***cis*-1,4-Cyclohexanediol**
(New: *cis*-Cyclohexane-1,4-diol)

3-Phenyl-2-butanol
(New: 3-Phenylbutan-2-ol)

© 2007 Thomson Higher Education

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}HOH-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$$

إيتيل فينيل الميتانول (كمشتق من الميتانول)

البنتن 1 أول 3 (جينف)

$$\overset{1}{C}H_2OH-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_2OH$$

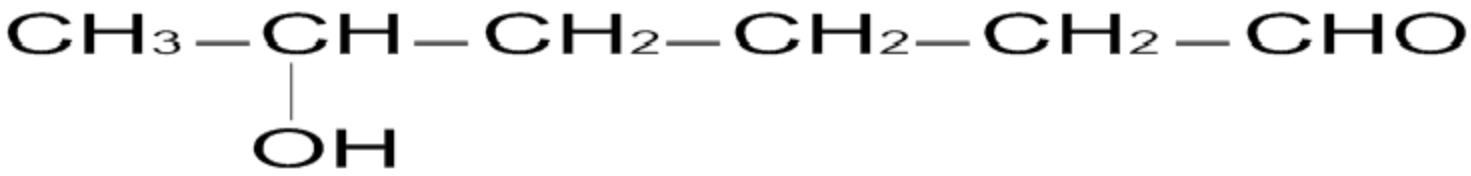
بوتين 2 ديول 4,1

$$\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_2OH$$

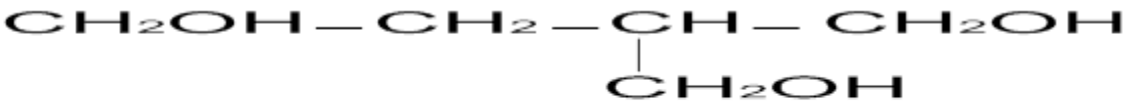
بروبن 2 أول 1

ملاحظة هامة:

يشار إلى زمرة الهيدروكسيل بكلمة (هيدروكسي) عندما تكون الأفضلية في التسمية لزمرة أخرى موجودة في المركب كزمرة رئيسية أو عندما تقع الزمرة OH في سلسلة جانبية



5- هيدروكسي الهكسانال



2- هيدروكسي الميتيل البوتان ديول 1،4

تسمية الغليكولات أو الأغوال ثنائية الهيدروكسيل:

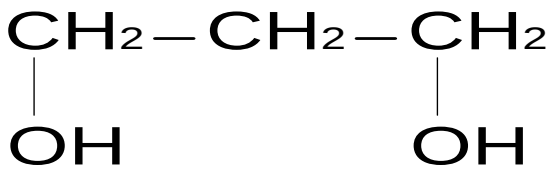
1- النمط الشائع في التسمية:

تشتق الأسماء الشائعة لـ α الغليكولات من أسماء الألكنات الموافقة

CH_2OH-CH_2OH الإيتيلين غليكول

أما الغليكولات β- γ

التي تحوي على زمرتي الهيدروكسيل في نهايتي السلسلة الكربونية فتدعى بحسب عدد زمر الميتيلين (CH_2) في الجزيء

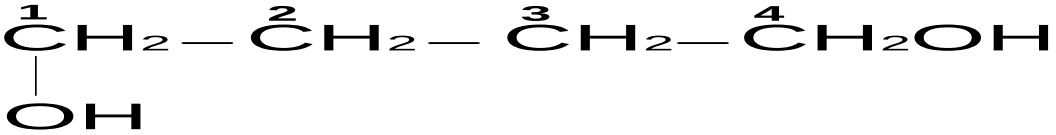


ثلاثي ميتيلين الغليكول (الشائع)

2- نمط IUPAC في التسمية:

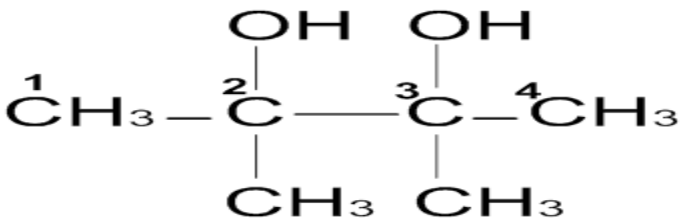
يُلجأ لتسمية الغليكولات بحسب نمط الاتحاد الدولي إلى اسم الفحم الهيدروجيني المشبع وإضافة كلمة ديول.

أمثلة:



رباعي ميتيلين الغليكول (شائعة)

البوتان ديول (1،4) (جنيف)

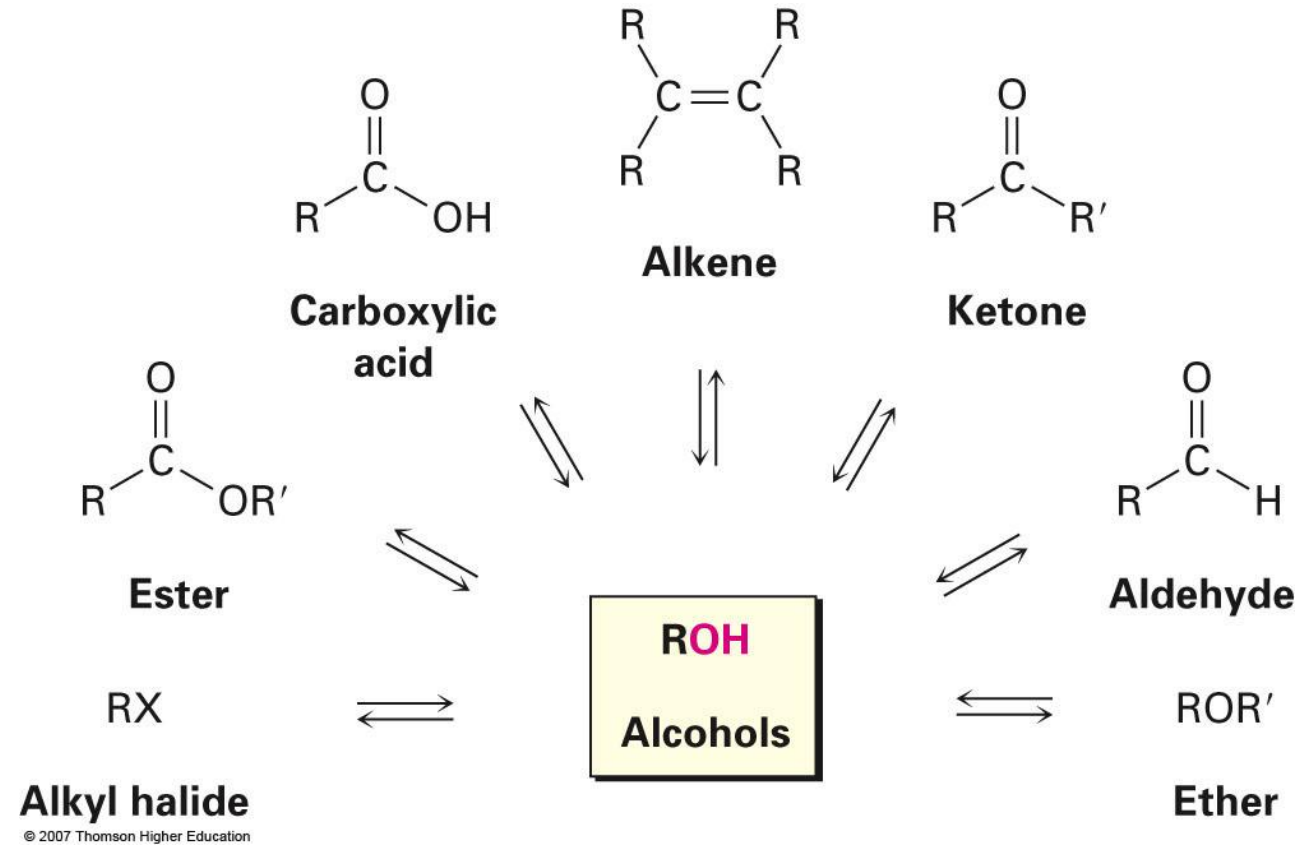


رباعي ميتيل الغليكول (الشائعة)

3,2 ثنائي ميتيل البوتان ديول (3,2) (جنيف)

Preparation of Alcohols : تحضير الاغوال

- تشتق الاغوال من عدد مختلف من المركبات
- يمكن للزمرة الغولية ان تتحول الى زمر وظيفية اخرى
- هذا ما يجعل الاغوال (الكحولات) مفيدة في التحضير



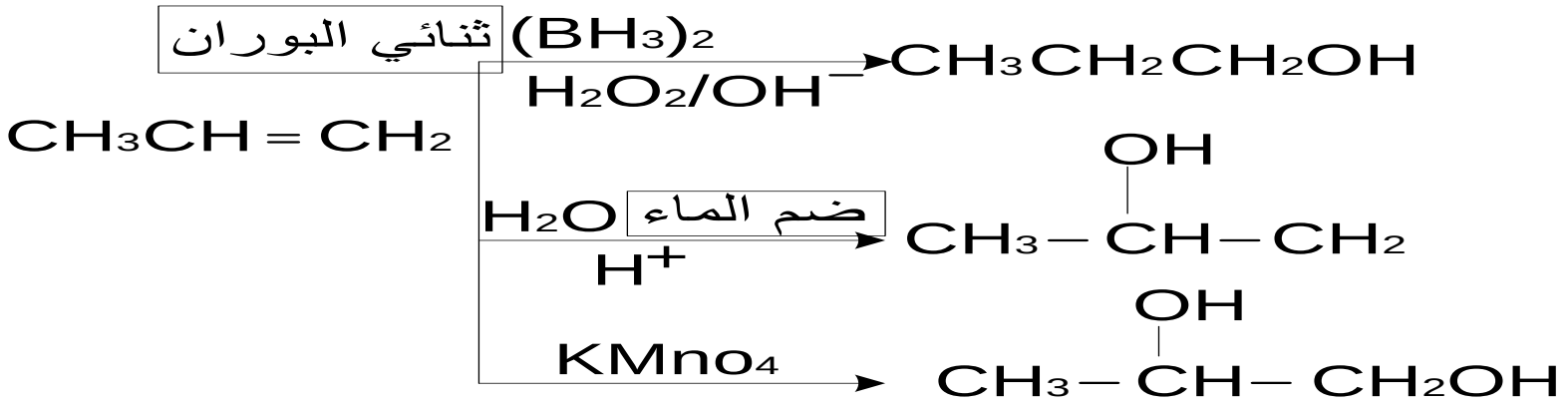
© 2007 Thomson Higher Education

تحضير الأغوال:

الطرائق العامة

1- من الألكنات:

هناك بعض الطرق يمكن اتباعها لتحضير بعض الأغـــوال مثل إضافة ثنائي البوران إلـــى الألكنـــات وكـــذلك أكســـدتها بواسطة البرمنغنات أو بواسطة إضـــافة مركبـــات الزئبـــق وانتزاعها أو ضم الماء إليها.

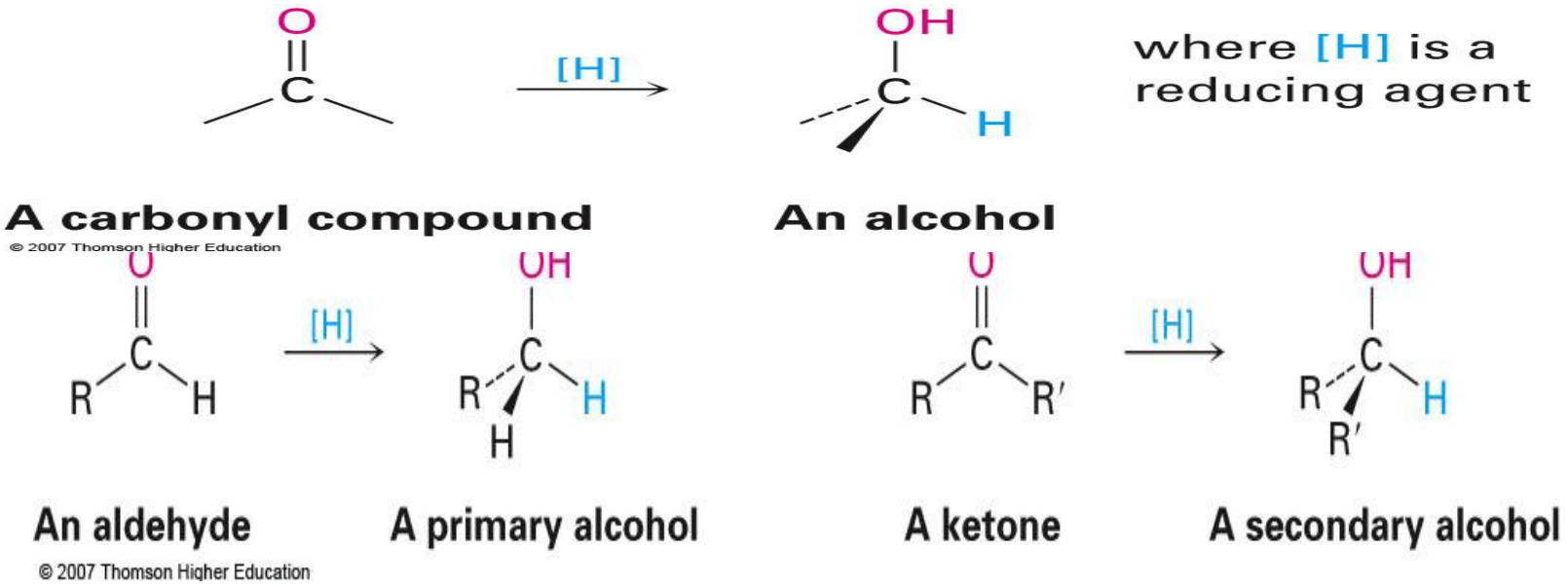


2- حلمهة هاليدات الألكيل:

$$R-X + OH^{-}(or H_2O) \longrightarrow R-OH + X^{-}(or HX)$$

$$CH_3CH_2CH_2Br + NaOH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OH + NaBr$$

3-إرجاع(reduction) المركبات الكربونيلية:

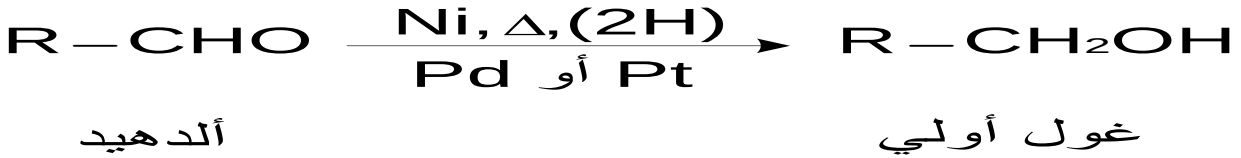


يمكن إرجاع مجموعة الكربونيل بوجود وسيط معدني:

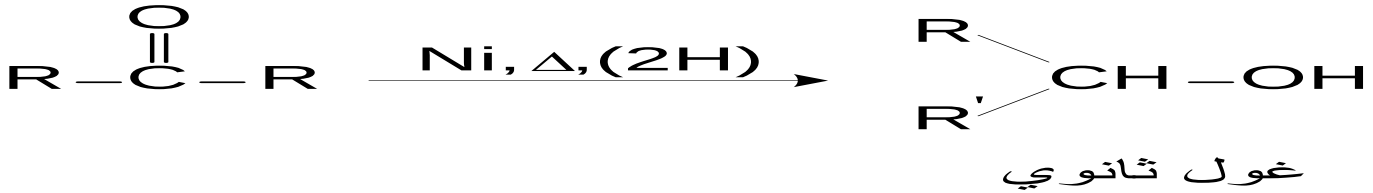
Ni، أو Pt أو pd أو $LiALH_4$ أو $NaBH_4$

ويتم إرجاع المركبات الكربونيلية إلى ما يلي:

A) إرجاع الألدهيدات ويعطي أغوالاً أولية Aldehydes gives primary alcohols



B) إرجاع الكيتونات ويعطي الأغوال الثانوية Ketones gives secondary alcohols



من الكواشف المرجعة

- **$NaBH_4$(Sodium Borohydride) is not sensitive to moisture and it does not reduce other common functional groups**
- **$LiAlH_4$ (Lithium aluminum hydride) is more powerful, less specific, and very reactive with water**
- **Aldehyde reduction**

Butanal — **1-Butanol (85%) (a 1° alcohol)**

Ketone reduction

Dicyclohexyl ketone — **Dicyclohexylmethanol (88%) (a 2° alcohol)**

© 2007 Thomson Higher Education

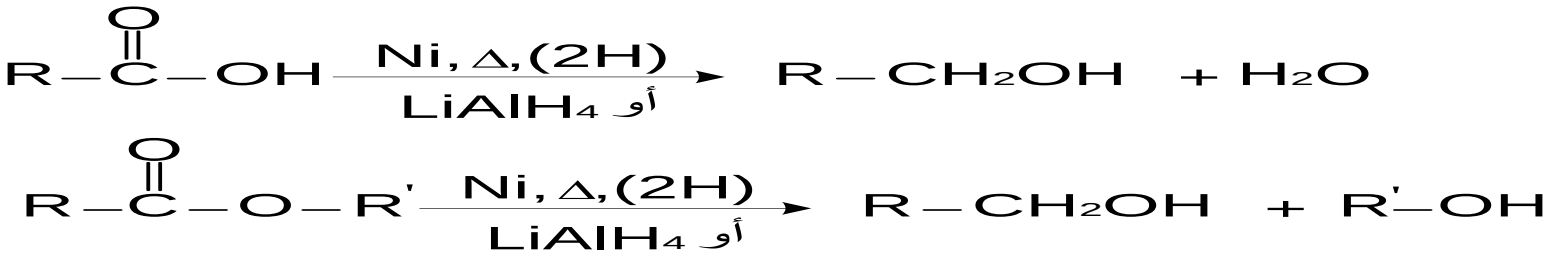
ثنائي حلقي هكسيل الكيتون

4- إرجاع الأسترات والحموض الكربوكسيلية:

Reduction of Carboxylic Acids and Esters

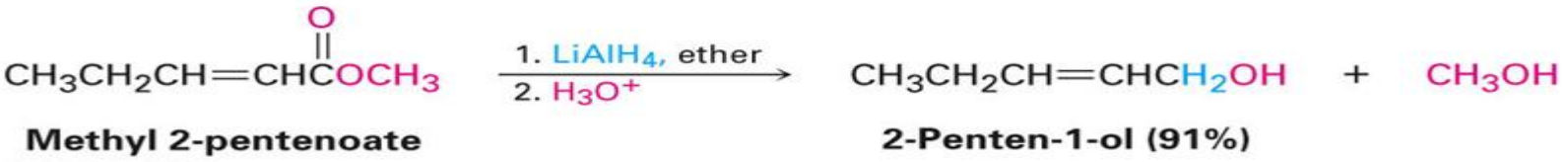
- ترجع هذه المركبات لتعطي اغوال اولية

- **Carboxylic acids and esters are reduced to give primary alcohols (اغوال اولية)**
- **$LiAlH_4$ is used because $NaBH_4$ is not effective**



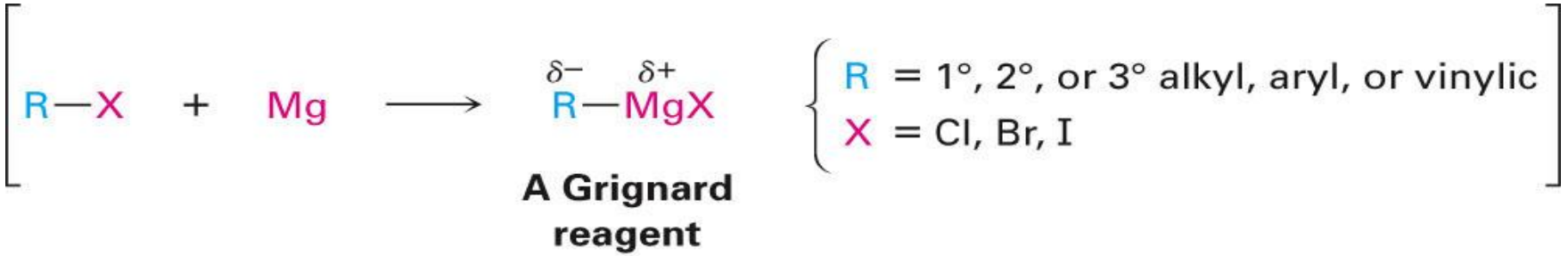
تشتق أسماء الإسترات من اسم الغول والحمض الكربوكسيلي المكونين لها

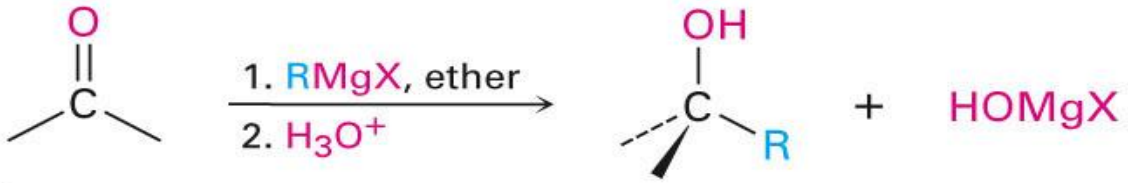
Ester reduction



5- ضم كواشف غرينيار RMgX إلى المركبات الكربونيلية:

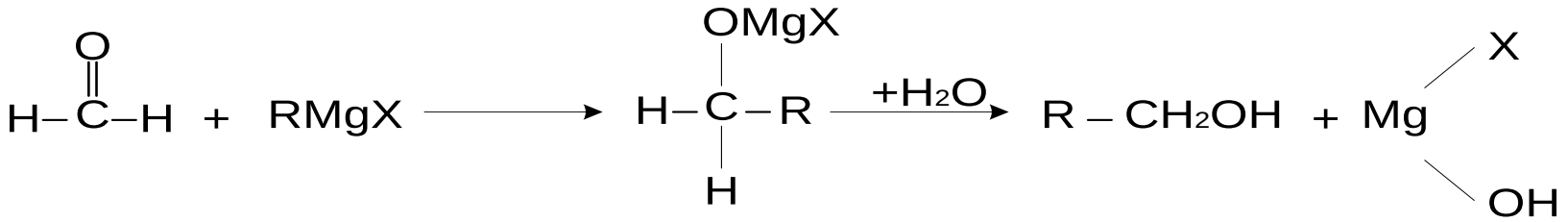
- **Alkyl, aryl, and vinylic halides react with magnesium in ether or tetrahydrofuran to generate Grignard reagents, RMgX**
- **Grignard reagents react with carbonyl compounds to yield alcohols**





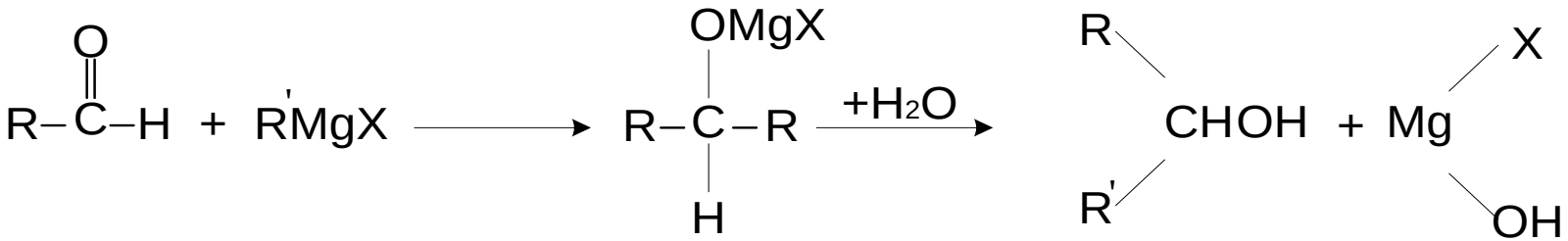
© 2007 Thomson Higher Education

- عند ضم كواشف غرينيار إلى الألدهيدات نحصل على الأغــوال الثانويــة عــدا الفورم الألدهيد أو ألدهيد النمل (H-CHO) فالناتج حتماً غول أولي.
- وتتشكل بقية الأغوال الثانوية من بقية الألدهيدات



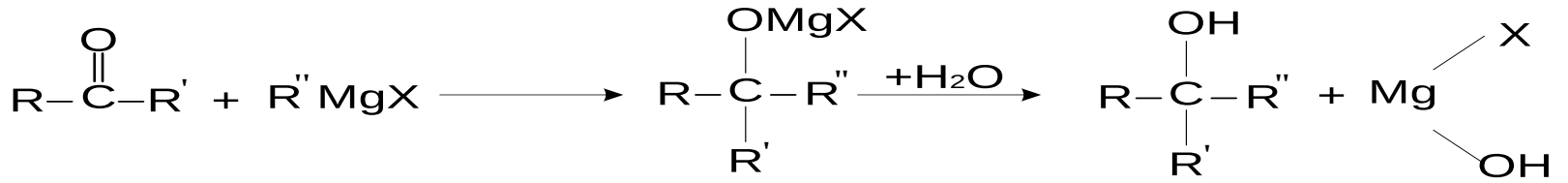
كاشف غرينيار ألفورم ألدهيد

غول أولي

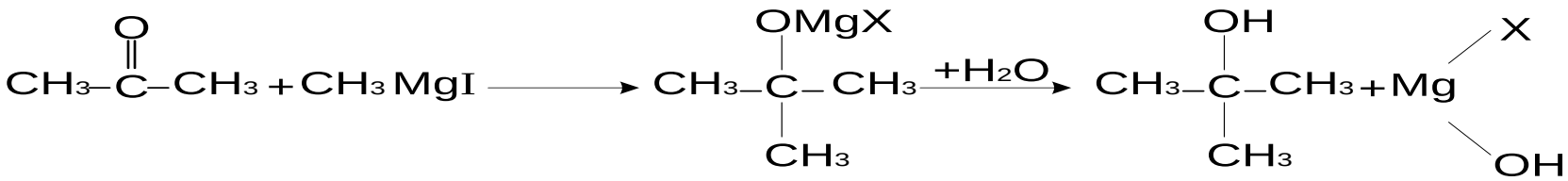


غول ثانوي

- أما تفاعل **الكيتونات** مع كواشف غرينيار فنحصل على **الأغوال الثالثية**:

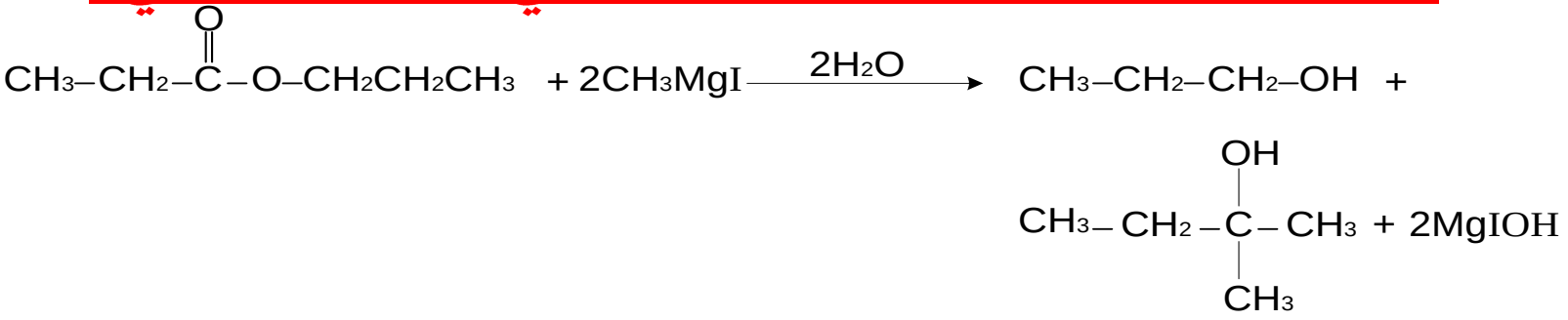


كيتون كاشف غرينيار غول ثالثي

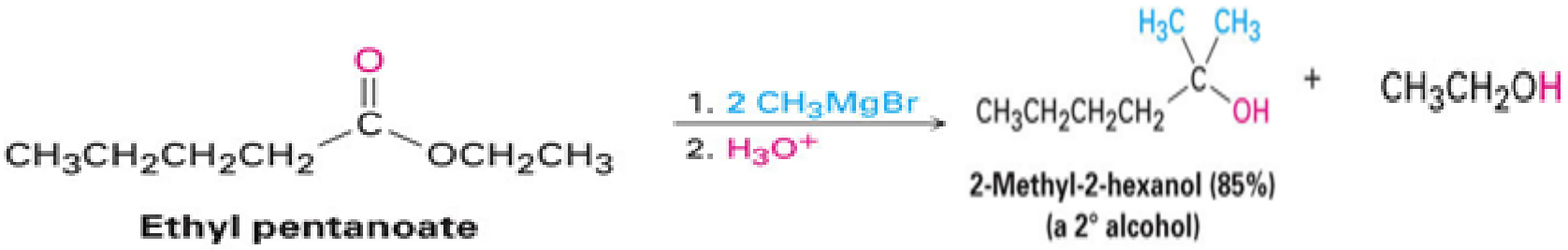


أسيتون كاشف غرينيار غول ثالثي البوتيل

1. كما أن ضم كواشف غرينيار إلى الأسترات يعطي غول أولي وكيتون
2. الذي يتفاعل مرة ثانية مع كاشف غرينيار ونحصل على غول ثالثي
3. **وبالتالي فإن الناتج النهائي لتفاعل الأسترات مع كواشف غرينيار هو غول أولي وغول ثالثي.**



2 ميتيل البوتانول 2(ثالثي البروبانول)



© 2007 Thomson Higher Education

أما ضم **الحموض الكربوكسيلية إلى كواشف غرينيار** لا يعطي الأغوال وإنما فحوم وملح المغنزيوم للحمض الكربوكسيلي.

$$R-COOH + R'MgX \longrightarrow R-COOMgX + R'H$$

ثانياً: الطرق الخاصة:

I) تخمر النباتات الحاوية على النشاء للحصول على الإيتانول:

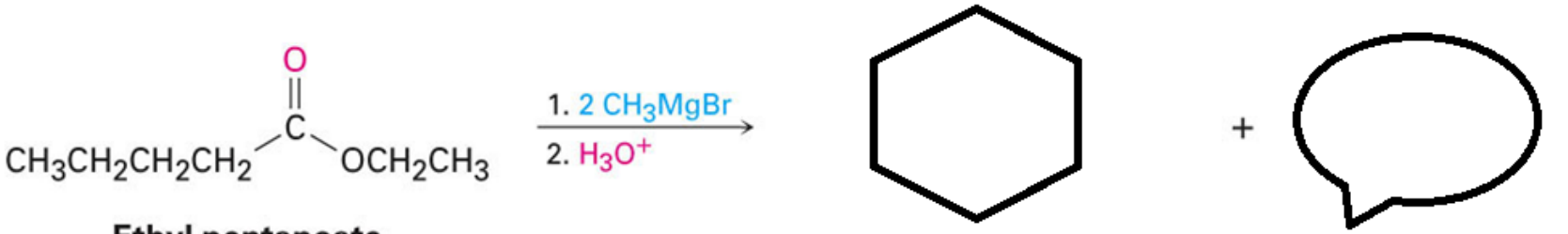
$$\text{نشاء من النبات} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

2) تفاعل الهيدروجين مع أول أكسيد الكربون للحصول على الميتانول:

$$2CO + 4H_2 \xrightarrow[\text{كوبالت}]{ZnO/\ \Delta} 2CH_3OH$$

وبدرجة حرارة عالية جداً 350^o C

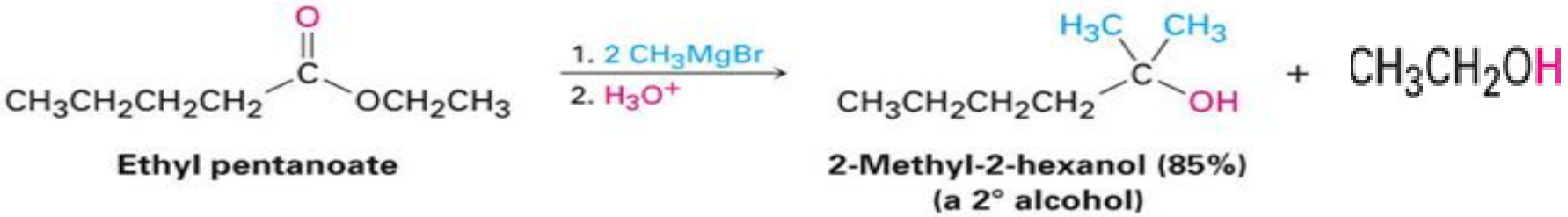
ما هو ناتج هذا التفاعل ؟؟؟؟؟



Ethyl pentanoate

الاسم باسم الجذر الألكيلي للغول

تشتق أسماء الإسترات من اسم الغول والحمض الكربوكسيلي المكونين



Ethyl pentanoate

2-Methyl-2-hexanol (85%)
(a 2° alcohol)

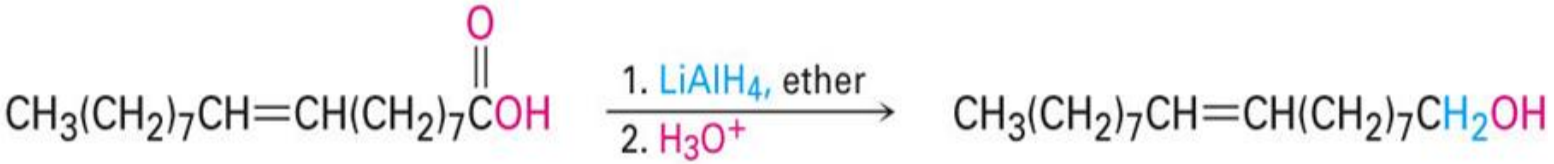
© 2007 Thomson Higher Education

ما هو ناتج هذا التفاعل ؟؟؟؟؟

Carboxylic acid reduction

9-Octadecenoic acid
(oleic acid)

Carboxylic acid reduction



9-Octadecenoic acid
(oleic acid)

9-Octadecen-1-ol (87%)

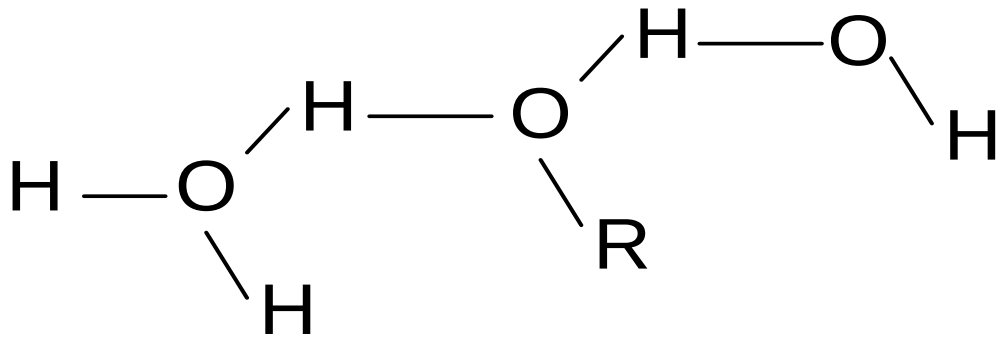
خصائص الاغوال

الفيزيائية والكيميائية

الخواص الفيزيائية:

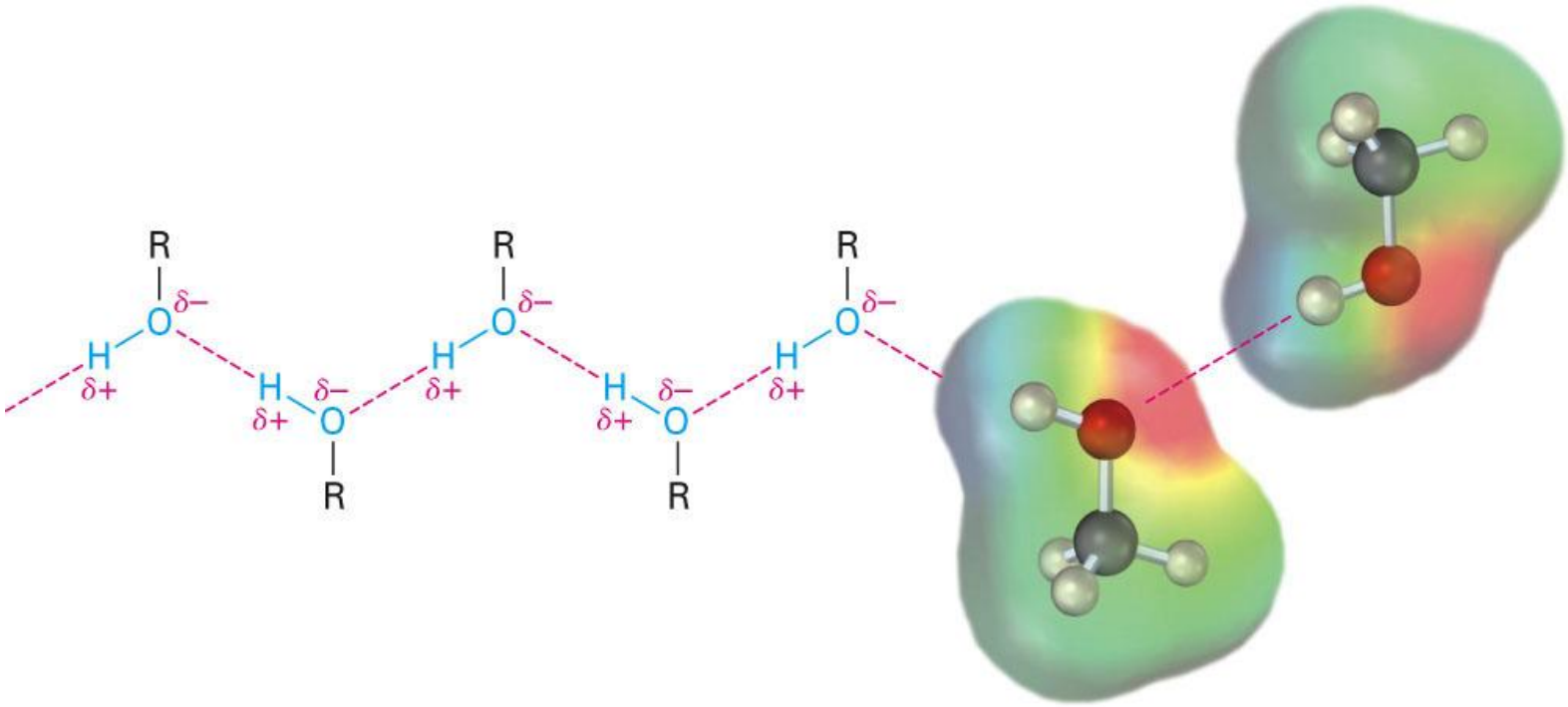
تمتاز الأغوال بدرجات غليان أعلى بكثير من درجات غليان الإيترات والفحوم الهيدروجينية ذات الوزن الجزيئي المماثل أو القريب منها، يعود ذلك إلى مقدرة جزيئات الأغوال تشكيل روابط هيدروجينية مع بعضها،

ومن الملاحظ أنه كلما ازداد طول السلسلة الهيدروكربونيةٍ للأغوال، ينخفض امتزاجها في الماء ، ويصبح سلوكها ميالاً لسلوك الفحوم الهيدروجينية.



تعزى قلة تطاير هذه المركبات أيضاً إلى الرابطة الهيدروجينية التي تعمل على تجميع الكتل الجزيئية.

هذه التجاذبات بين الجزئيات الموجودة في الحالة السائلة وليس في الطور الغازي، هي التي تؤدي الى ارتفاع درجة غليان المحلول



© 2007 Thomson Higher Education

الخواص الكيميائية:

يمكن أن تتضمن تفاعلات الأغوال كسر إحدى رابطتين:

الرابطة C - OH وخروج الزمرة OH–،

أو الرابطة O - H وخروج H– الهيدروكسيلي،

وأي تفاعل من التفاعلين يمكن أن يشتمل على استبدال، حيث تحل زمرة ما محل الزمرة OH

–الهالوجينات(هاليدات الهيدروجين أوثلاثي هاليدات الفسفور)

–زمرة أمينية

أو حذف حيث تتشكل رابطة مزدوجة.

أولاً التفاعلات المؤدية إلى شطر الرابطة C – OH:

- **التفاعل مع هاليدات الهيدروجين:**

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

$HCl < HBr < HI : HX$ تفاعلية

وتتعلق شروط التفاعل بنوع الغول:

يتفاعل الغول الثالثي مع هالوجين الهيدروجين في شروط لطيفة وذلك في درجة الحرارة العادية لدقائق قليلة وبوجود كاشف لوكاس وفق المعادلة:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + HX \xrightarrow[\text{درجة الحرارة العادية}]{ZnCl_2/HCl,\ \Delta} (CH_3)_3CX + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + HCl \xrightarrow[\text{عالية } \Delta]{ZnCl_2/HCl} CH_3CH_2Cl + H_2O$$

- **التفاعل مع ثلاثي هاليدات الفسفور.**

لهذه الطريقة أفضليته لتحضير هاليد ألكيل من الأغوال

$$3ROH + PX_3 \longrightarrow 3R-X + H_3PO_3$$

$$(PX_3=PBr_3,PT_3)$$

التفاعل مع زمرة أمينية.

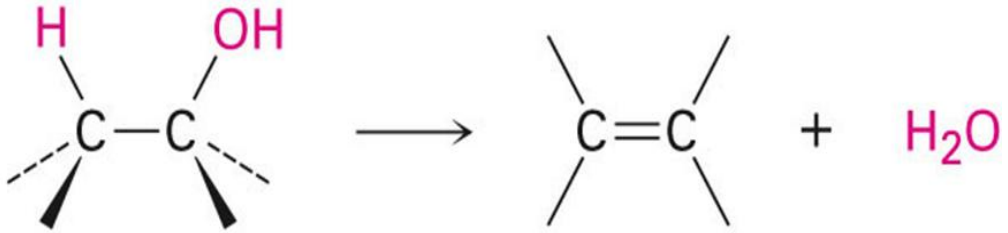
$$ROH + NH_3 \xrightarrow[\Delta \text{ عالية}]{\text{ألومين}} RNH_2 + H_2O$$

النشادر الأمين

- **. تفاعلات حذف الماء وتشكيل:**

❖ **الألكنات: إن سهولة حذف الماء من الغول تختلف حسب طبيعة هذا الغول.**

A dehydration reaction



© 2007 Thomson Higher Education

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[180^\circ]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-OH \xrightarrow[100^\circ]{H_2SO_4} CH_3-CH=CH_2 + H_2O$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}}}-OH \xrightarrow[60^\circ]{H_2SO_4} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_2O$$

- **كما يمكن الاستعاضة عن الشروط القاسية المتمثلة بالحرارة العالية وذلك باستخدام أوكسي كلور الفوسفور $POCl_3$ بوسط**

❖ **الإيترات: إن تشكيل الإيترات بحاجة إلى وجود جزيئتين من الغــول مع حمض الكبريت المركز كوسيط وبدرجة حرارة 140 Cº**

أو يمر بخار غول على مسحوق من كبريتات الألمنيوم بدرجة 200Cº

$$2ROH \xrightarrow[140^{\circ}]{H_2SO_4} ROR + H_2O$$

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140^{\circ}]{H_2SO_4} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O$$

ثانياً: التفاعلات المؤدية إلى شطر الرابطة: O ـــــ H

- تفاعلات الأغوال بوصفها حموضاً:

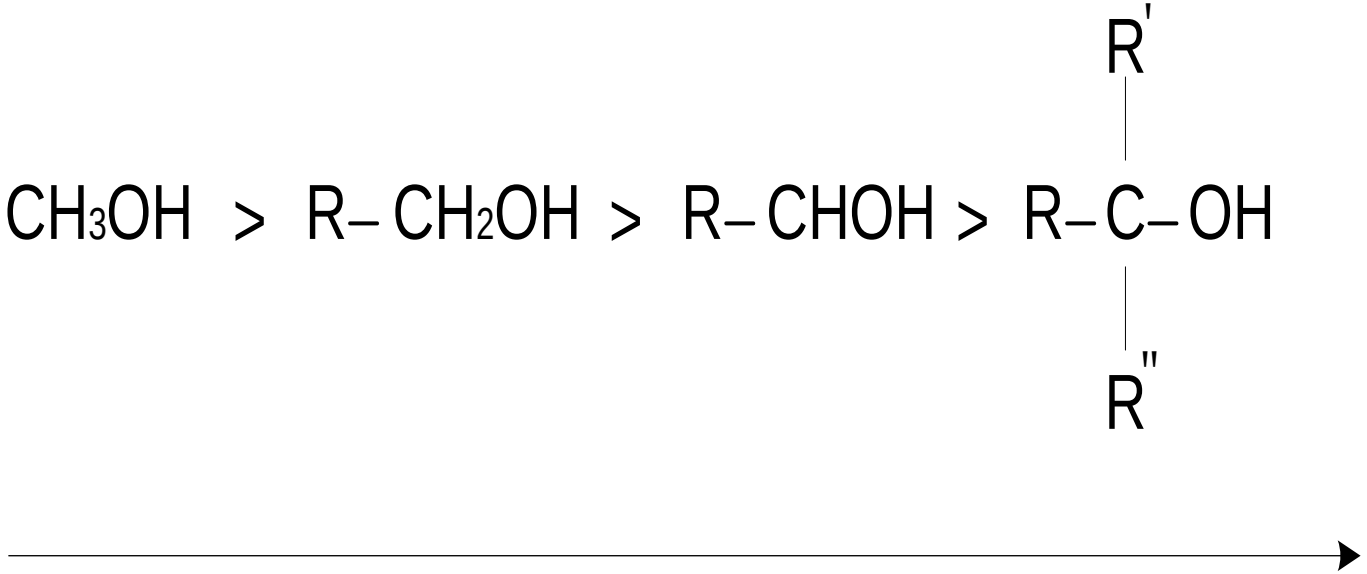
التفاعل مع المعادن الفعالة وتشكل الكوكسيدات (Na , K , Mg, AL)

$$RO-H + Na \longrightarrow RONa + 1/2H_2$$

$$CH_3OH + Na + CH_3ONa + 1/2H_2$$

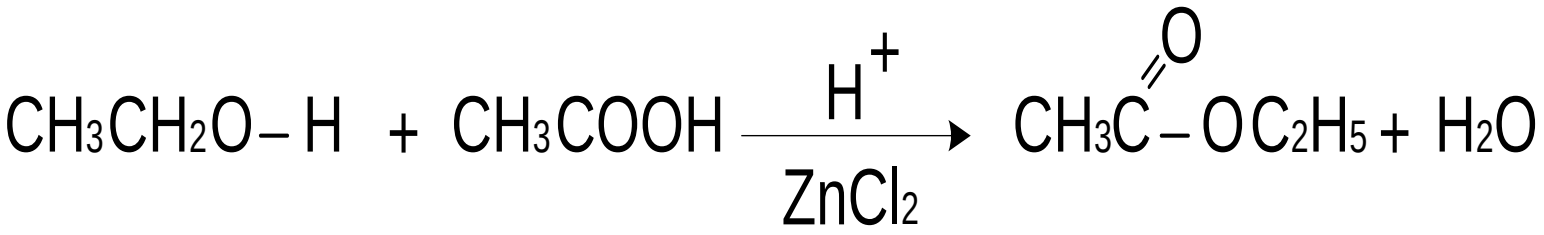
ملاحظة: هذه التفاعلات تكون عنيفة مع الأغوال ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة أما الأغوال العالية فتحدث أحياناً لوحدها وتحتاج إلى حرارة

وتتدرج حموضة الأغوال وفق الترتيب التالي



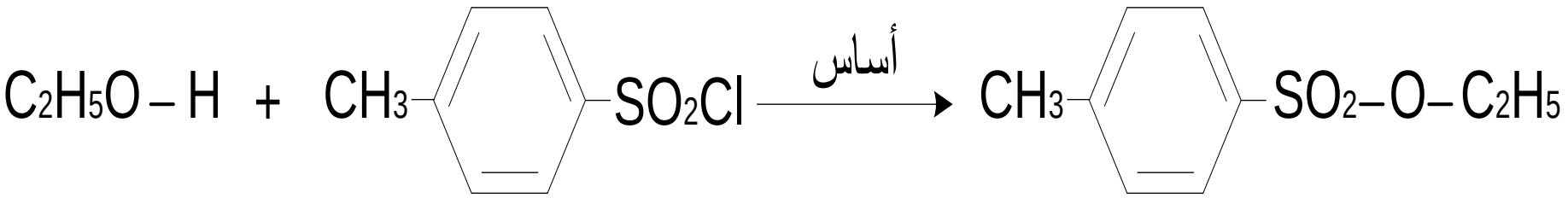
تتناقص الحموضة باتجاه السهم

➢ استبدال الهيدروجين الهيدروكسيلي بجذر أسيلي وتشكيل الأسترات:



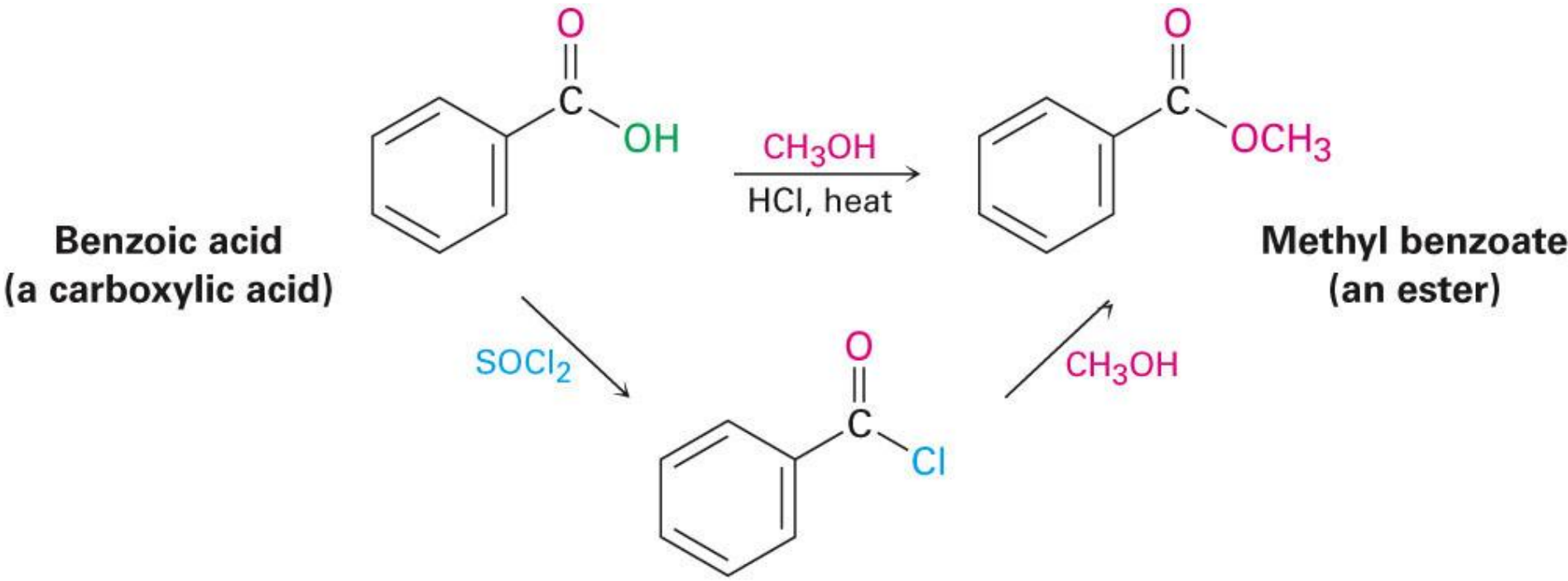
حمض الخل (الأسيتيك)
(حمض كربوكسيلي)

أسيتات الإيتيل



كلوربار اتولوين سنلفونيل;
(كلور الحمض)

Conversion of Alcohols into Esters



© 2007 Thomson Higher Education

ثالثا: أكسدة الأغوال:

تتضمن أكسدة الغول فقدان واحد أو أكثر من الهيـــدروجينات (α) الموجودة لدى الكربون الحامل للزمرة –OH ويعتمد نوع المنـــتج على عدد هذه الهيدروجينات α التي يحتويها الغول أي يعتمد علـــى ما إذا كان الغول أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً.

فالغول الأولي يحتوي على هيدروجينين α ويستطيع إمـــا فقـــدان واحد منها ليشكل ألدهيد

أو فقدان كليهما ليشكل حمضاً كربوكسيلياً وذلك باستخدام المؤكسدات

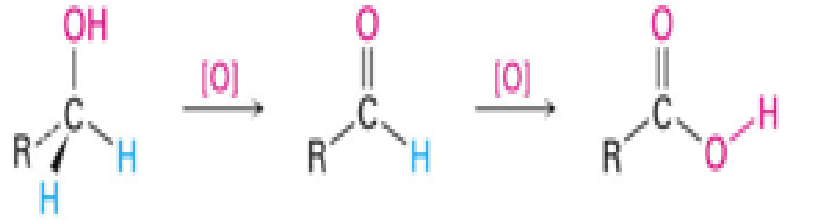
ويستطيع **الغول الثانوي** أن يفقد هيدروجينيه α الوحيد ويشكل **كيتون**

أما **الغول الثالثي** فإنه لا يحتوي على هيدرجينات α ومن ثم فإنه **لا يتأكسد**

Oxidation of Alcohols

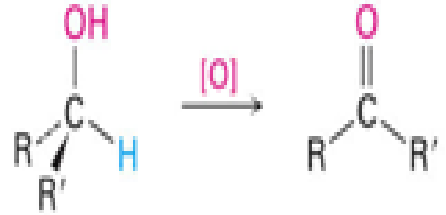
Can be accomplished by inorganic reagents, such as $KMnO_4$, CrO_3, and $Na_2Cr_2O_7$ or by more selective, expensive reagents

Primary alcohol



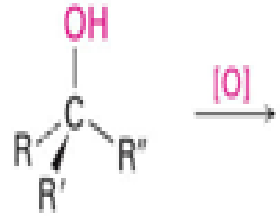
An aldehyde A carboxylic acid

Secondary alcohol



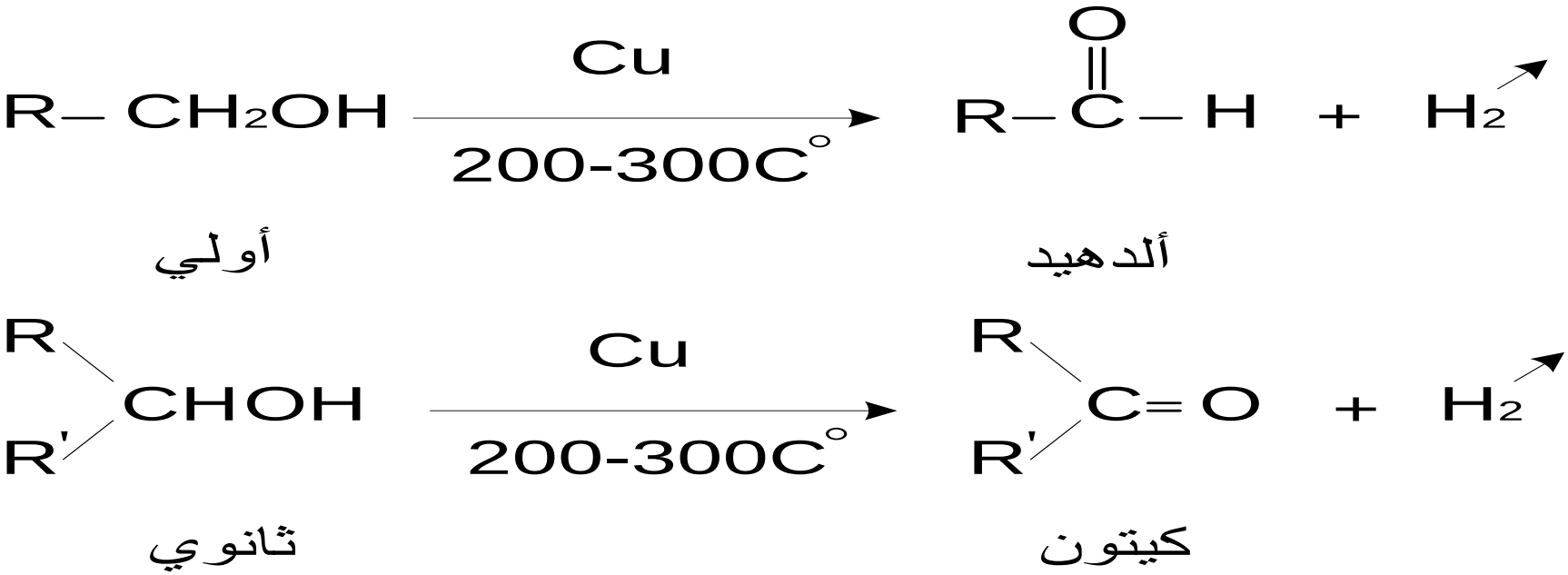
A ketone

Tertiary alcohol

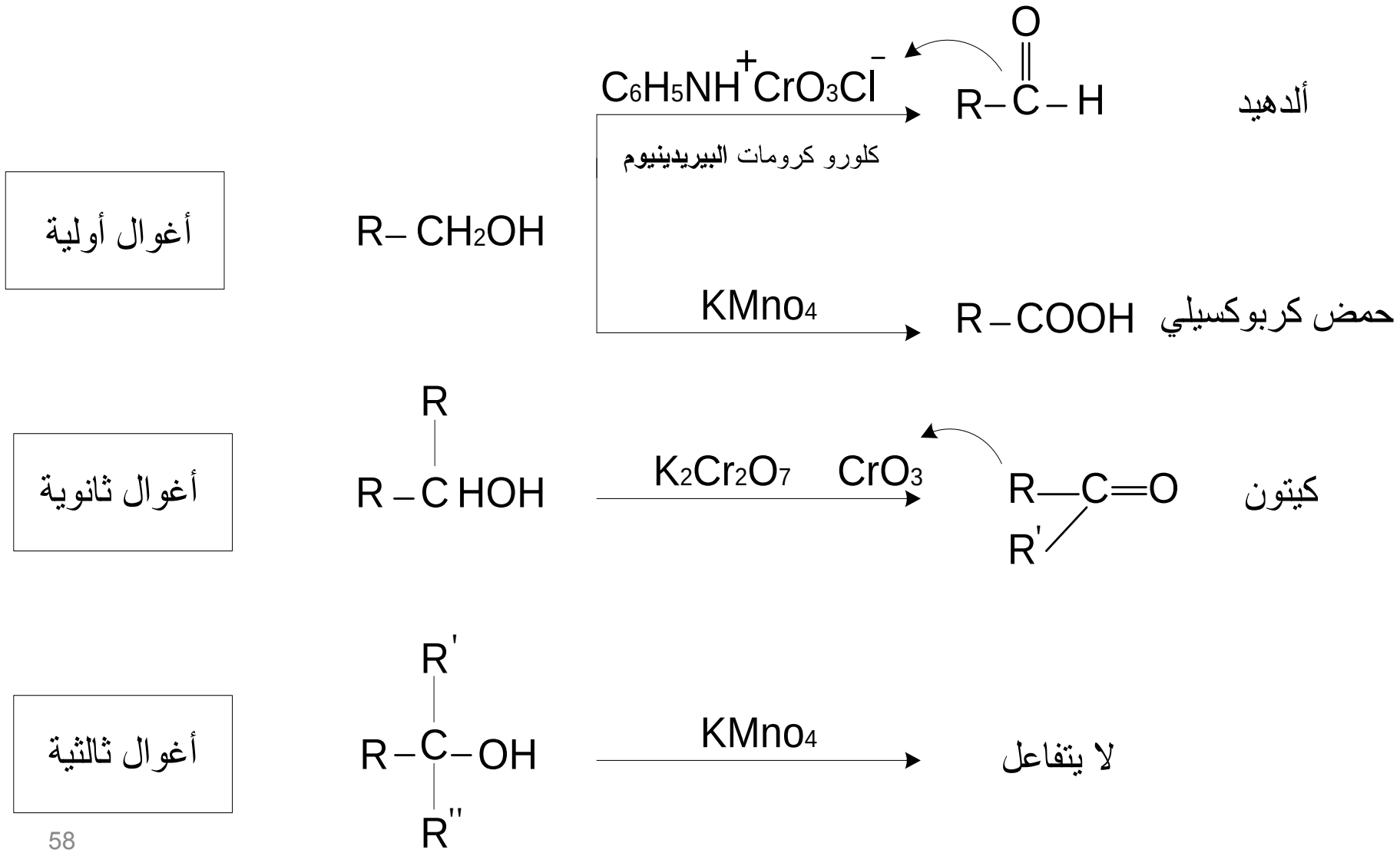


NO reaction

ويمكن أكسدة الأغوال بإمرار بخار الغول على مسحوق النحـــاس بالدرجة 200-300

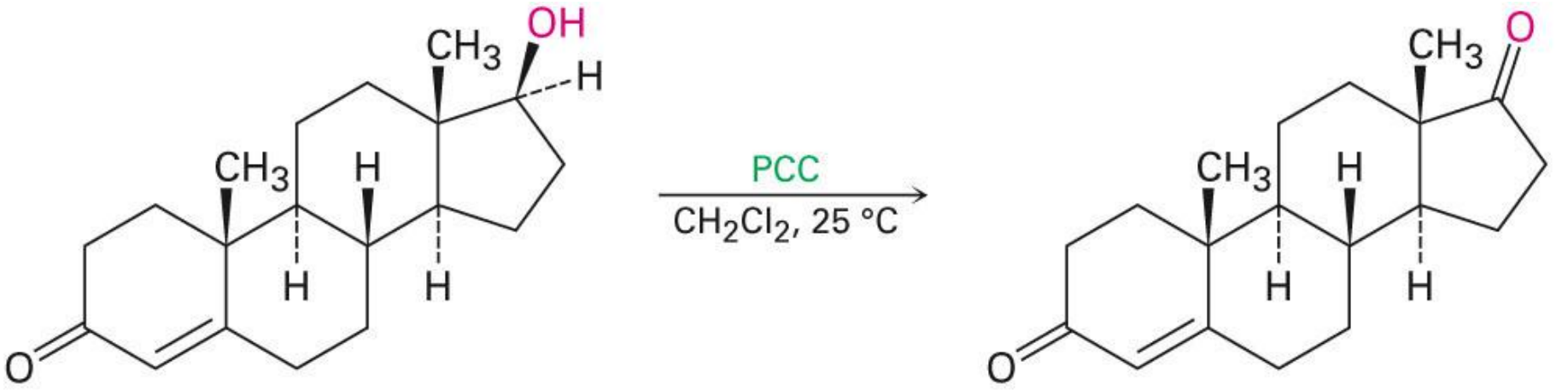


يرد في الجدول التالي أهم الكواشف المستخدمة في أكسدة الأغوال



Oxidation of Secondary Alcohols

- **Effective with inexpensive reagents such as $Na_2Cr_2O_7$ in acetic acid**
- **PCC is used for sensitive alcohols at lower temperatures**



Testosterone (male sex hormone)

4-Androstene-3,17-dione (82%)

© 2007 Thomson Higher Education

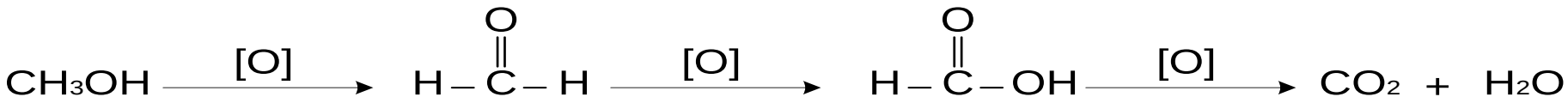
مصدر واستخدامات الأغوال:

تنتشر الأغوال في الطبيعة بشكل كبير كما أن بعضاً منها موجود في جسم الإنسان مثل الكوليسترول ونعرض فيما يلي بإيجاز بعض المعلومات عن بعض الأغوال من حيث وجودها واستخداماتها.

الميتانول CH_3OH أو غول الخشب:

يتواجد ضمن المواد الناتجة عن التقطير الإتلافي للخشب وهو شفاف ينحل بالماء بشتى النسب.

يؤثر هذا الغول على الجملة العصبية المركزية ويؤدي إلى تلف الأعصاب وأورام المخ وتقرحات في عصب الرؤية إذا استخدم بتراكيز منخفضة أما التراكيز العالية فتسبب الموت والميتانول يتحول أنزيمياً وفق المعادلة التالية:



الميتانول — الفورم ألدهيد — حمض الفورميك حمض النمل

استخداماته:

1. **في صناعة الفورم ألدهيد**
2. **مضاد تجمد**
3. **محل للورنيش**
4. **وقود للطائرات**

تحضيره:

1- **من التقطير الإتلافي للخشب.**

2--تفاعل الهيدروجين مع CO أحادي أكسيد الكربون وبدرجة حرارة عالية وبوجود الوسطاء الكوبالت وZnO أو Cr_2O_3 وذلك وفق التفاعل

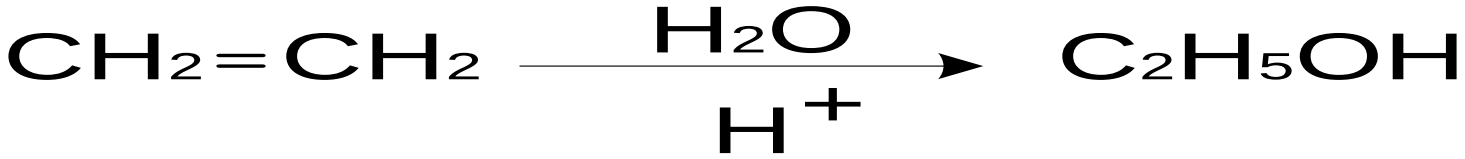
$$2CO + 4H_2 \xrightarrow[\text{كوبالت}]{Zno/\Delta\ 350\ C^o} 2CH_3OH$$

الإيتانول (غول الحبوب) C_2H_5OH:

- يستخدم الإيتانول في الصناعة استخداماً واسعاً كمذيب لمواد الطلاء والورنيش والعطور والمنكهات،
- وكوسيط للتفاعلات الكيميائية،
- وفي عمليات إعادة التبلور،
- أضف إلى ذلك أنه يعد مادة أولية مهمة في اصطناع العديد من المواد كحمض الخل، وخلات الإيتيل، والإيتر العادي،
- كما يمكن استعماله كمصدر للطاقة الحرارية
- يمتص الإيتانول بشكل سريع في المعدة والأمعاء الدقيقة وعندما يصل تركيزه في الدم إلى 1.5 مغ/مل فإن مراكز التوازن العصبية لدى الإنسان تصاب بالخمول ويفقد السيطرة على إرادته.
- ***ويعتبر الإيتانول المسؤول عن ظاهرة الإدمان الكحولي التي تخرب الكبد.***

تحضيره:

1- إماهة الإيتلين الناتج عن تكسير البترول:



2- تخمير المواد السكرية والمركبات النشوية:

نشاء ← حلمهة ← مالتوز ← مالتاز ← غلكوز ← خميرة الجعة ← إيتانول + غاز ثنائي أكسيد الكربون

يكون جميع الإيتانولِ المستخدم باستثناء ما يستخدم في المشروبات الكحولية، مزيجاً مؤلفاً من 95% كحول و5% ماء.

وتستخدم الديولات البسيطة مثل إيتيلين غليكول وبروبيلين غليكول في صناعة المبلمرات،

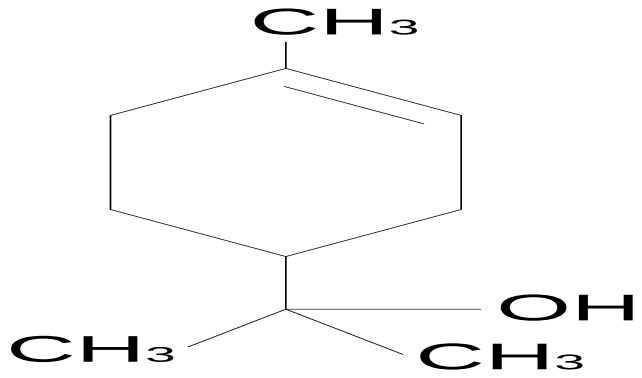
ويفيد الإيتيلين غليكول كذلك في منع التجمد، فهو المكون الرئيسي في مانع التجمد antifreeze الذي يضاف لماء محرك السيارة.

أما الغليسيرين أو الغليسرول، فيوجد في الزيوت والدهون متحداً مع الحموض العضوية، يستخلص كناتج ثانوي أثناء صناعة الشحوم والشموع وفي صناعة الصابون.

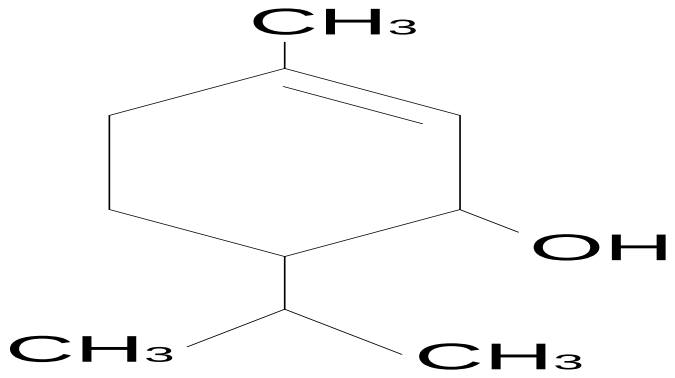
والغليسرول هو عبارة عن سائل لزج طعمه حلو عديم اللون يمتزج بالماء بشتى النسب يستعمل كعامل مرطب في صناعة التبغ وفي صناعة المستحضرات المطرية للجلد وفي صناعة اللدائن والسلوفان أهم مشتقاته ثلاثي نترو الغليسيرين.

الأغوال الدسمة العليا:

α- تربينول Trepinol: يوجد هذا الغول غير المشبع بكثرة في الزيوت العطرية يتمتع برائحة زاكية تشبه رائحة زنبق الوادي يستخدم في صناعة العطورات



التربينول



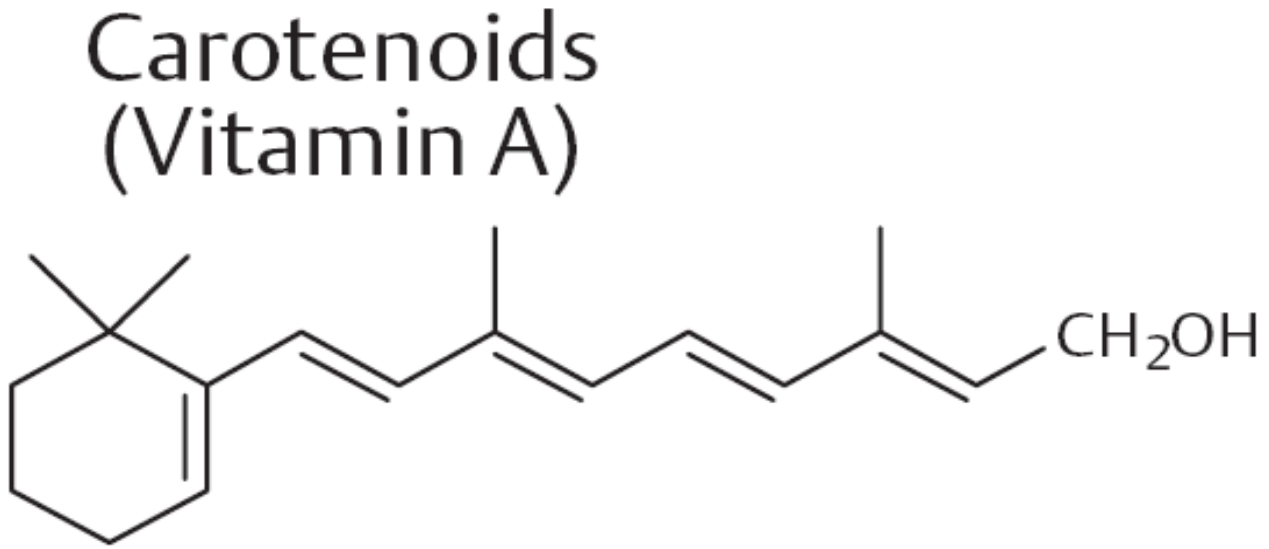
المنتول

المنتول Menthol:

مركب بلوري من التربينات الأحادية يتمتع برائحة مميزة يعتبر المكون الأساسي للزيت العطري المستخرج من النعناع يستخدم في تحضير المواد الطبية وفي صناعة العطورات

فيتامين A:

من التربينات الثنائية الطبيعية (4 وحدات ايزوبرين) يتوفر في زيت الأسماك وعلى الأخص في زيت كبد سمك القـــرش. يحوي فيتامين A في صيغته البنائية حلقة وسلسلة جانبيـــة وهو مركب ذوّاب في الدهن ومهم جدا للرؤيا في الليل.



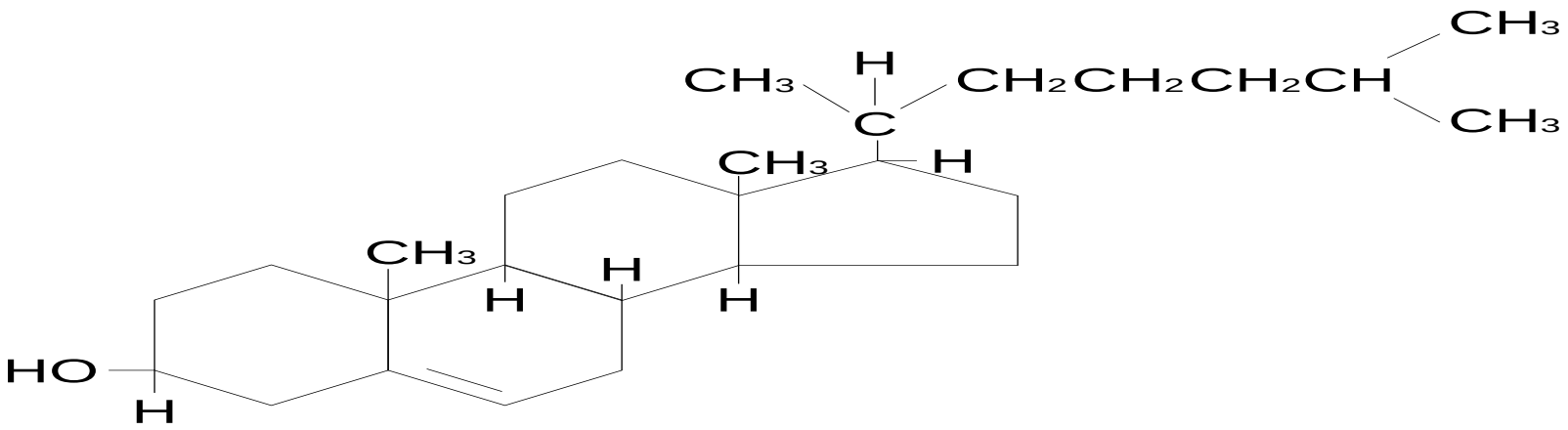
الستيرولات Sterols:

هي أغوال حلقية ، عالية الوزن الجزيئي، توجد في الطبيعة مرتبطة مع الحموض الدسمة أو مختلطة مع الليبيدات، ومنها الكوليستيرول وهو أحد مكونات الشموع وتأتي شهرة الكوليستيرول السيئة، من علاقته بتصلب الشرايين، إذ يؤدي ترسبه على جدران الشرايين الداخلية إلى فقدان مرونتها.

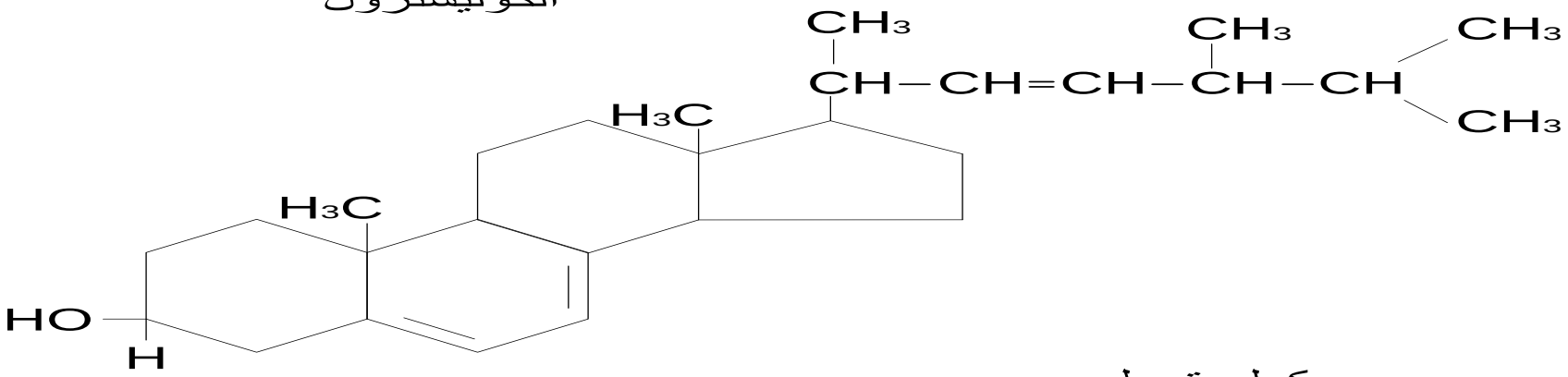
ويوجد الكوليستيرول في جميع خلايا الجسم وخاصة أنسجة الأعصاب، ويكثر وجود الكوليستيرول في الدهون الحيوانية لكنه لا يوجد في الدهون والزيوت النباتية

يدخل الكوليستيرول

- **في بناء الأغشية الخلوية**
- **يعد طليعة الهرمونات الستروئيدية،**
- **وطليعة الحموض الصفراوية،**
- **ويتحول الكوليستيرول في جسم الإنسان إلى (7- ديهيدروكوليستيرول) ، الذي بدوره يتحول في موقعه تحت الجلد إلى فيتامين (D_3 (Cholecalcoferol إثـــر تعرضه للأشعة فوق البنفسجية.**

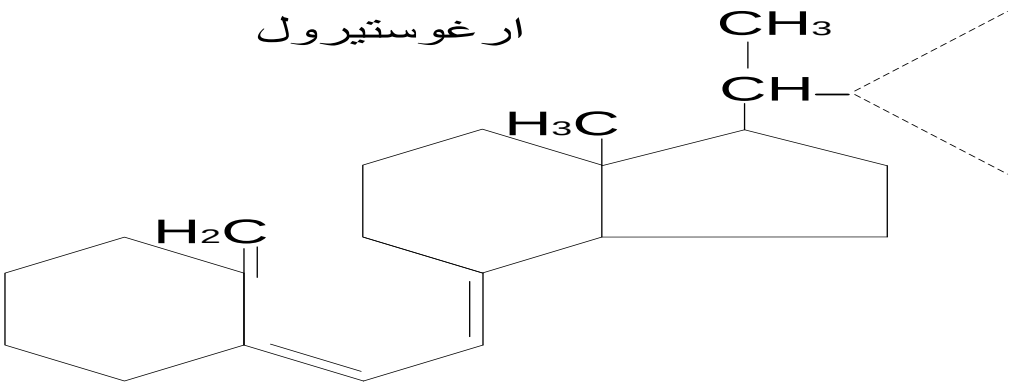


الكوليسترول



ارغوستيرول

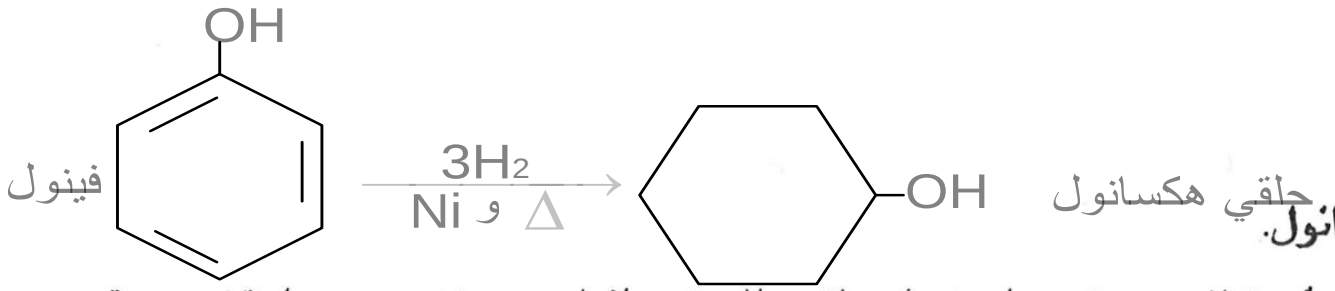
كوليسترول
(فيتامين D3)



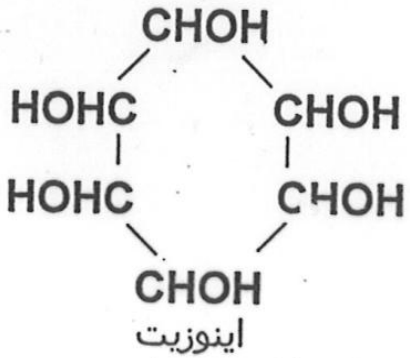
ارغوستيرول
(فيتامين D2)

فيتامين D

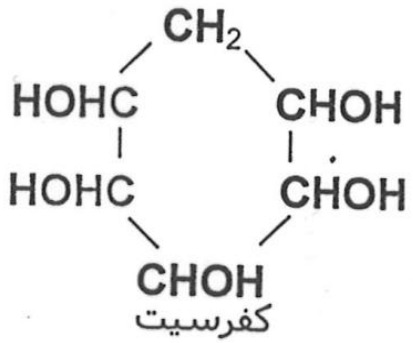
الأغوال الحلقية:



- مثال : حلقي الهكسانول.
- تعرف المركبات الأحادية الهيدروكسيل منها بحلقي الهكسانول ويحضر من عملية هدرجة الفينول.
- أما الأغوال الحلقية المتعددة الهيدروكسيل فتتشكل بدءاً من حلقي الهكسانول باستبدال ذرة الهيدروجين من كل ذرة كربون بزمرة هيدروكسيل.
- مثال: الكفرسيت وهو موجود في المعدة وهو عبارة عن غول حلقي خماسي الهيدروكسيل حيث استبدلت خمس ذرات هيدروجين من خمس ذرات كربون بخمس زمر هيدروكسيل وبقيت ذرة الكربون السادسة مرتبطة بذرتي هيدروجين.
- مثال آخر: الاينوزيت يدخل في تركيب الفيتامينات والشحوم وهنا تم استبدال ست ذرات هيدروجين بست زمر هيدروكسيلية فهو غول سداسي الهيدروكسيل



اينوزيت



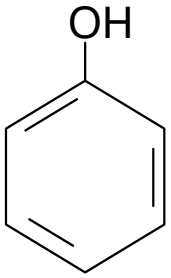
كفرسيت

الفينولات Phenols

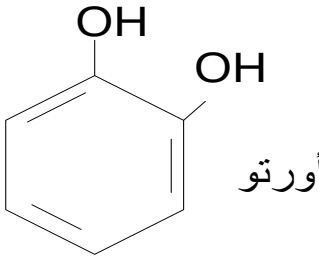
هي مركبات انضمت فيها الزمرة الهيدروكسيلية إلى الحلقة العطرية

تصنيفها:

1- أحادية الهيدروكسيل: الفينول – هيدروكسي البنزن

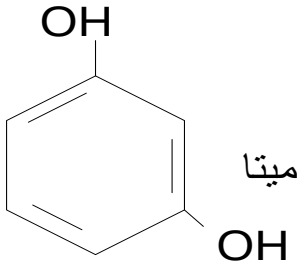


2- فينولات ثنائية الهيدروكسيل: ثنائي هيدروكسي البنزن (ارتباط HO أما في المواقع أورتو، ميتا، بارا)



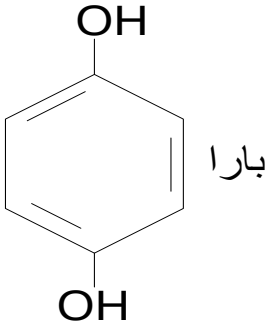
2،1- ثنائي هيدروكسي البنزن

الكاتيكول



3،1- ثنائي هيدروكسي البنزن

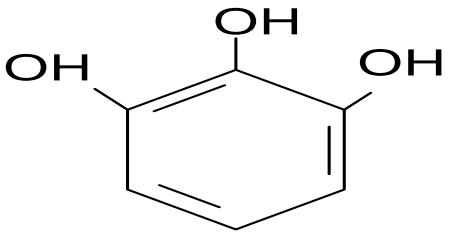
ريزوسينول



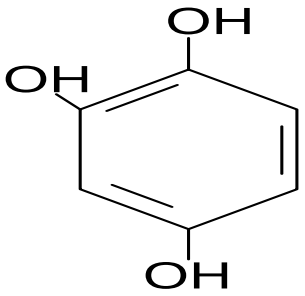
4،1- ثنائي هيدروكسي البنزن

هيدروكنيون

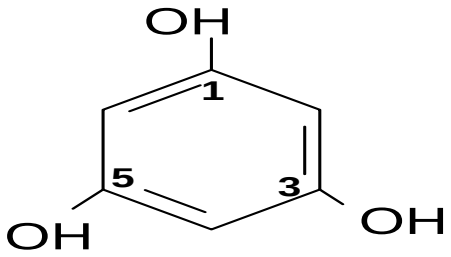
3- فينولات ثلاثية الهيدروكسيل:



البيروغالول

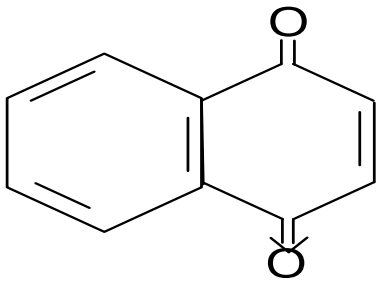


هيدروكسي
هيدروكينون

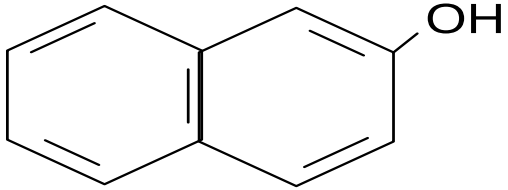


ثلاثي هيدروكسي بنزن
الفلورو غلايسين

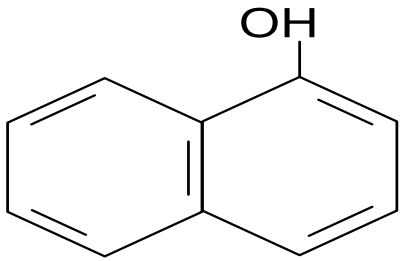
4- المركبات النفتولية: ثنائية الحلقة البنزينية



بارانفتوكينون
– أساس في تركيب
فيتامين K



B – نفتول

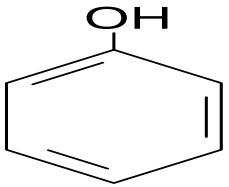


α – نفتول

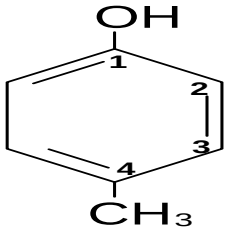
تسمية الفينولات

التسمية الشائعة:

يعتبر الفينول الأساس بالتسمية وأيضاً يمكن الاعتماد بالتسمية على المشتقات الميتيلية للفينول (التولوين) والتي تسمى بالكريزولات (أورتو، ميتا، بارا)- هيدروكسي التولوين

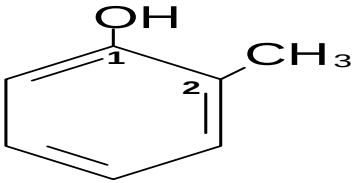


فينول



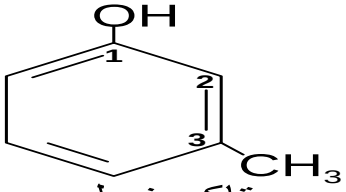
باراكريزول

4 ميتيل فينول (بارا ميثل فينول)



أورتوكريزول

2 ميتيل فينول (أورتو ميتيل فينول)



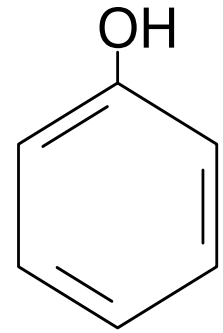
ميتاكريزول

3 ميتيل فينول(ميتا ميتيل فينول)

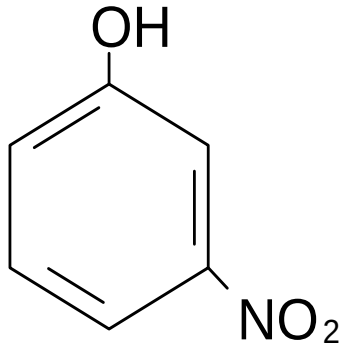
حسب جنيف:

تسمى باسم المركب العطري (غالباً البنزن) مسبوق بكلمة هيدروكسي ويشار إلى موقعها وإلى مواقع مجموعات بديلة أخرى (OH– أو غيرها) بالأرقام وعادة تعطى أولوية الترقيم لمجموعة OH– عند وجود مجموعات أخرى.

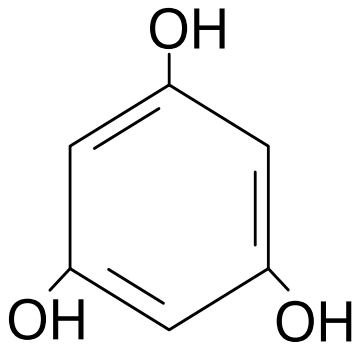
أمثلة:



1–هيدروكسي بنزن



3–نترو1–هيدروكسي بنزن



5،3،1ثلاثي هيدروكسي بنزن
الفلورو غلايسين

طرق تحضير الفينولات:

الطريقة الأولى:

1. **تفاعل هالوجين الأريل مع NaOH**
2. **تفاعل هالوجين الأريل مع زيادة من NaOH.**
3. **حلمهة هالوجين الأريل بوجود السيليس يحتاج التفاعل لحرارة عالية**

الطريقة الثانية: الانصهار القلوي لحمض سلفونيك البنزن.

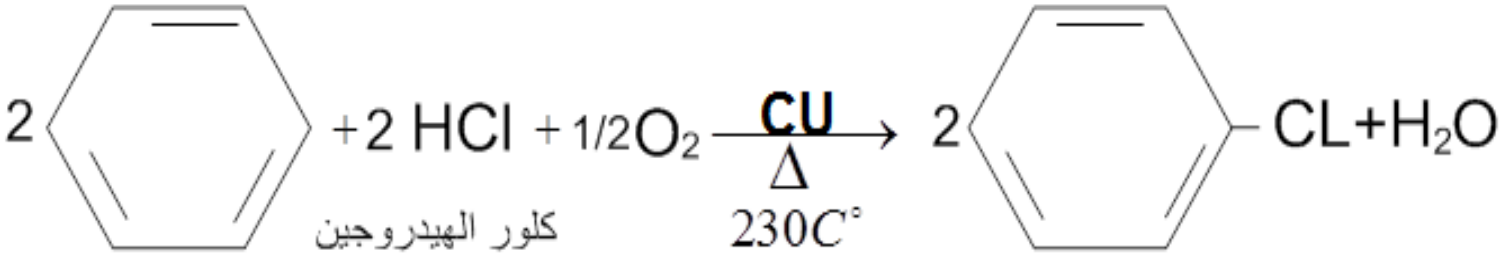
الطريقة الثالثة: (الصناعية): أكسدة الكومن

الطريقة الرابعة: أكسدة مركبات المغنزيوم العضوية العطرية.

1. تفاعل هالوجين الأريل مع NaOH

- **الحصول على هالوجين الأريل:**

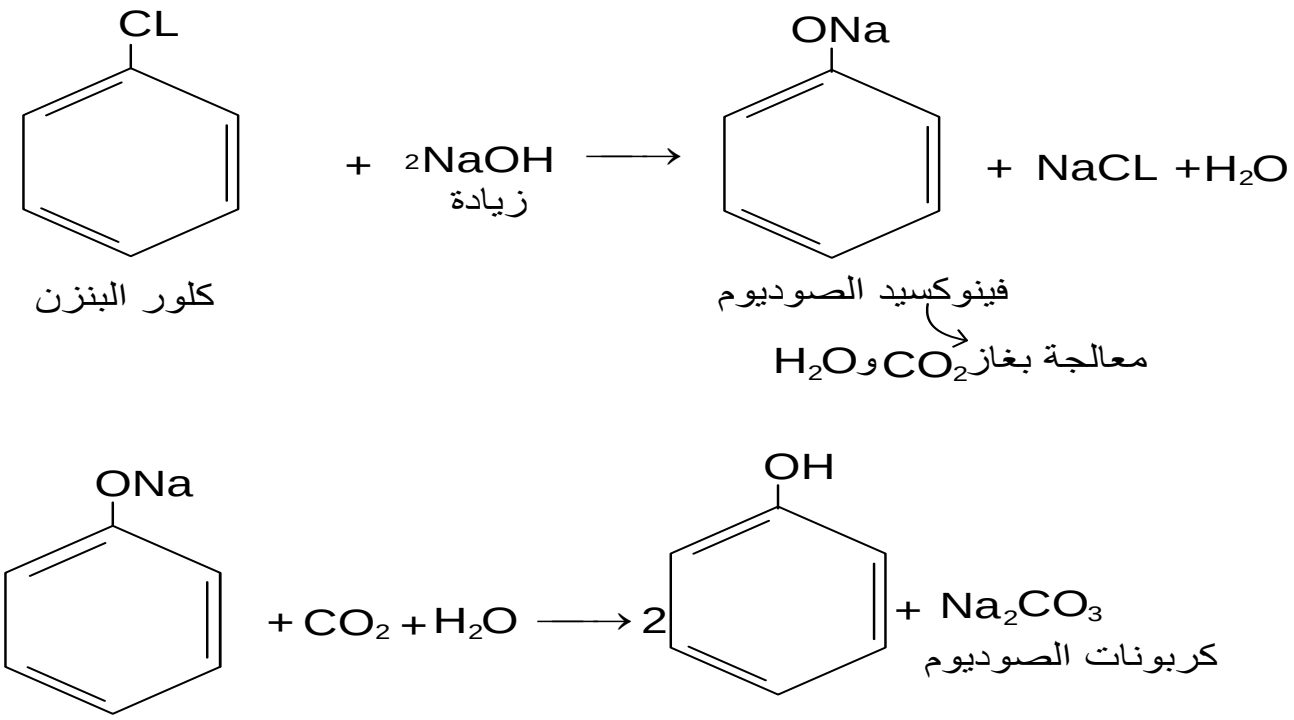
–كلورة البنزن بالكلور الناتج من أكسدة مركب كلور الهيدروجين بوجود Cu وفي حرارة مرتفعة.



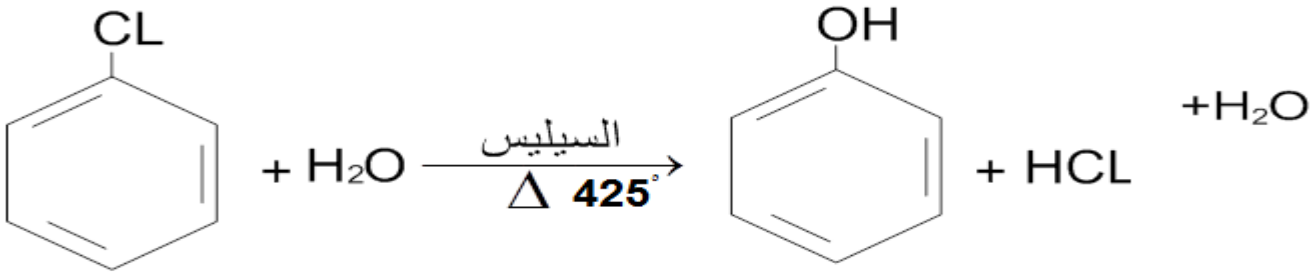
- **معالجة هالوجين الأريل مع NaOH بحرارة عالية وضغط شديد.**

$$ArCl + NaOH \longrightarrow ArOH + NaCl$$

2. معالجة هالوجين الأريل مع زيادة من NaOH



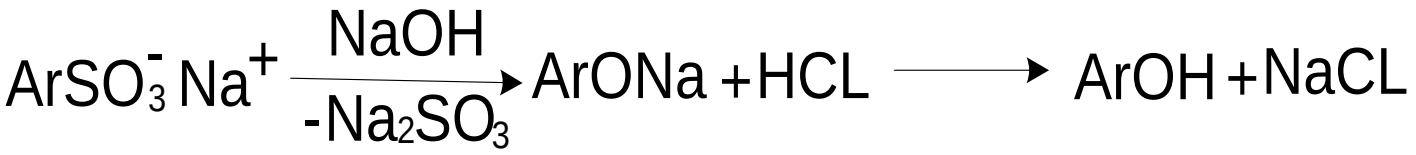
3. حلمهة كلور البنزن بوجود السيليس مع حرارة عالية



الطريقة الثانية: الانصهار القلوي لحمض سلفونيك البنزن:

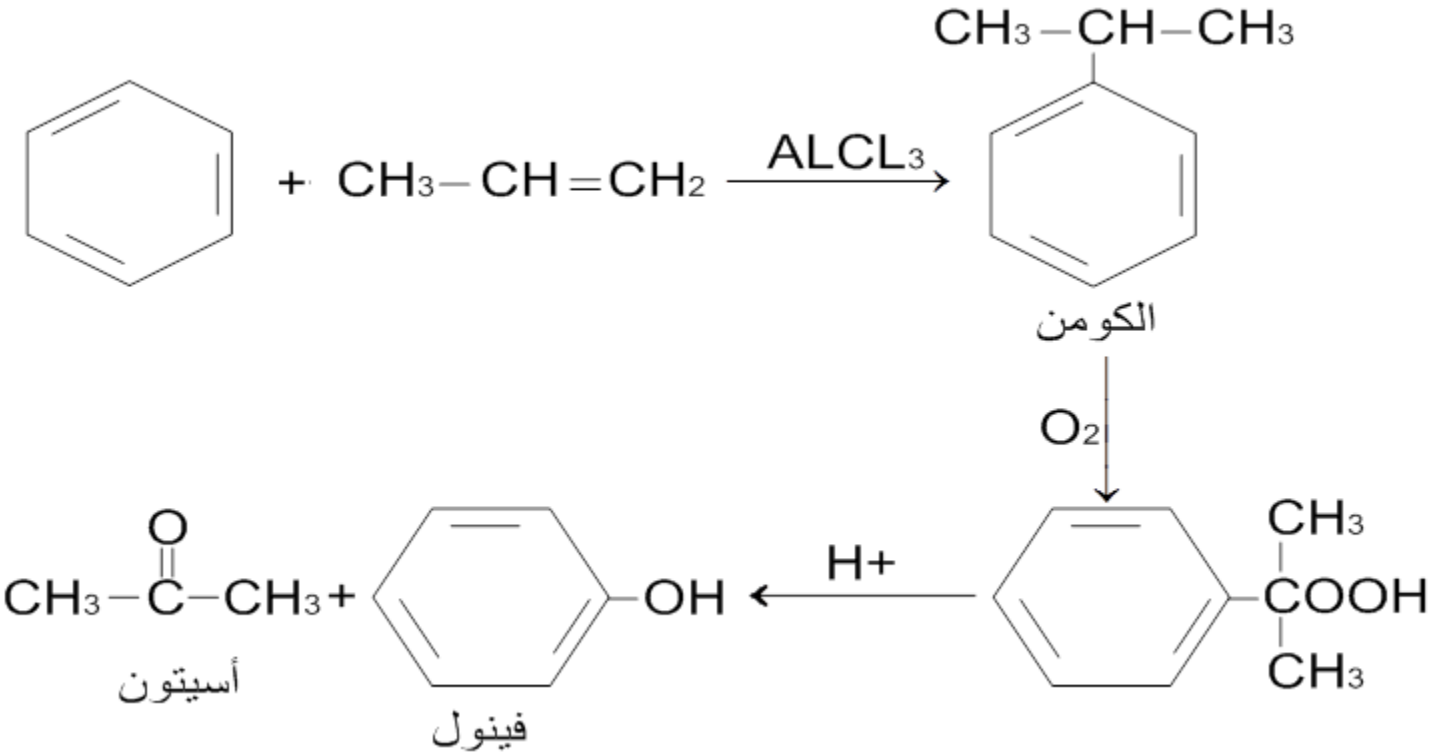
- هذه الطريقة شائعة الاستعمال وتعتمد على سلفنة البنزن ثم صهر هذه المركبات مع هيدروكسيد الصوديوم. وقد توقف استخدام هذا التفاعل لاصطناع فينول نفسه، لكنه ما يزال مستخدماً لإنتاج ريزو سينول

المعادلة بشكل عام:



الطريقة الثالثة: أكسدة التولوين أو ايزوبروبيل البنزن (الكومن):

يحضر الفينول صناعياً من أكسدة الكومن الذي يحضر من الكلة البنزن وفق تفاعل فريدل كرافت.



الخواص الكيميائية للفينولات:

- تعتمد هذه الخواص على الروابط بين

1. H-O 2- C-O

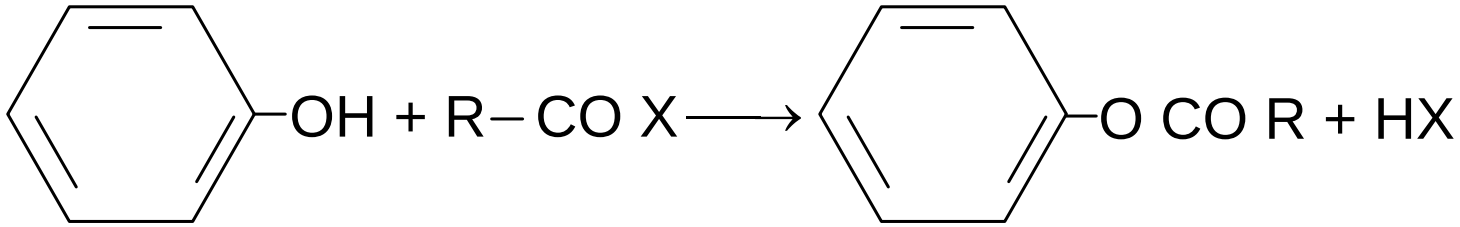
3- C-C (التفاعلات الخاصة بالحلقة البنزينة)

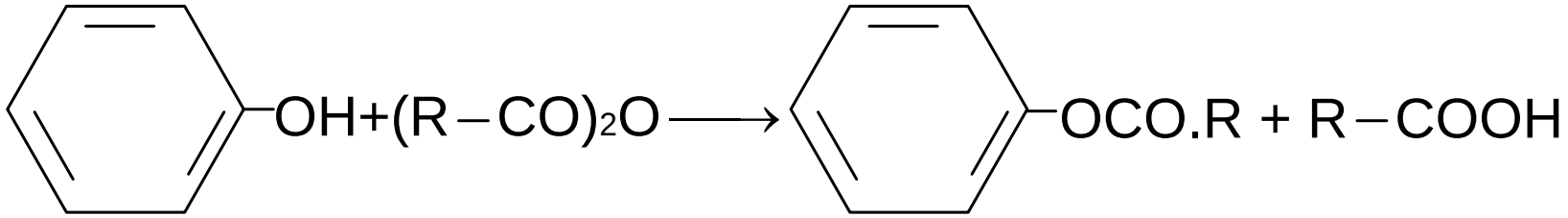
1. التفاعلات المؤدية إلى شطر الرابطة H – O

- تمتلك الفينولات على خاصة حمضية وكلما كانت أقوى تتفاعل مع المعدن ومع ماءات المعدن
- أما في الأغوال فلا تتفاعل سوى مع المعدن مما يدل على صفة حمضية أضعف من الفينولات.
- لا تتفاعل الأغوال مع المحاليل القلوية
- تنحل الفينولات في المحاليل القلوية معطية الفينوكسيدات

- **<u>الأسترة:</u>**

يكون مردود الأسترة عند المعاملة المباشرة بين الفينولات والحموض الكربوكسيلية ضعيف نسبياً. ولذلك فمن الأفضل الحصول على الأستيرات بأسترة الفينولات مع بلاماءات أو كلور أسيل الحموض الكربوكسيلية:

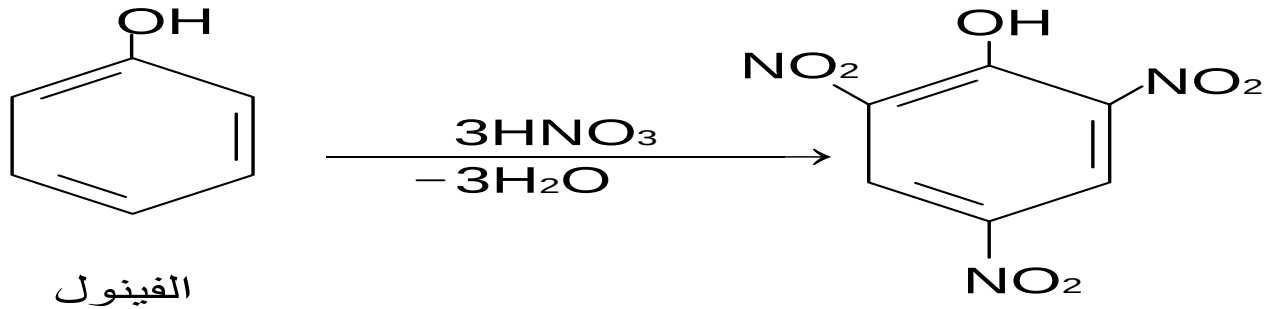




تفاعلات التبادل:

(هلجنة ، نترجة ، سلفنة ، ألكلة) هذه التفاعلات في الفينولات أسهل من البنزن، والشرط أن يتم الاستبدال في أورتو أو بارا ولايحدث في ميتا.

1-النترجة



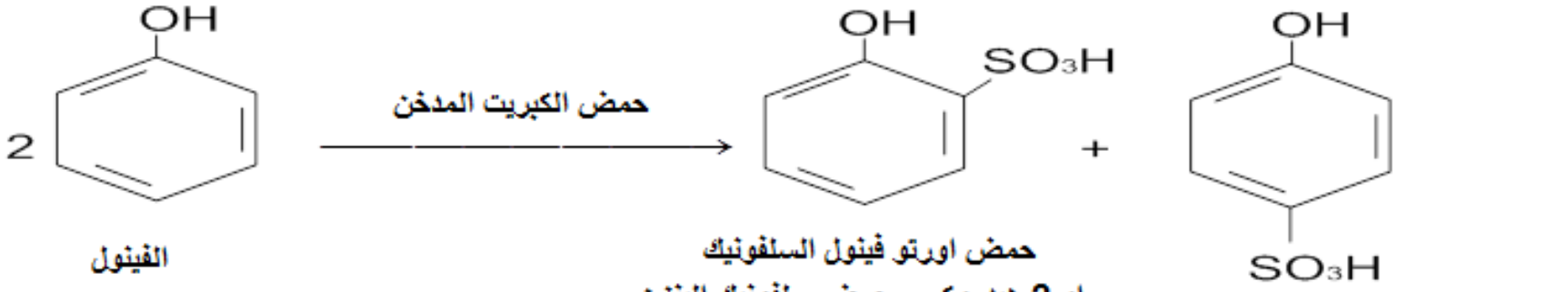
الفينول

2،4،6 ثلاثي نترو الفينول
حمض المر (حمض البيكريك)
وله أهمية حيوية في اصطناع بعض المركبات الحيوية

2-التفاعل مع اليود والبروم (الهلجنة):

هذا التفاعل هو تبادل الكتروفيلي تتوجه ذرة البروم أو اليود إلى موقعين أورتو/ بارا.

3- التفاعل مع حمض الكبريت (السلفنة)



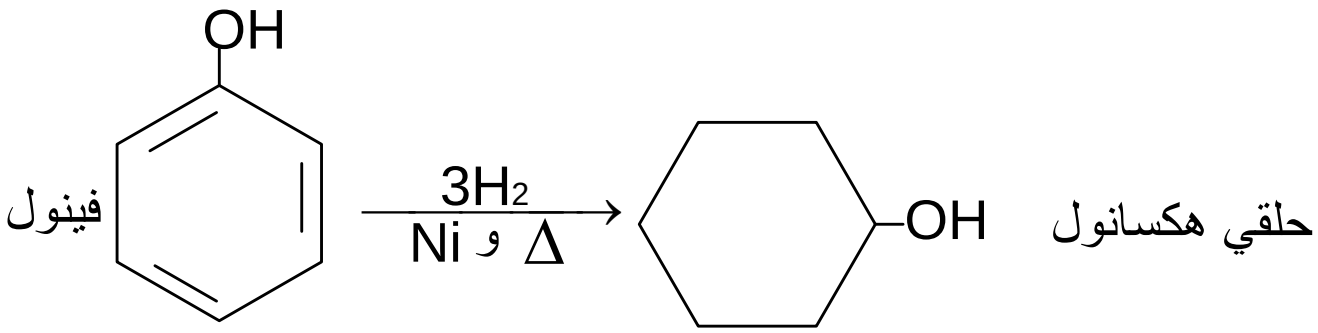
الفينول

حمض اورتو فينول السلفونيك
او 2 هيدروكسي حمض سلفونيك البنزن
اورتو(O)
10%

حمض بارا فينول السلفونيك
او 4 هيدروكسي حمض سلفونيك البنزن
بارا(P)
%90

4- التفاعل مع الهيدروجين (الهدرجة)

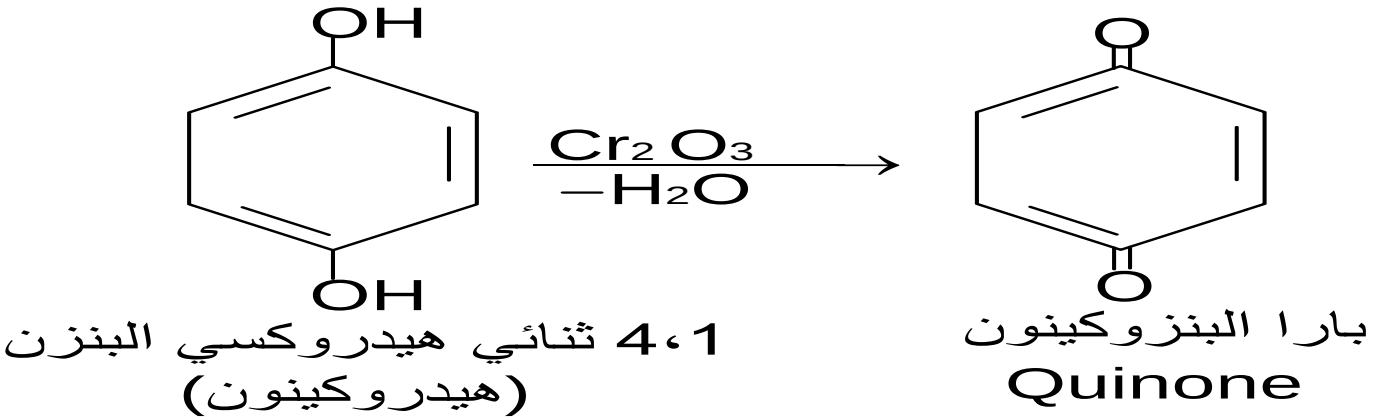
تؤدي هدرجة الفينولات بوجود النيكل والحرارة إلى تشكل الأغوال العطرية



5- تفاعلات الأكسدة:

تتأكسد الفينولات بسهولة حتى أنها عندما تتعرض للهواء فترة من الزمن تصبح ملونة نتيجة تشكل نواتج أكسدة.

وعند معالجة الفينولات مع المؤكسدات القوية تعطي الكيتونات



- تستعمل الهيدروكينونات في عمليات ظهار أفلام التصوير.
- حيث ترجع شاردة الفضة التي تتعرض للضوء لتعطي معدن الفضة وتتأكسد الهيدروكينونات إلى الكيتونات المرافقة.

- مضاد للأكسدة Antioxidants أي تتأكسد المضافات الفينولية بدلاً من المواد الغذائية وبالتالي تحفظ هذه المواد من التخرب بفعل الأكسدة

خاصـــة البلمرة: Polymerisation

- تستعمل الفينولات في تخليص الجسم من المواد السامة ،
- حيث توجد في الجسم كميات من الفورم ألدهيد
- الذي يعطي بمتابعة الأكسدة حمض النمل
- الذي يتاكسد لثنائي أوكسيد الكربون السام ،
- وبالتالي تقوم الفينولات بالارتباط مع الفورم ألدهيد لتشكيل مركبات ذات وزن جزيئي كبير تسمى : الراتنجات.
- كما تستخدم البلمرة لتشكيل مركبات مثل البكاليت الذي يدخل في بعض الصناعات البلاستيكية..

الأهمية الحيوية للفينولات:

1- تستخدم في بعض الصناعات البلاستيكية (البكاليت)

2- في صنع حمض المر:2-4-6 ثلاثي هيدروكسي البنزن الذي يدخل في العديد من الصناعات الكيميائية.

3- يدخل في صناعة المبيدات الحشرية

4- يستعمل كمطهر عند التمديد.

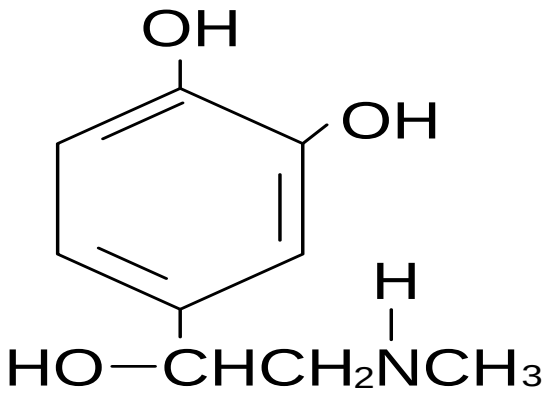
5- تستخدم كمضادات أكسدة في المعلبات الغذائية.

6-تستعمل الكريزولات (O، m، p) في صناعة اللدائن وفي معالجة الأخشاب وحفظها في حين يستخدم الهيدروكينون ومماكباته لاظهار الصور وتثبيتها على أفلام التصوير الفوتوغرافي.

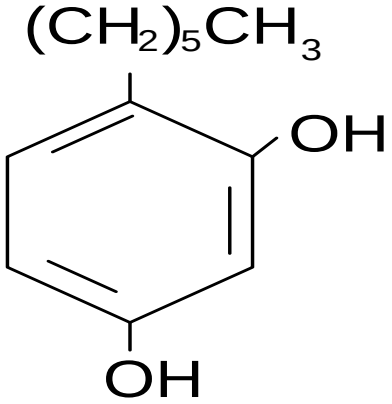
7- تركيب الهرمونات (كاتيكول)
8- تدخل في صناعة العطور.و-تحضير الأصبغة الصناعية
10- تستخدم في الصناعات الدوائية في البارا سيتامول والأسبرين.
11- تركيب (التيمول) في معاجين الأسنان.
12- تركيب فيتامين K (بارانفتوكيتون)

مشتقات الفينولات:

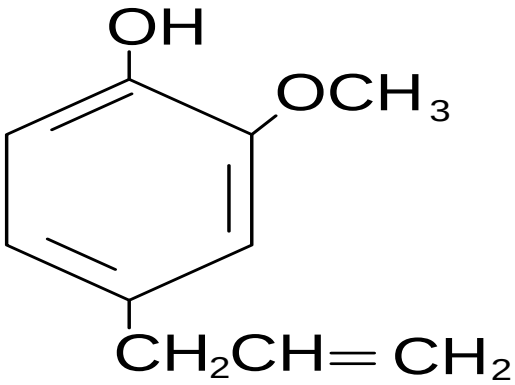
1- الكريزولات
2- الكريزوفورم
3- التيمول



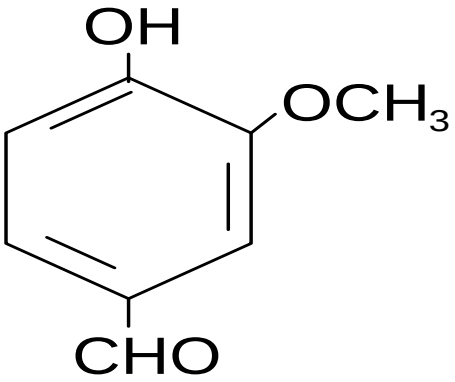
أدرينالين (هرمون)



هكسيل ريزورسينول
(مطهر)

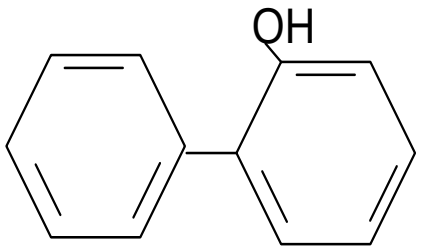


Eugenol يوجينول

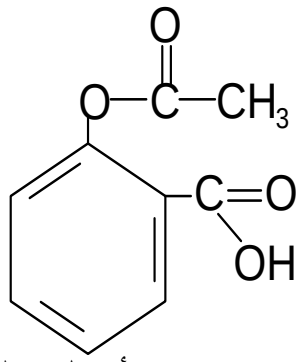


Vanillin فانيلين

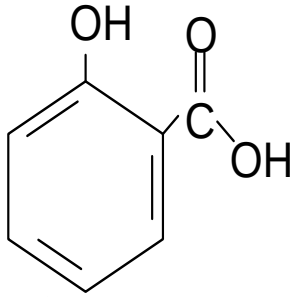
(من المواد الطبيعية)



2- فينيل فينول (أحد مكونات
المطهر لا يزول Lysol)



حمض أستيل ساليسليك
(أسبرين Aspirin)



حمض ساليسليك
حمض2- هيدروكسي بنزويك أو
أورثو- هيدروكسي بنزويك