٢- حامضية الالكاينات

هناك نوعان من الاستيلينات الأولى تسمى بالخاملة لعدم وجود ذرة هيدروجين طرفية متصلة بذرة الكربون التي تحوي الآصرة الثلاثية إذ إنها لاتتفاعل مع الفلزات مثل الصوديوم أو النحاس أو الفضة، أما الاستيلينات الفعالة سميت كذلك لاحتوائها على هيدروجين واحد طرفي أو أكثر وتمتاز هذه الاستيلينات بقابليتها على التفاعل مع الفلزات المذكورة سابقاً. إذ تستبدل ذرة الهيدروجين بالفلز الموجب ليكون الاستيليد الذي يمتاز بقوة قاعدته ويتحرر الهيدروجين، ولذلك فإنه يمكن الاستفادة من هذه الخاصية للتفريق بين الاستيلينات الفعالة والاستيلينات غير الفعالة.وقد ذكر سابقاً يمكن تحضير استيلينات تحتوي على أعداد أكبر من ذرات الكربون إذ يبدأ التحضير من الاستيلين مستفيداً من هذه الخاصية الحامضية للاستيلين.

$$R-C\equiv CH + Na \longrightarrow R-C\equiv C-Na + H^+$$

راسب ابيض

$$HC\equiv CH + 2Ag \longrightarrow Ag-C\equiv C-Ag + 2H^+$$

راسب ابيض استيليد الفضة

$$H_3C-C\equiv CH + Cu(NH_3)Cl \longrightarrow H_3C-C\equiv C-Cu + NH_4^+Cl^-$$

استيليد النحاس راسب احمر

$$H_3C-C\equiv C-CH_3 + Na, Ag, Cu \longrightarrow N.R$$

٤- ٥ الأسئلة

س١: اكتب الصيغة التركيبية لكل مما يأتي:

أ- ٣- مثيل -١- بنتاين.

ب- ٥،٤،٤- ثلاثي مثيل -٢- هكساين.

حـ- فاينايل أستيلين.

د- بروباين حلقي.

س٢: اذكر تفاعلات كيمياوية يمكن استخدامها في التفريق بين الالكاينات والالكينات والالكانات مع كتابة أمثلة ومعادلات التفاعل.

س٣: اكتب معادلة كيميائية لتحضير المركبات الآتية من الاستيلين:

ا- البنزين.

ب- ٢,٢- ثنائي كلورو بروبان.

ج- مثيل أثيل أستيلين.

د- ١- بيوتاين.

س٤: أعط اسم النواتج المتوقعة من تفاعل ١- بيوتاين وتركيبها مع كل مما يأتي:

أ- مولين من HCl.

ب- $Ag(NH_3)_2Cl$.

جـ- مول واحد من الهيدروجين بوجود Ni.

د- أميد الصوديوم $NaNH_2$.

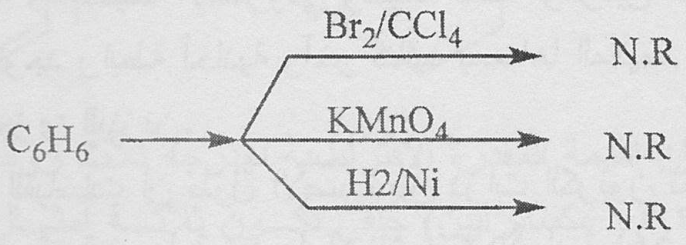
الفصل الخامس

الهيدروكاربونات الاروماتية

Aromatic Hydrocarbons

٥-١ المقدمة

أطلق اسم مركب أروماتي على مواد كثيرة لها روائح عطرية متميزة وبالامكان الحصول عليها من النواتج الطبيعية مثل الزيوت النباتية والتقطير الاتلافي للفحم وغيرها ولكن سرعان ما فقدت هذه التسمية الغرض الذي وضعت من أجله، وأضحت الكيمياء الأروماتية بمعناها العام كيمياء البنزين وتضم كل المركبات الحلقية الأخرى التي تشارك البنزين في خواصه الكيميائية. أن التركيب البنائي للبنزين هو C_6H_6 إذ نجد أن جميع هذه المركبات تحتوي على عدد قليل من الهيدروجين مقارنة بذرة الكربون وهذا يشير إلى درجة عالية من عدم التشبع ولكنها لا تستجيب تحت نفس الظروف لتفاعلات الإضافة للآصرة المزدوجة في الهيدروكاربونات غير المشبعة. ومن أمثلة هذه التفاعلات هي إضافة البروم المذاب في رابع كلوريد الكربون أو الأحماض المخففة ولا تتأثر بالعوامل المؤكسدة مثل برمنكنات البوتاسيوم.

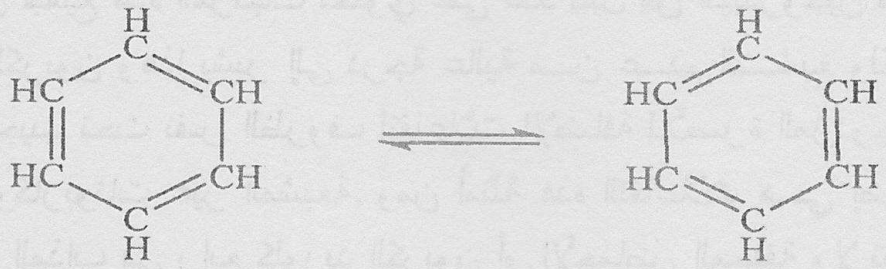


غير إنها تتفاعل بالاستبدال كما لو كانت هيدروكاربونات مشبعة إذ إنها تتفاعل مع البروم بوجود برادة الحديد ومع حامض النتريك بوجود حامض الكبريتيك المركز.

$$C_6H_6 + B_{r2} \xrightarrow{Fe} C6H_5Br + HBr$$

يؤدي ادخال مجموعة واحدة بالاستبدال إلى الحصول على مشتق واحد مهما اتخذت من خطوات إذ إن مشتقات البنزين الأحادية لا توجد إلاّ على صورة واحدة وهذا يعني أن جميع ذرات الهيدروجين وبالآتي ذرات الكربون متسأوية ومتكافئة.

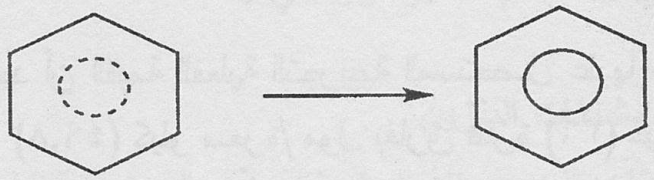
ومنذ عزل البنزين في عام ١٨٢٥م جرت محاولات لمعرفة الصيغة البنائية له إلى أن اقترح العالم كيكيولي عام ١٨٦٥م صيغة بنائية للبنزين وهي أن ذرات الكربون الستة متصلة بشكل حلقة تتبادل فيها الأواصر الأحادية والثنائية كما في الشكل الآتي:



وقد أبدت التحاليل الفيزياوية الحديثة التي أجريت على البنزين مثل الأشعة السينية والتشتيت الإلكتروني وطيف الكتلة والرنين المغناطيسي اثبتت إنه لا توجد رابطة أحادية وآخر ثنائيه بمعناها المفهوم بين ذرات الكربون في جزئ البنزين.

وقد أثبتت القياسات أن طول الآصرة بين ذرات الكربون تساوي (١,٤) أنكستروم وهذه قيمة وسطية بين طول الآصرة الأحادية (١,٥٤) أنكستروم والمزدوجة (١,٣٤) أنكستروم.

وغالباً ما يكتب البنزين والمركبات الأروماتية الأخرى على هيئة حلقة سداسية وبداخلها دائرة تمثل الرنين الإلكتروني على هذا الشكل:

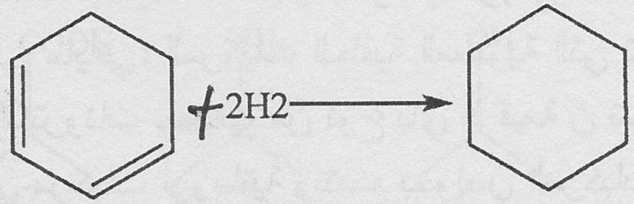


٥-٢ طاقة الرنين الإلكتروني للبنزين

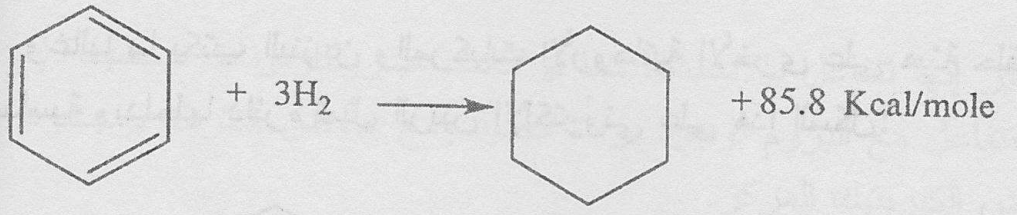
المركبات الاروماتية في تفاعلاتها تحافظ على نظامها البنائي أي إنها تتفاعل بالأستبدال ولا تتفاعل بالإضافة إلاّ تحت ظروف خاصة وهذا يعني أن نظامها يتمتع بثبات خاص ولمعرفة درجة هذا الثبات أجريت المقارنة الآتية من تفاعل البنزين مع الهيدروجين مقارنة بالمركبات غير المشبعة الأخرى.

أ- هدرجة الرابطة المزدوجة بين ذرتي كاربون تتحرر كمية من الحرارة تتراوح بين (٢٦,٥- ٣٠) كيلو سعرة/ مول.

ب- عند هدرجة رابطتين مزدوجتين في (٣,١- هكساداايين حلقي) فسوف يتحرر حرارة ضعف الكمية المذكورة سابقاً وهي (٥٧,٢) كيلو سعرة/ مول.



جـ- وعليه فإن القيمة المقدرة الافتراضية لهدرجة ثلاث روابط مزدوجة في (٥,٣,١- هكساترابين) حلقي تكون ثلاثة أمثال الرابطة المزدوجة الواحدة أي (٨٥,٨) كيلو سعرة/ مول.



غير إنه وجد أن القيمة الفعلية التجريبية المستحصل عليها من هدرجة جزيئة البنزين (٤٩,٨) كيلو سعرة/ مول بفارق قدرة (٣٦) كيلو سعرة/ مول وهذا يعني أن البنزين أكثر ثباتاً بمقدار (٣٦) كيلو سعرة/ مول من التركيب الافتراضي (١,٣,٥- هكساترايين حلقي) ويعرف هذا الفارق بطاقة الرنين الإلكتروني للبنزين.

ويتفاعل البنزين والمركبات الاروماتية الأخرى بطريقة ما محاولاً الحفاظ على طاقة الرنين وعلى التركيب الاروماتي وبالآتي نستنتج إن اطلاق الصفة الاروماتية على المركبات تعني الثبات على الصيغة.

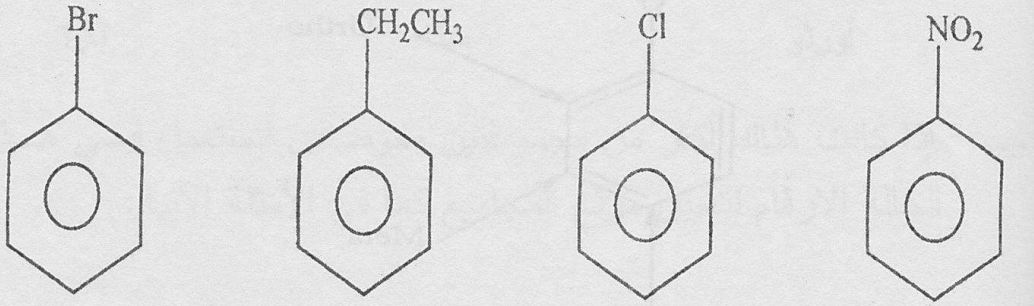
٥-٣ قاعدة هيكل Hükle rule

الصيغة البنائية السابقة للبنزين أو النفتالين أو الأنتراسين وغيرها من المركبات الاروماتية وجدنا أن عدد الالكترونات من نوع باي هي (٦,١٠,١٤) الكترون على التوالي وجميع هذه المركبات جميعها تتكون من حلقات مستوية، وبذلك اكتسبت الصفة الأروماتية، وأول من قام بحسابات دقيقة خاصة بالمدار الإلكتروني العالم الالماني هيكل وتنص على مايأتي: المركبات الحلقية المستوية التي تحتوي على (٤ن + ٢) من الإلكترونات جميعها من نوع باي إذ قيمة ن تساوي عدد صحيح (١,٢,٣) هي مركبات أروماتية وتتمتع بخواص المركبات الاروماتية كافة. فالبنزين مثلاً يحتوي على ستة الكترونات باي وهذا العدد هو من ضمن اعداد هيكل إذ (ن=١) وبالآتي النفتالين يحتوي على عشرة الكترونات باي إذ (ن=٢) وأخيراً فالوصول للصفة الأروماتية يجب أن يكون المركب حلقياً ومستوياً ويكون هناك (٢,٦,١٠,١٤). الكترون باي.

وتساعدنا هذه القاعدة في الحكم على مدى ثبات المركبات الحلقية مثلاً بيوتادايين حلقي مع إنه حلقي ومستوي إلاّ إنه يحتوي على أربعة الكترونات باي وبذلك فإنه غير أروماتي.

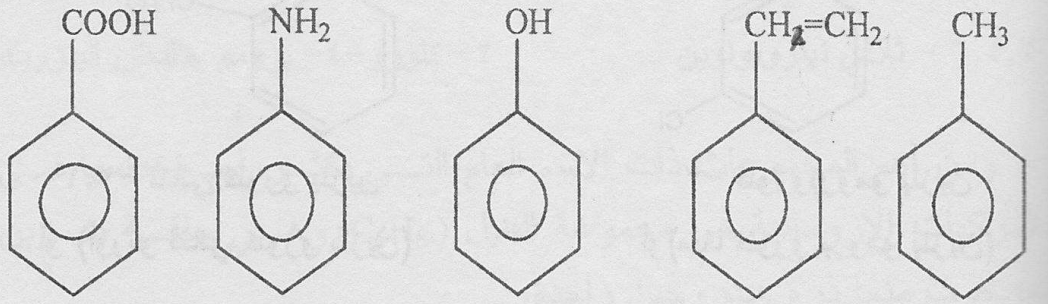
٥-٤ تسمية مشتقات البنزين

تسمى مشتقات البنزين الأحادية بذكر اسم المجموعة قبل كلمة بنزين الذي يعد أصل هذه المركبات مثلاً:



بروموبنزين | أثيل بنزين | كلوروبنزين | نيترو بنزين

كما أن بعض مشتقات البنزين الأحادية أسماء عامة عدت الأصل للعديد من المركبات الاروماتية وتعرف بها مثل:



حامض البنزويك | انيلين | فينول | ستايرين | تولوين

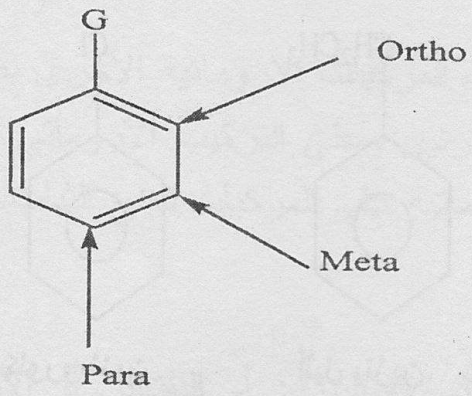
أما مشتقات البنزين التي تحمل مجموعتين على الحلقة فتسمى إما بالترقيم أو بالمصطلح الآتي:

أ- استخدام كلمة أورثو Ortho

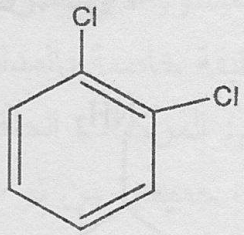
ميتا Meta

بارا Para

ليتبين مواقعها النسبية في الحلقة نسبة إلى المجموعة الموجودة أصلاً على حلقة البنزين.

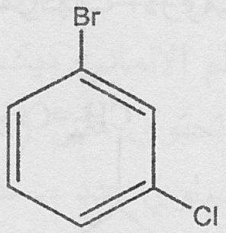


ب- قد يستخدم الترقيم وفق النظام المنتج في تسمية الالكانات الحلقية كما موضح في الأمثلة الآتية:



٢,١- ثنائي كلورو بنزين

أو (أورثو ثنائي كلورو بنزين)

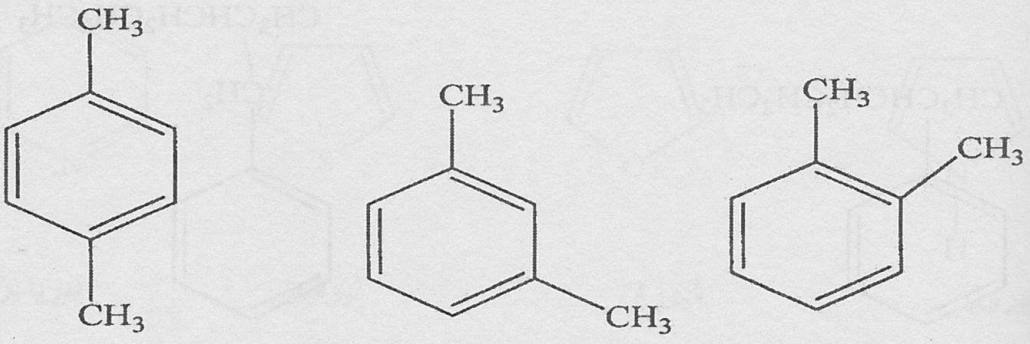


٣- كلوروبرومو بنزين

أو(ميتا كلورو برومو بنزين)

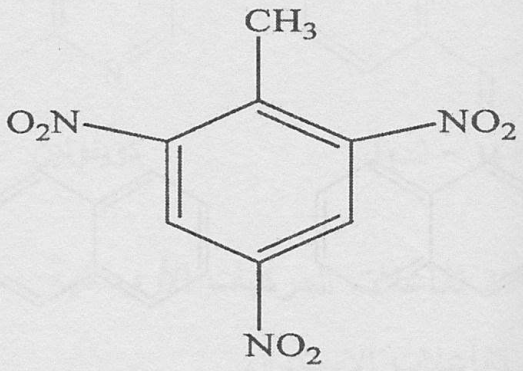
لا يفضل استخدام الارقام في تسمية مركبات البنزين المعوّضة بمجموعتين ويفضل استخدام المصطلح أورثوا أو ميتا أو بارا. وفي بعض

الحالات يمكن تسمية المركبات الاروماتية التي تحمل مجموعتين باسمها العام فمثلاً أورثو- زايلين أو ميتا - زايلين أو بارا - زايلين.

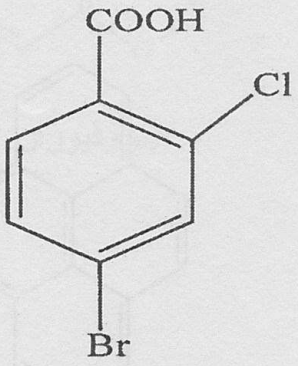


أورثو ميتا بارا

جـ- إذا كانت هناك أكثر من مجموعتين معوضتين فنستعمل في هذه الحالة الارقام لتعيين موقع المجاميع كما في الأمثلة الآتية:



٢,٤,٦ - ثلاثي نيتروتولوين

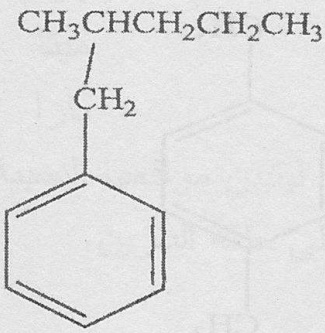


٢- كلورو-٤- برومو حامض البنزويك

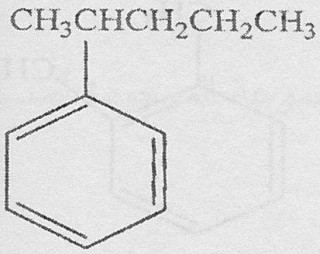
ومن أهم المجموعات ذات الاسم العام التي يكثر استخدامها في المركبات الاروماتية هي مجموعة الفنيل (C_6H_5-) وهي حلقة بنزين مسحوب منها ذرة هيدروجين واحدة.

أو مجموعة بنزيل وهي جزيئة تولوين مسحوبة منها ذرة هيدروجين من مجموعة المثيل لتكون $C_6H_5 - CH_2$- فمثلاً عند إتصال مجموعة فنيل

مع سلسلة اليفاتية تحتوي على أكثر من أربع ذرات كاربون نعتبر السلسلة اصل المركب ويكون الاسم:



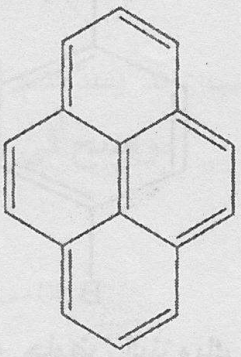
٢- بنزيل بنتان



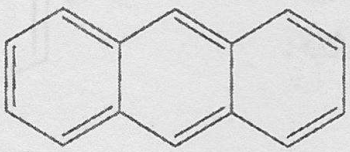
٢- فنيل بنتان

٥-٥ المركبات الاروماتية متعددة الحلقات

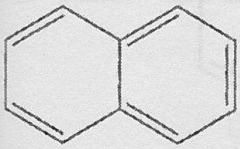
هناك الكثير من المركبات الارماتية التي تحتوي على حلقتين بنزين أو أكثر ملتحمتين في ذرتي كاربون نذكر منها الأمثلة الآتية:



بايرين



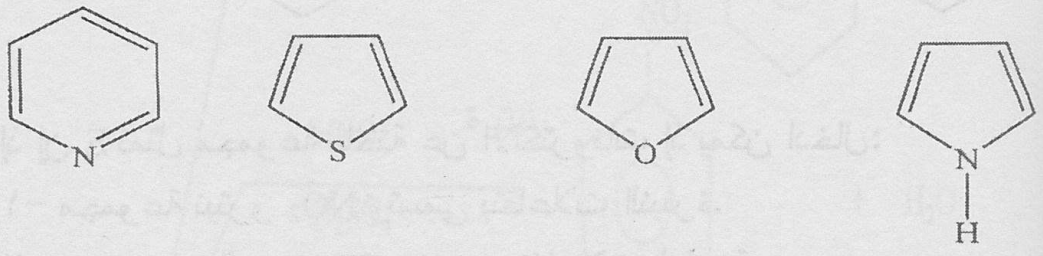
أنثراسين



نفثالين

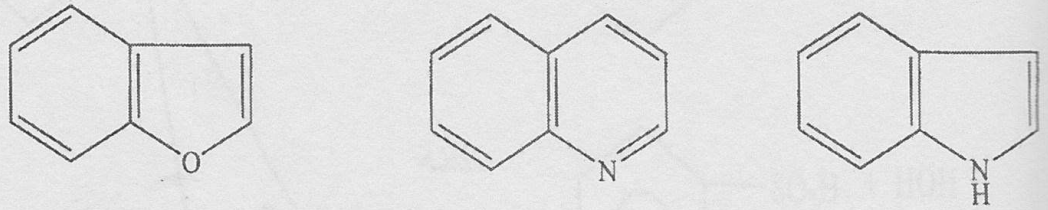
وهذه المركبات عبارة عن حلقات متجانسة إذ تحتوي على ذرات كاربون وهيدروجين فقط أما الحلقات التي تحتوي على عناصر أخرى غير الكاربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت فتعدها مركبات أروماتية غير متجانسة.

إذ تخضع لقانون هيكل (٤ن + ٢) الكترون من نوع بـــاي وأكثرهـــا شيوعاً الخماسية والسداسية مثل:



بيرول　　فيوران　　ثيوفين　　بيريدين

وقد تكون ملتحمة مع حلقة بنزين مثل:

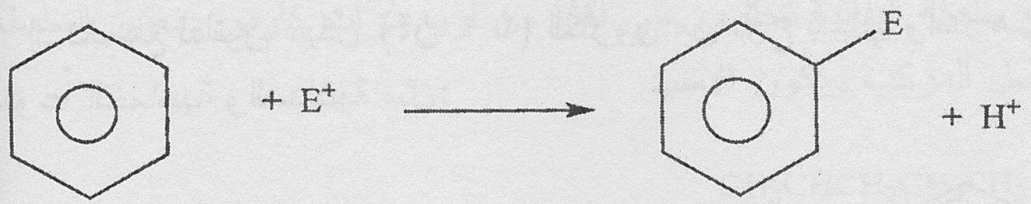


١- H - اندول　　كوينولين　　بنزوفيوران

٥-٦ تفاعلات المركبات الأروماتية

١- تفاعلات الاستبدال

من خلال دراستنا لتركيب جزيئة البنزين نرى إنها غنية بالالكترونات فهي نيوكليوفيل فسوف تتفاعل مع الالكتروفيل الذي هو أي ذرة أو جزيئة باحثة عن الالكترونات. لهذا فإن التفاعلات الاروماتيـــة هـــي تفـــاعلات تعويض إذ تتم إزاحة ذرة هيدروجين من الحلقة ليحل محلها الالكتروفيل كما في المعادلة العامة الآتية والشكل (٥- ١) :



إذ إن E تمثل مجموعة باحثة عن الالكترونات إذ يمكن ادخال:

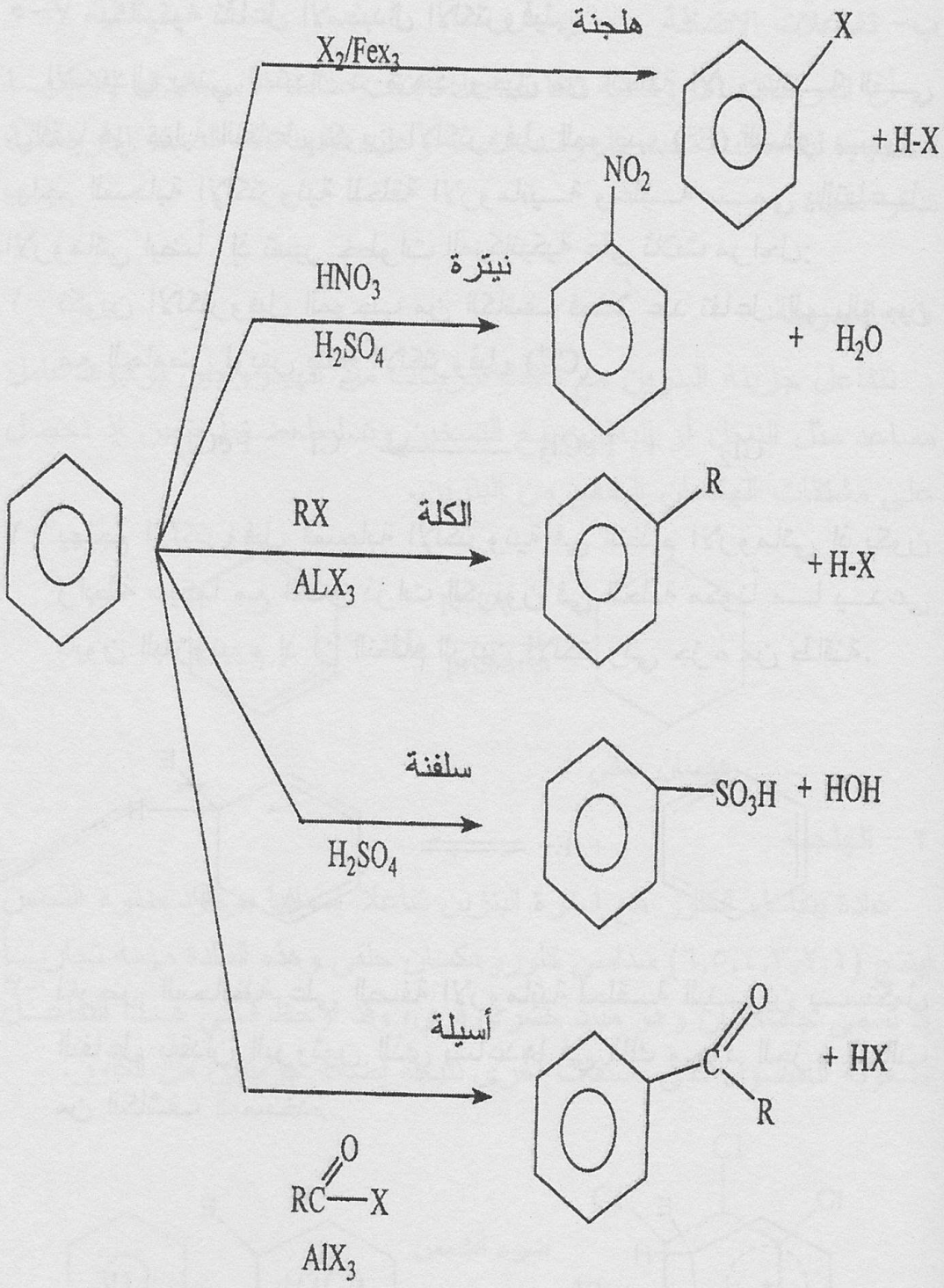
١- مجموعة نيترو NO_2 وتسمى بتفاعلات النيترة.

٢- مجموعة هالوجين (X) وتسمى بتفاعلات الهلجنة.

٣- مجموعة حامض سلفونيك (SO_4H) وتسمى بتفاعلات السلفنة.

٤- مجموعة الكيل (R) وتسمى بتفاعلات الالكلة.

٥- مجموعة أسيل (RCO) وتسمى بتفاعلات الاسلية.



الشكل (٥-١) التفاعلات الاروماتية التعويضية

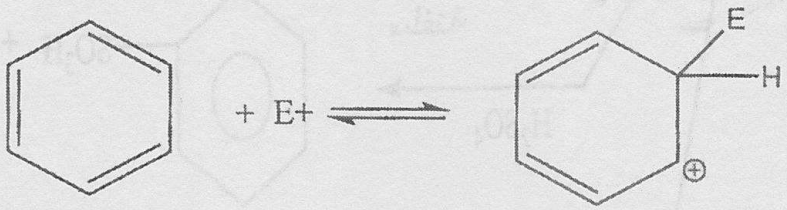
٥-٧ ميكانيكية تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي

الاستبدال يعني استبدال ذرة هيدروجين من الحلقة الاروماتية التي يرافقها في بداية التفاعل تكوين الالكتروفيل الموجب (E^+) الذي بدوره يهاجم السحابة الإلكترونية للحلقة الاروماتية وعليه سمي بالتفاعل الاروماتي ايضاً. إذ تسير خطوات الميكانيكية على ثلاث مراحل:

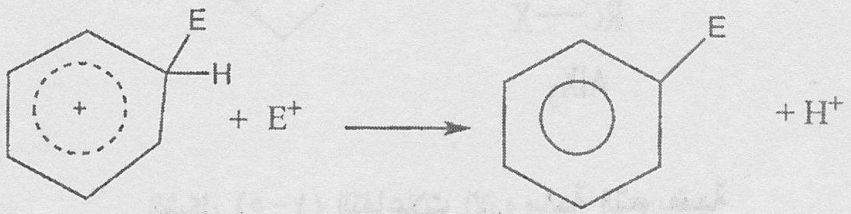
١- تكوين الالكتروفيل الموجب من الكاشف فمثلاً عند تفاعل الهالوجين مع الحامض لويس ينتج الالكتروفيل (Cl^+).

$$Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow Cl^+ \; FeCl_4^-$$

٢- يهاجم الالكتروفيل السحابة الإلكترونية في النظام الاروماتي إذ يكون رابطة سيكما مع احدى ذرات الكربون في الحلقة مكوناً ما يدعى بايون البنزونيوم إذ أنّ النظام الرنين الإلكتروني جزء من طاقتة.



٣- لغرض المحافظة على الصفة الاروماتية لحلقة البنزين يستكمل التفاعل بفقدان البروتون الذي يساعدها في ذلك وجود الجزء السالب من الكاشف المستخدم.

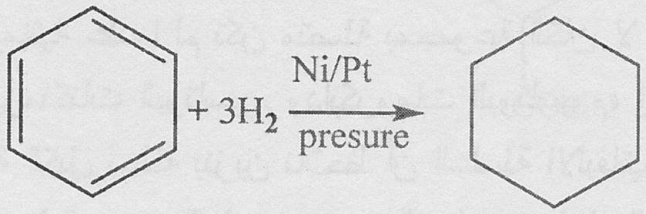


ب- تفاعلات الإضافة

أن المركبات الاروماتية تتفاعل عادة بتفاعلات الاستبدال إلاّ إنها تستجيب لتفاعلات تحت ظروف خاصة وعليه فإنها تفقد الصفة الاروماتية نذكر منها:

١- الهدرجة

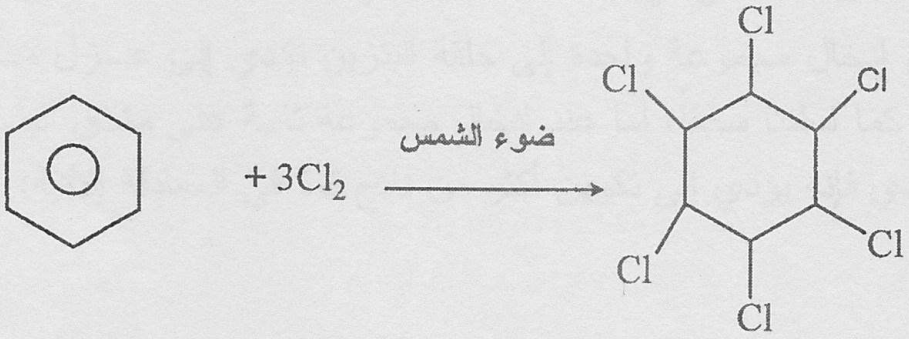
تتفاعل جزيئة البنزين مع ثلاث جزيئات من الهيدروجين بوجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتين مع التسخين وتسليط ضغط معين إذ نحصل على مشتقات الهكسان الحلقي من البنزين.



هكسان حلقي

٢- الهلجنة

عادة يتفاعل الكلور مع ابخرة البنزين تفاعلاً إضافياً بوجود ضوء الشمس لينتج (٦,٥,٤,٣,٢,١) سداسي كلوروهكسان حلقي وهذه المادة مهمة تجارياً إذ تسمى جاماكسان وهو مبيد حشري قوي، وقد لوحظ في هذا التفاعل صعوبة الحصول على مشتقات أخرى نتيجة إضافة جزيئتين من الكلور.



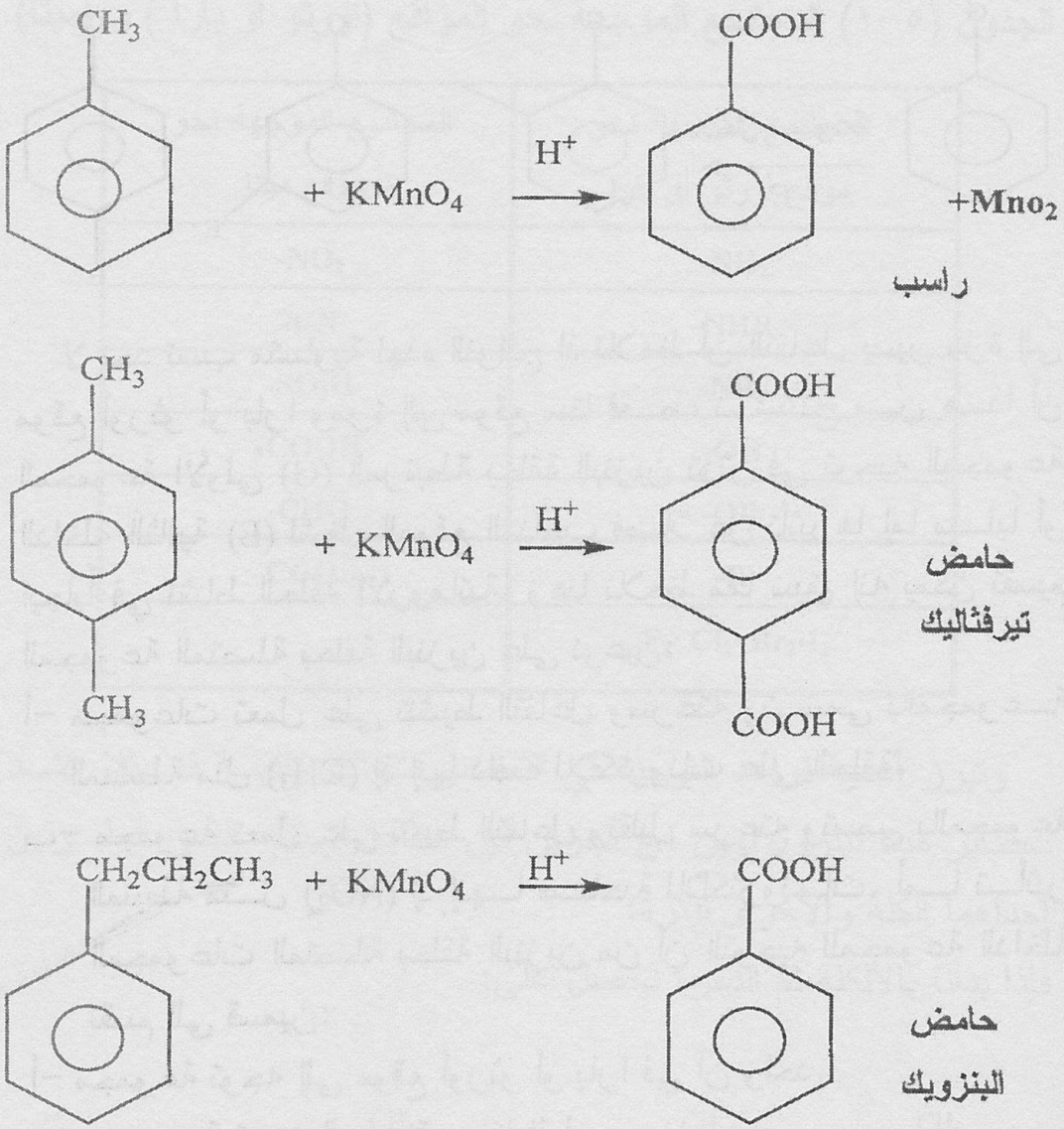
٣- تفاعلات السلسلة الاليفاتية المتصلة بحلقة البنزين

أ- تفاعل الاستبدال

عادة يتفاعل الكلور أو البروم مع السلسلة الاليفاتية بالتسخين أو وجود ضوء الشمس وتتبع في ذلك ميكانيكية التفاعل المتسلسل بالجذور الحرة مثال على ذلك إضافة الكلور إلى التولوين إذ لا يتوقف التفاعل إلاّ عند استبدال ذرات الهيدروجين جميعاً في مجموعة المثيل المتصلة بالحلقة.

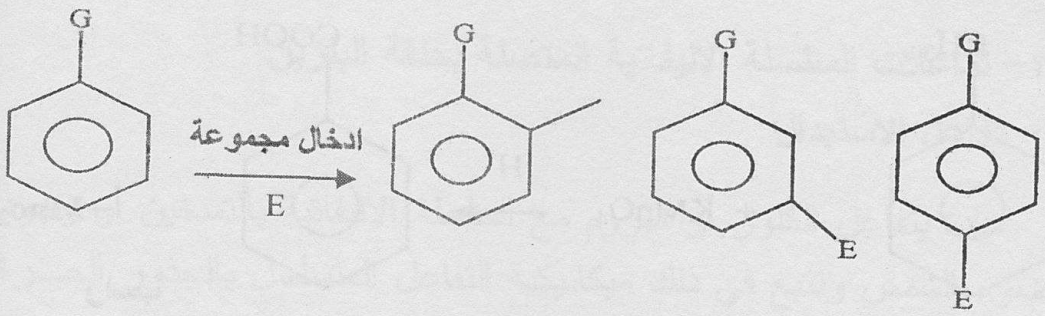
ب- تفاعلات الاكسدة

من دراستنا السابقة أن الالكانات لاتتأثر بالعوامل المؤكسدة وكذلك المركبات الاروماتية عندما لم تكن متصلة بمجموعة الكان لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة مثل برمنكنات البوتاسيوم ودايكرومات البوتاسيوم، إلاّ إنه عند إتصال مجموعة الكيل بحلقة بنزين نلاحظ أن السلسلة الاليفاتية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية بغض النظر عن عدد المجاميع وطول السلسلة، وهذا دليل قاطع على ان الحلقة الاروماتية تنشط على أكسدة السلسلة الاليفاتية الجانبية ودلالة على ثبات الحلقة التي لم تتأثر بالعامل المؤكسد.



٨-٥ تأثير المجاميع في النشاط والتوجيه في تفاعلات الاستبدال الاروماتية

إن إدخال مجموعة واحدة إلى حلقة البنزين تؤدي إلى عـزل مـشتق واحد كما اسلفنا سابقاً، أما عند ادخال مجموعة ثانية على مشتق البنـزين الاحادي فإنه يؤدي إلى تكوين أكثر من ناتج كما في المعادلة الآتية:



لا نجد نسب متساوية لهذه النواتج إذ نلاحظ أن التفاعل يسير مرة إلى موقع أورثو أو بارا ومرة إلى موقع ميتا فقط، نستنتج من هذا أن المجموعة الأولى (G) المرتبطة بحلقة البنزين تؤثر في توجيه المجموعة الداخلة الثانية (E) لشغل الموقع المناسب فضلاً عن تأثيرها إما سلباً أو ايجاباً في نشاط الحلقة الاروماتية، وهنا نلاحظ مما سبق إنه يمكن تقسيم المجموعة المتصلة بحلقة البنزين على نوعين:

أ- مجموعات تعمل على تنشيط التفاعل وسرعته وتسمى بالمجموعة المنشطة مثل (CH_3) إذ إنها دافعة للإلكترونات على الحلقة.

ب- مجموعة تعمل على تثبيط التفاعل وتقليل سرعته وتسمى بالمجموعة المثبطة مثل (NO_2) إذ إنها ساحبة للإلكترونات. أما تأثير المجموعات المتصلة بحلقة البنزين من أن التوجيه للمجموعة الداخلة تقسم الى قسمين:

أ- مجموعة توجه إلى موقع أورثو أو بارا في آن واحد.

ب- مجموعة توجه إلى موقع ميتا فقط.

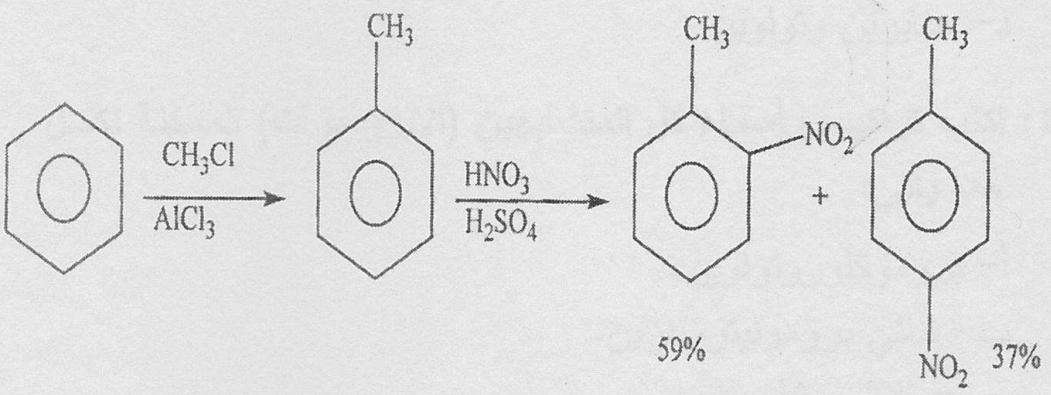
باستثناء جزيئة الهالوجينات فإنها مثبطة إلاّ إنها توجه إلى موقع أورثو أو بارا وهذا يعود إلى وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الهالوجين. والجدول (٥-١) يعطي بعض المجاميع التي توجه أورثو أو بارا أو ميتا على الحلقة وعلى وفق طبيعة المجموعة والتي تكون دافعة للإلكترونات فضلاً عن احتوائها على زوج من الالكترونات فسوف توجه نحو موقع أورثو أو بارا أما المجموعة الساحبة للإلكترونات والتي لا تحتوي على زوج من الالكترونات على الذرة المتصلة بحلقة البنزين فإنها توجه إلى موقع ميتا فقط.

الجدول (٥-١) المجاميع الموجهة نحو المواقع (أورثو أو بارا) و (ميتا)

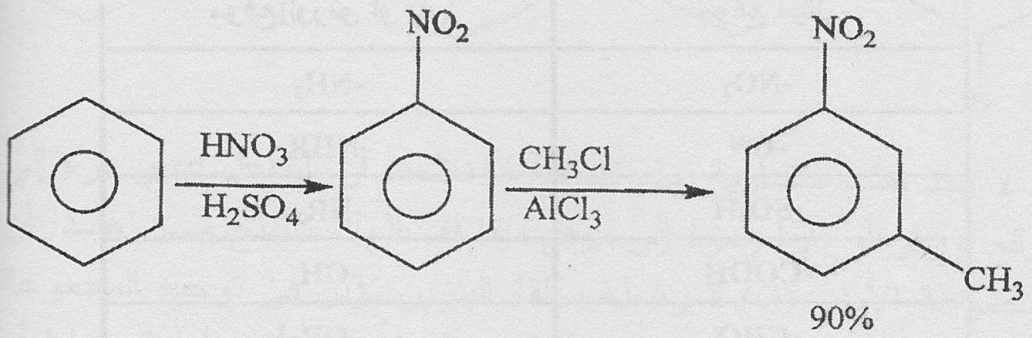
المجاميع الموجهة نحو موقع أورثو أو بارا	المجاميع الموجهة نحو موقع ميتا
$-NH_2$	$-NO_2$
-NHR	-CN
$-NR_2$	$-SO_3H$
-OH	-COOH
-OR	-CHO
-R	-COOR
F_2، Cl_2، Br_2،I_2	

وتبرز أهمية قواعد التوجيه في التحضيرات الكيميائية فمثلاً عند تحضير ميتا نيتروتولوين من البنزين فإن التفاعل يتم على خطوتين إحداهما الكلة والأخرى نيترة.

فإذا بدأنا بالالكلة ثم النيترة نحصل على:



أما إذا بدأنا بالنيترة ثم الالكلة نحصل على:



ومن الأمثلة السابقة نستنتج أن المسار الثاني يؤدي إلى ٩٠% من المـــادة المطلوبة ميتا – نيتروتولوين.

٥-٩ الأسئلة

س١: اكتب الصيغة التركيبية لكل من المركبات الآتية:

أ- أورثو أثيل تولوين، ب- بارا برومو أنيلين، حـ- ستايرين
د- نفتالين، هـ- زايلين، و- ميتازايلين، ح- بروميد بنزيل،
ط- ٤,١ - ثنائي فنيل -٣,١- بيوتادايين، ي- جاماكسان.

س٢: أعط ناتج احادي الاستبدال في كل من التفاعلات الآتية:

أ- تولوين + كلور (بوجود $FeCl_3$).
ب- نيتروبنزين + حامض النتريك المركز مع الحرارة.
حـ- أثيل بنزين + بروم (أشعة الشمس).
د- تولوين + برمنكنات البوتاسيوم.
هـ- بيريدين + كلوريد المثيل بوجود كلوريد الامنيوم.

س٣: باختيارات كيمياوية وبالمعادلات كيف تميز بين كل مما يأتي:

أ- بنزين وهكسان حلقي.
ب- كلورو بنزين وأثيل بنزين.
حـ- بنزين وهكسين حلقي.
د- ستايرين وتولوين.

س٤: اكتب تراكيب وأسماء كل المتشابهين (الايزوميرات) الممكنة لكل مما يأتي:

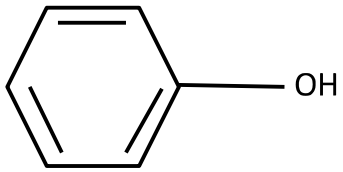
أ- بروموكلوروتولوين.
ب- ثنائي برومونيتروبنزين.
حـ- ثلاثي مثيل بنزين.

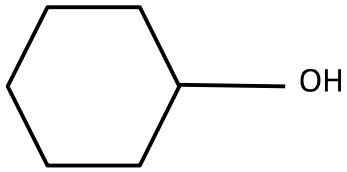
الفصل السادس
الكحولات والفينولات

7–1 الصيغة البنائية والتصنيف

عند استبدال ذرة هيدروجين من الالكانات او من حلقة البنزين بمجموعة هيدروكسيل (OH)كمجموعة وظيفية نحصل على الكحولات او القينولات والبعض الاخر يصنف الكحولات بانها مشتقات من الماء وذلك باستبدال احدى ذرتي الهيدروجين بمحموعة اليفاتية او اروماتية R–OH او Ar–OH اذ تكون R مجموعة الكيل اما سلسلة مفتوحة او حلقية مشبعة او غير مشبعة , متفرعة او غير متفرعة كالأمثلة الاتية:

$CH_3CH_2–OH$ $CH_3–CH(OH)–CH_2$ $CH_2=CHCH_2–OH$





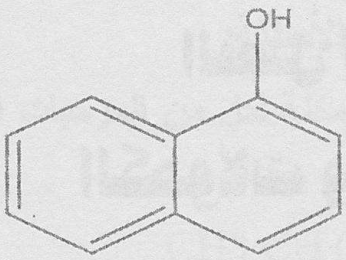
تصنف الكحولات احادية الهيدروكسيل وفقا لموقعها على ذرة الكربون الى ثلاثة اصناف :

أ- كحول اولي $RCH_2–OH$

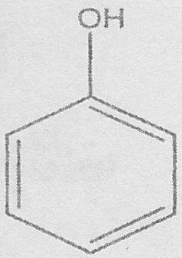
ب- كحول ثانوي $R_2CH–OH$

كحول ثالثي $R_3–C–OH$

اما في حالة اصال مجموعة الهيدروكسيل بحلقة البنزين (Ar–OH) فتدعى الفينولات



الفا- نفثول



فينول

٧-٢ التسمية

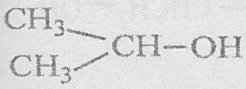
تعرف العديد من الكحولات بأسماء مشتقة من مجموعة الالكيل مسبوقة بكلمة مثل

كحول مثيلي $CH_3\text{-}OH$

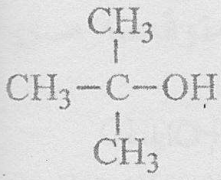
كحول أثيلي $CH_3CH_2\text{-}OH$

كحول بروبيلي عادي $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\,OH$

كحول آيزوبروبيلي



كحول ثالثي بيوتيلي



أما الكحولات الأكثر تعقيداً فإنها تسمى طبعاً لنظام يوباك وفقاً للقواعد الآتية:

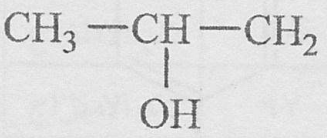
١- نختار أطول سلسلة كاربونية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتعد اصل المركب وتعطي اسم الالكان المرادف.

٢- ترقم السلسلة من الطرف القريب لمجموعة الهيدروكسيل مع ملاحظة أن مجموعة الهيدروكسيل تأخذ اصغر الارقام.

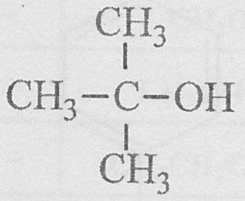
٣- ينتهي اسم بـ (أول) إلى نهاية اسم الهيدروكاربون.

٤- عند وجود أكثر من مجموعة فعالة على الكحول (آصرة مزدوجة أو ثلاثية) نضع مصطلح (ين) أو (آين) على نهاية الاسم.

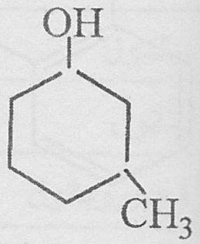
٥- إذا إحتوى المركب على أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة فينتهي الاسم بـــ (دايول) أول (ترايول).



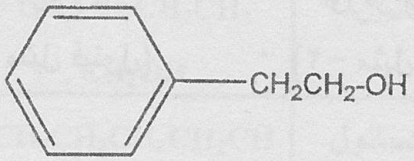
٢- بروبانول



٢- مثيل -٢- بروبانول

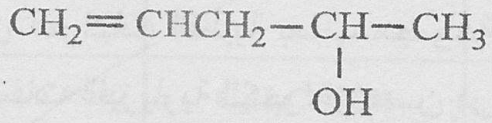


٣- ميثل هكسانول حلقى

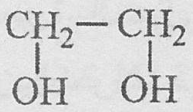


2-phenylethanol

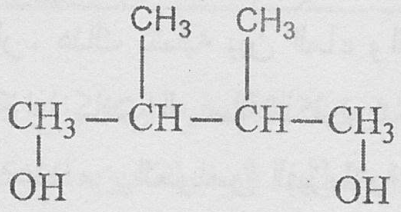
٢- فنيل ايثانول



٤- بنتين-٢- أول

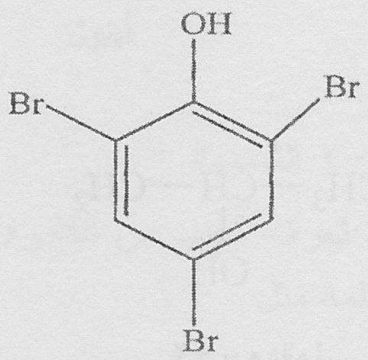


أثلين كلايكول (٢,١- ايثان دايول)

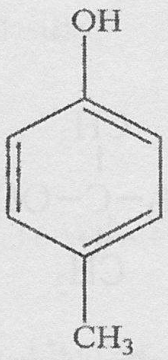


(٣,٢- ثنائي مثيل -٤,١- بيوتان دايول)

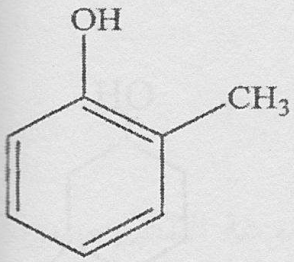
أما الفينولات التي تحتوي على أكثر من مجموعة متصلة بالحلقة فتسمى على وفق تسمية المركبات الاروماتية التي تحتوي على أكثر من مجموعة متصلة بها.



٢,٤,٦- ثلاثي بروموفينول



بارا كريزول
(٤- مثيل فينول)



أورثو كريزول
(٢- مثيل فينول)

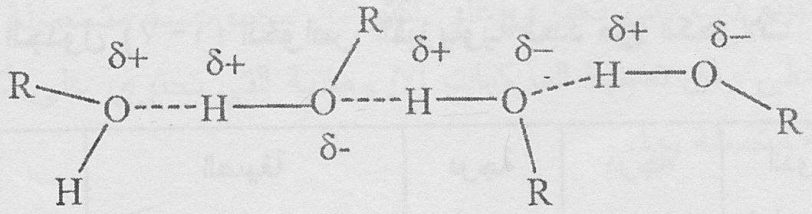
٧-٣ الخواص الفيزياوية للكحولات

الهيدروكاربونات التي سبق أن تمتّ دراستها ليست قطبية ولها درجة غليان وانصهار واطئة وذلك لضعف الترابط الجزيئي بينها، وعلى العكس من ذلك تعد الكحولات من المركبات القطبية بسبب مجموعة الهيدروكسيل وهذه الصفة تعكس لنا الصفات الفيزياوية للكحولات من درجة غليان وانصهار. هناك تشابه بين الماء والكحولات في بعض الخواص الفيزياوية وخاصة إذا كانت السلسلة الكاربونية في الكحول قصيرة. الجدول (٧- ١) يبين لنا عدد من الخواص الفيزياوية لبعض الأمثلة من الكحولات.

الجدول (٧-١) الخواص الفيزيأوية لعدد من الكحولات

الاسم	الصيغة	درجة الأنصار م°	درجة الغليان م°	الذوبانية غم/١٠٠ غم ماء
ميثانول	CH_2OH	-٩٧	٦٥	تام الامتزاج
ايثانول	CH_3CH_2OH	-١١٤	٧٨	تام الامتزاج
١- بروبانول	$CH_3CH_2CH_2OH$	-١٢٦	٩٧	تام الامتزاج
١- بيوتانول	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	-٩٠	١١٨	٧,٨
١- بنتانول	$CH_3CH_2CH_2CH_2$ CH_2OH	-٧٩	١٣٨	٢,٧
١- هكسانول	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH$ $_2CH_2OH$	-٥٢	١٥٦	٠,٦
٢- بروبانول	$(CH_3)_2CHOH$	-٨٩	٨٢	تام الامتزاج
٢- مثيل-١- بروبانول	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	-١٠٨	١٠٨	١٠
فنيل ميثانول	$C_6H_5CH_2OH$	-١٥	٢٠٥	٤

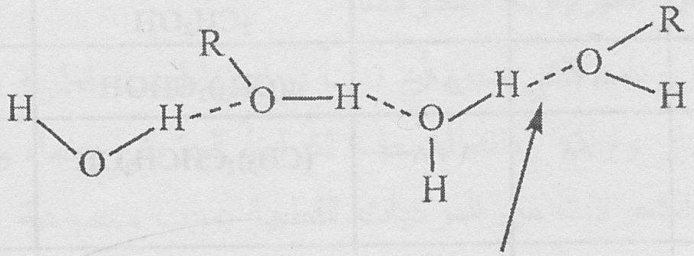
يعزى إرتفاع درجة غليان الكحولات كافة إلى ارتفاع السالبية الكهربائية للأوكسجين مما يؤدي إلى استقطاب الرابطة بين الأوكسجين والهيدروجين ($R-^{S-o}-H^{S+}$) وبالآتي يؤدي إلى تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها على النحو الآتي:



الآصرة الهدروجينية في الكحولات

فضلاً عما ماذكر فإن درجة غليان الكحولات تزداد بازياد عدد ذرات الكربون في حالة وجود سلسلة غير متفرعة كاربونية وعلى العكس من ذلك فإن ازدياد التفرع في السلسلة يقلل من درجة الغليان للكحولات.

أما الذوبانية فإن الكحولات واطئة الوزن الجزيئي تذوب في الماء إلاّ إنه كلما ازداد طول سلسلة الهيدروكاربون فإن الذوبانية تقل لأن المركب الهيدروكاربوني يأخذ حيزاً كبيراً بين جزيئات الماء مما يقلل من الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الكحول.



آصرة هيدروجينية بين جزيئة الماء والكحول

٧-٤ تحضير الكحولات والفينولات

لقد إهتم الكيميائيون بالكحولات منذ القديم بسبب دخول الكحولات من الناحية الدوائية والصناعية فضلاً عن اغراض متعددة أخرى فقد تم تحضير الكحول المثيلي من التقطير الاتلافي للخشب وأسموه في حينها (كحول الخشب). والكحول الاثيلي من تخمر المحاليل السكرية والحبوب وسموه (كحول الحبوب)، ومع تقدم الصناعات البتروكيميائية ابتدعت طرائق عديدة لتحضير الكحولات نذكر منها.

١- إضافة الماء الى الالكينات

يمكن إضافة الماء بوجود عامل مساعد مثل حامض الكبريتيك إلى الآصرة المزدوجة وفي حالة وجود الكين غير متناظر فتتبع الإضافة قاعدة ماركينيكوف:

$$CH_2=CH_2 + HOH \xrightarrow{H+} CH_3CH_2\text{-}OH$$

$$CH_3CH=CH_2 + HOH \xrightarrow{H+} CH_3CH(OH)\text{-}CH_3$$

$$(CH3)_2C=CH_2 + HOH \xrightarrow{H+} (CH3)_3\text{-}C\text{-}OH$$

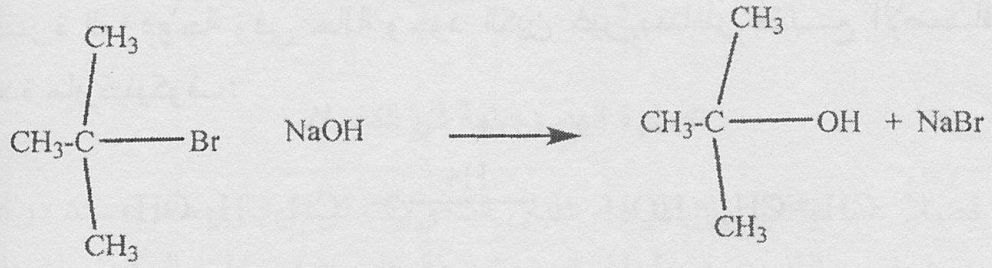
كحول بيوتيل ثلاثي

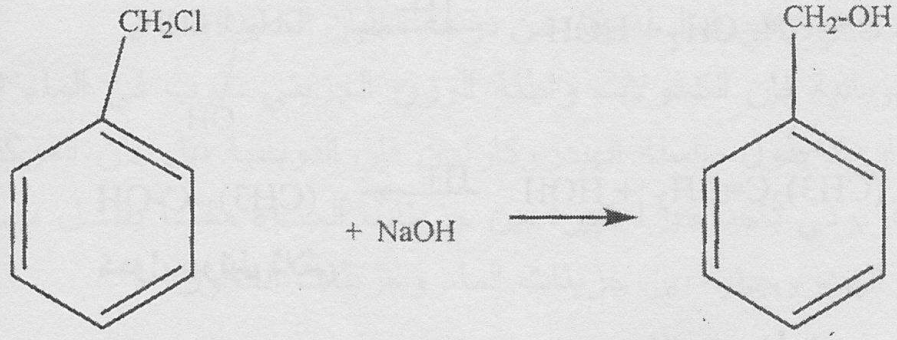
وللحصول على كحول نقي مابين (٩٠- ٩٥٪) نلجأ إلى طرائق كيميائية كتقطيرة مع البنزين أو إضافة اكاسيد الكالسيوم أو المغنيسيوم أو غيرها من المادة المجففة لنحصل على كحول نطلق عليه كحول مطلق (Absolute alcohol).

٢- التحليل المائي لهاليد الالكيل

هاليد الالكيل هو الكان وقد استبدلت ذرة هيدروجين فيه بذرة هالوجين وعلى وفق التصنيف السابق للكحولات نحصل على ثلاثة أنواع من هاليدات الالكيل (أولية أو ثانوية أو ثالثية) فعند معاملتها مع محلول مائي من هيدروكيد القاعدة (NaOH، KOH) نحصل على كحول أولى أو ثانوي أو ثالثي وعلى وفق الهاليد المستخدم.

$$CH_3CH_2\text{-}Cl + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2\text{-}OH + NaCl$$

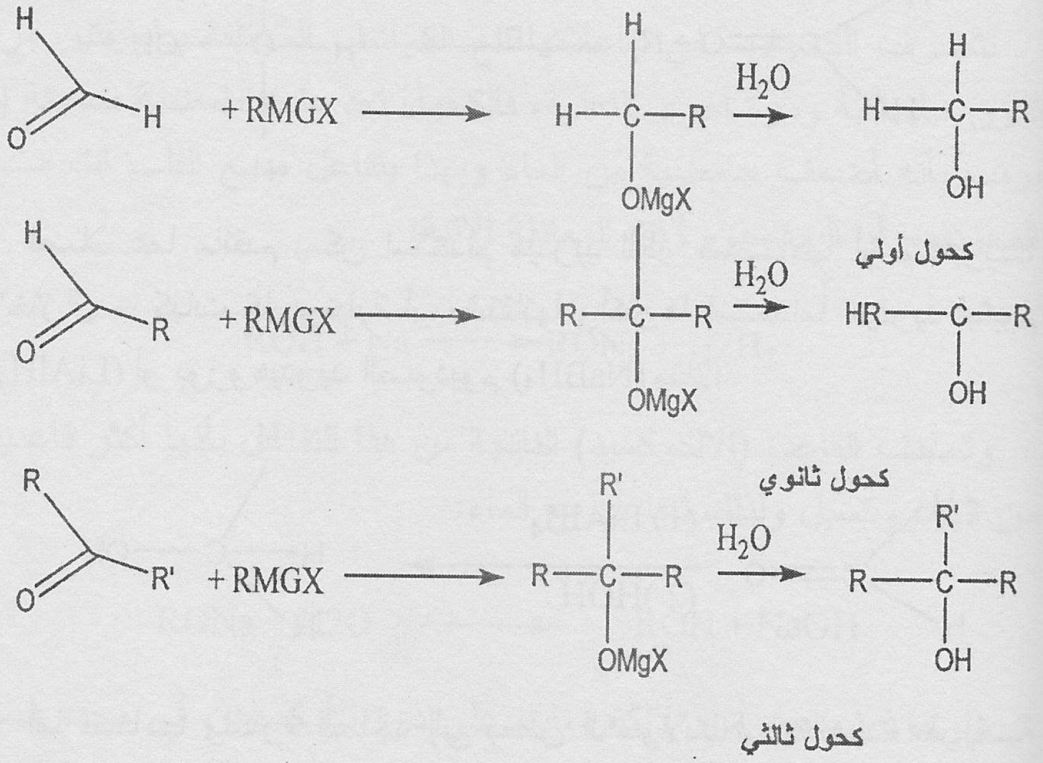




كلوريد بنزيلي　　كحول بنزيلي

٣- بواسطة كاشف كرينارد

يتفاعل كاشف كريناد (RMgx) أو (ArMgx) مع الالديهايد أو الكيتون إذ نحصل على مركبات وسطية معطية بعد التحلل المائي الكحول المقابل وفق المعادلات الآتية:

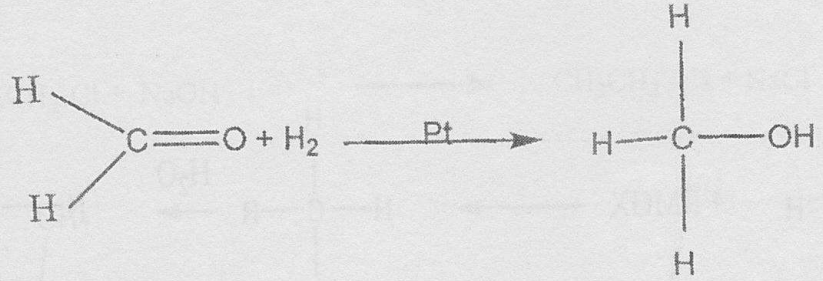


٤- إضافة هيدريد البورون للالكينات وأكسدة الناتج

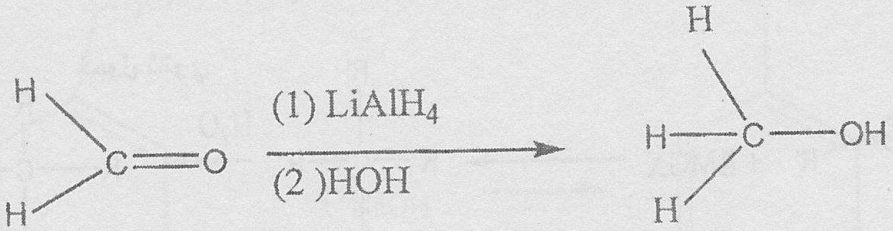
تشمل هذه الطريقة إضافة هيدريد البورون إلى الرابطة المزدوجة إذ تم أكسدة الناتج باستعمال بيروكسيد الهيدروجين

$$CH_3CH_2CH=CH_2 + BH_3 + H_2O_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

وهي طريقة خاصة لتحضير الكحولات الأولية وعلى عكس قاعدة ماركينيكوف وهناك العديد من الطرائق والكواشف لإجراء الأضافة على مجموعة الكاربونيل للحصول على الكحولات ومنها إضافة الهيدروجين إلى مركبات الكاربونيل بوجود البلاتين أو النيكل.



فضلاً عما ماتقدم يمكن استخدام هيدريد الفلز صناعياً أو مختبرياً لاختزال مركبات كاربونيلية أو مشتقاتها وأكثرها استخداماً هيدريد ليثيوم ($LiAlH_4$) أو بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) مثلاً:



أما صناعياً ولكثرة الحاجة إلى بعض الكحولات استخدمت طريقة سهلة وذلك من تفاعل أول أوكسيد الكربون مع الهيدروجين تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة (٣٠٠°م).

$$CO + H_2 \xrightarrow[\text{catalyst}]{\text{Pr + Heat}} CH_3OH$$

٧-٥ تفاعلات الكحولات

تتميز الكحولات بوجود مجموعة الهيدروكسيل إذ إنها تتفاعل مع كواشف مختلفة تحدد نوع الكحول ان كان أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً. وتشمل هذه التفاعلات على كسر أحد الآصرتين أما كسر الآصرة بين الهيدروجين والأوكسجين أو بين الأوكسجين والكاربون.

أما سرعة التفاعل تؤدي إلى تغيير مجرى التفاعل وتعتمد على الاختلاف في بناء مجموعة الالكيل وفيما يأتي أهم هذه التفاعلات:

١- حامضية وقاعدية الكحولات:

تتصرف الكحولات في تفاعلاتها مع الكواشف المختلفة بطريقتين مرة تكون حامضية ومرة أخرى قاعدية، فالكحول تعد مادة حامضية ضعيفة إذ يرتب بأنه أضعف حامضية من الماء وبهذا يتفاعل مع الفلزات مع الصوديوم أو البوتاسيوم وفق المعادلة الاتية:

$$ROH + Na \longrightarrow RONa + 1/2H_2$$

وتصنف القاعدة (الالكوكسيد) الناتجة من هذا التفاعل بأنها أكثر قاعدية من الهيدروكسيل ولذلك تتفاعل مع الماء:

$$RONa + H2O \longrightarrow ROH + NaOH$$

ولوجود زوجين من الالكترونات على ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فإن هذا الزوج من الالكترونات له القدره على المشاركة مع أيون الهيدروجين ويتصرف الكحول هنا ما يسمى بقواعد لويس وفق المعادلة الآتيه:

$$ROH + H+ \longrightarrow ROH_2^+$$

ومما سبق تكون الكحولات امفوتيرية إذ تتصرف أثناء التفاعل على وفق نوع الكاشف إن كان حامضياً تتصرف كقاعدة والعكس صحيح.

٢- سحب جزيئة ماء من الكحولات

يمكن نزع جزيئة ماء من الكحولات بوجود حامض قوي مع التسخين لينتج لدينا الكينات، وتعتمد سهولة نزع الماء من الكحول على نوعية الكحول المستخدم، فالكحول الثالثي اسرع من الثانوي واسرع من الأولي.

وفي التفاعلات التي يمكن فيها سحب ذرة هيدروجين من موقعين مختلفين من الكحول يكون ناتج التفاعل مركبين مختلفين على وفق موقع الآصرة المزدوجة في يمين أو يسار مجموعة الهيدروكسيل المتكونة.

$$CH_3CH_2\text{-}OH \xrightarrow[\text{Heat}]{H_2SO_4\ conc} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{Heat}]{H_2SO_4\ conc} CH_3\text{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{Heat}]{H_2SO_4\ conc} CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2$$

٣- التفاعل مع هاليد الهيدروجين (HI,HBr,HCl)

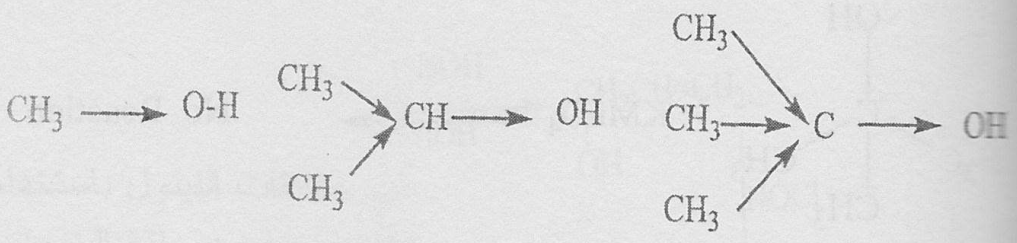
وتتحول إلى هاليدات الألكيل حيث تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين ويحفزّ التفاعل بقليل من حامض الكبريتيك، وتعتمد سرعة التفاعل على نوعية الكحول المستخدم إذ إن الكحول الثلاثي اسرع من الثانوي واسرع من الأولي.

$$CH_3CH_2\text{-}OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2\text{-}Br + H_2O$$

وبالطريقة نفسها يتفاعل الكحول مع كلوريد الثايونيل ($SOCl_2$) ليعطي كلوريد الالكيل المرادف:

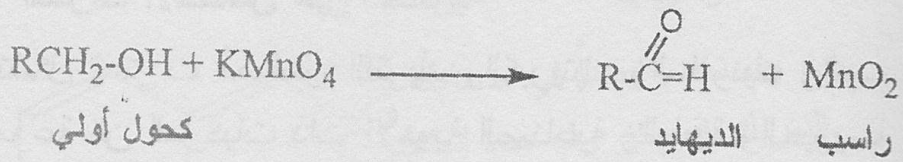
$$RCH_2\text{-}OH + SOCl_2 \longrightarrow RCH_2\text{-}Cl + SO_2 \uparrow$$

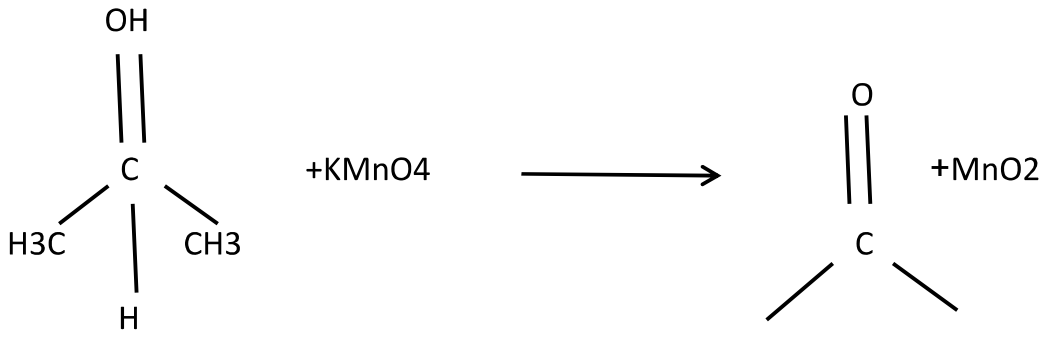
ويعزى سبب سرعة تفاعل الكحول الثلاثي مع هاليد الهيدروجين هو تركيز الالكترونات على ذرة الأوكسجين والتي تسبب كسر الآصرة بين الكاربون والأوكسجين بسرعة وذلك لأن المجاميع الثلاث المرتبطة بذرة الكاربون المتصلة بالأوكسجين تكون دافعة للإلكترونات أكثر من وجود مجموعتين دافعة وأكثر من مجموعة واحدة دافعة كما في الكحول الأولي.

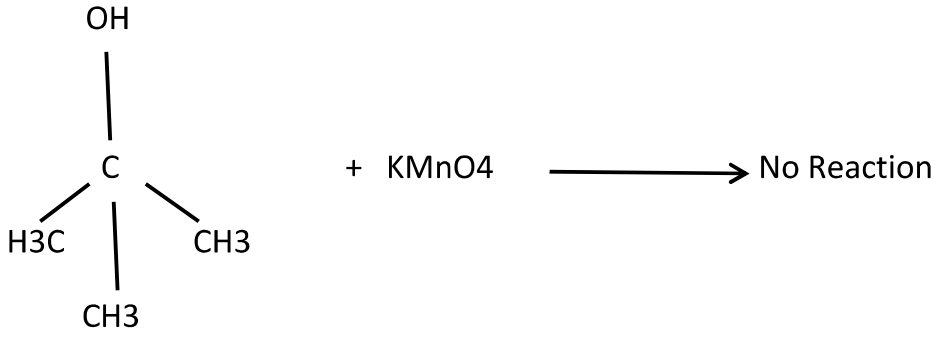


٤- أكسدة الكحولات

تتأكسد الكحولات الأولية إلى الدهايد وإذا استمرت عملية الأكسدة فسوف نحصل على حامض كربوكسيلي، أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى كيتون، ولا تتأكسد الكحولات الثالثية لأنها لا تحتوي على ذرة هيدرجين على ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، ولكن إذا استخدمت ظروف أكسدة قوية فإن ذلك يؤدي إلى تكسير الكحول، أما العوامل المؤكسدة المستخدمة عادة فهي برمنكنات البوتاسيوم وثاني كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) وحامض الكروميك ($H_2Cr_2O_4$) وكما موضح في المعادلات أدناه:







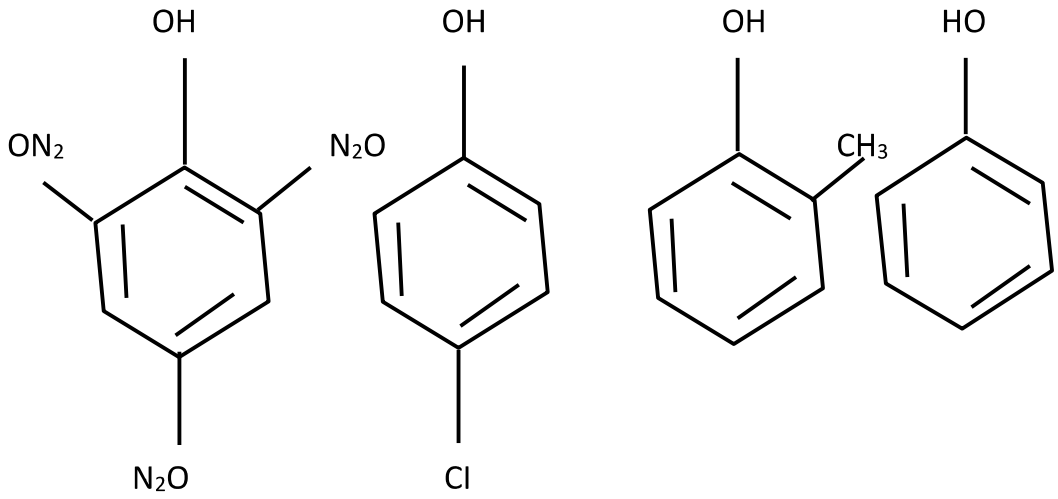
كحول ثلاثي

7–7 الفينولات

الفينولات هي مركبات هيدروكسيلية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل بحلقة البنزين وصيغتها العامة Ar–OH

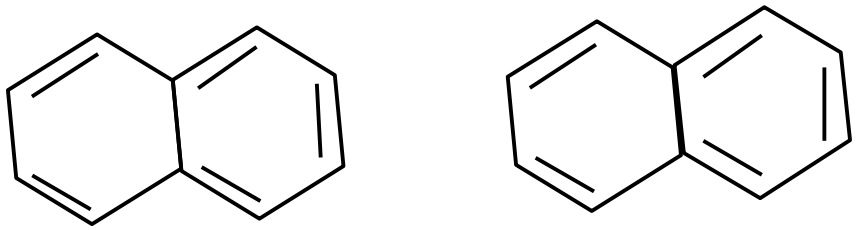
أ – التسمية

العديد من الفينولات لها اسماء عامة وتسمى بمشتقات الفينول باستخدام البادئ اورثو , ميتا او بارا للدلالة على موقع المجموعة من حلقة البنزين.



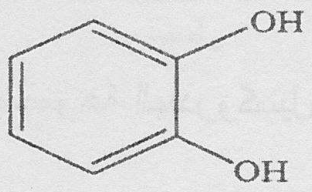
فينول اورثومثيل فينول باراكلور فينول 6,4,2– ثلاثي نيترو فينول

اما عند حلقتين من البنزين ملتصقتين نستخدم الحرف اللاتيني الفا او بيتا او كاما ومثال على ذلك:

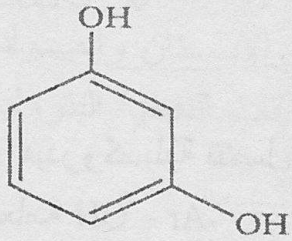


الفا – نافشول بيتا –نافشول

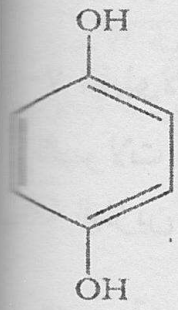
أما الفينولات التي تحتوي على أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحـــدة تسمى باسماء عامة على النحو الآتي:



كاتيكول

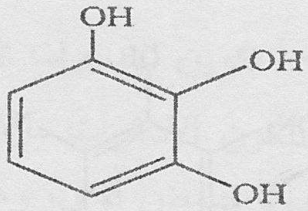


ريزورسينول

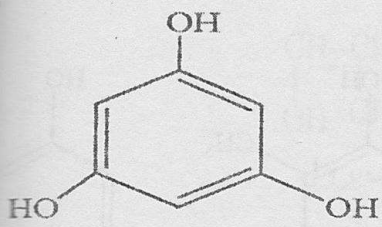


هيدروكوينون

وفي حالة وجود ثلاث مجموعات تسمى:

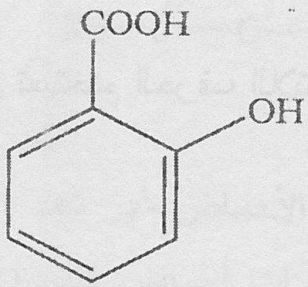


بايروكالول

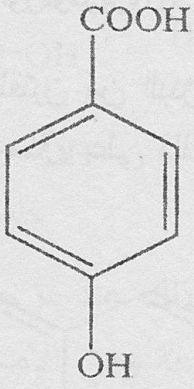


فيلوروكلوسينول

وأحيانا تسمى هيدروكسي إذا اتصلت بحلقة البنزين مجموعة لها أولويـــة في التسمية:



أورثو هيدروكسي حامض البنزويك
(حامض السالسلك)



حامض بارا- هيدروكسي بنزويك

ب- الخواص الفيزياوية

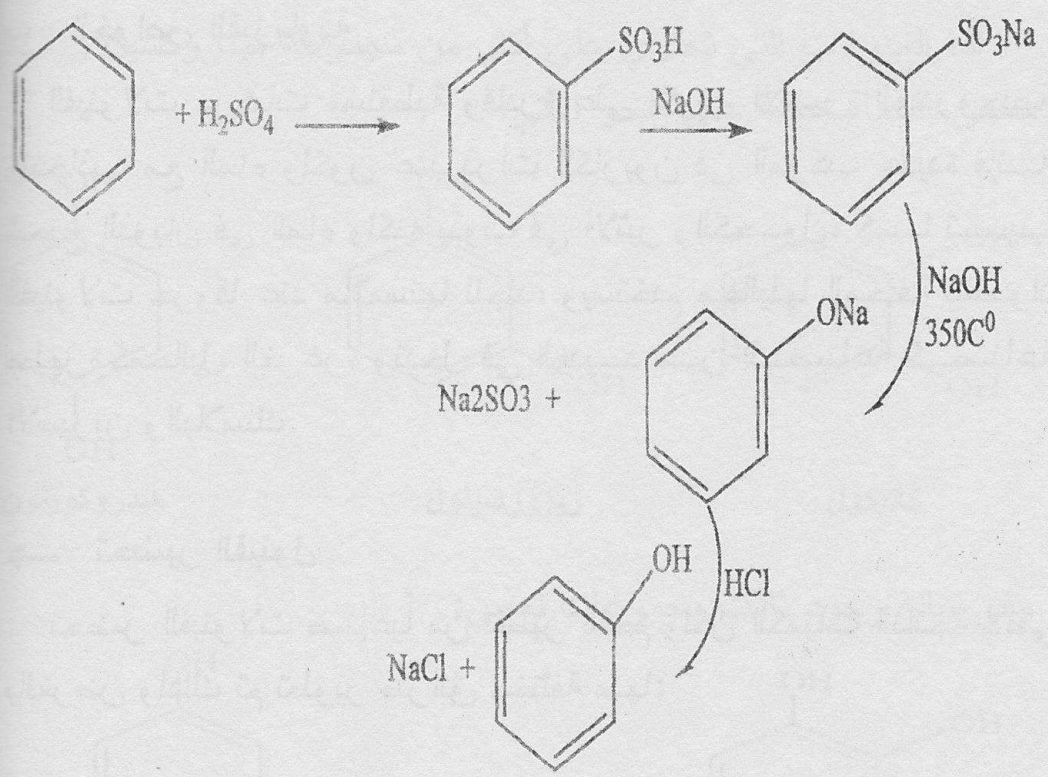
الفينولات مركبات مستقطبة وقادرة على تكوين الآصرة الهيدروجينية وتتجاذب مع الماء ولكون عدد ذرات الكاربون في المركب عديدة فإنه شحيح الذوبان في الماء ولكنه يذوب في الاثير والكحول، كما تسبب الفينولات حروقا عند ملامستها للجلد، ويستخدم محاليلها المخففة كمواد مطهرة كمحاليل الغرغره وتدخل في العديد من الصناعة كصناعة الاسبرين والبلاستك.

جـ- تحضير الفينول

تحضر الفينولات صناعياً من تقطير الفحم ولكن الكميات الناتجة لاتفي بالغرض ولذلك تم تطوير طرائق مختلفة منها:

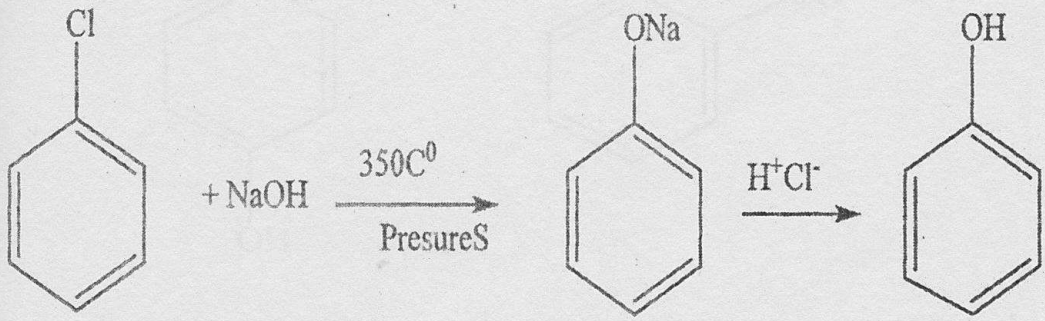
١- إذابة حوامض السلفونيك مع القواعد

سبق أن تمت الاشارة إلى تحضير حامض السلفونيك من معادلة البنزين مع حامض الكبريتيك المركز ثم يمرر الناتج على قاعدة قوية وتسخين $350\text{-}400^{\circ}C$ ثم معادلة الناتج بحامض الهيدروكلوريك نحصل على الفينول وفق المعادلات الآتية:



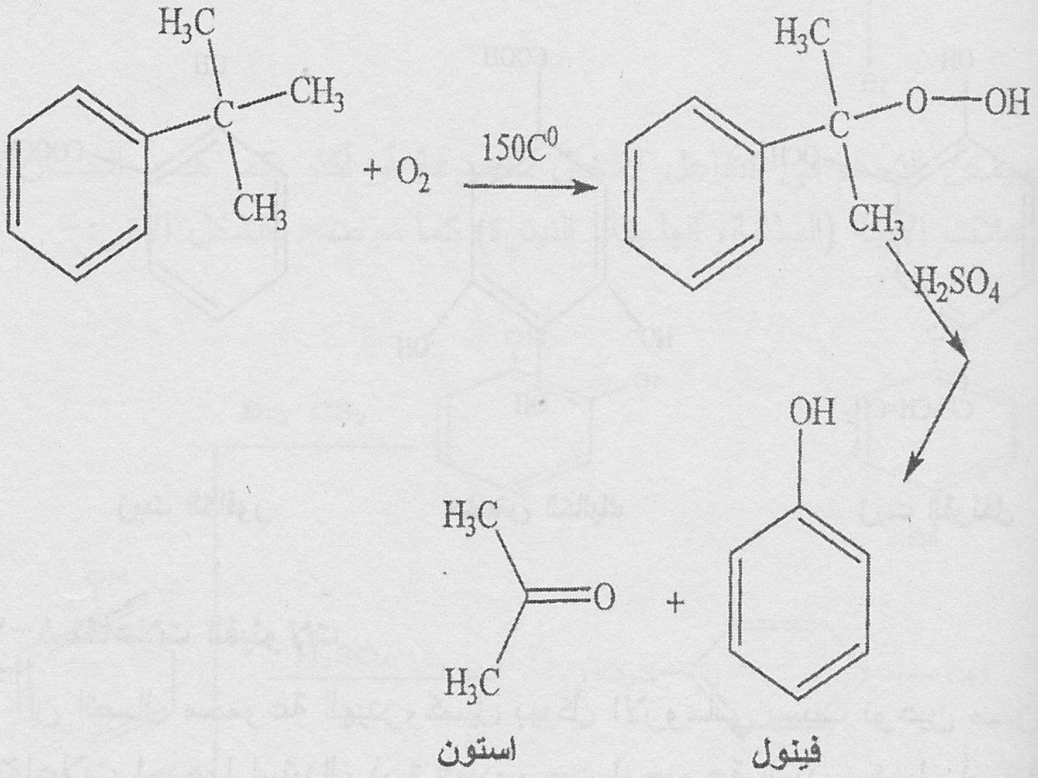
٢- التحلل المائي لهاليد الاريل (طريقة دو DOW)

تحضر الفينولات بتسخين كلورو بنزين مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي ويسخن إلى درجة (٣٥٠°م) وضغط مرتفع يؤدي إلى تكوين الفينوكسيد الذي عند معاملته مع الحامض نحصل على الفينول كما مبين في المعادلة الآتية:



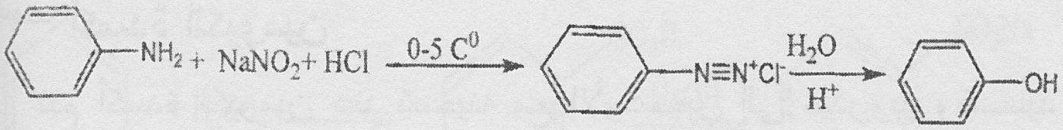
٣- أكسدة الكيومين

تتم أكسدة الكيومين عند تسخينه مع الأوكسجين إلى هيدروبيروكسيد كيومين وبمعاملة الناتج مع حامض الكبريتيك (١٠٪) نحصل على الفينول فضلاً عن الاسيتون كناتج عرضي:

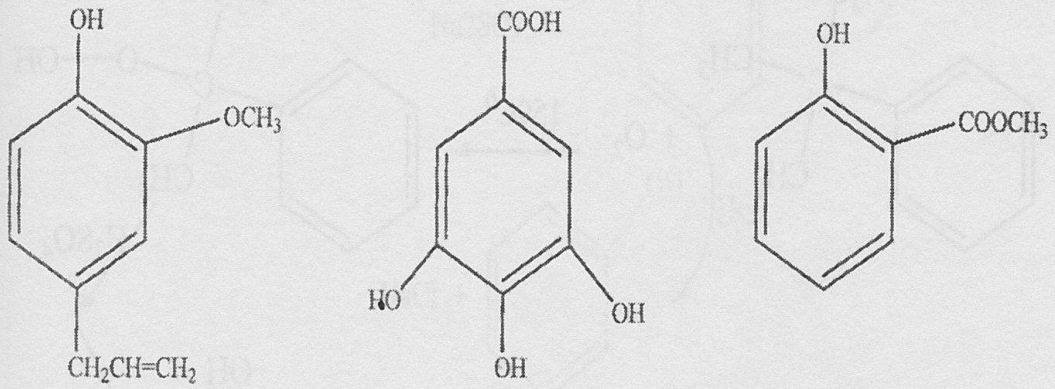


٤- التحلل المائي لأملاح الدايوزنيوم

عند معاملة الامينات مع نتريت الصوديوم وبوجود الحامض عند درجة تتراوح بين (الصفر و ٥°م) نحصل على املاح الديازونيوم وعند معاملة الناتج مع الحامض مع التسخين نحصل على الفينول.



وتجدر الاشارة أن هناك العديد من المركبات الفينولية توجد في النباتـــات على هيئة زيوت طيارة ومنها:

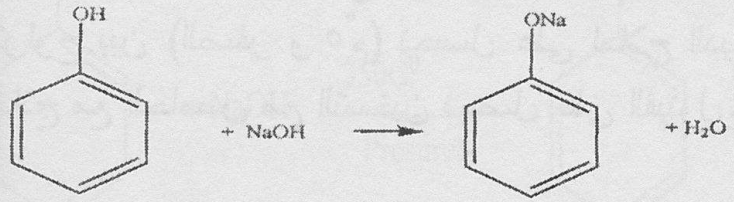


زيت الكافور　　حامض الكاليك　　زيت القرنفل

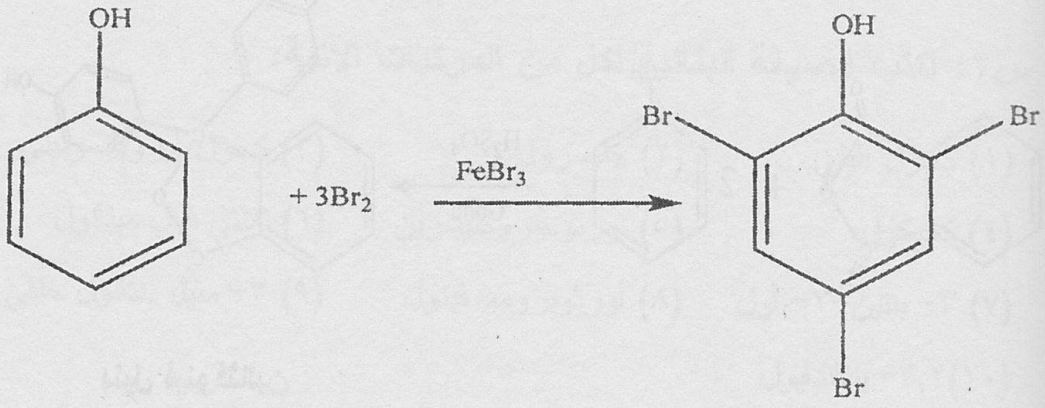
٧-٨ تفاعلات الفينولات

إن اتصال مجموعة الهيدروكسيل بهيكل الاروماتي يسبب نوعين مـــن التفاعلات احدهما استبدال ذرة الهيدروجين لمجموعة الهيدروكسيل أو انهُ يتفاعل وفق الاستبدال الالكتروفيلي الأروماتي مع الحلقة.

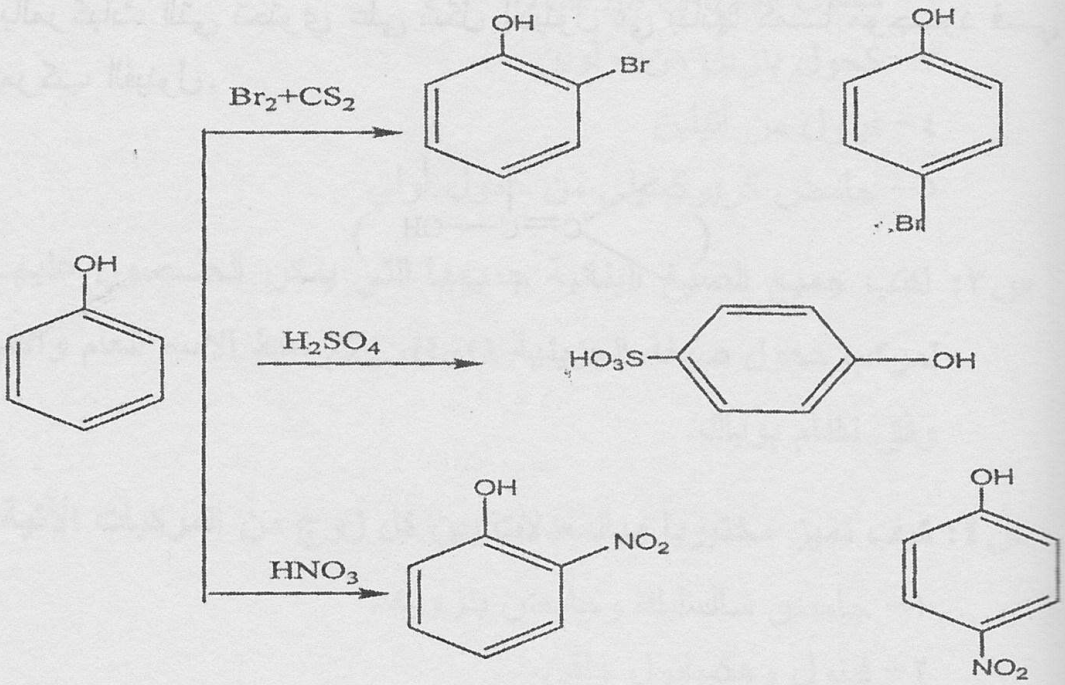
الاستبدال لمجموعة الهدروكسيل



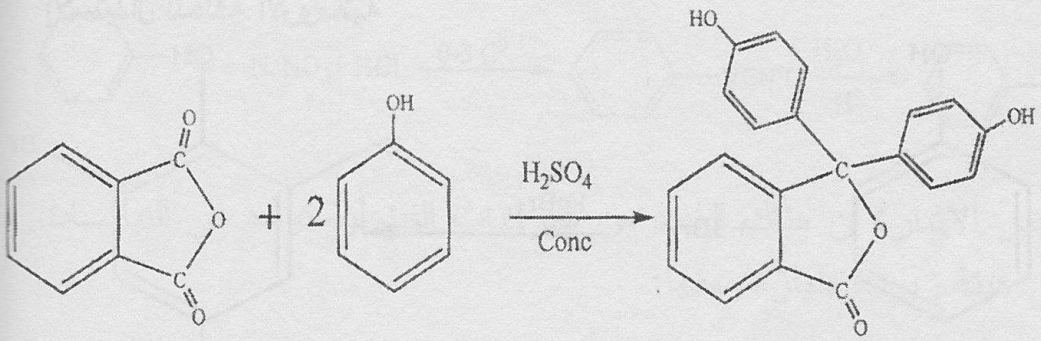
فينوكسيد الصوديوم



ويمكن التحكم في التفاعل لادخال مجموعة أو أكثر كما هـو الحـال التفاعلات الآتية (السلفنة، الهلجنة، النيترة) كما موضح بالشكل الآتي:-

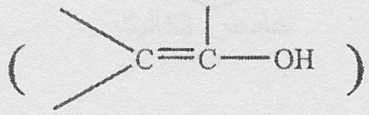


تتفاعل الفينولات بالتكثيف مع إنهيدريدفثاليك ليعطي دليـل الفينوفثـالين وعلى النحو الآتي:



دليل فينوفثالين

ويستخدم هذا الاختيار في التعرف على الفينولات، ومن الاختيارات المميزة للفينول تكوين لون بنفسجي مع كلوريد الحديديك وهو خاص بالمركبات التي تحتوي على شكل الأينول في بنائها كما موجود في مركب الفينول.



٧-٩ الأسئلة

س١: اكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات الآتية:

(١) كحول اليلي (٢) جليسرول (٣) كحول آيزوبر وبيلي

(٤) كاتيكول (٥) اورثونيتروكليسرين (٦) ثلاثي فينل ميثانول

(٧) ٣- بنتين-٢- أول (٨) أورثوبرومو فينول (٩) ٣- مثيل بنتانول حلقي

(١٠) ٣,٢- بنتانديول

س٢: اكتب معادلات لتحضير المركبات الآتية:

١- ميتانيترو فينول من البنزين

٢- كحول اليلي من بروبين

٣- كحول بنزيل من تولوين

٤- فينول من أتيلين

٥- حامض كربوكسيلي من كحول أولي

س٣: اكتب جميع الصيغ البنائية جميعها التي يمكن الحصول عليها لمركب كحول صيغة الجزيئية $C_4H_{10}O$ ثم إعط الاسم العام والاسم وفق نظام بوباك.

س٤: كيف تميز مختبرياً وبالمعدلات بين كل زوج من المركبات الآتية:

١- حامض سالسليك وحامض بنزويك.

٢- فينول وهكسانول حلقي.

٣- إيثانول وثنائي مثيل إيثر

س٥: مركب عضوي سائل (أ) يتفاعل مع فلز الصوديوم ويتصاعد الهيدروجين في حين يتفاعل مع حامض هيدروبروميك مركزاً معطياً مركباً (ب) الذي عند معالجته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، كحول يعطي هكسيناً حلقياً، اكتب الصيغ التركيبية للمركب (أ) و (ب) مع المعادلات.

س٦: اكتب معادلات كاملة مع النواتج لكل من التفاعلات الآتية:

(١) بنتانول + فلز الصوديوم

(٢) بارا – كريزول + هيدروجين (نيكل)

(٣) هكسانول حلقي + محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم

(٤) – كحول بيوتيل ثلاثي + حامض الهيدروكلوريك

(٥) ١– بيوتانول + حامض الكبريتيك المركز

س٧: أ- مإذا نعني بعبارة (الكحولات أمفوتيرية) إشرح ذلك مع المعادلات.

ب– بين ذوبانية الكحولات في الماء واشرحها مع رسم الأواصر الهيدروجينية المؤثرة فيها.