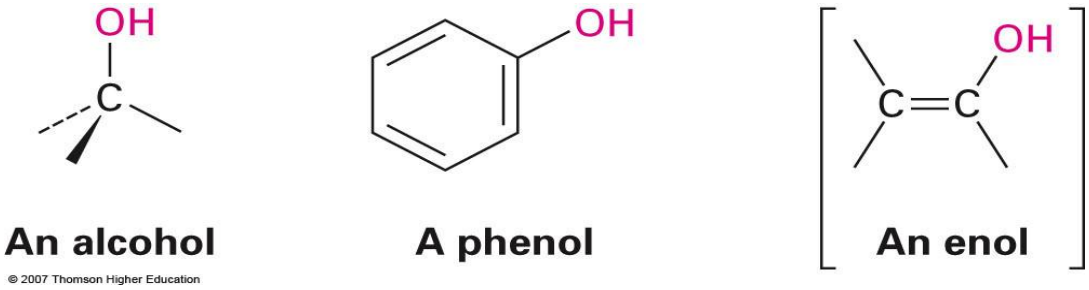
-6-

الأغوال والفينولات

- الأغوال (الكحولات) هي مركبات تحوي زمرة هيدروكسيلية (OH) مرتبطة الى كربون جذر ألكيلي (R–OH). مثال الميتانول **Methanol, CH_3OH** .

الغول الإيتيلي $CH_2–CH_2–OH$ **Ethanol.**

- الفينولات هي مركبات تحوي زمرة هيدروكسيلية (OH) مرتبطة مع كربون حلقة بنزينية (Ar–OH). الفينول **Phenol, C_6H_5OH**
- الإينولات (**enols**)هي مركبات تحوي زمرة هيدروكسيلية (OH) مرتبطة مع ذرة كربون مساهمة بتشكيل الرابطة مضاعفة



© 2007 Thomson Higher Education

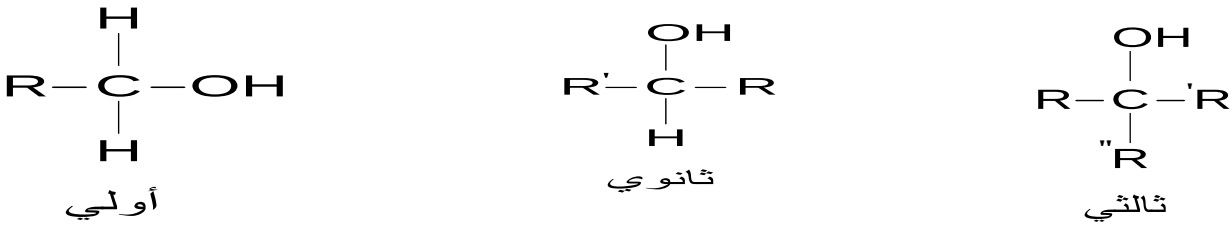
تصنيف

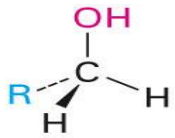
6-1 الأغوال:

6-1-1 تصنيف الأغوال :

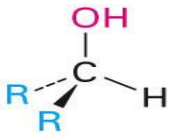
تصنف الأغوال حسب طريقتين:

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

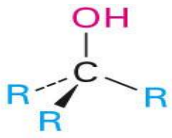




A primary (1°) alcohol



A secondary (2°) alcohol



A tertiary (3°) alcohol

© 2007 Thomson Higher Education

2- <u>حسب عدد زمر الهيدروكسيل:</u>

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 .....

6-1-2 تسمية الأغوال :

6-1-2-1 الأغوال أحادية الهدروكسيل

<u>6-1-2-1-1 التسمية كمشتقة من الميتانول (الكربينول) (CH_3OH):</u>

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

ايتيل ميتيل الميتانول ميتيل الميتانول الميتانول

6-1-2-1-2 النمط الشائع:

وفيه يطلق على بعض الأغوال أسماء تدل على منشئها

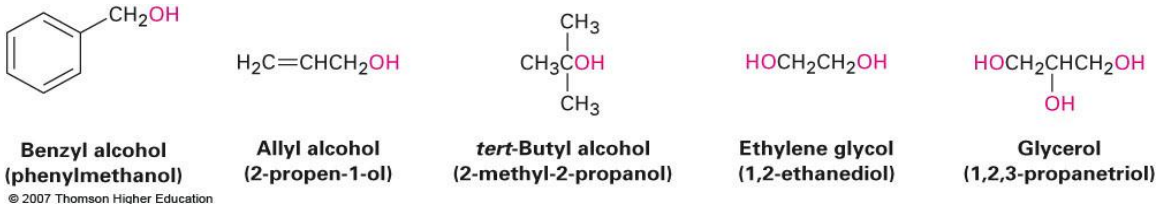
أو تعتبر مشتقات للجذور الألكيلية المتحدة بالهيدروكسيل

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

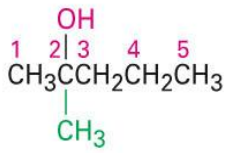


Benzyl alcohol (phenylmethanol) | Allyl alcohol (2-propen-1-ol) | *tert*-Butyl alcohol (2-methyl-2-propanol) | Ethylene glycol (1,2-ethanediol) | Glycerol (1,2,3-propanetriol)

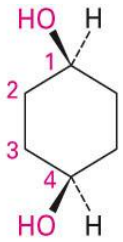
© 2007 Thomson Higher Education

6-1-2-1-3 التسمية حسب الـ IUPAC

- **نختار أطول سلسلة حاوية على الزمرة الهيدروكسيلية ويسمى الغول 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

C_6H_5 -CH_2 -CHCl-CH(OH)-CH_3
3-chloro-4-phenyl-2-butanol

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

بوتين 2 ديول 4,1

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

إيتيل ڤينيل الميتانول (كمشتق من الميتانول)

البنتن 1 أول 3 (جينف)

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

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

$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$

5- هيدروكسي الهكسانال

$CH_2OH-CH_2-CH(CH_2OH)-CH_2OH$

2- هيدروكسي الميتيل البوتان ديول 1،4

6-1-2-2- تسمية الغليكولات أو الأغوال ثنائية الهيدروكسيل:

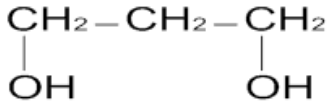
6-1-2-2-1- النمط الشائع في التسمية:

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

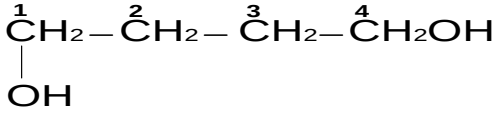


ثلاثي ميتيلين الغليكول (الشائع)

6-1-2-2-3 نمط IUPAC في التسمية:

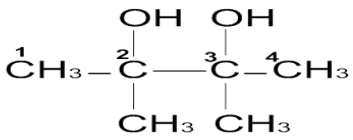
يُلجأ لتسمية الغليكولات بحسب نمط الاتحاد الدولي إلى اسم الفحم الهيدروجيني المشبع وإضافة كلمة ديول.

أمثلة:



رباعي ميتيلين الغليكول (شائعة)

البوتان ديول (1،4) (جنيف)



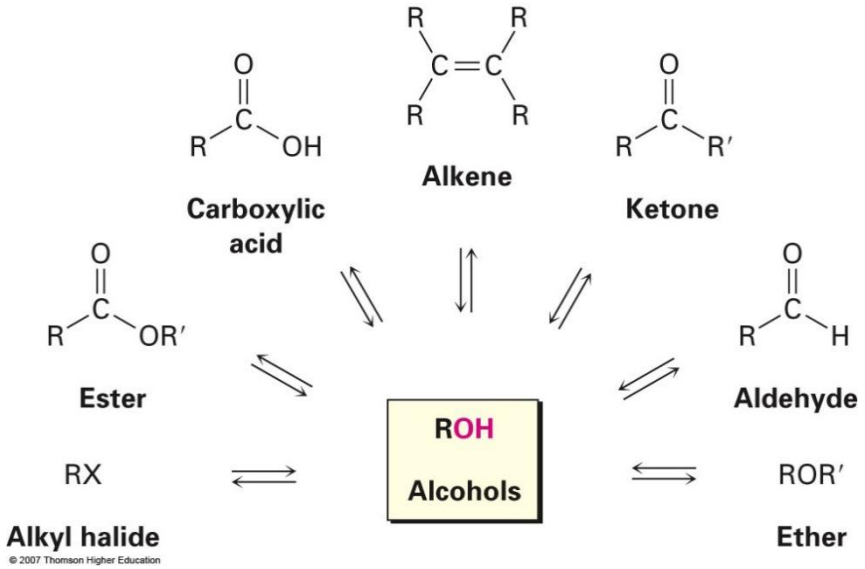
رباعي ميتيل الغليكول (الشائعة)

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

تحضير الاغوال :Preparation of Alcohols

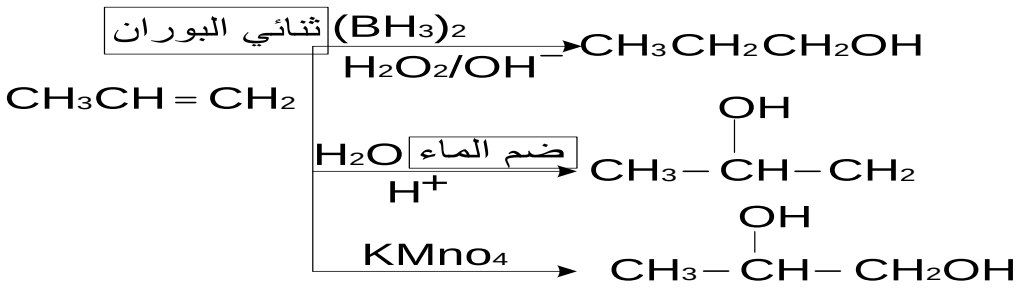
6-1-3 تحضير الأغوال:

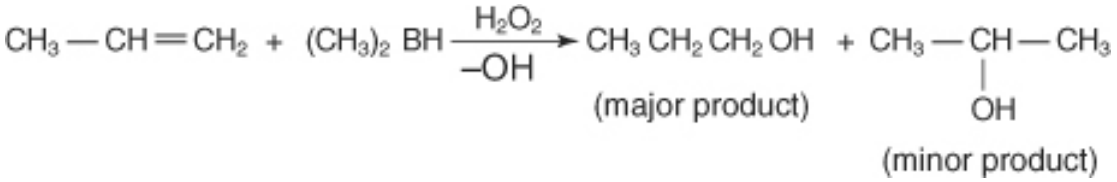
- تشتق الاغوال من عدد مختلف من المركبات ، كما يمكن للزمرة الغولية ان تتحول الى زمر وظيفية اخرى هذا ما يجعل الاغوال (الكحولات) مفيدة في التحضير

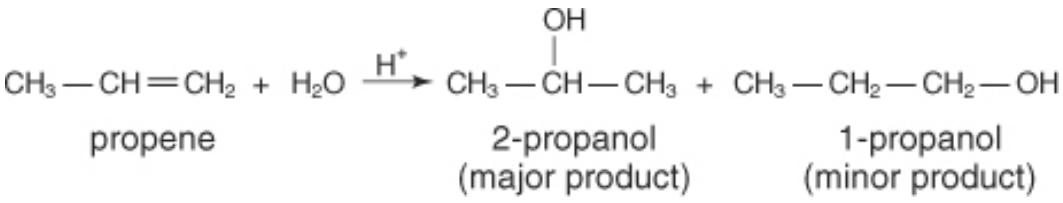


6-1-3-1- من الألكنات:

هناك بعض الطرق يمكن اتباعها لتحضير بعض الأغوال مثل إضافة ثنائي البوران إلى الألكنات وكذلك أكسدتها بواسطة البرمنغنات أو بواسطة إضافة مركبات الزئبق وانتزاعها أو ضم الماء إليها.







6-1-3-2- حلمهة هاليدات الألكيل:

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

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

6-1-3-3 إرجاع(reduction) المركبات الكربونيلية:

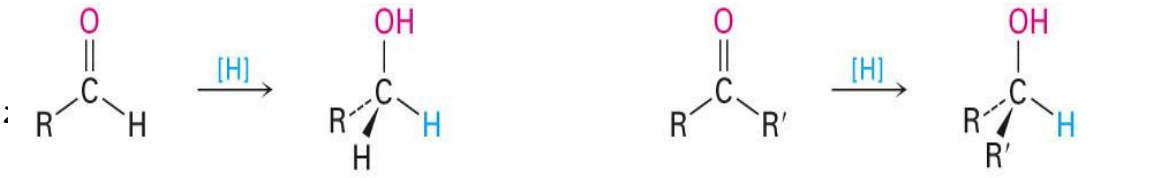
- **يمكن إرجاع مجموعة الكربونيل بوجود وسيط معدني:**

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

ويتم إرجاع المركبات الكربونيلية إلى ما يلي:

A) **إرجاع الألدهيدات ويعطي أغوالاً أولية**

B) **إرجاع الكيتونات ويعطي الأغوال الثانوية**



© 2007 Thomson Higher Education

الزمرتين فيما يعد مركب بوروهيدرات الصوديوم مرجع أضعف من هيدريد الليثوم والألمنيوم لذا عند إضافته يعمل على إرجاع الزمر الألدهيدية أوالكيتونية فقط إلى غول أولي أو ثانوي دون أن يرجع الزمرة الأستيرية .

(بوروهيدرات الصوديوم مرجع فقط للزمرة الألدهيدية أو الكيتونية)

إلا أنه في حال وجود رابطة مضاعفة في المركب بالإضافة إلى الزمرة الألدهيدية أو الكيتونية فإنه يمكن استخدام إما $AlLiH_4$ أو $NaBH_4$ وذلك لأن $AlLiH_4$ لا يؤثر على الرابطة المضاعفة .

$$R-CHO \xrightarrow[Pd\ أو\ Pt]{Ni,\Delta,(2H)} R-CH_2OH$$

ألدهيد غول أولي

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{Ni,\Delta,(2H)} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-OH$$

غول ثانوي

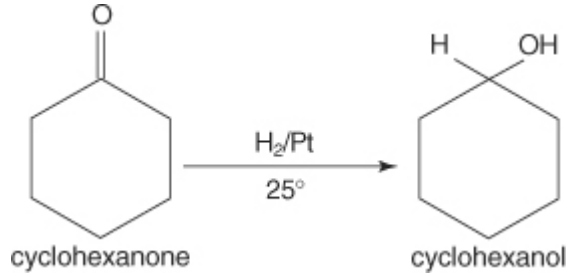
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LiAlH_4,\ Ether} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

butanol 1-butanol

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

2-butanone 2-butanol

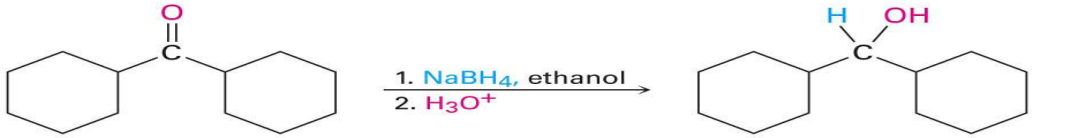
لارجاع حلقي الهكسانون إلى حلقي الهكسانول بغاز الهيدروجين نستخدم البلاتينيوم كوسيط تفاعل



Aldehyde reduction

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

Ketone reduction



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

© 2007 Thomson Higher Education

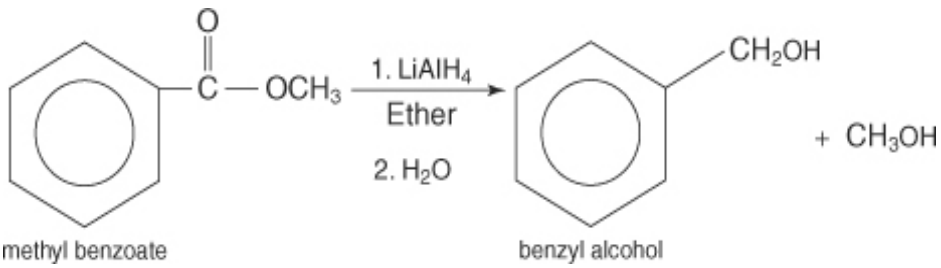
- **إرجاع الأسترات والحموض الكربوكسيلية:**

ترجع هذه المركبات لتعطي اغوال اولية

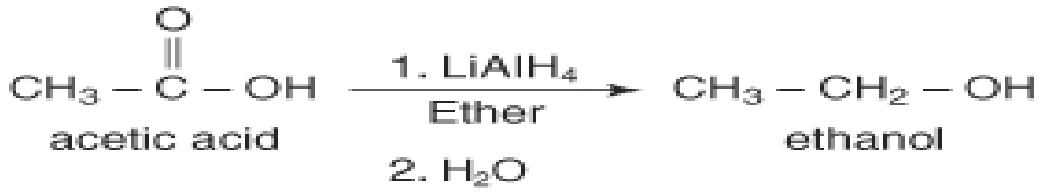
- **Carboxylic acids and esters are reduced to give primary alcohols (اغوال اولية)**
- **$LiAlH_4$ is used because $NaBH_4$ is not effective**

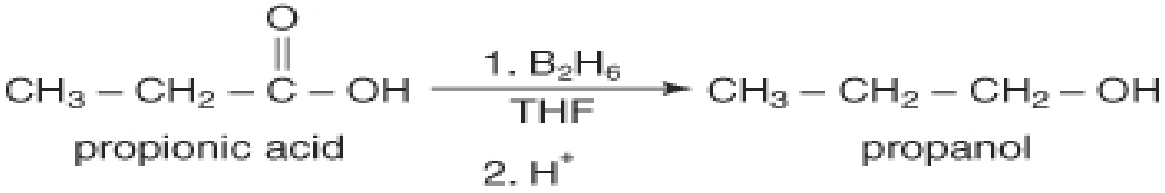
Ester reduction

- يتم الإرجاع عن طريق LiAlH4 حيث أن بور هيدريد الصوديوم في هذه التفاعلات غير فعّال.
- يرجع بوسط لامائي
- يمكن تحضير الأغوال من الألدهيدات والكيتونات باستخدام إما:
  - بورهيدريد الصوديوم $NaBH_4$ (غير فعّال).
  - رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiALH_4$.
- هذه المركبات تقوم بتقديم هيدريد H^-، حيث يعتبر الهيدريد عامل مرجع.
- يتطلب هذا الإرجاع هيدريد -2-، الهيدريد الأولى تعطي ألدهيد والهيدريد الثانية تعطي غول.



methyl benzoate — benzyl alcohol



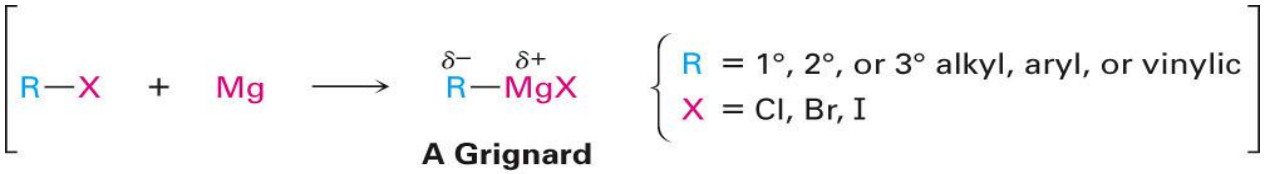


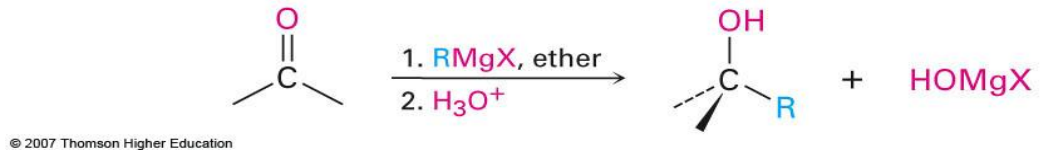
كما يمكن استخدام ثنائي البوران لارجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى غول أولي

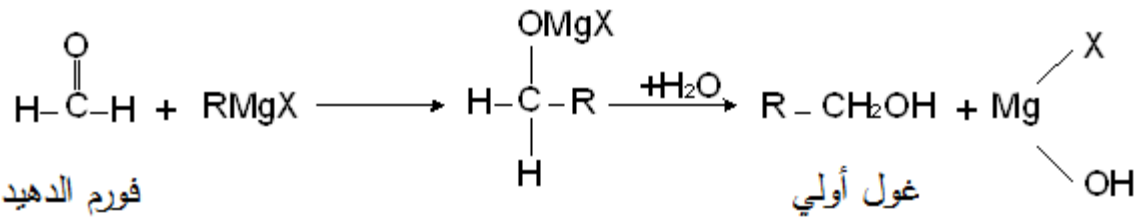
6-1-3-4- - ضم كواشف غرينيار RMgX إلى المركبات الكربونيلية:

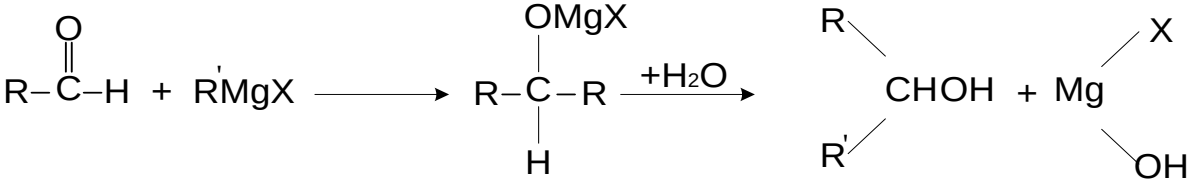
عند ضم كواشف غرينيار إلى الألدهيدات نحصل على الأغوال الثانوية عدا الفورم الألدهيد أو ألدهيد النمل (H-CHO) فالناتج حتماً غول أولي.

- **وتتشكل بقية الأغوال الثانوية من بقية الألدهيدات**



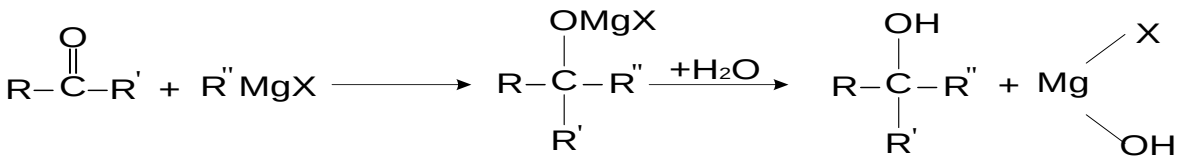




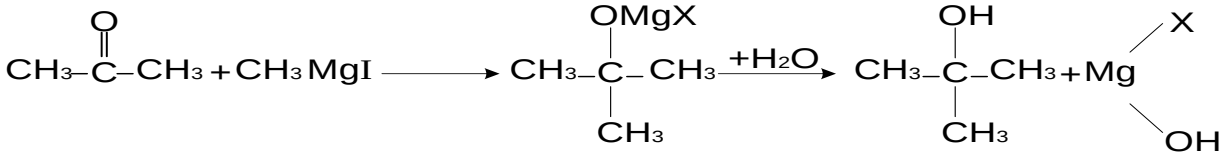


غول ثانوي

- **أما تفاعل <u>الكيتونات</u> مع كواشف غرينيار فنحصل على <u>الأغوال الثالثية</u>:**



كيتون كاشف غرينيار غول ثالثي

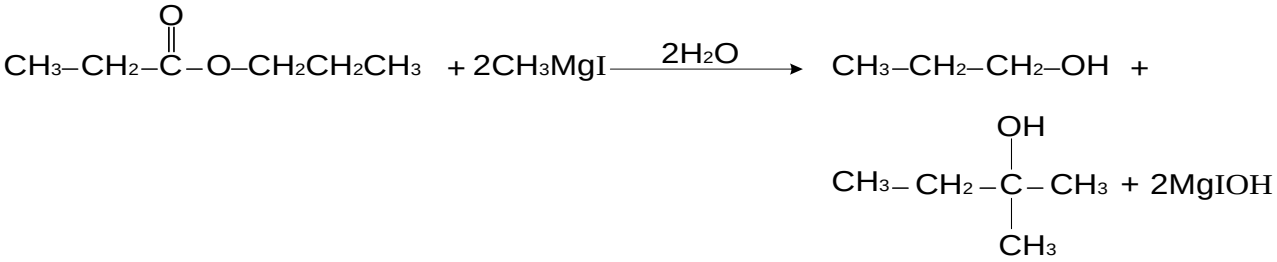


أسيتون كاشف غرينيار غول ثالثي البوتيل

- **كما أن ضم كواشف غرينيار إلى الأسترات يعطي غول أولي وكيتون**

الذي يتفاعل مرة ثانية مع كاشف غرينيار ونحصل على غول ثالثي

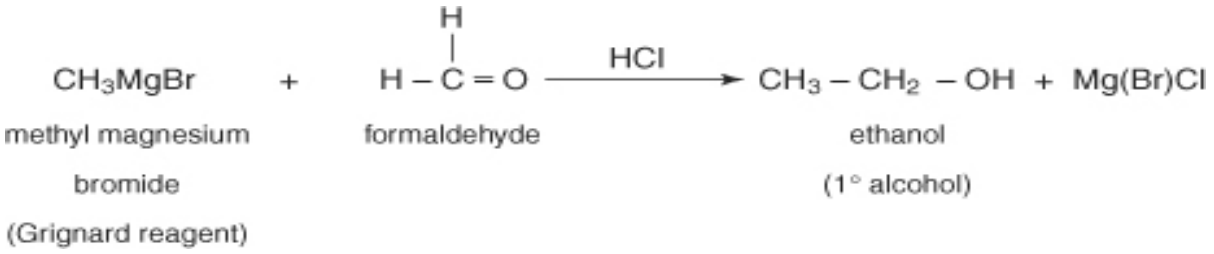
<u>وبالتالي فإن الناتج النهائي لتفاعل الأسترات مع كواشف غرينيار هو غول أولي وغول ثالثي.</u>

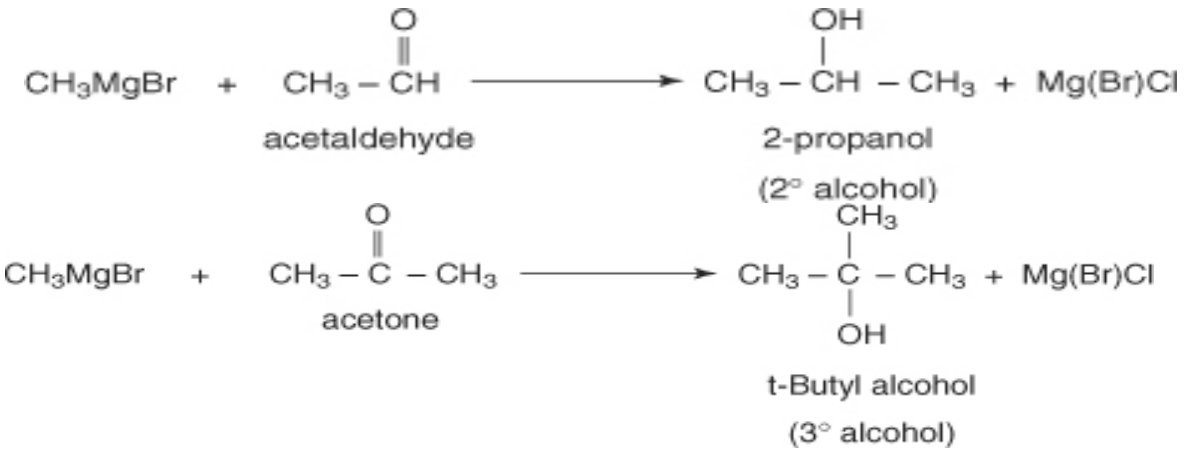


2 ميتيل البوتانول 2(ثالثي البروبانول)

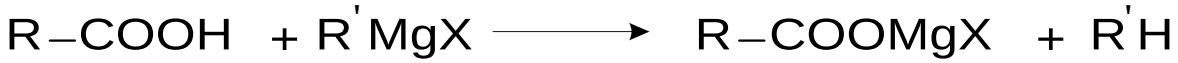
Ethyl pentanoate **2-Methyl-2-hexanol (85%) (a 2° alcohol)**

© 2007 Thomson Higher Education

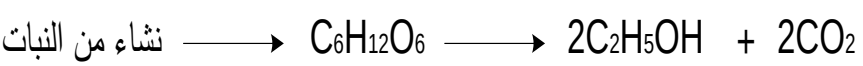




- **أما ضم <u>الحموض الكربوكسيلية إلى كواشف غرينيار</u> لا يعطي الأغوال وإنما ألكان وملح المغنزيوم للحمض الكربوكسيلي.**



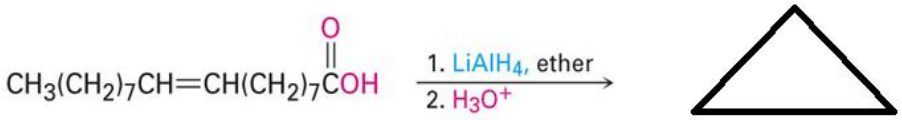
<u>6-1-3-5 الطرق الخاصة لتحضير الايتانول :</u> يحضر الايتانول بشكل خاص من تخمر النشاء الموجود بالنباتات



6-1-3-6 <u>الطرق الخاصة لتحضير الميتانول:</u> يحضر الميتانول بشكل خاص من **تفاعل الهيدروجين مع أول أكسيد الكربون وبدرجة حرارة عالية جداً 350^{o} C للحصول على الميتانول:**

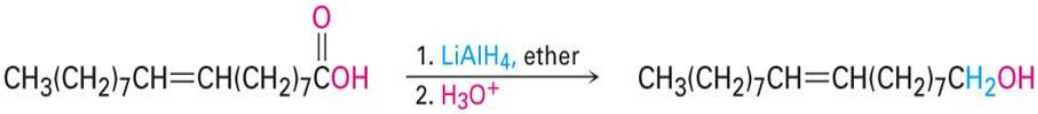
فـــــكـــر مـــــعنـا : ما هو ناتج هذا التفاعلات التالية ؟؟؟؟؟

Carboxylic acid reduction



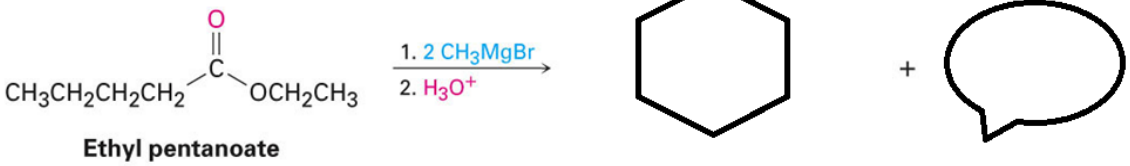
9-Octadecenoic acid (oleic acid)

Carboxylic acid reduction

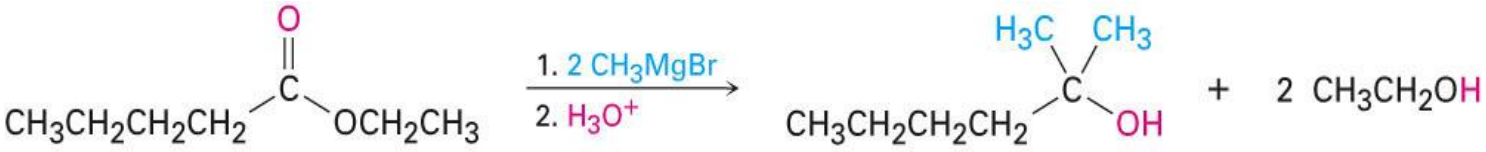


9-Octadecenoic acid (oleic acid)

9-Octadecen-1-ol (87%)



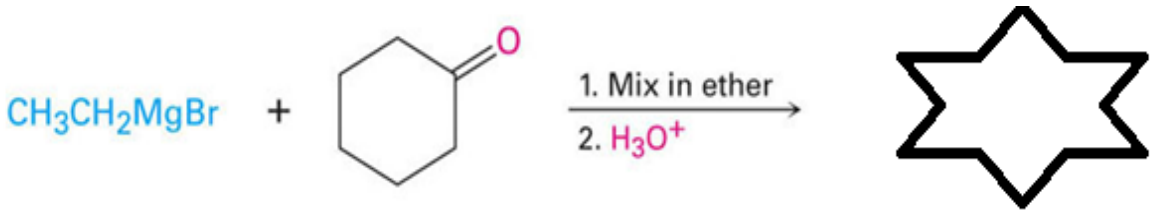
Ethyl pentanoate

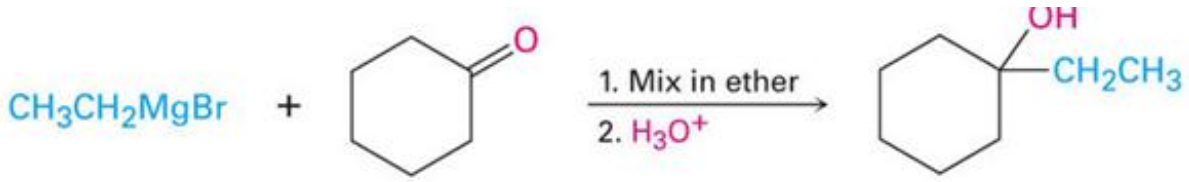


Ethyl pentanoate

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

© 2007 Thomson Higher Education





Ethylmagnesium bromide **Cyclohexanone** **1-Ethylcyclohexanol (89%) (a 3° alcohol)**

⌧ ارسم بنى كل من المركبات المسماة وفق IUPAC :

a) (Z)-2-Ethyl-2-buten-1-ol

b) 3-Cyclohexen-1-ol

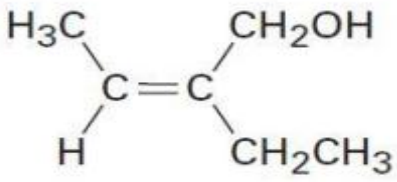
c) trans-3-Chlorocycloheptanol

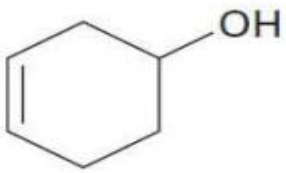
d) 1,4-Pentanediol

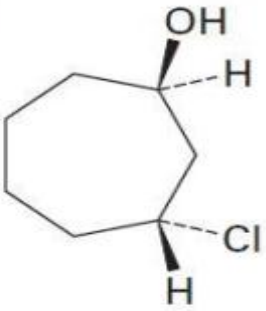
e) 2,6-Dimethylphenol

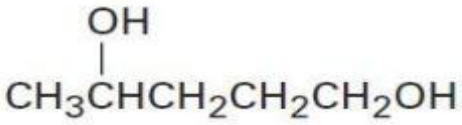
f) o-(2-Hydroxyethyl)phenol

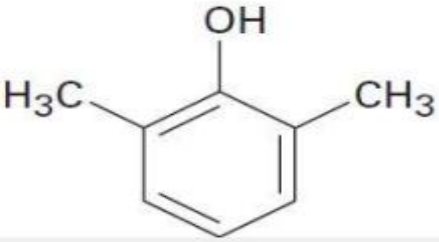
الحل:

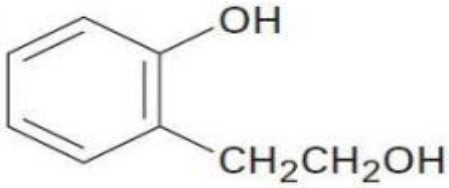
(a) 

(b) 

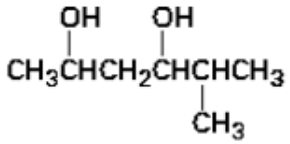
(c) 

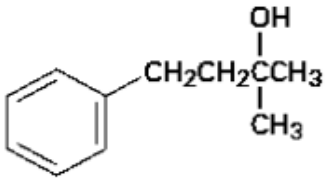
(d) 

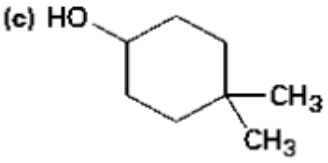
(e) 

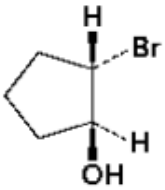
(f) 

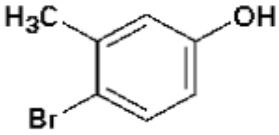
⌫ سمّ المركبات التالية وفق IUPAC :

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

(e) 

(f)

الحل:

a) 5-Methyl - 2,4-hexandiol.

b) 2-Methyl - 4-Phenyl - 2-butanol.

c) 4,4-Dimethyl cyclohexanol.

d) Trans - 2-Bromocyclopentanol.

e) 4-Bromo - 3-methyl phenol.

f) 2-cyclo penten-1-ol.

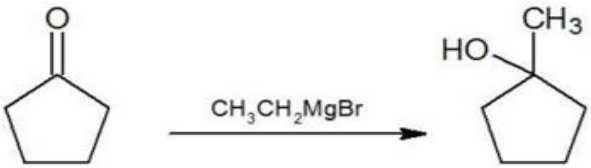
⌫ حدد المركبات الناتجة عن إضافة Ethylmagnesiumbromide إلى المركبات التالية:

a) Cyclopentanone.

b) Benzophenone (diphenyl keton).

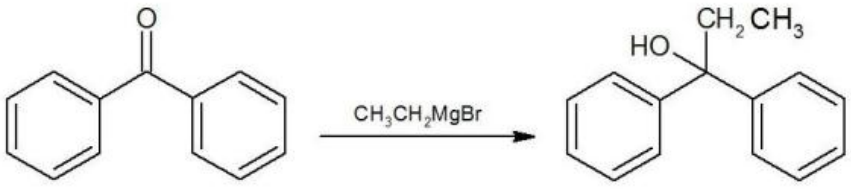
c) 3-hexanon.

a) Cyclopentanone.



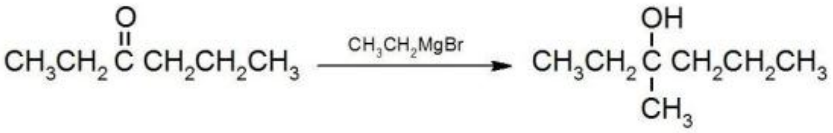
1-methyl cyclopentanol

b) Benzophenone (diphenyl keton).



1,1-diphenylethanol

c) 3-hexanon.

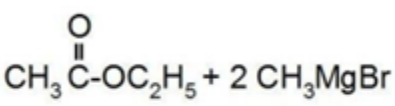


3-methyl -3-hexanol

⌫ استخدم تفاعل غرينيار لتحضير الأغوال التالية:

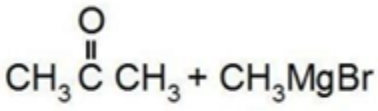
a) 2-methyl -2-propanl.
b) 1-methyl cyclohexanol.
c) 3-methyl -3-pentanol.
e) Benzyl alcohol.
f) 4-Methyl -1-pentanol.

a) 2-methyl -2-propanl.



ethyl acetate

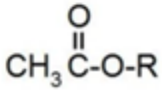
Or



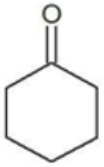
aceton

تذكرة:

الصيغة العامة لـ: أسيتات الألكيل



b)1-methyl cyclohexanol.



+ CH_3MgBr

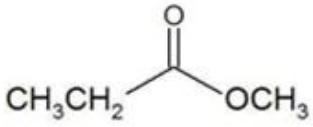
cyclo hexanone

c) 3-methyl -3-pentanol.

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ + CH_3CH_2MgBr **Or** $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H_2\,C\,CH_2CH_3$ + CH_3MgBr

2-Butanone 3-pentanone

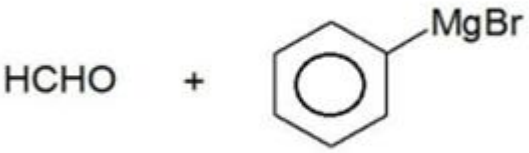
Or



+ 2 CH_3CH_2MgBr

ethyl acetate

e) Benzyl alcohol.



formaldehyde

f) 4-Methyl -1-pentanol.

$HCHO + (CH_3)_2CHCH_2MgBr$

formaldehyde

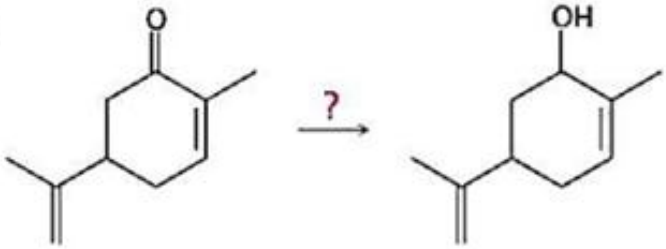
☑ سؤال: إذا وجد في مركب مجموعتين الأولى كيتونية والثانية استرية وطلب إرجاع الكيتونية فقط ، ماذا نستخدم؟!

نستخدم NaBH4 ..... وإذا طلب ارجاع المجموعتين نستخدم LiALH4.

☑ سؤال: ما هو الكاشف الذي يجب استخدامه حتى نجري التفاعلات الآتية؟؟

(a) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 \xrightarrow{?} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$

(b) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 \xrightarrow{?} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2OH$

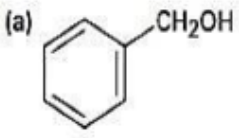
(c) 

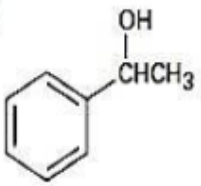
a) NaBH4، الكيتون أُرجع بـNaBH4 والإستر بقي نفسه.

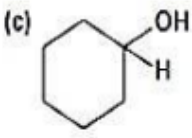
b) $LiALH_4$، توجد وظيفة كيتونية ووظيفة إسترية في المركب، ونلاحظ أن الوظيفة الإسترية تم ارجاعها، لذلك نستخدم $LiALH_4$.

c) $LiALH_4$، لأنه لا يؤثر على الرابطة المضاعفة، لا يوجد سوى الوظيفة الكيتونية لذلك يمكننا استخدام إما $LiALH_4$ أو $NaBH_4$ (والأفضل $LiALH_4$)

☑ سؤال: ما هو المركب الكربونيلي المتوقع أن ننطلق منه حتى نحضر المركبات الآتية باستخدام LiALH4؟

(a) 

(b) 

(c) 

(d) $(CH_3)_2CHCH_2OH$

a) بنزألدهيد، حمض، إستر.

b) أسيتون، كيتون(أسيتوفينون) ، أريل ألكيل.

c) ألدهيد، حمض كربوكسيلي، كيتون(سيكلوهيكسانون).

d) إستر، حمض، ألدهيد.

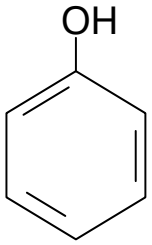
الفينولات

هي مركبات انضمت فيها الزمرة الهيدروكسيلية إلى الحلقة العطرية

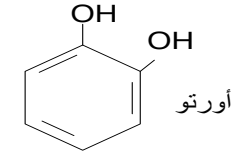
(وهذا ما يميزها عن الأغوال) حيث في الأغوال الشرط الأساسي ألا ترتبط الزمرة الهيدروكسيلية بالحلقة العطرية

تصنيفها:

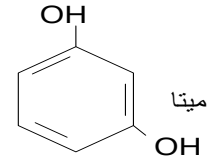
1- أحادية الهيدروكسيل: الفينول – هيدروكسي البنزن



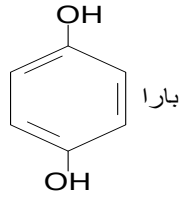
1- فينولات ثنائية الهيدروكسيل: ثنائي هيدروكسي البنزن (ارتباط HO أما في المواقع أورتو، ميتا، بارا)



1،2- ثنائي هيدروكسي البنزن
الكاتيكول

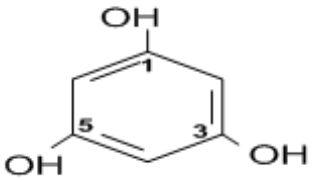


1،3- ثنائي هيدروكسي البنزن
ريزوسينول

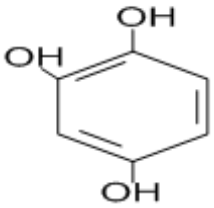


1،4- ثنائي هيدروكسي البنزن
هيدروكنيون

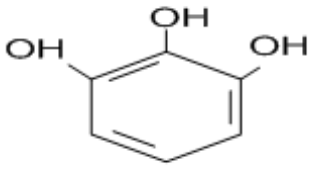
- فينولات ثلاثية الهيدروكسيل:



ثلاثي هيدروكسي بنزن
الفلورو غلايسين



هيدروكسي
هيدروكينون

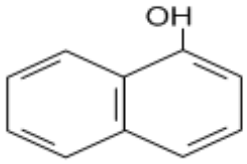


البيرو غالول

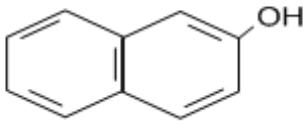
4- المركبات النفتولية: ثنائية الحلقة البنزينية

تسمية الفينولات

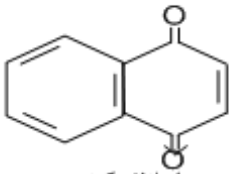
التسمية الشائعة:



α – نفتول

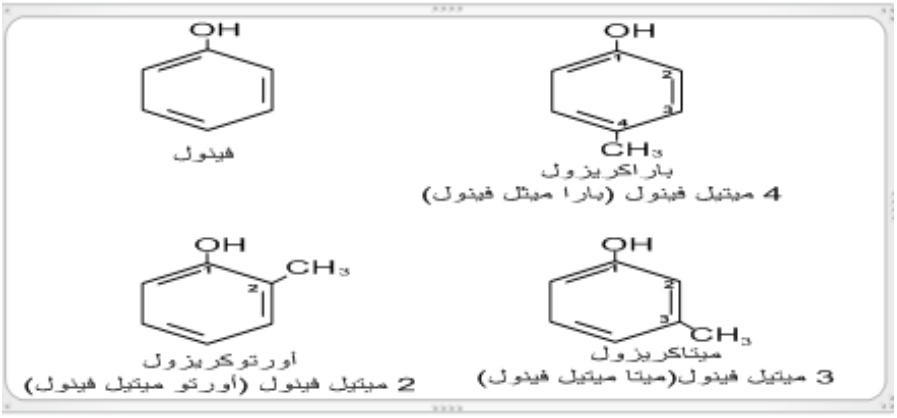


B – نفتول



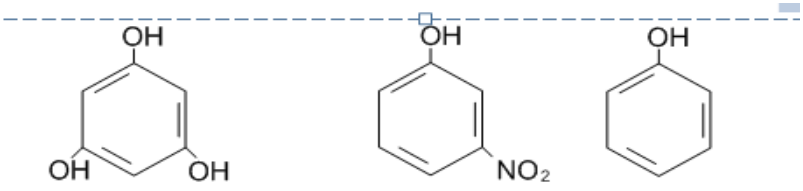
بارانفتوكينون
– أساس في تركيب
فيتامين K

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



حسب جنيف:

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



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.

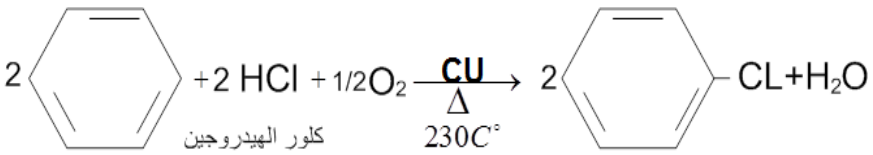
الطريقة الثالثة: (الصناعية): أكسدة الكومن

الطريقة الرابعة: أكسدة مركبات المغنزيوم العضوية العطرية.

1- <u>تفاعل هالوجين الأريل مع NaOH</u>

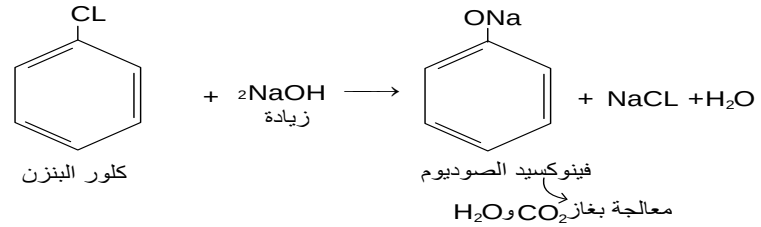
- **الحصول على هالوجين الأريل:**

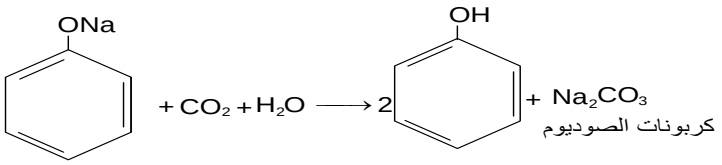
-كلورة البنزن بالكلور الناتج من أكسدة مركب كلور الهيدروجين بوجود Cu وفي حرارة مرتفعة.



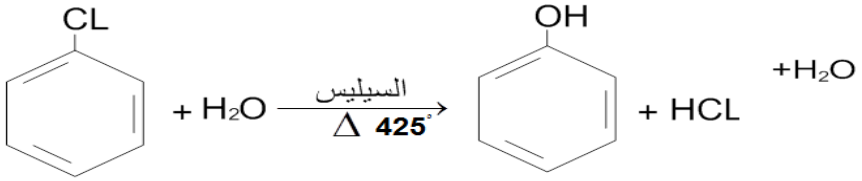
معالجة هالوجين الأريل مع NaOH بحرارة عالية وضغط شديد.

2. معالجة هالوجين الأريل مع زيادة من NaOH





3. حلمهة كلور البنزن بوجود السيليس مع حرارة عالية



الطريقة الثانية: الانصهار القلوي لحمض سلفونيك البنزن:

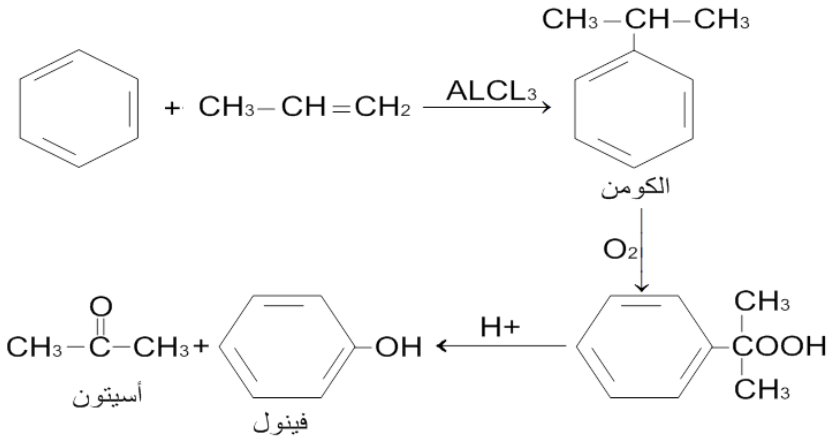
- **هذه الطريقة شائعة الاستعمال وتعتمد على سلفنة البنزن ثم صهر هذه المركبات مع هيدروكسيد الصوديوم. وقد توقف استخدام هذا التفاعل لاصطناع فينول نفسه، لكنه ما يزال مستخدماً لإنتاج ريزو سينول**

المعادلة بشكل عام:

$$ArSO_3^-Na^+ \xrightarrow[-Na_2SO_3]{NaOH} ArONa + HCL \longrightarrow ArOH + NaCL$$

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

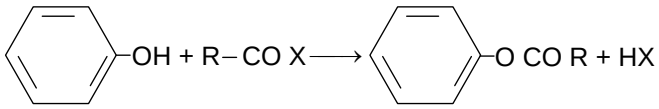
3. C–C (التفاعلات الخاصة بالحلقة البنزينة)

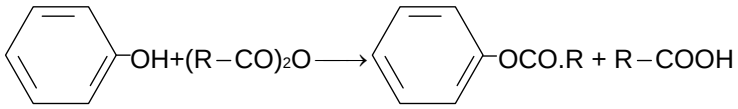
1. التفاعلات المؤدية إلى شطر الرابطة H– O

- **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.**
- **في حال لا تتفاعل الأغوال مع المحاليل القلوية**
- **تنحل الفينولات في المحاليل القلوية معطية الفينوكسيدات**

- **الأسترة:**

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:

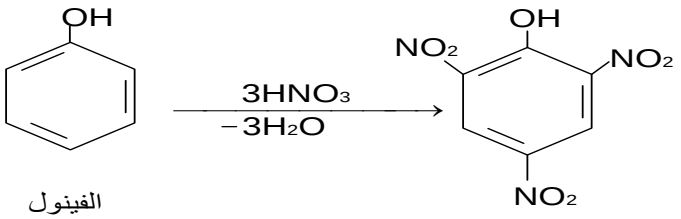




تفاعلات التبادل:

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

1-النترجة

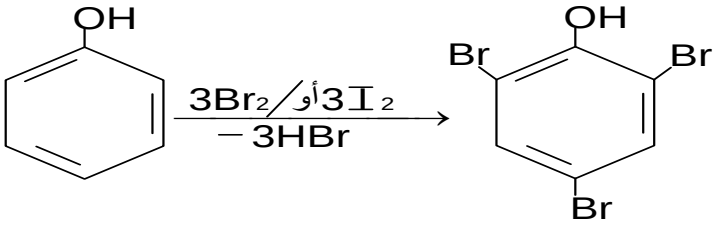


الفينول

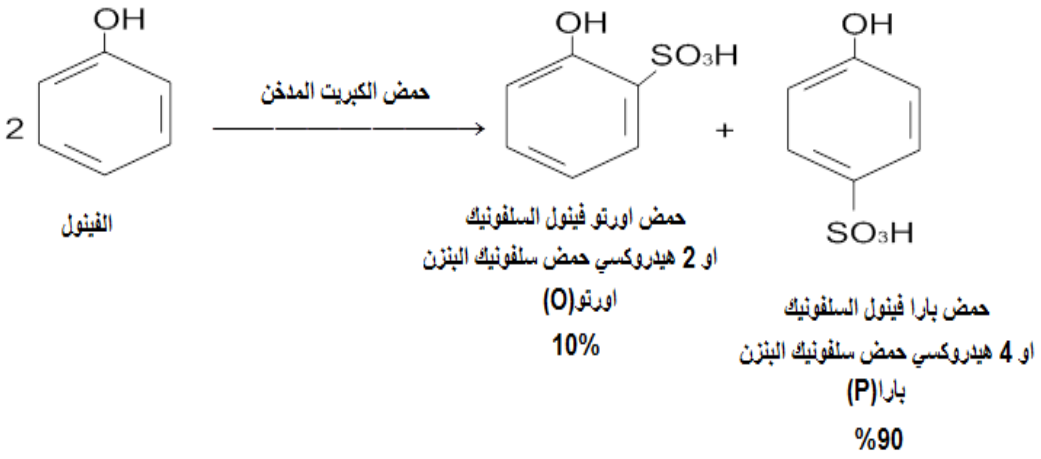
6،4،2 ثلاثي نترو الفينول
حمض المر (حمض البيكريك)
وله أهمية حيوية في اصطناع بعض المركبات الحيوية

2-التفاعل مع اليود والبروم (الهلجنة):

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

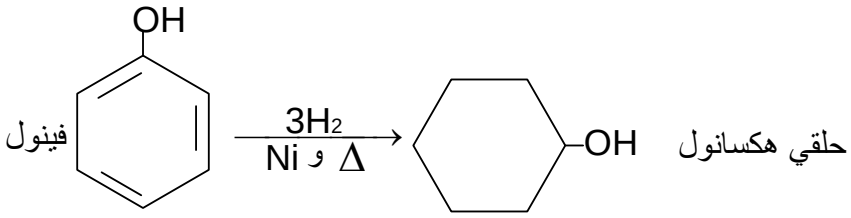


3- التفاعل مع حمض الكبريت (السلفنة)



4- التفاعل مع الهيدروجين (الهدرجة)

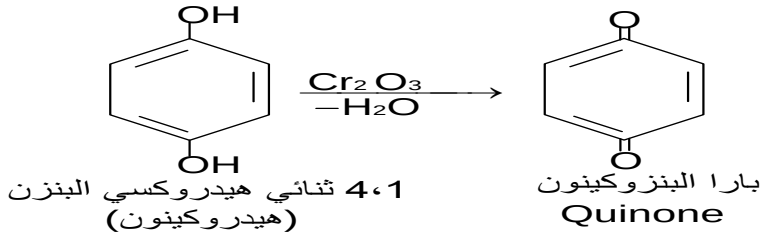
تؤدي هدرجة الفينولات بوجود النيكل والحرارة إلى تشكل الأغوال العطرية



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



4،1 ثنائي هيدروكسي البنزن (هيدروكينون)

بارا البنزوكينون Quinone

- **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**

خاصـة 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:**

- **تستخدم في بعض الصناعات البلاستيكية (البكاليت)**

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

- **يدخل في صناعة المبيدات الحشرية**

- **يستعمل كمطهر عند التمديد.**

- **تستخدم كمضادات أكسدة في المعلبات الغذائية.**

- **تستعمل الكريزولات (O، m، p) في صناعة اللدائن وفي معالجة الأخشاب وحفظها في حين يستخدم الهيدروكينون ومماكباته لاظهار الصور وتثبيتها على أفلام التصوير الفوتوغرافي.**
- **تركيب الهرمونات (كاتيكول)**
- **تدخل في صناعة العطور.و-تحضير الأصبغة الصناعية**
- **تستخدم في الصناعات الدوائية في البارا سيتامول والأسبرين.**
- **تركيب (التيمول) في معاجين الأسنان.**
- **تركيب فيتامين K (بارانفتوكيتون)**

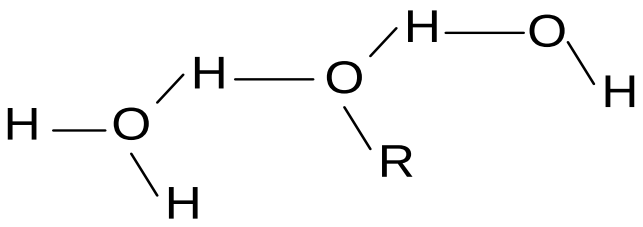
مشتقات الفينولات:

1- الكريزولات 2- الكريزوفورم 3- التيمول

خصائص الاغوال

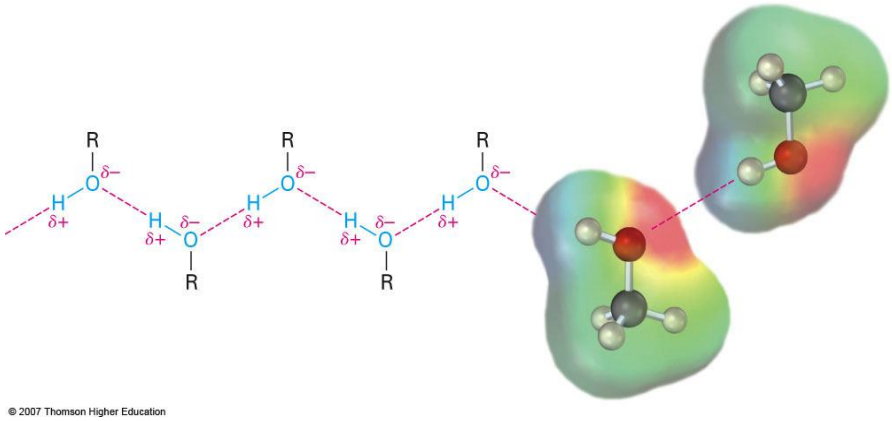
الخواص الفيزيائية:

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 الهيدروكربونية 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



Types of Alcohol Reactions

- Dehydration to alkene
- Oxidation to aldehyde, ketone
- Substitution to form alkyl halide
- Reduction to alkane
- Esterification
- Williamson synthesis of ether

TABLE 11-1

Types of Reactions of Alcohols

R—OH	*type of reaction*	*Product*
R—OH	dehydration → alkenes	
R—OH	oxidation → ketones, aldehydes, acids	
R—OH	substitution → R—X halides	
R—OH	reduction → R—H alkanes	
R—OH	esterification →	R—O—C(=O)—R′ esters
R—OH	tosylation →	R—OTs tosylate esters (good leaving group)
R—OH	(1) form alkoxide (2) R′X →	R—O—R′ ethers

<u>الخواص الكيميائية:</u>

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– أو H–، أو حذف حيث تتشكل رابطة مزدوجة.

أولاً: التفاعلات المؤدية إلى شطر الرابطة C ـ OH:

A. التفاعل مع هاليدات الهيدروجين:

وتتعلق شروط التفاعل بنوع الغول:

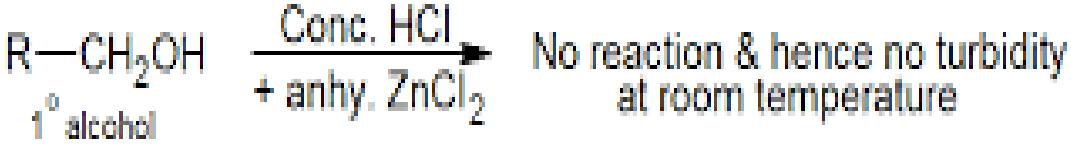
يتفاعل الغول الثالثي مع هالوجين الهيدروجين في شروط لطيفة وذلك في درجة الحرارة العادية لدقائق قليلة وبوجود كاشف لوكاس وفق المعادلة:

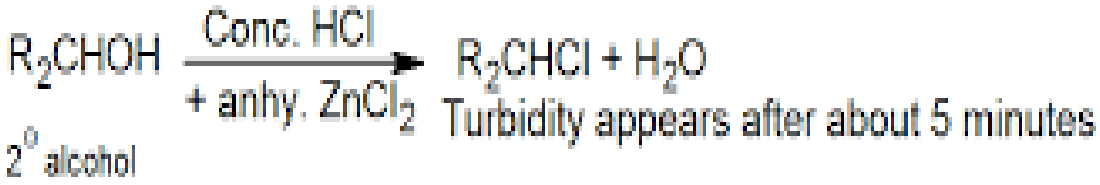
$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

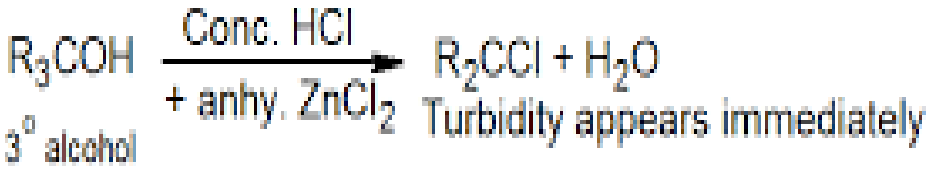
$HCl < HBr < HI : HX$ تفاعلية

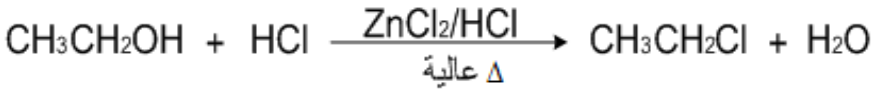
Reaction with HCl

- Chloride is a weaker nucleophile than bromide.
- Add $ZnCl_2$, which bonds strongly with –OH, to promote the reaction.
- The chloride product is insoluble.
- Lucas test: $ZnCl_2$ in concentrated HCl:
  - 1° alcohols react slowly or not at all.
  - 2° alcohols react in 1-5 minutes.
  - 3° alcohols react in less than 1 minute.



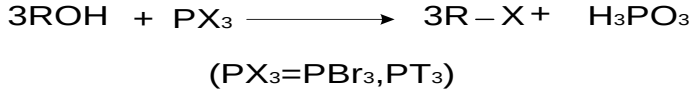






B. التفاعل مع ثلاثي هاليدات الفسفور

لهذه الطريقة أفضليته لتحضير هاليد ألكيل من الأغوال



Reactions with Phosphorus Halides

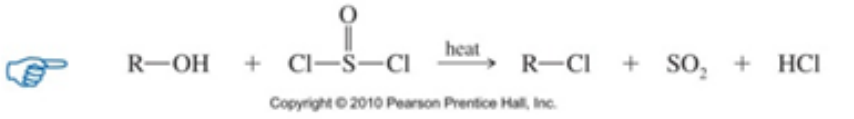
- Good yields with 1° and 2° alcohols.
- PCl_3 for alkyl chlorides (but $SOCl_2$ better).
- PBr_3 for alkyl bromides.
- P and I_2 for alkyl iodides (PI_3 not stable).

C. التفاعل مع الزمرة الأمينية

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

النشادر الأمين

Reaction of Alcohols with Thionyl Chloride



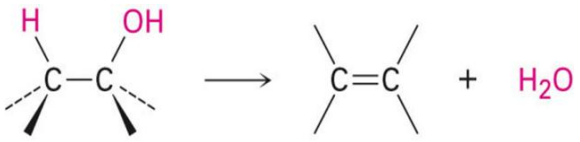
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Thionyl chloride ($SOCl_2$) can be used to convert alcohols into the corresponding alkyl chloride in a simple reaction that produces gaseous HCl and SO_2.

D. تفاعلات حذف الماء وتشكيل:

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

A dehydration reaction



© 2007 Thomson Higher Education

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

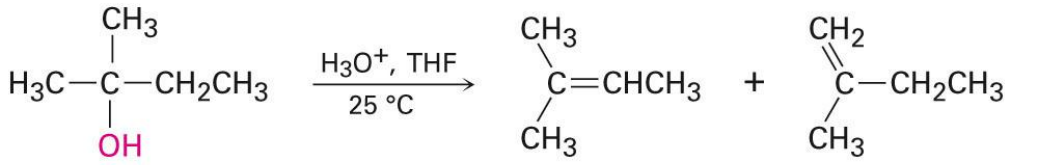
$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-OH \xrightarrow[100^\circ]{H_2SO_4} CH_3-CH=CH_2 + H_2O$$

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

Acid– Catalyzed Dehydration

- **Tertiary alcohols are readily dehydrated with acid**
- **Secondary alcohols require severe conditions (75% H_2SO_4, 100°C) – sensitive molecules don't survive**
- **Primary alcohols require very hard conditions – impractical**

- **كما يمكن الاستعاضة عن الشروط القاسية المتمثلة بالحرارة العالية وذلك باستخدام أوكسي**



2-Methyl-2-butanol

2-Methyl-2-butene (trisubstituted)

Major product

2-Methyl-1-butene (disubstituted)

Minor product

© 2007 Thomson Higher Education

كلور الفوسفور $POCl_3$ بوسط قلوي.

الإيترات: إن تشكيل الإيترات بحاجة إلى وجود جزيئتين من الغول مع حمض الكبريت المركز كوسيط وبدرجة حرارة $140\ C^{\circ}$ أو يمر بخار غول على مسحوق من كبريتات الألمنيوم بدرجة $200C^{\circ}$

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

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

ثانياً: التفاعلات المؤدية إلى شطر الرابطة: O ـ H

- **تفاعلات الأغوال بوصفها حموضاً:**

وتتدرج حموضة الأغوال وفق الترتيب التالي

$$CH_3OH > R-CH_2OH > R-CHOH > R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{C}}-OH$$

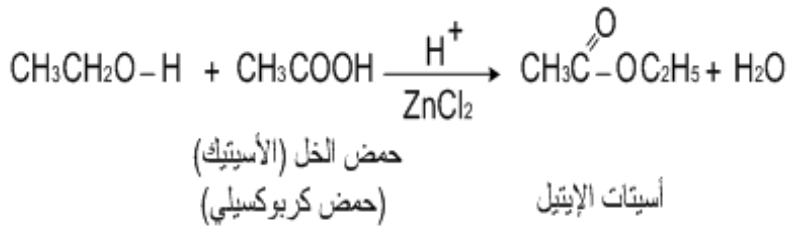
تتناقص الحموضة باتجاه السهم

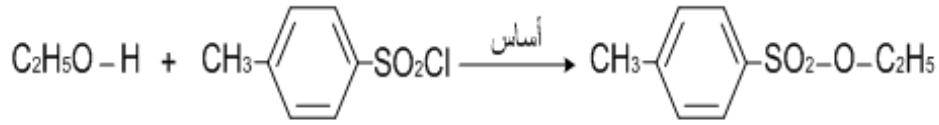
التفاعل مع المعادن الفعالة وتشكل الكوكسيدات (Na , K , Mg, AL)

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

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

➢ **استبدال الهيدروجين الهيدروكسيلي بجذر أسيلي وتشكيل الأسترات:**



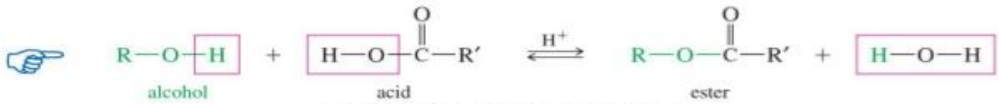


26

Esterification

- Fischer: Alcohol + carboxylic acid
- Tosylate esters
- Sulfate esters
- Nitrate esters
- Phosphate esters

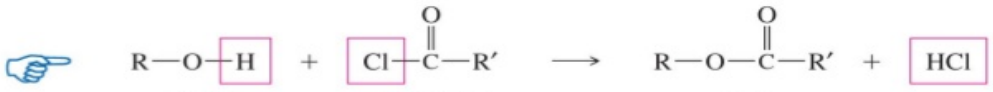
Fischer Esterification



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Acid+Alcohol -> Ester + water
- Reaction of an alcohol and a carboxylic acid produces an ester.
- Sulfuric acid is a catalyst.
- The reaction is an equilibrium between starting materials and products, and for this reason, the Fischer esterification is seldom used to prepare esters.

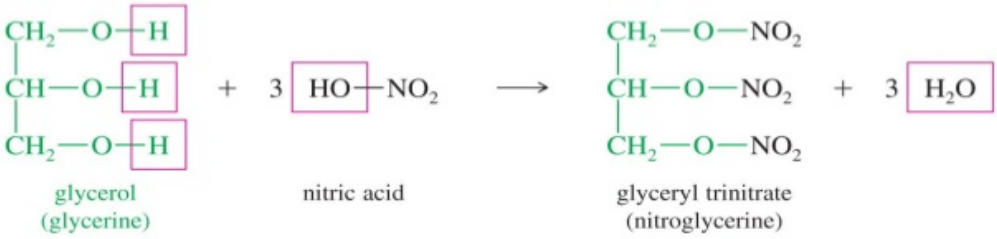
Reaction of Alcohols with Acyl Chlorides



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- The esterification reaction achieves better results by reacting the alcohol with an acyl chloride.
- The reaction is exothermic and produces the corresponding ester in high yields with only HCl as a by-product.

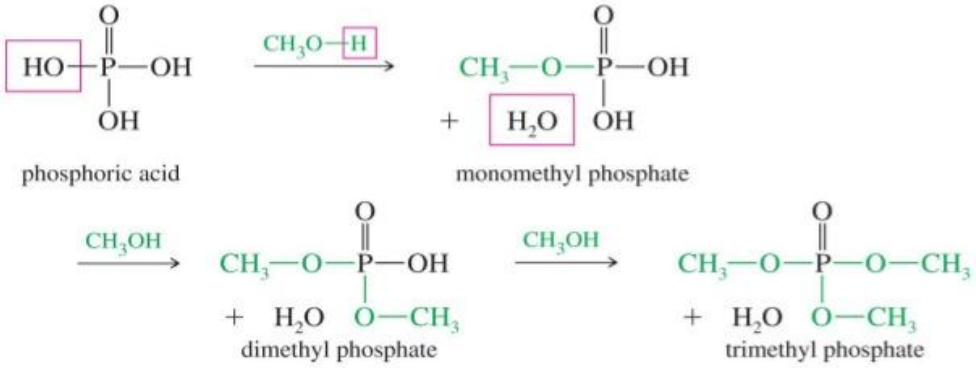
Nitrate Esters



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

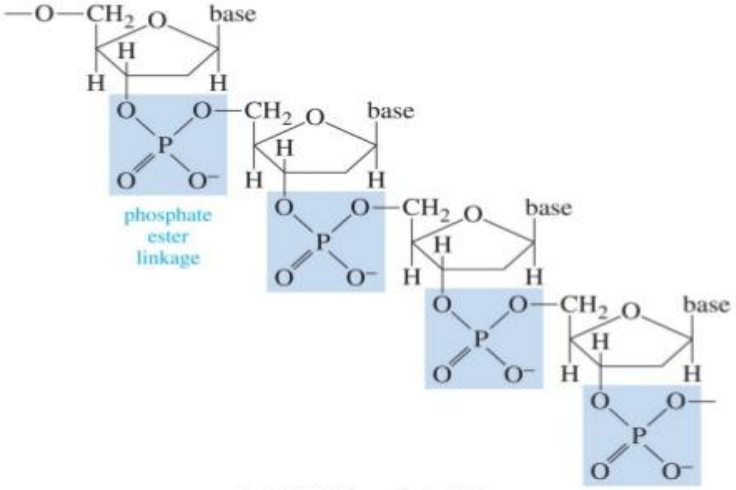
- The best known nitrate ester is nitroglycerine, whose systematic name is glyceryl trinitrate.
- Glyceryl nitrate results from the reaction of glycerol (1,2,3-propanetriol) with three molecules of nitric acid.

Phosphate Esters



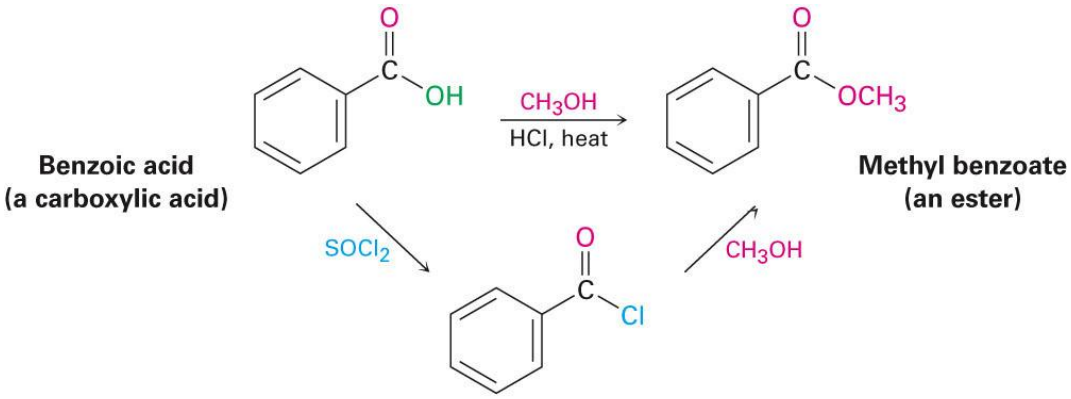
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Phosphate Esters in DNA



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Conversion of Alcohols into Esters

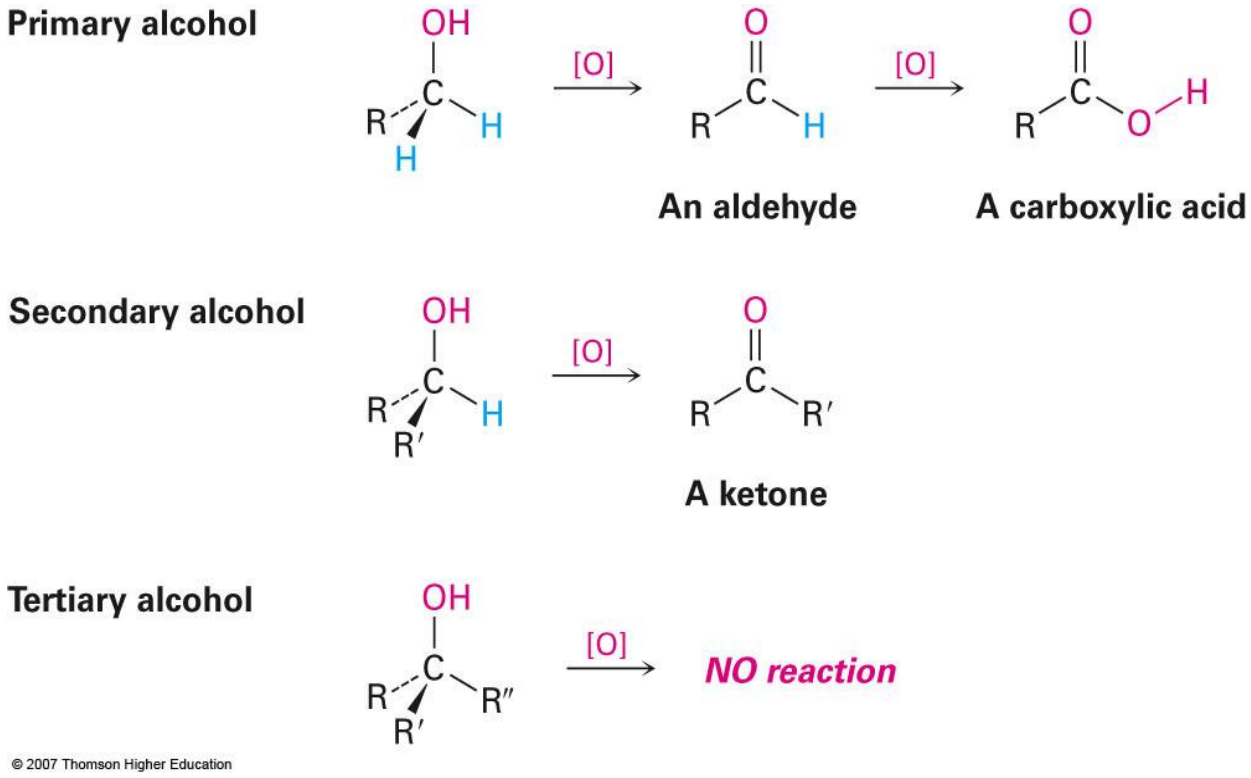


© 2007 Thomson Higher Education

- **ثالثا: أكسدة الأغوال:**

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**



© 2007 Thomson Higher Education

- The direct **oxidation** of primary **alcohols**to carboxylic acids normally proceeds via the corresponding aldehyde, which is transformed via an aldehyde hydrate ($R-CH(OH)_2$) by reaction with water before it can be further **oxidized** to the carboxylic acid.

- The direct oxidation of primary alcohols to carboxylic acids can be carried out using

  Potassium permanganate ($KMnO_4$);

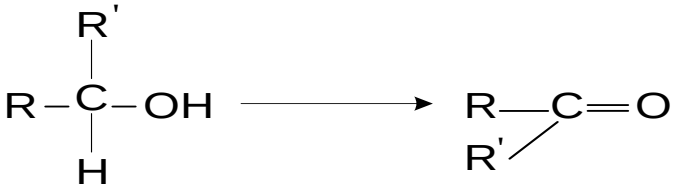
  Tertiary **alcohols** ($R^1R^2R^3C-OH$) are resistant to **oxidation**.

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

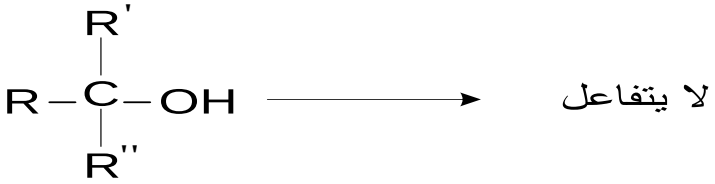
- **فالغول الأولي يحتوي على هيدروجينين α ويستطيع إما فقدان واحد منها ليشكل ألدهيد**

أو فقدان كليهما ليشكل حمضاً كربوكسيلياً وذلك باستخدام المؤكسدات

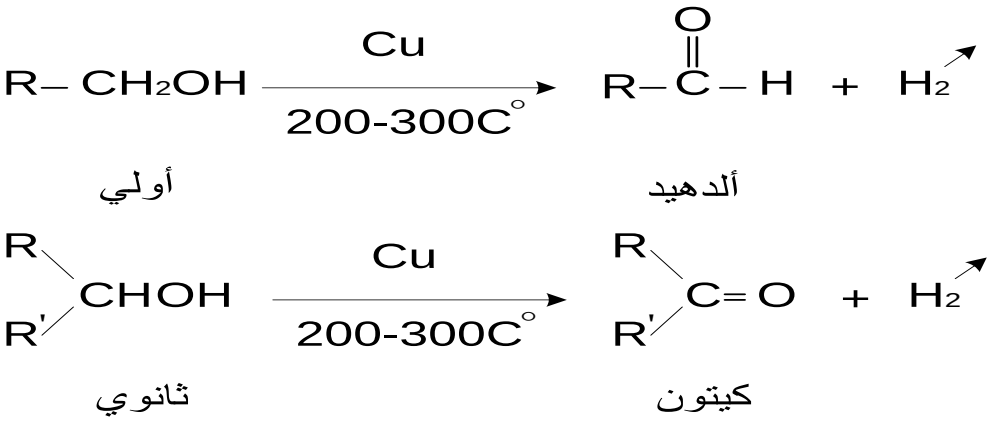
ويستطيع الغول الثانوي أن يفقد هيدروجينيه α الوحيد ويشكل كيتون



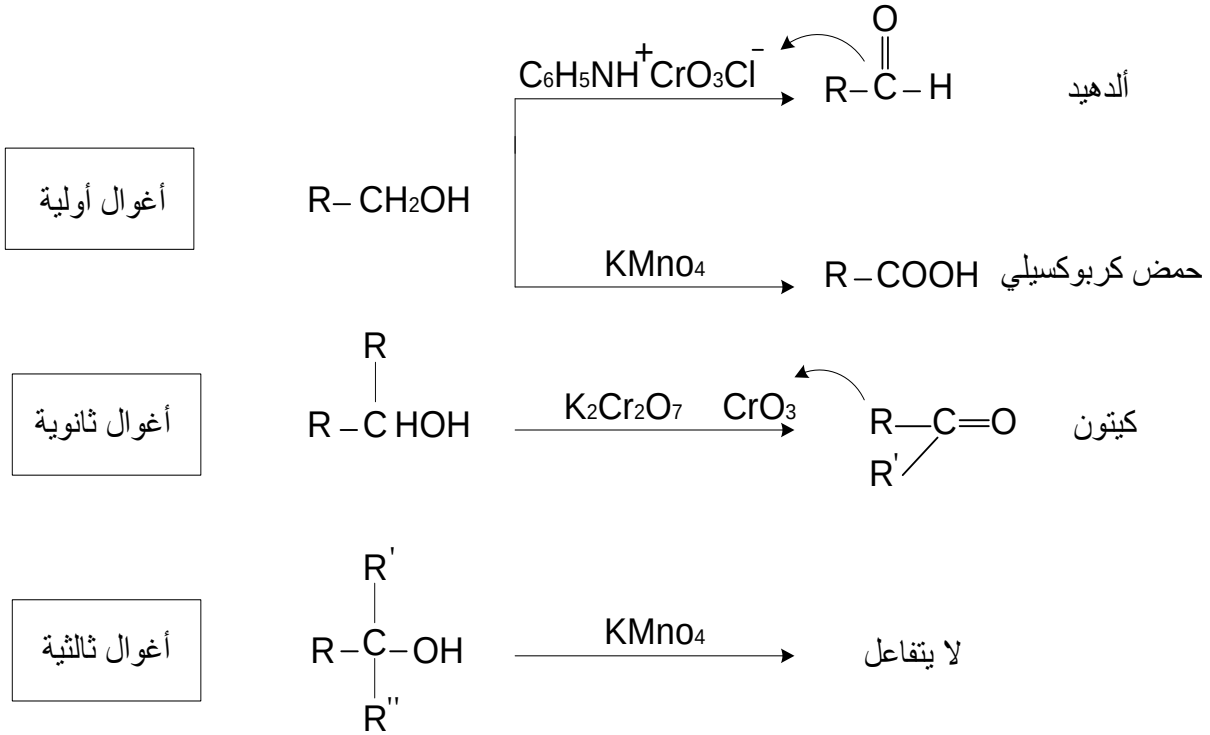
أما <u>الغول الثالثي</u> فإنه لا يحتوي على هيدرجينات α ومن ثم فإنه لا يتأكسد



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

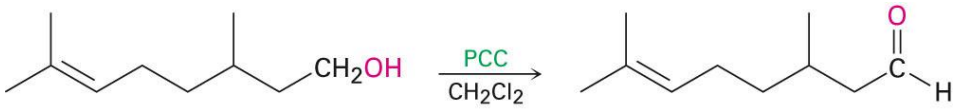


يرد في الجدول التالي أهم الكواشف المستخدمة في أكسدة الأغوال

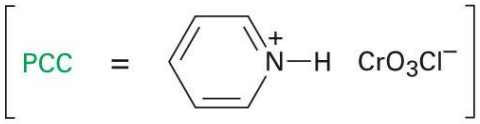


Oxidation of Primary Alcohols

- **To aldehyde: pyridinium chlorochromate (PCC, $C_5H_6NCrO_3Cl$) in dichloromethane**
- **Other reagents produce carboxylic acids**



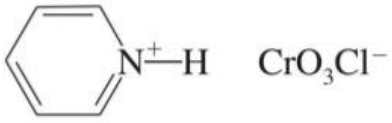
Citronellol (from rose oil) **Citronellal (82%)**



© 2007 Thomson Higher Education

Pyridinium Chlorochromate (PCC)

Pyridinium chlorochromate (PCC):



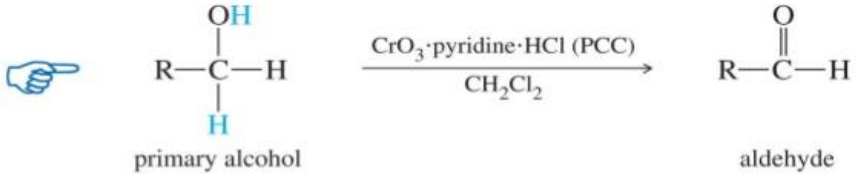
$CrO_3 \cdot$ pyridine $\cdot$ HCl

or $pyH^+ CrO_3Cl^-$

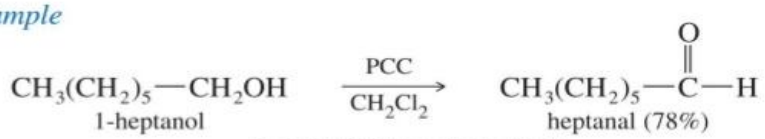
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- PCC is a complex of chromium trioxide, pyridine, and HCl.
- Oxidizes primary alcohols to aldehydes.
- Oxidizes secondary alcohols to ketones.

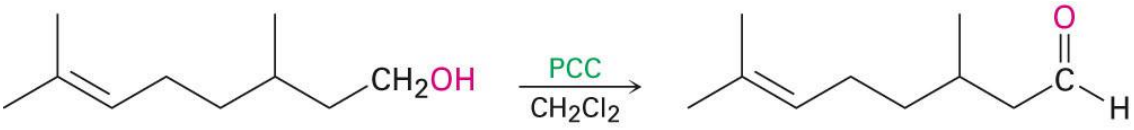
Pyridinium Chlorochromate (PCC)



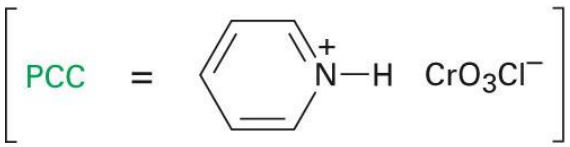
Example



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

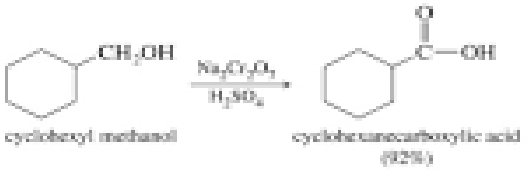


Citronellol (from rose oil) **Citronellal (82%)**



© 2007 Thomson Higher Education

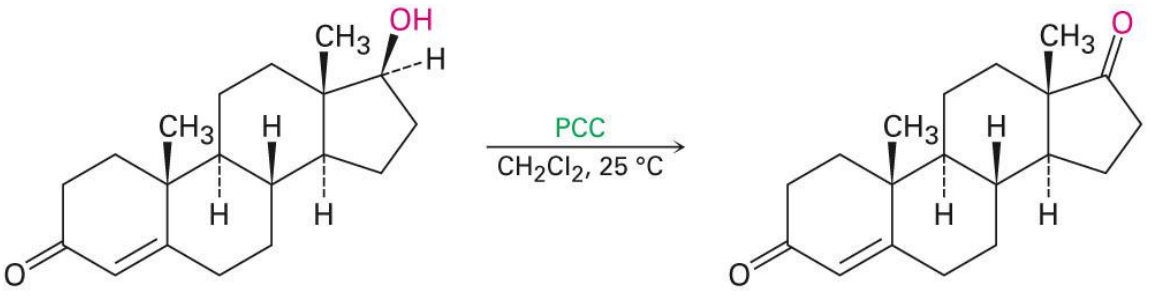
Oxidation of 1° Alcohols to Carboxylic Acids



- Chromic acid reagent oxidizes primary alcohols to carboxylic acids.
- The oxidizing agent is too strong to stop at the aldehyde.

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)

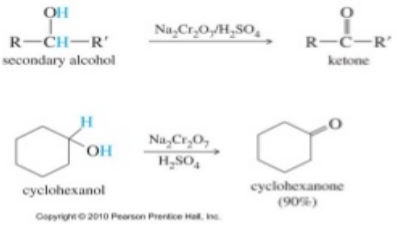
4-Androstene-3,17-dione (82%)

© 2007 Thomson Higher Education

Oxidation of 2° Alcohols

- 2° alcohol becomes a ketone.
- Oxidizing agent is $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$.
- Active reagent probably is H_2CrO_4.
- Color change is orange to greenish-blue.

Example



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

3° Alcohols Cannot Be Oxidized

- Carbon does not have hydrogen, so oxidation is difficult and involves the breakage of a C—C bond.
- Chromic acid test is for primary and secondary alcohols because tertiary alcohols do not react.

Diol

Summary of Alcohol Oxidations

To Oxidize	Product	Reagent
2° alcohol	ketone	chromic acid (or PCC)
1° alcohol	aldehyde	PCC
1° alcohol	carboxylic acid	chromic acid

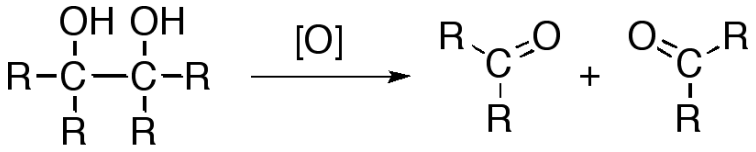
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

oxidation

- Alcohols possessing two hydroxy groups located on adjacent carbons — that is, 1,2-diols— suffer oxidative breakage at a carbon–carbon bond with some oxidants such as sodium periodate ($NaIO_4$) or lead

tetraacetate ($Pb(OAc)_4$), resulting in generation of two carbonyl groups.

The reaction is also known as glycol cleavage.



1,2-diol

[O]= $NaIO_4$ or $Pb(OAc)_4$

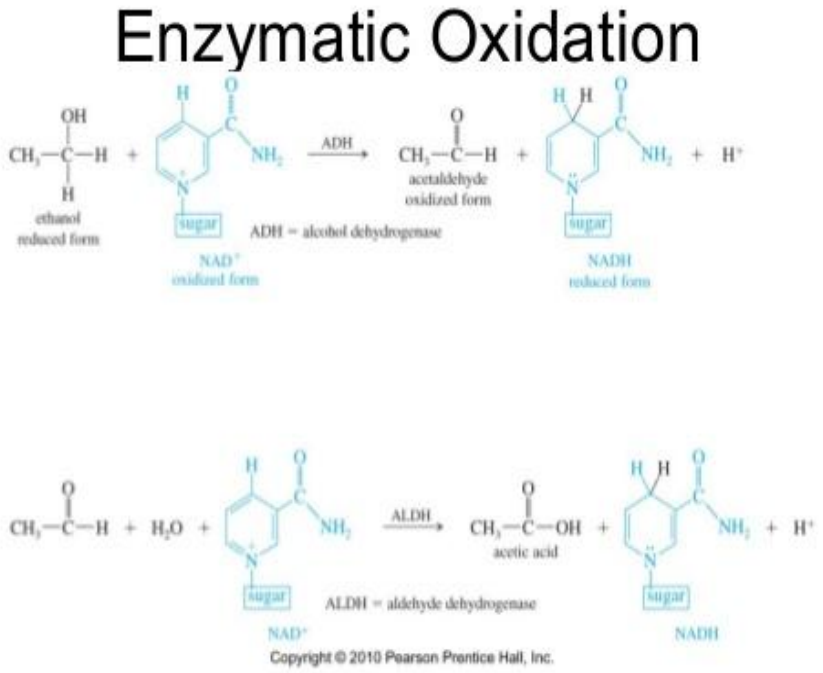
R= alkyl, aryl or hydrogen

Other Oxidation Reagents

- CuO, 300°C (industrial dehydrogenation)
- Collins reagent: Cr_2O_3 in pyridine
- Jones reagent: chromic acid in acetone
- $KMnO_4$ (strong oxidizer)
- Nitric acid (strong oxidizer)
- Swern oxidation: dimethylsulfoxide, with oxalyl chloride and hindered base, oxidizes 2° alcohols to ketones and 1° alcohols to aldehydes.

B

- Catalyze
- Oxidizin
  dinucleo
- Ethanol
  acid, wh
- Methanc
  formic a
  methanc
- Ethylene
  is toxic.
- Treatme



Alcohol dehydrogenase catalyzes an oxidation: the removal of two hydrogen atoms from an alcohol molecule. The oxidizing agent is called nicotinamide adenine dinucleotide (NAD^+).

Chapter 11 19

مصدر واستخدامات الأغوال:

تنتشر الأغوال في الطبيعة بشكل كبير

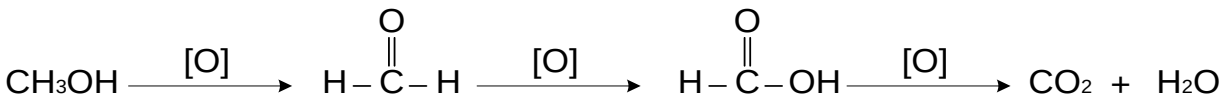
كما أن بعضاً منها موجود في جسم الإنسان مثل الكوليسترول ونعرض فيما يلي بإيجاز بعض المعلومات عن بعض الأغوال من حيث وجودها واستخداماتها.

الميتانول CH_3OH أو غول الخشب:

1- **يتواجد ضمن المواد الناتجة عن التقطير الإتلافي للخشب وهو شفاف ين حل بالماء بشتى النسب.**

2- **يعتبر الميتانول مادة مسرطنة يستخدم لحفظ الخلايا الحيوانية .**

3- **لا يمكن أن يستخدم الميتانول في أي شكل من الأشكال الصيدلانية فهو سام جداً حيث يؤثر هذا الغول على <u>الجملة العصبية المركزية</u> ويؤدي إلى تلف الأعصاب وأورام المخ وتقرحات في عصب الرؤية إذا استخدم بتراكيز منخفضة لأنه يتحول إلى فورم ألدهيد أما التراكيز العالية فتسبب الموت لأنه يتحول إلى ثاني أكسيد الكربون ونكر فيما يلي التحل الإنزيمي للميتانول الميتانول وفق المعادلة التالية:**



الميتانول — الفورم ألدهيد — حمض الفورميك / حمض النمل

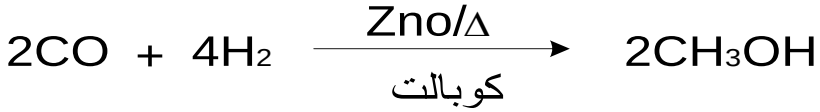
4- **يمكن استخدامه في الصناعة :**

- **في صناعة الفورم ألدهيد**
- **مذيب للورنيش**
- **مضاد تجمد**
- **وقود للطائرات**

تحضير الميتانول :

1- **من التقطير الإتلافي للخشب.**

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



الإيتانول (غول الحبوب) C_2H_5OH:

- **يكون تركيز الإيتانول باستثناء ما يستخدم في المشروبات الكحولية، مزيجاً مؤلفاً من 95% كحول و5% ماء.**
- **يستخدم الإيتانول في الصناعة استخداماً واسعاً كمذيب لمواد الطلاء والورنيش والعطور والمنكهات،**
- **وكوسيط للتفاعلات الكيميائية،**
- **وفي عمليات إعادة التبلوروالتنقية.**
- **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.***

تحضير الإيتانول :

1- إماهة الإيتلين :

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[250^\circ C]{H_3PO_4} CH_3CH_2OH$$

2- تخمير المواد السكرية والمركبات النشوية:

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

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

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.

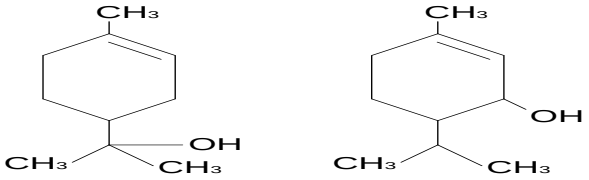
والغليسرول هو عبارة عن سائل لزج طعمه حلو عديم اللون يمتزج بالماء بشتى النسب يستعمل كعامل مرطب في صناعة التبغ وفي صناعة المستحضرات المطرية للجلد وفي صناعة اللدائن والسلوفان أهم مشتقاته ثلاثي نترو الغليسيرين.

استخدامات الفينول :

- توجد الفينولات بشكل واسع في الطبيعة (شاي - متة - في الأغذية)
- يمكن أن تستخدم كمركبات متوسطة في اصطناع المواد اللاصقة adhesives والمطهرات antiseptics حيث له فعل مطهر.
- موجود في قطران الفحم الحجري.
- مثال: سالسيلات الميتل (لا تستخدم داخلاً).
- مادة منكهة موجودة في زيت يدعى وينترغرين تحوي مجموعة استرية ومجموعة فينولية لها رائحة عطرة.
- تستخدم في الكريمات والمراهم الخارجية لآلام الظهر، وتدخل مع مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية.
- وجودها في الكريمات والمراهم يعطيها رائحة عطرة.

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

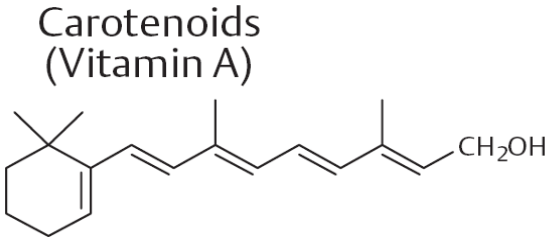


التربينول المنتول

االمنتول 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:

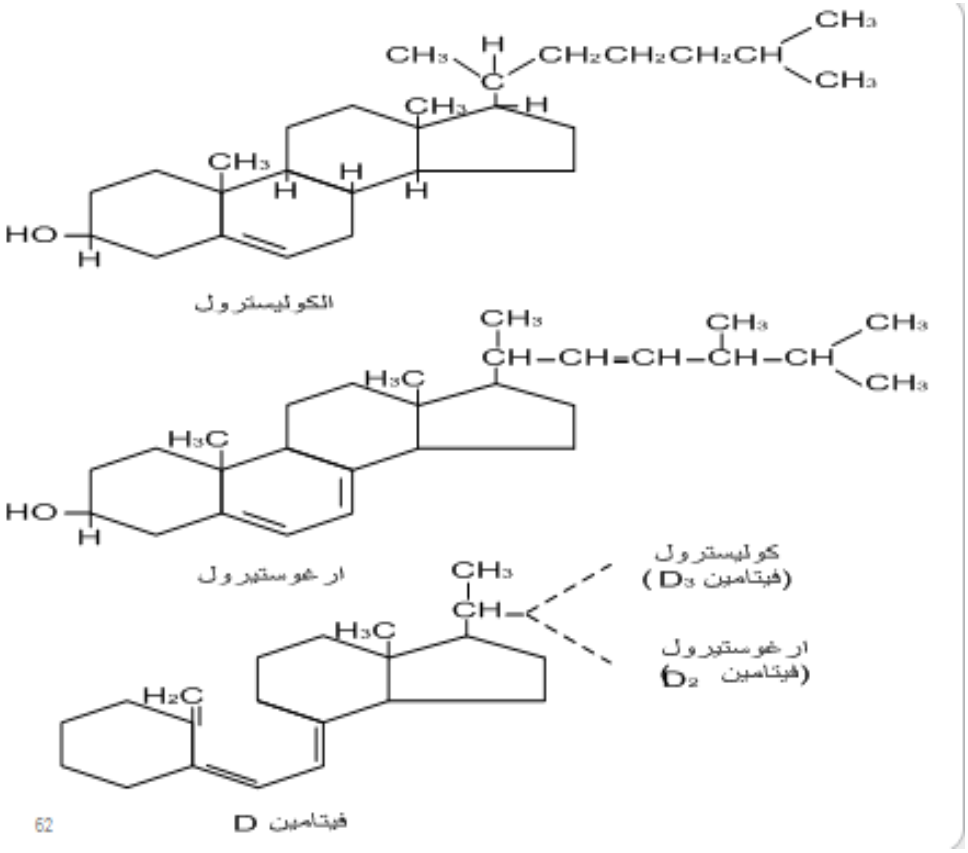
من التربينات الثنائية الطبيعية (4 وحدات ايزوبرين) يتوفر في زيت الأسماك وعلى الأخص في زيت كبد سمك القرش. يحوي فيتامين A في صيغته البنائية حلقة وسلسلة جانبية وهو مركب ذوّاب في الدهن ومهم جدا للرؤيا في الليل.



الستيرولات Sterols:

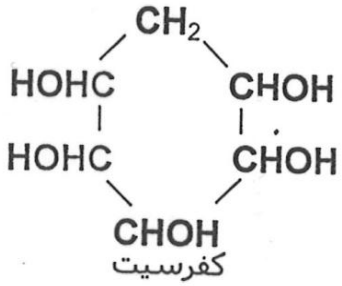
هي أغوال حلقية ، عالية الوزن الجزيئي، توجد في الطبيعة مرتبطة مع الحموض الدسمة أو مختلطة مع الليبيدات، ومنها الكوليستيرول وهو أحد مكونات الشموع وتأتي شهرة الكوليستيرول السيئة، من علاقته بتصلب الشرايين، إذ يؤدي ترسبه على جدران الشرايين الداخلية إلى فقدان مرونتها.

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

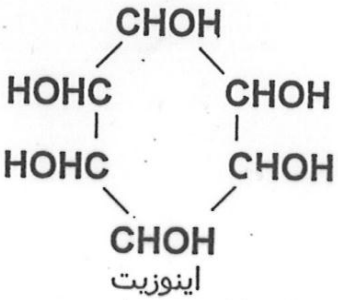


الأغوال الحلقية:

- 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



كفرسيت



اينوزيت