الفصل الثاني عشر

المشتقات الهيدروكسيلية

تشترك الأغوال والاينولات والفينولات باحتوائها على الزمرة الوظيفية نفسها وهي زمرة الهيدروكسيل OH .

أولاً – الأغوال :

الأغوال هي جميع المركبات التي ترتبط فيها الزمرة الهيدروكسيلية OH بذرة كربون مهجنة من النمط sp^3 . أما الاينولات فهي المركبات التي ترتبط فيها الزمرة الوظيفية مباشرة بذرة كربون من النمط sp^2 . أما الفينولات فترتبط الزمرة الهيدروكسيلية فيها مباشرةً بالحلقة العطرية .

وتشتق الأغوال من الفحوم الهيدروجينية وذلك بإبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بعدد مماثل من زمر الهيدروكسيل . لذلك فهي إما أن تكون أحادية أو ثنائية أو متعددة الهيدروكسيل .

وتصنف الأغوال أحادية الهيدروكسيل حسب نمط ذرة الكربون الحاملة للوظيفة الغولية إلى :

الأغوال الأولية :

ترتبط فيها زمرة الهيدروكسيل بذرة كربون أولية $R-CH_2-OH$.

الأغوال الثانوية :

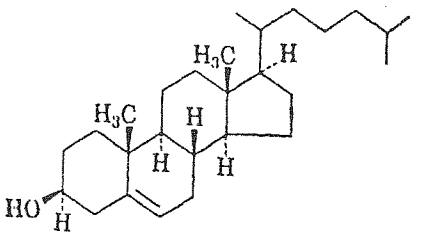
ترتبط فيها زمرة الهيدروكسيل بذرة كربون ثانوية $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ CHOH \\ \diagup \\ R \end{matrix}$.

الأغوال الثالثية :

ترتبط فيها زمرة الهيدروكسيل بذرة كربون ثالثية $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R-C-OH \\ \diagup \\ R \end{matrix}$.

الأغوال واسعة الانتشار في العالمين النباتي والحيواني . كما تستخدم في

مجالات عديدة صناعية وصيدلانية كالايتانول والميتانول والمَنتـــول المســتخلص من نبات النعناع والكوليسترول المستخلص من المواد الدسمة وهو الذي يســـبب أمراض القلب وجهاز الدوران .



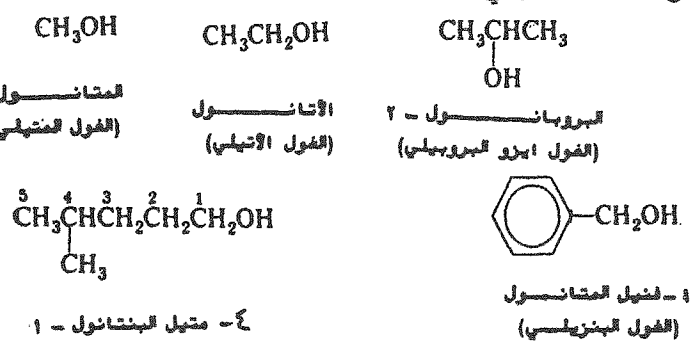
كوليسترول (ستيروئيد)

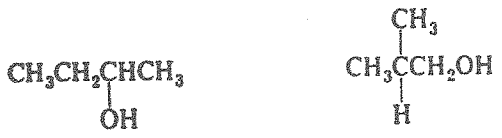
١٢-١- التسمية :

تسمى الأغوال حسب قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء البحتـــة والتطبيقيـــة باتباع الخطوات التالية :

- يختار أطول سلسلة كربونية حاوية على زمرة الهيدروكسيل الوظيفية وتضـــاف النهاية (أول) إلى اسم الفحم الهيدروجيني الموافق .
- ترقم السلسة المختارة بحيث تأخذ ذرة الكربون الحاملة لزمـــرة الهيدروكســـيل أصغر رقم ممكن .
- يحدد موضع المتبادلات في السلسلة وترتب أســـماء هـــذه المتبـــادلات وفـــق الترتيب الهجائي اللاتيني .

هذا وتعرف الحدود البسيطة من الأغوال بأسماء شائعة تنشأ بإضافة كلمة غـــول إلى الاسم الشائع للجذر الكربوني .





٢ - ميثيل البروبانول - ١ (الفول ايزو البيوتيلي)

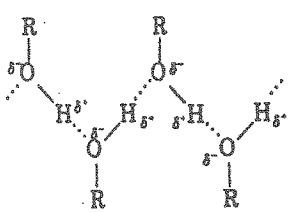
البوتانول - ٢ (الفول البيوتيلي الثانوي)

٢،٢ - ثنائي ميثيل البروبانول - ١ (الفول نيو البنتيلي)

٢ - ميثيل البروبانول - ٢ (الفول البيوتيلي الثالثي)

١٢-٢- الخواص الفيزيائية :

تكون الحدود الأولى من الأغوال سوائل ذات رائحة خاصة وطعم لاذع أما حدودها العليا فهي مركبات صلبة عديمة الرائحة تقريباً . وبمقارنة درجات غليان الأغوال مع درجات غليان الالكانات المقاربة لها بالأوزان الجزيئية ، فإننا نجد أن درجات غليانها أعلى من درجات غليان الالكانات . فعلى سبيل المثال يغلي البروبانول -١ (وزنه الجزيئي ٦٠ غ) في الدرجة ٩٧°م بينما يغلي نظامي البوتان (وزنه الجزيئي ٥٨ غ) في الدرجة -٠,٥°م . يعود سبب ارتفاع درجات غليان الأغوال إلى وجود الرابطة الهيدروجينية ما بين جزيئاتها . وتنشأ هذه الرابطة بين الثنائية الإلكترونية الحرة للأكسجين في جزيء وذرة الهيدروجين في جزيء آخر . وينتج عن ذلك تجمعات جزيئية كالتجمعات الجزيئية الحادثة بين جزيئات الماء .



الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأغوال

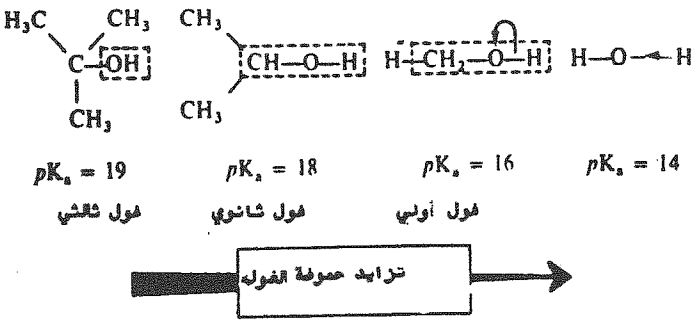
وتنحل الأغوال الثلاثة الأولى كلياً في الماء وذلك بسبب تشكيل الجسور الهيدروجينية مع الماء ، وتنقص هذه القابلية بازدياد طول السلسلة الكربونية . يوافق ذلك ازدياد الانحلالية في المحلات العضوية .

تؤثر الأغوال في العضوية الحية فتخدرها ويكون تأثيرها أقوى من تأثير الفحوم الهيدروجينية الموافقة ، خاصةً إذا كان الغول ثالثياً . لذا يستعمل المركب ٢- متيل البوتانول كمهدئ في حالات الهياج العصبي .

١٢-٣- الخواص الكيماوية :

١٢-٣-١- التفاعلات الناتجة عن فصم الرابطة O-H :

تدخل الأغوال في العديد من التفاعلات والتي يمكن أن تترافق بانفصام الرابطة O-H . لهذه الرابطة المشتركة صفات قطبية نتيجة لتفاوت قيم كهرسلبية كل من الأكسجين والهيدروجين فيها . مما يضفي على الهيدروجين الهيدروكسيلي بعض الصفات الحامضة لذلك تعتبر الأغوال حموضاً ضعيفة جداً حيث تعطي بتفاعلها مع الأسس القوية كالمعادن القلوية مثلاً أملاح الغولات الموافقة . هذا وتتناقص هذه الحموضة بالانتقال من الأغوال الأولية إلى الأغوال الثالثية نتيجة للأفعال التحريضية للزمر الالكيلية .



١٢-٣-١-١- تفاعل الهيدروجين الحمضي :

تتفاعل الأغوال مع معدن الصوديوم أو البوتاسيوم مشكلةً معها غولات أو ألكوكسيدات المعدن ومطلقةً الهيدروجين :

$$C_2H_5-O-H + Na \longrightarrow C_2H_5O^-Na^+ + \tfrac{1}{2}H_2$$

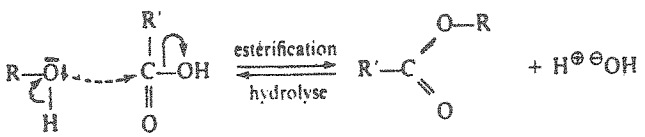
تكون الغولات المتشكلة مركبات صلبة بيضاء وتتحلمه بسرعة بوجود الرطوبة معطيةً الغول وهيدروكسيد المعدن :

$$C_2H_5ONa + HOH \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH$$

تسلك الغولات في الأوساط الجافة سلوك الأسس القوية جداً ، لذلك تستخدم كوسيط في الاصطناع العضوي (تفاعلات الحذف وتفاعلات التكاثف) .

١٢-٣-١-٢- تشكل الاسترات :

تتفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية معطيةً الاسترات والماء حيث يتشكل الأخير من هيدروجين الغول وهيدروكسيل الحمض في حالة الأغوال الأولية والثانوية ومن هيدروجين الحمض وهيدروكسيل الغول في حالة الأغوال الثالثية .



الغول الحمض الاستر الماء

يطلق على هذا التفاعل اسم تفاعل الاسترة . وهو تفاعل عكوس ومتوازن وبطيء ولتسريعه يكفي إضافة آثار من حمض معدني كحمض الكبريت مثلاً الذي يعمل كوسيط ولإزاحة التفاعل نحو جهة تشكل الاستر يمكن استخدام كمية زائدة من الحمض أو الغول أو بحذف الماء الناتج مباشرة بالتقطير (حسب قانون فعل الكتلة) . ولتجنب تشكل الماء في تفاعلات الاسترة تفاعل الأغوال مع كلوريدات أو بلاماءات الحموض الكربوكسيلية .

١٢-٣-١-٣- تشكل الايترات :

تتشكل الايترات عندما يفقد جزيئا غول جزيء من الماء وذلك بوساطة عوامل مبلمهة كحمض الكبريت المركز أو حمض الفسفور .

$$2\,C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

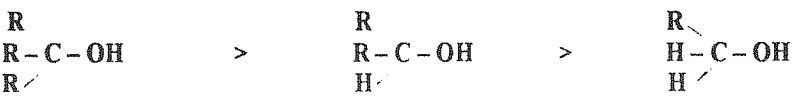
كما تنتج الايترات أيضاً من تفاعلات التبادل النيكليوفيلية للمشتق الهالوجيني مع

شوارد الغولات (اصطناع ويليامسون) :

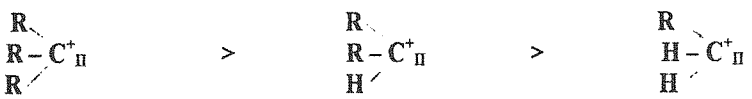
$$RONa + X-R' \longrightarrow R-O-R' + Na-X$$

١٢-٣-٢- التفاعلات الناتجة عن فصم الرابطة C-O :

إن الرابطة كربون – أكسجين في الأغوال هي رابطة مشتركة قطبية أيضاً وتزداد قطبيتها بزيادة عدد الزمر الالكيلية المتبادلة على الكربون الوظيفي أي من الأغوال الأولية فالثانوية فالثالثية لهذا فهي تتفاعل مع الكواشف النيكليوفيلية بشكل أبطأ من تفاعل هذه الكواشف مع المشتقات الهالوجينية .



يتفق هذا الترتيب مع ثبات الشرجبات الكربونية الموافقة :



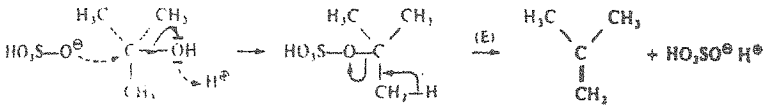
١٢-٣-٢-١- تفاعل البلمهة أو حذف الماء :

يتم حذف الماء من الأغوال بفعل الحموض المعدنية القوية (كحمض الكبريت مثلاً) أو المواد المبلمهة كأسيد الألمنيوم وكلور الزنك متحولةً بذلك إما إلى الايترات أو إلى الالكنات الموافقة ، وذلك تبعاً للشروط التفاعلية المستخدمة . هكذا يتشكل الايتر الاتيلي بالدرجة ١٤٠ °م بحذف جزيء ماء من جزيئين من الغول الاتيلي :

$$CH_3-CH_2-OH + HO-CH_2-CH_3 \rightarrow \underset{\text{الايتر الاتيلي}}{CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3} + H_2O$$

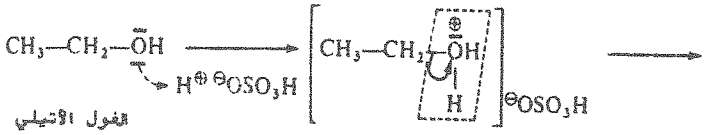
وفي الدرجة ١٧٠ °م يتشكل الاتيلين .

هذا وتختلف سهولة أو سرعة البلمهة باختلاف نمط الغول . فـالأغوال الثالثيـة تخسر الماء بسهولة بمجرد تسخينها في وسط حمضي :

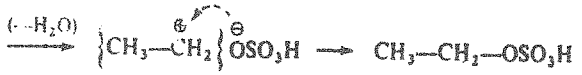


الغول البوتيلي الثالثي — ايزو البوتن

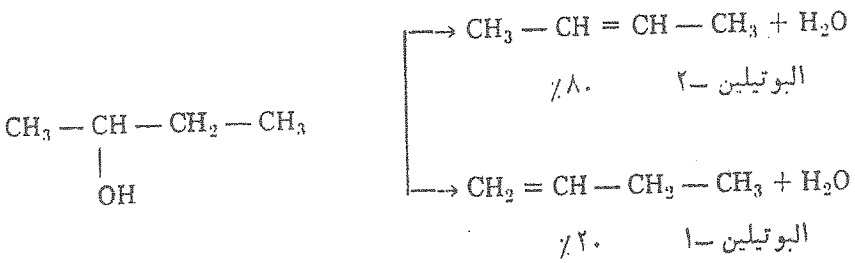
أما بلمهة الأغوال الأولية والثانوية فتحتاج إلى شروط تفاعلية أقسـى ودرجـات حرارة أعلى وتتم وفق الآلية التالية :



الغول الاتيلي



كبريتات الاتيل الحامضة



البوتيلين ـ٢ ٨٠٪

البوتيلين ـ١ ٢٠٪

١٢ـ٣ـ٢ـ٢ـ التفاعل مع الحموض المعدنية :

تتفاعل الأغوال مع الحموض المعدنية معطيةً المشتقات المقابلة :

$$C_2H_5OH + HCl \rightleftarrows C_2H_5Cl + H_2O$$

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5OSO_3H + H_2O$$

حيث تتحول زمرة الهيدروكسيل في المحلول الحمضي إلـى شـاردة أوكسـونيوم التي تفقد جزيء ماء معطيةً شرجبة كربونية تدخل تفاعل التبادل النيكليوفيلي .

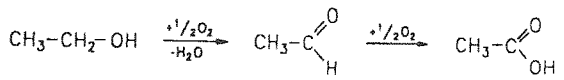
لذا تزداد سرعة هذه التفاعلات بالانتقال من الأغوال الأولية إلى الأغوال الثالثية .

$$R-OH \xrightarrow{+H^+} R-O^+H_2 \xrightarrow[-H^+]{+X^-} R-X$$

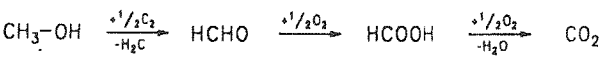
١٢-٣-٣- تفاعلات الأكسدة :

تتأكسد الأغوال إلى المركبات الكربونيلية الموافقة وذلك بوساطة المؤكسدات القوية كفوق منغنات البوتاسيوم أو ثلاثي أكسيد الكروم في حمض الكبريت وتتفاوت سرعة الأكسدة تبعاً لنمط الغول .

وهكذا تتأكسد الأغوال الأولية إلى الألدهيدات ثم تتحول بدورها إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة ، ماعدا الميتانول حيث يتأكسد إلى ثنائي أكسيد الكربون .

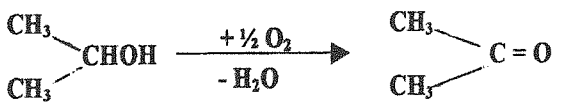


إيتانول — إيتانال (الاسيت الدهيد) — حمض الايتانويك (حمض الخل)



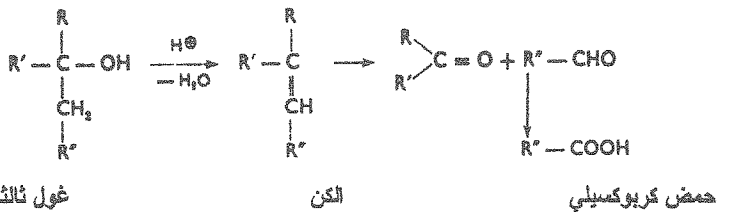
ميتانول — ميتانال (فورم الدهيد) — حمض الميتانويك (حمض النمل)

أما الأغوال الثانوية فتعطي الكيتونات الموافقة .



البروبانول – ٢ — البروبانون (الاسيتون)

أما الأغوال الثالثية فإنها تقاوم الأكسدة ولا تتم أكسدتها إلا في شروط تخريبية أي بعد فصم أو تحطيم الروابط كربون – كربون فيها .



١٢-٤- بعض الأغوال الهامة :

أ- الميتانول (الغول المتيلي) CH_3-OH :

سائل عديم اللون ، رجراج (د.غ : ٠,٧٩٥ ، ٦٤,٥ °م) ، يمتزج بالماء والايتانول والايتر بجميع النسب ويحل العديد من الأملاح اللاعضوية كالماء وهو مادة سامة تضعف عضلة القلب والعضلات الأخرى وتنقص الرؤية إلى أن تسبب العمى .

٢- الايتانول (الغول الايتيلي) CH_3-CH_2-OH :

الايتانول سائل عديم اللون (د.غ : ٠,٧٨٩٣ ، ٧٨,٣°م) ، له رائحة واخزة وطعم لاذع ، سهل الالتهاب ويشتعل بلهب ضعيف الإضاءة ويمتزج بجميع النسب مع الماء والايتر والكلوروفورم وايتر البترول والبنزن ويشكل مزيجاً ايزوتروبياً مع الماء (بنسبة ٤,٤% وزناً) د.غ : ٠,٩٧٨٢ ، ٧٨,٢°م .

يتوقف تأثير الايتانول على الإنسان على مقدار الجرعة والتركيز فيمكن أن يكون مهيجاً أو مُسكراً أو مميتاً . وغالباً ما يسبب تناوله المنتظم إلى الإدمان . ويعتبر الايتانول مادة شديدة السمية تجاه العضويات المجهرية ويمكن أن يحضر بإماهة الاتيلين :

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{(H^+)} CH_3CH_2OH$$

أو بالتخمر الغولي ، يعتبر التحلل الأنزيمي للسكريات من التفاعلات الكيميائية المعروفة منذ القدم ومازال يحظى أهمية كبيرة للحصول على الايتانول وخاصةً في صناعة المشروبات الروحية . هكذا تتحول المواد الحاوية على الغلوكوز مثل المولاس وقصب السكر والعنب والثمار والبطاطا والحبوب ، بوجود الخميرة

بتفاعل لاهوائي إلى الايتانول وثنائي أكسيد الكربون :

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{انزيم}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

تستخدم الكميات الكبيرة من الايتانول المنتج في تحضير المشروبات الكحولية . وتستخدم كميات لا بأس بها أيضاً كمحلات للدسم والزيوت والدهانات وفي تحضير ماء الكولونيا ، كما يستخدم كمادة معقمة .

٣ً - الغليسرين (الغليسيرول ، ١، ٢، ٣ - بروبان تريول) :

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH$$

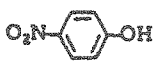
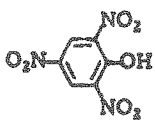
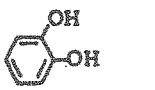
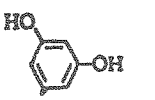
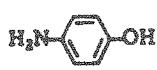
الغليسيرين سائل لزج ، عديم اللون بطعم حلو (د.غ : ٢٩٠°م) ماص للرطوبة ، يمتزج جيداً بالماء والايتانول وقليلاً بالايتر ولا ينحل في الفحوم الهيدروجينية . يشكل الغليسيرين جزءاً أساسياً في الدسم ويكون دوره في دم الحشرات القطبية كمانع تجمد ويحضر بحلمهة المواد الدسمة :

$$\begin{array}{l} CH_2\text{---}CH\text{---}CH_2 \\ \quad|\quad\quad|\quad\quad| \\ OCOR\quad OCOR\quad OCOR \end{array} \xrightarrow[200^\circ C\ ,\ 1.5-2\ MP_a]{+3\,H_2O\,(H^+)} \begin{array}{l} CH_2\text{---}CH\text{---}CH_2 \\ \quad|\quad\quad|\quad\quad| \\ OH\quad\quad OH\quad\quad OH \end{array} + 3\,RCOOH$$

يستخدم الغليسرين في تحضير الراتنجات والجزيئات الضخمة ، وقسم قليل يستخدم في تحضير مادة متفجرة تعرف باسم (نترو الغليسيرين) ويستخدم كمادة مرطبة وفي صناعة مواد التجميل وكمادة مانعة للتجمد .

ثانياً - الفِنولات :

تنتج هذه المركبات بإبدال ذرة هيدروجين أو أكثر في الفحم الهيدروجيني العطري بعدد مماثل من مجموعات الهيدروكسيل ، تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مباشرة بالنواة العطرية ولها الصيغة العامة Ar - OH ودعيت هذه المركبات بالفِنولات نسبةً إلى الفِنول أبسطها :

الاسم	الصيغة	د . إ . م°	د . غ . م°
الفِنول	C_6H_5OH	43	182
p- الكريزول		34	203
p- نترو الفنول		114	
حمض المر حمض البيكريك		123	
البيروكاتيكول		105	240
الريزورسينول		110	273
الهيدروكينون		170	285
p- امينو الفِنول		186	

الجدول (١٢-٢) : الخواص الفيزيائية لبعض الفِنولات

ويفسر ارتفاع درجات غليانها الواضح مقارنة مع مثيلاتها الأغوال بقدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية ما بين جزيئية في الحالة الصلبة ، التي تزول في الطور السائل مما يساعد الكشف على المجموعات OH- الحرة . أما في الطور الغازي فتتواجد أغلب الجزيئات على شكل أحاديات حد (مونميرات) .

أما في الفِنولات متعددة الوظيفة فتتعلق إمكانية تشكل روابط هيدروجينية ما بين جزيئية أو حتى داخل الجزيء نفسه بمواقع الزمر الهيدروكسيلية على النواة العطرية ، هكذا تميل المركبات الحاوية على مجموعات OH في الموقع أورتو إلى تشكيل روابط هيدروجينية داخلية كما في مركب o- ثنائي هيدروكسي البنزن مثلاً .

الفِنول

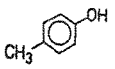
يضفي التأثير المتبادل بين الحلقة العطرية والوظيفة الهيدروكسيلية صفات مميزة تختلف عن صفات الأغوال سندرسها لاحقاً .

١٢-٥- التسمية :

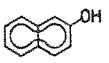
تعرف الحدود الأولى من الفنولات بأسماء شائعة ، أو تسمى على اعتبارها مشتقة من الفِنول ، كما يمكن اعتبارها مشتقات هيدروكسيلية للفحوم الهيدروجينية العطرية .

فِنول

o- كريزول

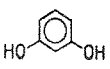


p- كريزول

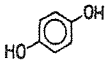


β- نفتول

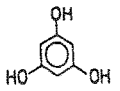
البيروكاتيكول



ريزورسينول



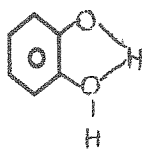
هيدروكينون



فتالوغليسين

١٢-٦- الخواص الفيزيائية :

اغلب الفِنولات مركبات صلبة في درجة الحرارة العادية ، وهي عديمة اللون في الحالة النقية لكنها تصبح ملونة بلون أحمر فاتح نتيجة الأكسدة بأكسجين الهواء . وتتعلق قابلية انحلال الفِنولات أحادية الهيدروكسيل بحجم الجذر العضوي الكاره للماء . هذا وتزداد انحلاليتها بزيادة عدد الزمر الوظيفية فيها ، كما تتصف محاليلها بصفات مطهرة ومعقمة لذلك تستخدم في المشافي . وفيما يلي بعضاً من خواصها الفيزيائية :



O- ثنائي هيدروكسي البنزن

بينما تشكل المماكبات الأخرى روابط هيدروجينية مابين جزيئية .

١٢-٧- الخواص الكيماوية :

١٢-٧-١- التفاعلات الناتجة عن فصم الرابطة O-H :

- الحموضة :

تسلك الفِنولات في محاليلها المائية سلوك الحموض الضعيفة وهي أكثر حموضة من الأغوال ، ويعود ذلك للأسباب التالية :

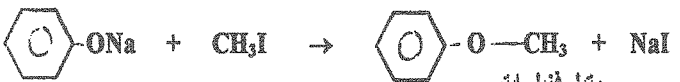
١- ازدياد كهرسلبية الكربون الحامل للوظيفة الهيدروكسيلية حيث نمط تهجينها (sp^2) بينما في الأغوال (sp^3) .

٢- الترافق الحاصل بين الثنائية الإلكترونية للأكسجين والإلكترونات π في الحلقة وما ينتج عنه من أفعال ميزوميرية مانحة .

هذا وتزداد حموضة الفِنولات بزيادة عدد الزمر أو المتبادلات القابلة في الحلقة وهكذا تبلغ قيمة pK_a الفِنول ٩,٩٨ بينما تكون في مركب ٢- نترو الفِنول ٧,٢٣ ولمركب ٢ , ٤ - ثنائي نترو الفنول ٤,٠١ ولمركب ٢ , ٤ , ٦ - ثلاثي نترو الفِنول ٠,٧١ .

١٢-٧-١-١- تشكل الايترات :

تتفاعل شوارد الفِنات مع المشتقات الهالوجينية الالكيلية أو العطرية معطيةً الايترات الموافقة (اصطناع ويليامسون للايترات) :



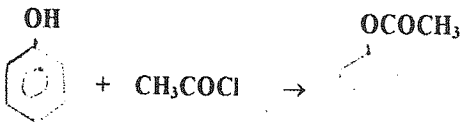
متيل فنيل ايتر

١٢-٧-١-٢- استرة الفنولات :

تتأستر الفنولات بصعوبة بفعل الحموض الكربوكسيلية ويكون المـــردود منخفضاً :

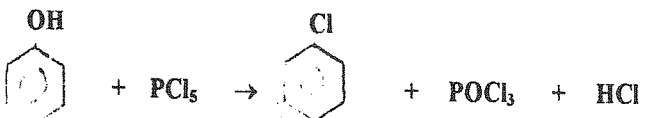
$$Ar-OH + RCOOH \rightleftharpoons ArOCOR + H_2O$$

وللحصول على الاسترات الموافقة عملياً يستخدم كلور أو بلاماءات الحموض :

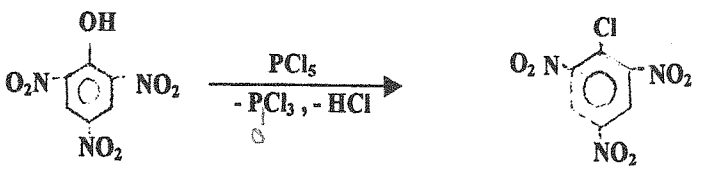


١٢-٧-٢- التفاعلات الناتجة عن فصم الرابطة C-O :

إن نقصان كهرسلبية الرابطـــة C-O من جهـــة ، إضافـــة إلـــى الفعل الميزوميري المانـــح للأكسجين مـــن جهـــة أخـــرى يجعـــلان مـــن الرابـــطـــة كربون - أكسجين رابطة قوية يصعب فصمها وبالتالـــي يجعلان إزاحـــة الزمـــرة الهيدروكسيلية صعباً . ومع ذلك فإن انفصام الرابطة C-O يتـــم بتفاعـــل تبادل نيكليوفيلي باستخدام خماسي كلور الفسفور ونحصـــل علـــى المشتق الهالوجيني الموافق :



يسهل تفاعـــل التبادل النيكليوفيلي لزمـــرة OH الفنوليـــة وجـــود زمر قابـــلـــة للإلكترونات على النواة العطرية .



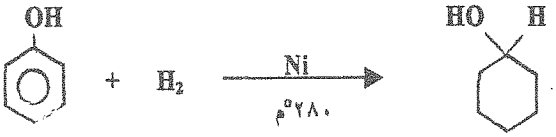
حمض البيكريك — كلور البيكريل

١٢-٧-٣- تفاعلات الحلقة العطرية في الفِنولات :

١٢-٧-٣-١- الهدرجة :

تقود الهدرجة الوساطية للفِنولات بوجود نيكل راني وبشروط قاسيـــة إلى

تشكل الأغوال الحلقية . هكذا تعطي هدرجة الفِنول حلقي الهكسانول :



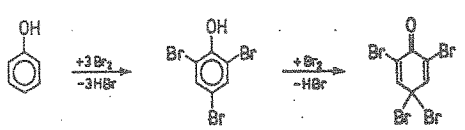
الفِنول حلقي الهكسانول

١٢-٧-٣-٢- تفاعلات التبادل الالكتروفيلية :

إن وجود زمرة الهيدروكسيل على الحلقة العطرية كزمرة مانحة للإلكترونات تزيد الكثافة الإلكترونية في الحلقة وخاصةً في المواقع أورتو وبارا كما مر معنا في الصيغ الطنينية الحاملة لشحنة كهربائية سالبة وهذا الفعل الميزوميري يزيد فعالية الحلقة بشكل ملحوظ تجاه تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية في المواقع أورتو وبارا ويتغلب على الفعل التحريضي السالب لهذه المجموعات الوظيفية (السحب الإلكتروني) . لذلك تعتبر الفِنولات وشوارد الفِنات وفنيل الايتر كمركبات عطرية غنية بالإلكترونات π وتدخل تفاعل التبادل الإلكتروفيلي مع الكواشف الإلكتروفيلية بسهولة بالمقارنة مع البنزن .

١٢-٧-٣-٣- الهلجنة :

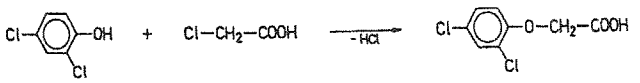
يتفاعل الفِنول مع ماء البروم دون وسيط مرسباً المركب ٢ , ٤ , ٦- ثلاثي بروم الفِنول الأصفر اللون ، وبوجود زيادة من البروم يحصل تفاعل ضم وتزول الصفة العطرية . وفي حال استخدام محلات جافة يتشكل مزيج من المتماكبين أورتو وبارا بروم الفِنول :



٢ , ٤ , ٤ , ٦ - رباعي بروم ٢ , ٤ , ٦ - ثلاثي بروم

حلقي هكسادبين - ٢ , ٥ - ون - ١ : الفِنول

تعتبر الفِنولات عديدة الكلور مواد أولية لتحضير المبيدات الزراعيـــة مـــن نمـــط ٢ , ٤ – ثنائي كلور فِنوكسي حمض الخل و ٢ , ٤ , ٦ – ثلاثي كلور فِنوكســـي حمض الخل :

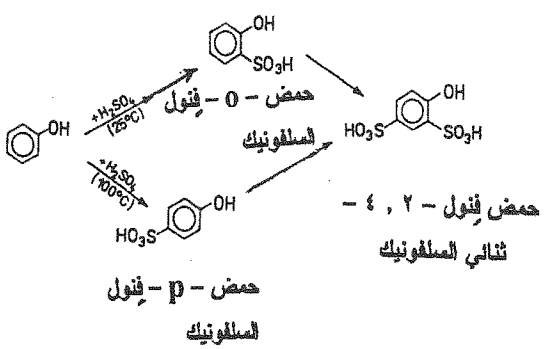


٢ , ٤ – ثنائي كلور فينوكسي حمض الخل ٢ , ٤ – ثنائي كلور الفِنول

وقد استخدمت أسترات فِنوكسي حمض الخل المكلـــورة فـــي الحـــرب الفيتناميـــة كمواد إبادة جماعية في حرب الأدغال والغابات .

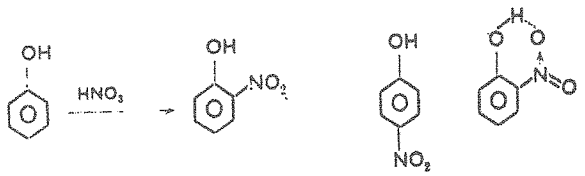
١٢–٧–٣–٤– السلفنة :

يحدث تفاعل سلفنة الفِنول بحمض الكبريت المركز ويكون التفاعل عكوساً خلافاً لتفاعلات الهلجنة . وتدخل زمرة السلفو ($-SO_3H$) بسهولـــة إلى الموقـــع أورتو في درجة الحرارة العادية لتعطي حمض أورتو فنول السلفونيك وبالتسخين إلى الدرجـــة ١٠٠°م يتشكل مماكب حمـــض بارا فِنول السلفونيـــك وباستمرار التفاعل يتشكل حمض فنول -٢ , ٤- ثنائي السلفونيك .



١٢–٧–٣–٥– النترجة :

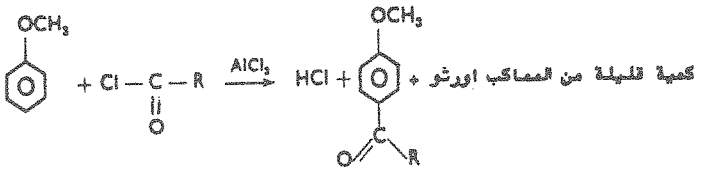
يتفاعل الفِنول مع حمض الازوت الممدد فـــي درجـــة الحـــرارة العاديـــة ويعطي مزيجاً من أورتو نترو الفِنول ٤٠% وبارا نترو الفِنول ٦٠% .



اورثو نترو الفنول بارا نترو الفنول

١٢-٧-٣-٦- الأسيلة (تفاعل أسيلة فريدل – كرافت) :

لإنجاز تفاعل أسيلة فريدل- كرافت يفضل حماية الزمرة الهيدروكسيلية الوظيفية وذلك بتحويلها إلى وظيفة ايترية ، ومن ثم إنجاز تفاعل الأسيلة المرغوب . ذلك لأن الزمرة الهيدروكسيلية تتفاعل مع ثلاثي كلور الألمنيوم .

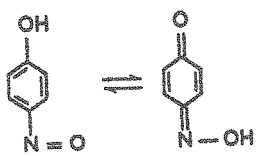


١٢-٧-٣-٧- النترزة :

يحدث تفاعل نترزة الفِنول بفعل حمض الآزوتي (HNO_2) . (والذي يحضر في وسط التفاعل بمعالجة نتريت الصوديوم مثلاً بحمض قوي كحمض كلور الهيدروجين) وتدخل زمرة النتروزو N = O على الحلقة البنزنية :

بارا نتروزو الفِنول

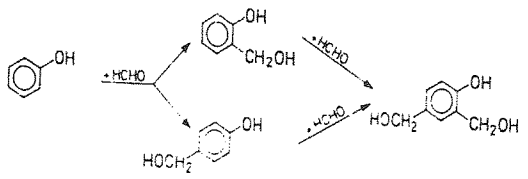
يتوازن بارا نتروزو الفِنول المتشكل مع مماكبه النزوحي (التوتومير) أحادي أوكسيم بارا بنزو الكينون .



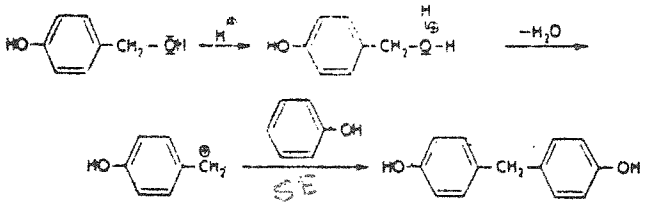
أحادي اوكسيم بارا نتروزو الفِنول
بارا بنزوالكينون

١٢-٧-٤- التكاثف مع الفورم ألدهيد :

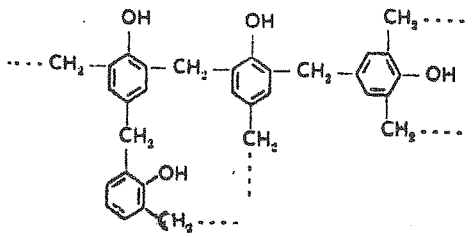
يتفاعل الفنول مع الفورم ألدهيد في وسط قلوي ممـــدد ليعطـــي الأغـــوال الفنولية (مزيج من أورتو وبارا هيدروكسي متيل الفنول (متيلولات)) :



أما في الوسط الحمضي فإن التفاعل أكثر تعقيداً إذ يتبرتن الغول الفنولي ليعطـــي شرجبة كربونية تدخل لاحقاً في تفاعل تبادل إلكتروفيلي مع جـــزيء آخـــر مـــن الفنول .



وإذا استمر تفاعل تكاثف هذه المركبات تتشكل جزيئات ضخمة ثلاثية الأبعاد هـــي الراتنجات الفنولية منها البكاليت .



١٢-٨- بعض الفنولات الهامة :

- الفنول (هيدروكسي البنزن) :

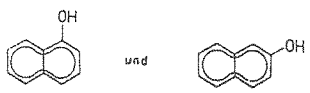
الفنول مادة بلورية عديمة اللون (د.إ : ٤٣°م) ، له رائحة واخزة وطعم

لاذع وهو شره جداً للرطوبة لذا يتميع لـــدى تركـــه مكشوفا . ويتأكسد بأكسجين الهواء ويرافق ذلك تحول لونه إلى بني .

الفنول مادة سامة للبروتوبلازما وله تأثير قاتل للبكتيريا . ويمتص عـــن طريـــق الجلد ويسبب حروقاً في منتهى الخطورة لذلك يحظر لمسه باليد . ويؤدي التســـمم الحاد به إلى حدوث شلل جهاز التنفس والسكتة القلبية ، ويسبب تأثيره المزمـــن خلل في وظائف الكلى ، لذلك لم يعد يستخدم في عمليات التعقيم .

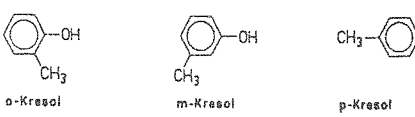
تحول أكثر من نصف كمية الفنول المنتج إلى اللدائن الفنولية ويعتبر مادة أوليـــة في الصباغة والمواد الصيدلانية وفي صناعة مبيدات الحشرات .

α- و β- هيدروكسي النفتالين :



يدخل كل مـــن المركبين المتماكبين في صناعـــة الأصبغـــة ويكون تأثير β- النفتول أكبر بكثير من تأثير الفِنول كمبيد للبكتريا ويستخدم كمادة مطهرة .

الكريزول (متيل الفنول) :



توجـــد المماكبات الثلاثـــة أورتو وميتا وبارا فـــي قطران الفحم الحجري وقطران خشب الزان . وبسبب انخفاض سمية m- كريزول خاصة بالمقارنة مع سمية الفِنول فإنه يستخدم كمادة مطهرة . وتسمى المحاليل الصابونيـــة المائيـــة بـــ ليزول Lysol وصابون الكريزول عبارة عـــن مستحلبات فـــي زيت الكتان . تستخدم المماكبات الثلاث في صناعة الراتنجات الفِنولية .

- أسئلة وتمارين -

١- اكتب صيغ المركبات التالية :

آ) ٢- متيل البوتانول -١ .

ب) أورتو كلور الفنول .

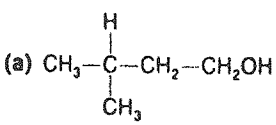
جـ) ٢- متيل حلقي البنتانول .

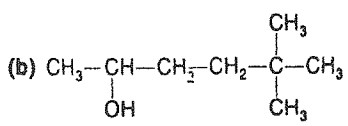
د) الغول الاليلي .

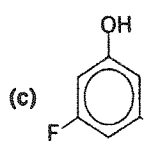
هـ) ٢ , ٣ , ٣- ثلاثي متيل البوتانول-٢ .

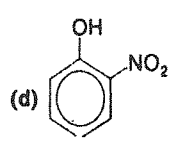
و) البروبان تريول -١ , ٢ , ٣ .

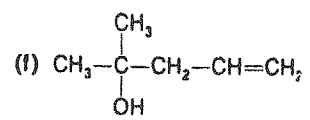
٢- سمّ المركبات التالية :

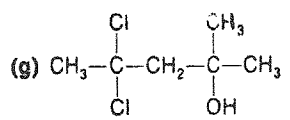
(a) 

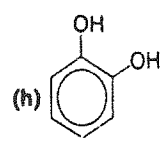
(b) 

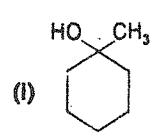
(c) 

(d) 

(f) 

(g) 

(h) 

(l) 

٣- ما هي نواتج بلمهة الأغوال التالية :

آ) حلقي الهكسانول .

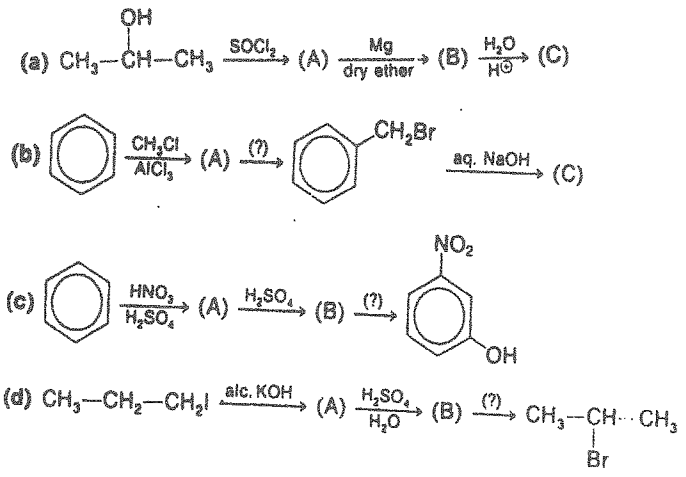
ب) ١- فنيل البروبانول -٢ .

جـ) ٢ , ٢- ثنائي متيل البروبانول .

٤- أدت إضافة قطعة صغيرة من معدن الصوديوم إلى حوجلة تحتوي مركب ١ , ١- ثنائي متيل الايتانول إلى انطلاق غاز ، ما هو هذا الغاز ؟ وما هو المركب المتشكل ؟ .

أضيف إلى المزيج المتشكل كمية من مركب يود المتيل وبعد الاستخلاص تم الحصول على مركب مجهول ، ما هو هذا المركب ؟ وما هي آلية تشكله ؟ .

٥- أكمل المخططات التالية :



* *

الفصل الثالث عشر

الايترات الأكسيدية

يمكن اعتبار الايترات الأكسيدية مشتقة من الماء بإبدال ذرات الهيدروجين بجذور الكيلية أو عطرية ، وهي إما أن تكون متناظرة عندما يكون الجذران المرتبطان بذرة الأكسجين متماثلين ($R = R'$) كالايتر الاتيلي :

$$Ar-O-Ar \qquad \text{أو} \qquad R-O-R$$

أو مختلطة أو غير متناظرة عندما يكون الجذران مختلفين ($R \neq R'$) مثل الايتر الاتيلي المتيلي :

$$Ar-O-R \qquad \text{أو} \qquad R-O-R'$$

$$CH_3-O-CH_2CH_3$$

الايتر الاتيلي المتيلي

الايترات مماكبات وظيفية للأغوال لاشتراكهما معاً في الصيغة الجزيئية المجملة .

١٣-١- التسمية :

تسمى الايترات حسب نمط الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية بكونها متبادلات الكوكسي - RO أو اريلوكسي للفحوم الهيدروجينية ويختار الجذر الأطول أساساً للتسمية .

وتعرف أيضاً الايترات البسيطة بأسمائها الشائعة والمكونة من إضافة كلمة ايتر إلى اسمي الجذرين المرتبطين بذرة الأكسجين وتستعمل الخزمة ثنائي عندما تكون الايترات متناظرة .

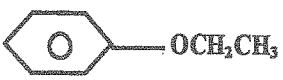
وأهم هذه المركبات ثنائي اتيل الايتر والذي يطلق عليه اختصاراً " ايتر " وكثيراً ما تسمى الايترات المختلطة الأليفاتية العطرية بأسماء شائعة فالانيزول هو متيل فنيل الايتر وهو الزيت العطري لليانسون ، ويطلق اسم الفنيتول على اتيل فنيل الايتر . كما أن هناك ايترات ذات بنية حلقية كالديوكسان و رباعي هيدروفوران .

أمثلة :

$CH_3–O–CH_3$	$CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3$	$CH_3–O–CH_2CH_2CH_3$
متوكسي الميتان	اتوكسي الايثان	متوكسي البروبان
ثنائي متيل الايتر	ثنائي اتيل الايتر	متيل بروبيل الايتر
الايتر المتيلي	الايتر الاتيلي أو الايتر	الايتر المتيلي البروبيلي

متيل فنيل الايتر

الانيزول



اتيل فنيل الايتر

الفنيتول

رباعي هيدروفوران

ديوكسان

١٣-٢- الخواص الفيزيائية :

الايترات سوائل طيارة تشتعل بسهولة ولها درجات غليان أخفض بكثير من درجات غليان الأغوال التي تحوي عدد ذرات الكربون نفسها ، يعود ذلك لزوال الروابط الهيدروجينية أي زوال إمكانية تشكل تجمعات جزيئية .

الصيغة	د. إ. م°	د. غ. م°
CH_3OCH_3	-140	-25
$CH_3OCH_2CH_3$	-139	8
$CH_3OCH_2CH_2CH_3$	-	39
$CH_3O(CH_2)_3CH_3$	-116	70
$CH_3O(CH_2)_4CH_3$	-	99
$CH_3O(CH_2)_5CH_3$	-	126

الجدول (١٣-١) : الخواص الفيزيائية لبعض الايترات

وقلما أن تنحل الايترات في الماء ولكنها تنحل جيداً في الأغوال وفي الكثير من المحلات اللاقطبية . يشذ عن ذلك رباعي هيدروفوران و ٤,١- ديوكسان ، إذ يمتزجان أيضاً مع الماء بشتى النسب . كما تحل هذه الايترات المركبات المعدنية

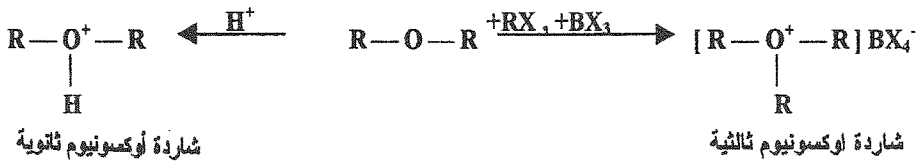
مثل هدريد الليثيوم والألمنيوم ، هدريد البور والصوديوم ، وكثافة الايترات أقل من كثافة الماء .

١٣-٣- الخواص الكيماوية :

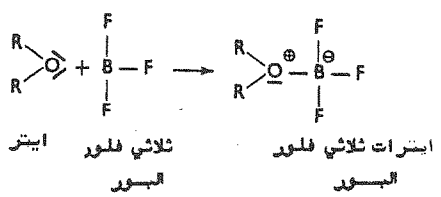
تتصف الايترات عموماً بكونها مركبات ثابتة قليلة الفعالية لذا تستخدم كمحلات وأوساط تفاعلية مع ذلك فإنها تدخل في تفاعلات نذكر منها :

١٣-٣-١- الأساسية :

تعود الخواص الأساسية للأكسجين الوظيفي في الايترات إلى الأزواج الإلكترونية الحرة المتوضعة على الأكسجين ، لذلك تستطيع هذه المركبات كالأغوال أن تشكل أملاح أوكسونيوم مع الحموض القوية أو مع مواد الالكلة الفعالة :



وتتفاعل مع ثلاثي فلور البور مشكلة مع ذرة البور روابط تساندية ومشكلة ملح ايترات ثلاثي فلور البور الثابت :

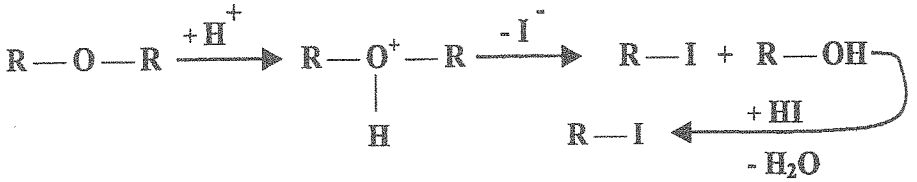


١٣-٣-٢- تفاعلات الفصم :

تنفصم الرابطة الايترية C-O-C بفعل الحموض القوية والمركزة كحمض يود الهيدروجين المركز أو حمض بروم الهيدروجين المركز معطيةً جزيئاً من هالوجين الالكيل وآخر من الغول :

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + HI \longrightarrow CH_3CH_2I + CH_3CH_2OH$$

ويتم التفاعل عبر تشكل أملاح الأوكسونيوم ، وتكون الأخيرة أكثر فعالية من الايتر للتفاعل مع الكواشف النيكليوفيلية ، يوضح ذلك المخطط التالي :



تحصل المرحلة الأخيرة أي تحول الغول إلى يود الالكيل الموافق بوجود زيادة من حمض يود الهيدروجين .

أما في حال الايترات المختلطة الأليفاتية – العطرية فيتم انفصام الرابطة O- الكيل وهذا ما يقود إلى تشكل هالوجين الالكيل والمركب الفينولي :

متيل فنيل الايتر (الانيزول) فينول يود المتيل

ولا يتفاعل ثنائي اريل الايتر مع حمض يود الهيدروجين .

وإذا ما كان الايتر غير متناظر فإن المشتق الهالوجيني يتشكل على الجذر الالكيلي الأصغر في حين يعطي الجذر الالكيلي الأطول الغول الموافق :

$$CH_3CH_2CH_2-O-CH_3 + HI \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH + CH_3I$$

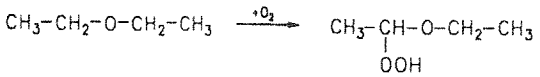
متيل نظامي بروبيل الايتر — غول نظامي البروبيل — يود المتيل

تفيد التفاعلات السابقة في حماية الزمرة الهيدروكسيلية (الغولية أو الفنولية) خلال عمليات الاصطناع وذلك بتحويلها إلى وظيفة ايترية ، وإنجاز التفاعل المطلوب ثم نعود إلى الوظيفة الهيدروكسيلية بتسخين الايتر بحمض يود الهيدروجين . كما تفيد أيضاً في التحديد الكمي لمجموعات المتوكسي أو الايتوكسي حسب طريقة زايزل .

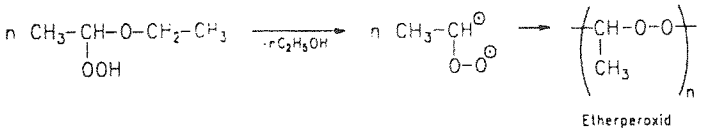
١٣-٣-٣- تفاعلات الأكسدة :

تتأكسد الايترات الأليفاتية تلقائياً بآلية جذرية لتعطي البيروكسيدات

(فوق الأكاسيد) ، كما تتشكل البيروكسيدات أيضا أثناء التخزين لفترة طويلة بوجود الهواء والضوء ، حيث يهاجم أكسجين الهواء أولاً ذرة الكربون α في الايتر ويتشكل هيدرو فوق الأكسيد وهو مركب غير قابل للعزل :



ينفصم جزيء غول من هيدرو فوق الأكسيد ويتشكل جذر يتماثر معطياً فوق أكسيد الايتر (بيروكسيد الايتر) الشديد الانفجار والقليل التطاير :



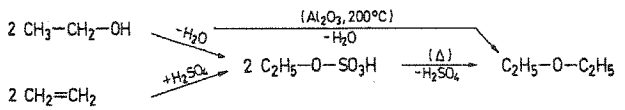
لذلك يحظر تقطير الايترات قبل إضافة مواد مرجعة إليها مثل أملاح الحديدي .

١٣-٤- ايترات هامة :

ثنائي اتيل الايتر (ايتر) : $C_2H_5-O-C_2H_5$

سائل عديم اللون ، رجراج ، له رائحة مميزة (د.غ : ٣٤,٥°م) ، وهو سهل الاشتعال ، تكون مزائج ايتر – هواء بنسبة ١,٨% حجماً ايتر منفجرة وتتشكل البيروكسيدات من تأثير الهواء والضوء كما ذكرنا سابقاً .

يحضر ثنائي اتيل الايتر من الايتانول أو من الاتيلين وحمض الكبريت عبر كبريتات الاتيل الحامضية :



يستخدم ثنائي اتيل الايتر كمادة مخدرة ، إذ يكفي ١٥غ منه لتخدير الإنسان وقد تضاءل استخدامه بسبب تأثيراته الجانبية ، ولا يستخدم حالياً دون إضافة مواد مخدرة أخرى ، ويستعمل أيضاً كمحل ويمتزج مع الأغوال والكلوروفورم وايتر البترول ، ولا ينحل في الماء ، لذلك يستخدم في المختبر كمادة استخلاص .

رباعي هيدرو فوران :

سال عديم اللون ، له رائحة ايترية ، قابـــل للاشتعال (د . غ : ٦٦°م) يمتزج مع الماء والمحلات العضوية ويمكن أن يشكل بيروكسيدات منفجرة كثنائي اتيل الايتر .

يستخدم كمحل للمتماثرات وكمادة وسطية في اصطنـــاع متعـــدد الأميـــد ومتعـــدد الاستر .

****

- أسئلة وتمارين -

١-اكتب صيغ المركبات التالية :

آ) متيل – ايزو بروبيل الايتر .

ب) ن – بروبيل – ثالثي بوتيل الايتر .

جـ) نظامي بروبوكسي البروبان

د) ايتوكسي البروبان .

هـ) متيل – ثلاثي كلور متيل الايتر .

و) ثنائي فنيل الايتر .

٢ – سمِّ المركبات التالية حسب نمط الاتحاد الدولي :

آ) $(CH_3)_2CH-O-CH_3$.

ب) $(CH_3)_3C-O-C(CH_3)_3$.

جـ) $CH_2=CH-O-CH_2CH_3$.

د) $CH_3CH=CH-O-CH_2CH_2CH_3$.

هـ) $CHCl_2-O-CH_3$.

****