

الكحولات والفينولات والإثيرات

Alcohols , Phenols and Ethers

تتميز هذه المركبات باحتوائها على ذرة أكسجين بالإضافة لذرات الكربون والهيدروجين في جزيئاتها وهي من أكثر المركبات العضوية انتشارا .

الكحولات هي مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة الهيدروكسيل في جزيئاتها وتعتبر مشتقة من الهيدروكربونات باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل .

الفينولات مركبات عضوية تتميز جزيئاتها بوجود مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة ارتباطا مباشرا بحلقة بنزين وتعتبر مشتقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات الأروماتية .

الإثيرات هي مركبات تتميز جزيئاتها بارتباط ذرة الأكسجين بذرتي كربون مكونة ما يسمى بالرابطة الإثيرية C-O-C

أولا / الكحولات

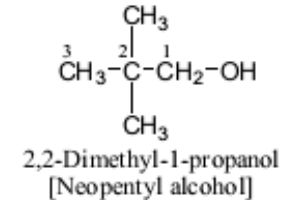
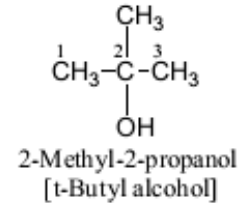
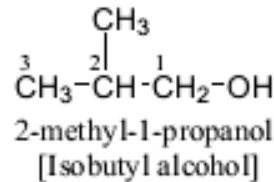
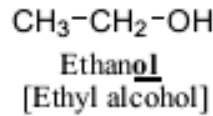
التسمية

1 - التسمية النظامية IUPAC : يشتق الاسم باستبدال الحرف e من المقطع ane من اسم الألكان المقابل بالمقطع ol فمثلا Methane يصبح Methanol ، مع مراعاة تحديد موقع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المرتبطة بها بحيث يجب أن تأخذ أقل رقم ممكن .

تسمى مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون المرتبطة بها بمجموعة الكربينول Carbinol

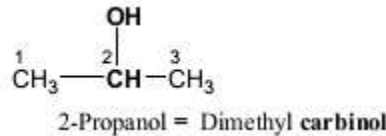
2 - التسمية الشائعة Common name : يتم تسمية مجموعة الألكيل أولا ثم تتبع بكلمة alcohol

أمثلة على تسمية الكحولات [الاسم بين الأقواس هو الاسم الشائع]

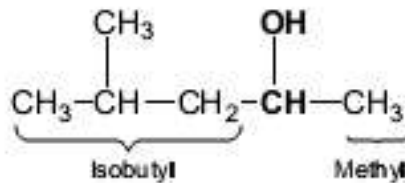


ملاحظة

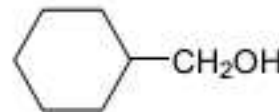
تسمى الكحولات أحيانا كمشتقات لـ *Methyl alcohol* بحيث تكون مجموعات الألكيل مستنبطة على *Methanol* أو على مجموعة *Carbinol* كما يتضح من المثال التالي :-



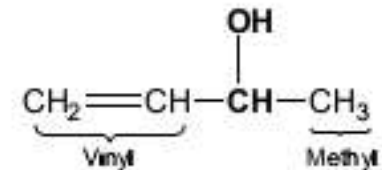
1-3 أعطي التركيب البنائي للكحولات التالية ؟ ثم اعد تسمية كل منها كمشتقات لـ *Methyl alcohol* ؟
i) 4-Methyl-2-pentanol , ii) Cyclohexyl methanol , iii) 3-Buten-2-ol



i) Isobutyl methyl carbinol



ii) Cyclohexyl methanol

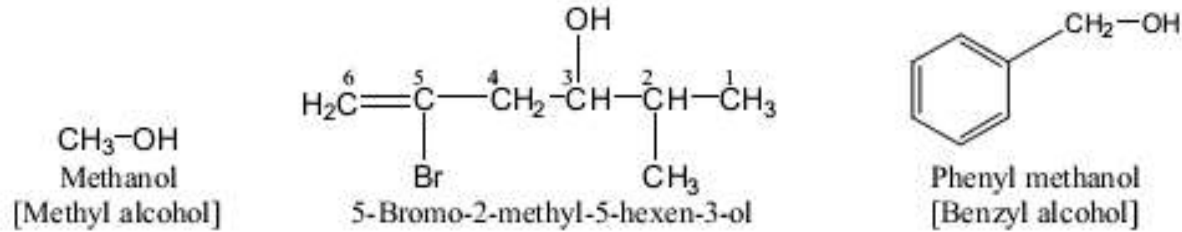


iii) Methyl vinyl carbinol

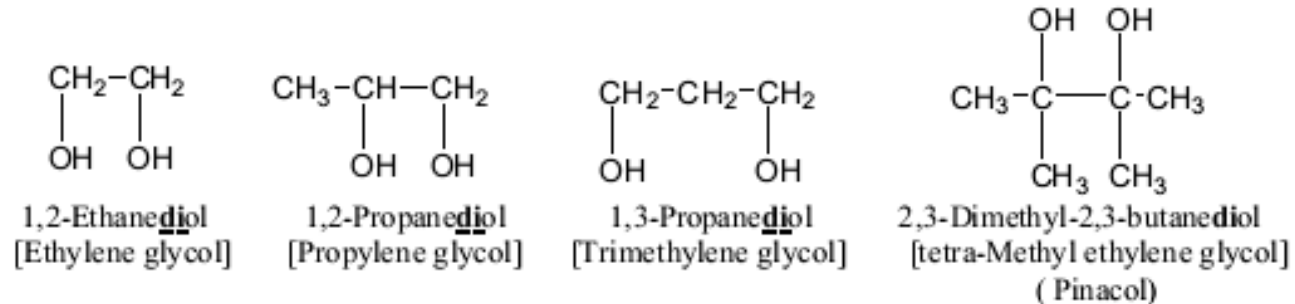
تصنيف الكحولات : تصنف الكحولات وفقاً لما يلي :-

1 . عدد مجموعات الهيدروكسيل : تنقسم إلى أحادية و ثنائية و ثلاثية .

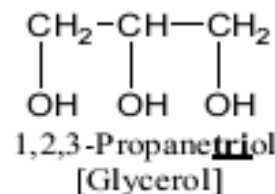
الكحولات أحادية الهيدروكسيل Mono hydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط .



الكحولات ثنائية الهيدروكسيل Dihydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل وتعرف بالاسم الشائع glycol ونظامياً دايلول .



الكحولات الثلاثية Trihydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاث مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً ترايول .



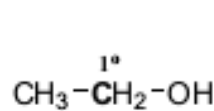
2 . ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل : تنقسم إلى أولية وثانوية وثالثية .

الكحولات الأولية Primary alcohols هي التي تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون أولية .
الكحولات الثانوية Secondary alcohols تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ثانوية ، أما
الكحولات الثالثية Tertiary alcohols فتتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ثالثية .

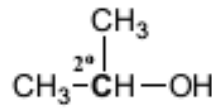
3 . تصنف إلى كحولات أليفاتية وكحولات أروماتية .

الكحولات الأليفاتية Aliphatic alcohols : هي الكحولات التي لا تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين .
الكحولات الأروماتية Aromatic alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين .

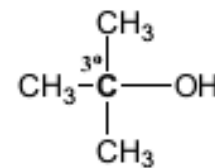
أمثلة



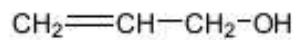
Ethanol



2-Propanol



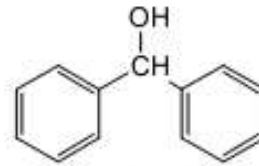
2-Methyl-2-propanol



2-Propen-1-ol
[Allyl alcohol]



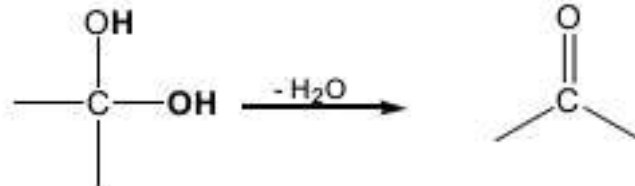
2-Propyn-1-ol
[Propargyl alcohol]



Diphenyl methanol
[Benzhydryl alcohol]

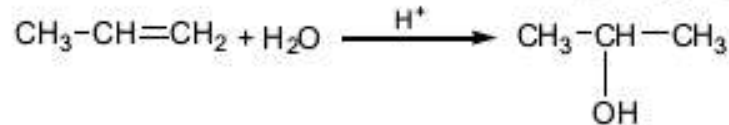
ملاحظة

▪ لا تتواجد مجموعتي الهيدروكسيل في الدايلول على نفس ذرة الكربون لأنها تصبح غير ثابتة ويفقد جزيء ماء وينتج مركب كربونيلي .

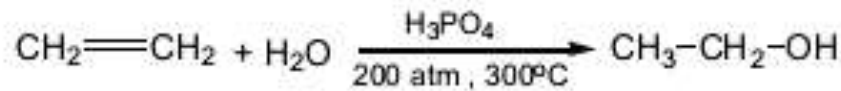


تحضير الكحولات Preparation of alcohols

1 - إماهة الألكينات Hydration of alkenes يتم إضافة الماء للألكين في وسط حمضي حيث تتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف (ص 103).



ويحضر الإيثانول صناعياً بإماهة الإيثيلين المستمد من النفط الخام كما يلي :-

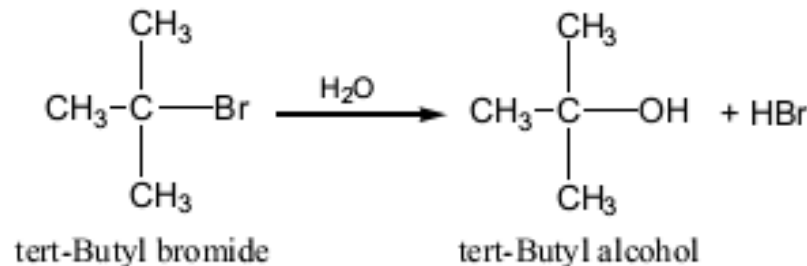


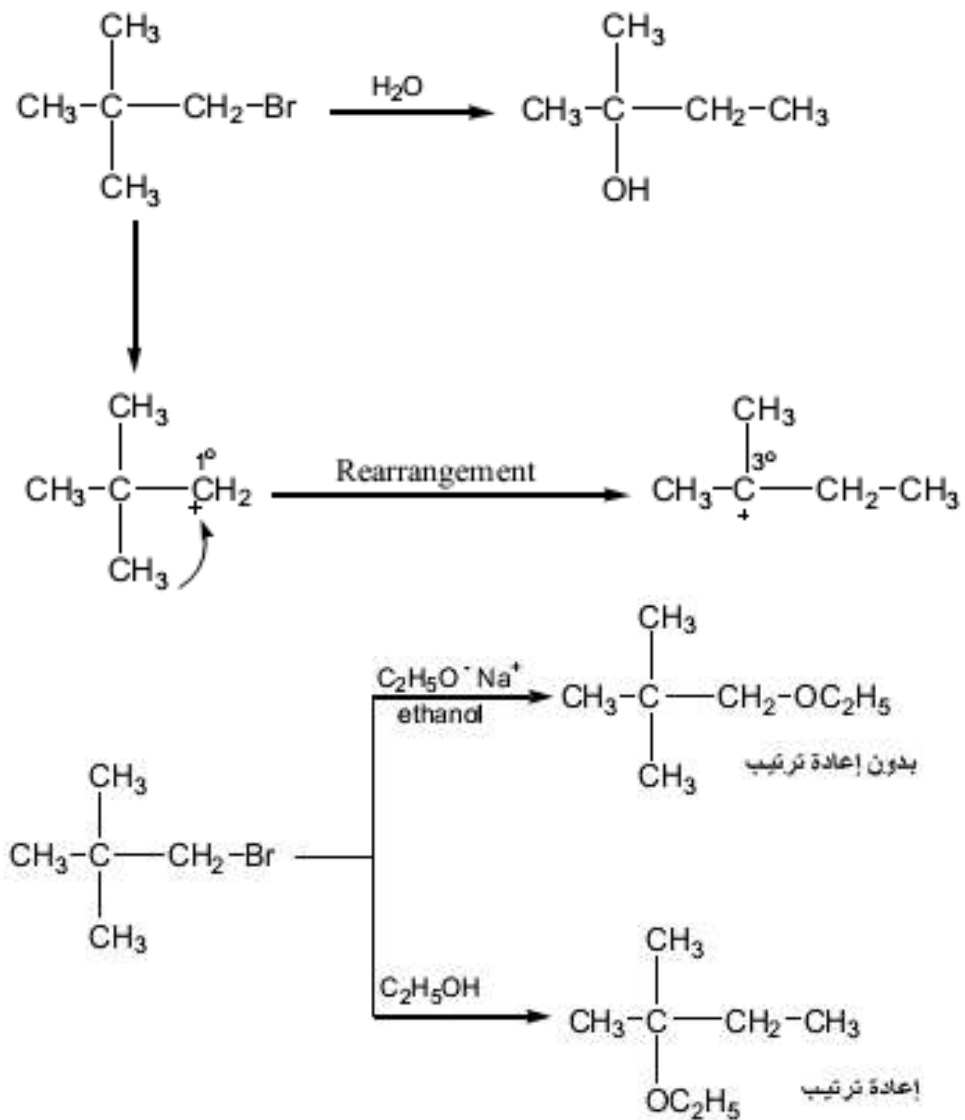
2 - من هاليد الألكيل : هو عبارة عن تفاعل إحلال نيوكلوفيلي Nucleophilic substitution ويعتمد

على عدة عوامل أهمها بناء هاليد الألكيل ودرجة الحرارة والنيوكلوفيل والمذيب وطبيعة المجموعة المغادرة

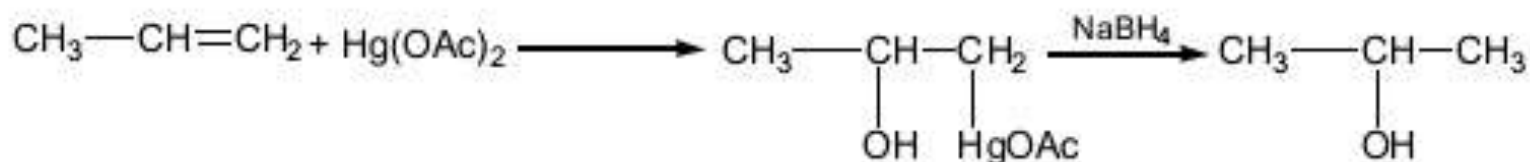
المذيب والنيوكلوفيل : تفضل المذيبات القطبية البروتونية مثل الماء لأنها تعمل على تثبيت الكاتيون الكربوني في وسط التفاعل عن طريق إحاطة الأيونات فيزيد معدل تأين هاليد الألكيل وبالتالي يزداد معدل التفاعل وكلما كان حجم النيوكلوفيل صغير كلما زادت نسبة ناتج الإحلال ويفضل استخدام نيوكلوفيل غير قاعدي حتى يمنع تفاعل الحذف المنافس (ص 97).

عند إجراء التفاعل بالمذيب فقط فإن الكاتيون الكربوني الأولي أو الثانوي قد يحدث له إعادة ترتيب إن أمكن ليصبح أكثر ثباتاً وفي التفاعل التالي يقوم الماء بدور المذيب والنيوكلوفيل فيكون ناتج الإحلال كحول فقط .

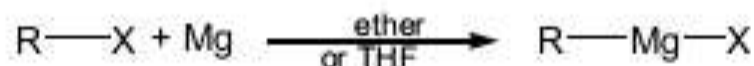




3 . التفاعل مع أسيتات الزئبقيك Oxymercuration-demercuration : يضاف الماء بطريقة غير مباشرة باستخدام أسيتات الزئبقيك التي تضاف إلى الألكين في مخلوط الماء و THF ثم الاختزال بواسطة NaBH_4 فينتج الكحول حسب قاعدة ماركونيكوف .

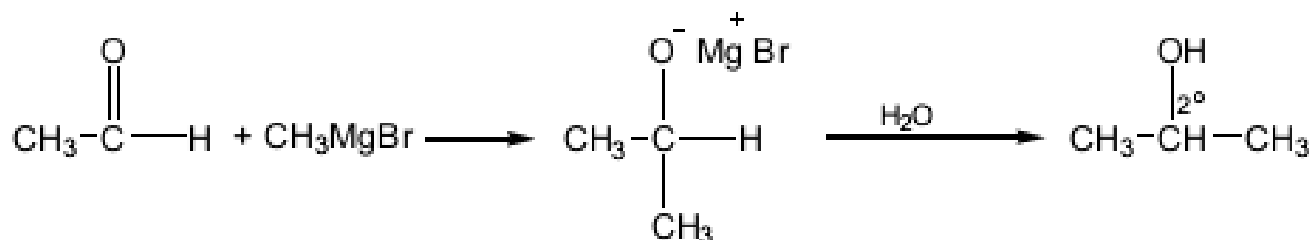
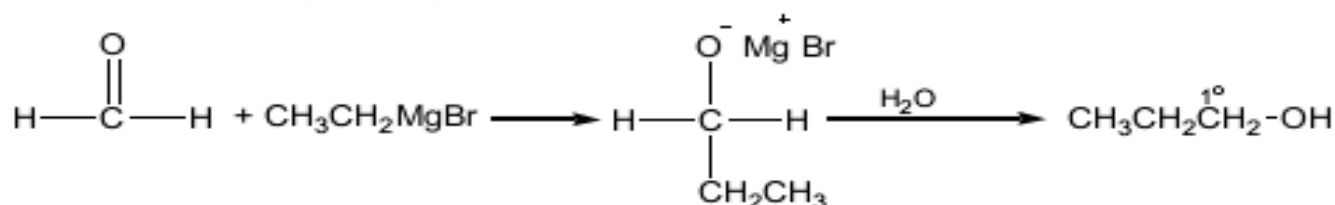


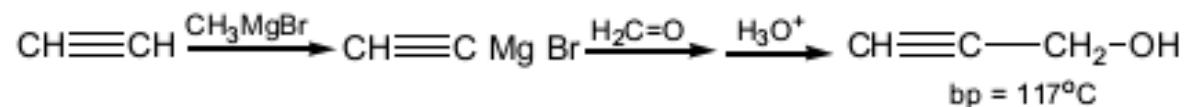
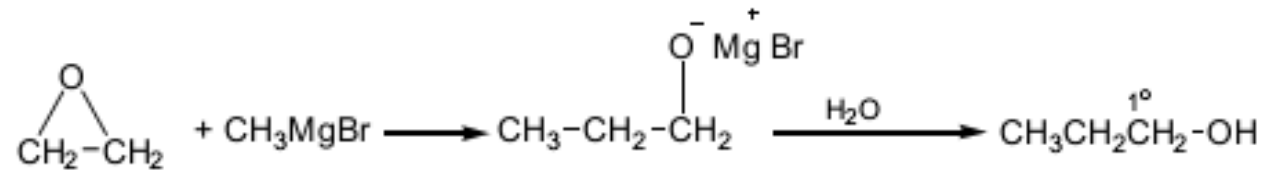
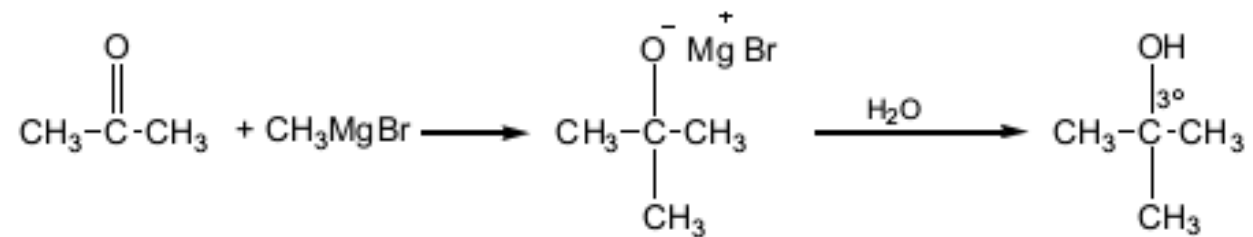
4 . تفاعل جرينار Grignard reaction : يتفاعل كلشف جرينارد RMgX مع مركبات الكربونيل والإيبوكسيدات والألكاينات الطرفية .



$\text{R} = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, \text{alkyl, aryl, alkenyl}$

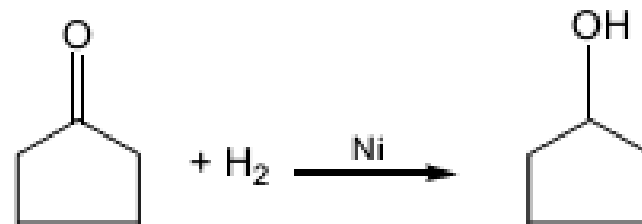
$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$

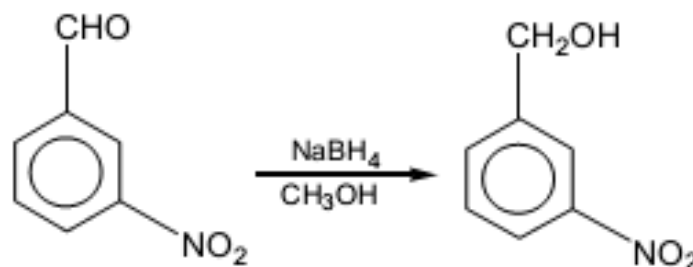
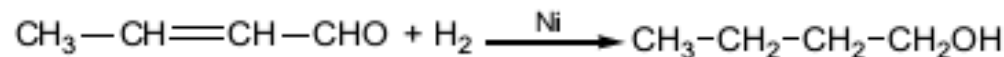




5 - اختزال مركبات الكربونيل

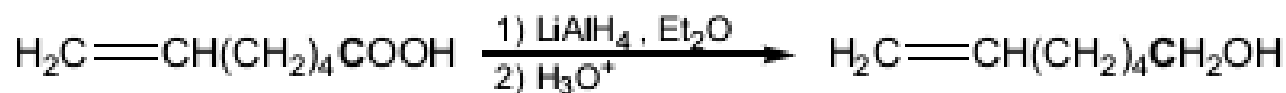
اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة هيدروكسيل : يضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل مكوناً كحولات أولية وكحولات ثانوية وذلك باستخدام العوامل التالية في وجود الهيدروجين :-
 (Ni, Pt or Pd) , (LiAlH₄) , (NaBH₄) لا تؤثر العوامل المختزلة (NaBH₄ or LiAlH₄) على روابط C-C المتعددة .





6 - اختزال الأحماض الكربوكسيلية

اختزال مجموعة الكربوكسيل : يتم اختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام LiAlH_4 ولا يستخدم NaBH_4 لأنه أقل حمضية من LiAlH_4 وذلك لأن الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H

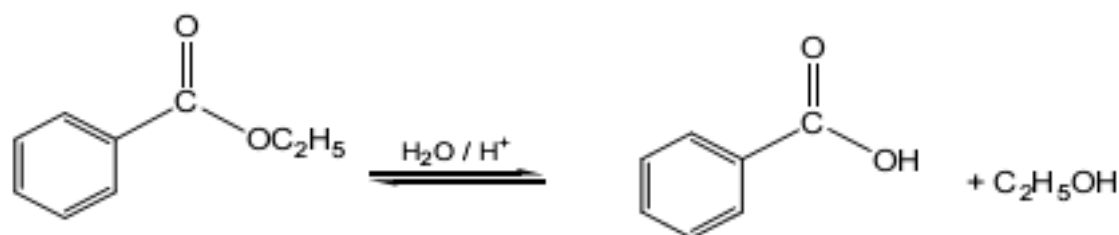


6-Heptenoic acid

6-Hepten-1-ol

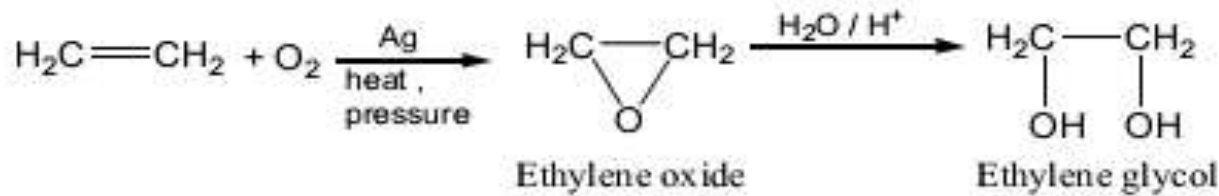
83%

7 - من الإسترات

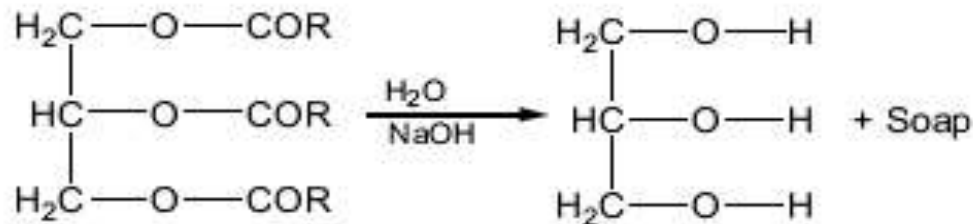


تحضير الجلايكولات

1 - من أكسدة الألكينات (ص 102).



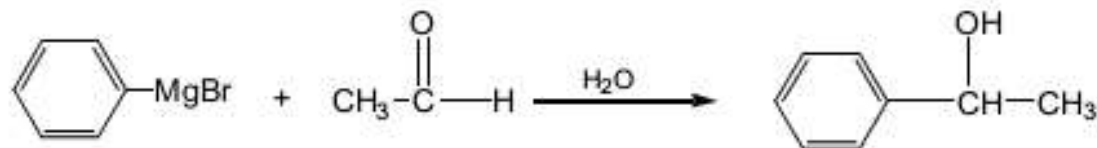
تحضير الجليسرول : يحضر بالتحلل المائي لإسترات الحوامض الدهنية .



2-3 كيف يمكن الحصول على 2-Pentanol من 1-Pentyne ؟

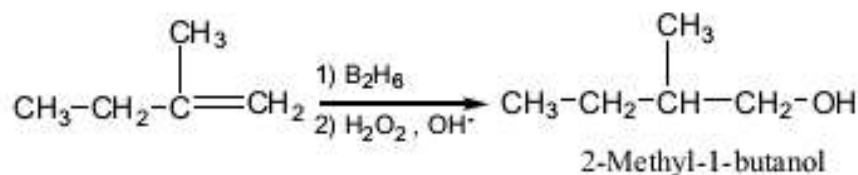
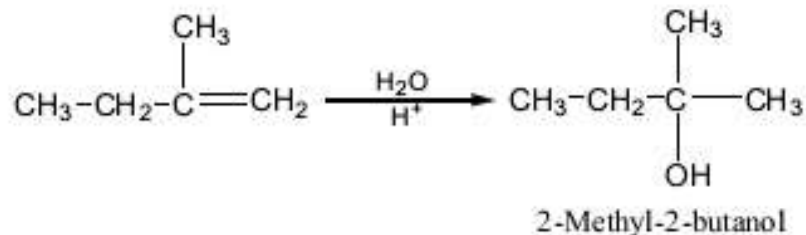


3-3 بين كيفية تحضير 1-Phenyl ethanol بطريقة جرينار ؟



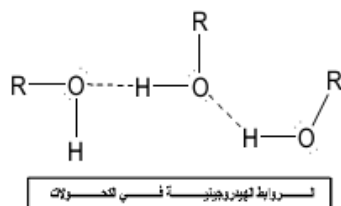
4-3 كيف تحول 2-Methyl-1-butene إلى الكحولات التالية ؟

2-Methyl-2-butanol ، 2-Methyl-1-butanol



الخواص الفيزيائية Physical properties

1 . درجة الغليان : للكحولات درجة غليان مرتفعة مقارنة بدرجة غليان الهيدروكربونات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك لمقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها .

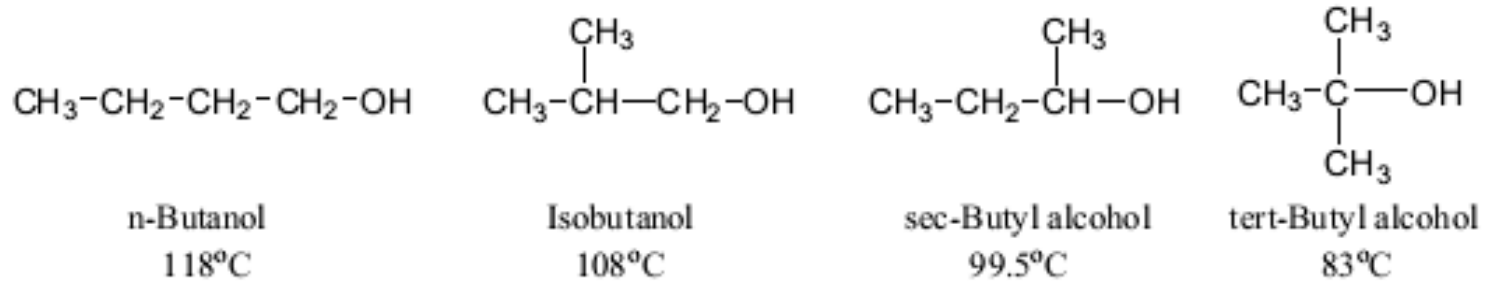


تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وفي المتشكلات الكحولية تقل درجة الغليان بزيادة التفرع في المسلسلة الهيدروكربونية حيث تعمل على إبعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفال وتضعف الروابط الهيدروجينية .

Isopropanol
82.5°C

n-Propanol
97°C

كلما صغر حجم جزي الكحول أو كان يميل للشكل الكروي أكثر كلما قلت درجة الغليان .



2 - الذوبانية : بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فإن الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تذوب بأي كمية في الماء (∞) مثل : الميثانول والإيثانول والبروبانول وكحول الأليل , وتقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية لأنها تصبح أكثر شبيهاً بالهيدروكربونات ، وكلما صغر حجم مجموعة الألكيل كلما زادت الذوبانية .

3-5 كيف تفسر أن درجة غليان ethylene glycol أعلى من درجتى غليان متشكلات البروبانول رغم التقارب في الوزن الجزيئي ؟
بسبب احتواء الجزيء على مجموعتي هيدروكسيل فتزداد قدرته على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاته أكثر .

3-6 كيف تفسر أن ذوبانية tert-Pentyl alcohol في الماء أعلى من ذوبانية n-Pentyl alcohol ؟
بسبب صغر المجموعة الكارهة للماء .

تفاعلات الكحولات Reaction of alcohols

تنقسم تفاعلات الكحولات إلى :-

1. تفاعلات تنكسر فيها الرابطة أكسجين - هيدروجين .
2. تفاعلات تنكسر فيها الرابطة كربون - أكسجين .

أولا / التفاعلات التي تنكسر فيها الرابطة RO-H

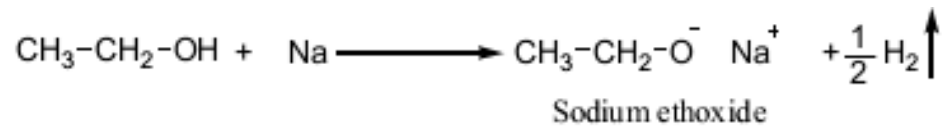
حمضية وقاعدية الكحولات

تملك الكحولات سلوكاً مشابهاً لملوك الماء من حيث الحمضية والقاعدية فهي تملك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة .

مثال : المركبات Methanol , Ethanol , tert-Butyl alcohol نجد أن حمضية الميثانول هي الأعلى كونه الأعلى ذوبانية في الماء .

	Methanol	Ethanol	Tert-Butyl alcohol
pKa =	15.20	16.00	18.00

أ . التفاعل مع الفلزات القلوية Reaction with alkali metals : تتفاعل الكحولات كحوامض مع الفلزات القلوية Li , Na , K حيث تحل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل .

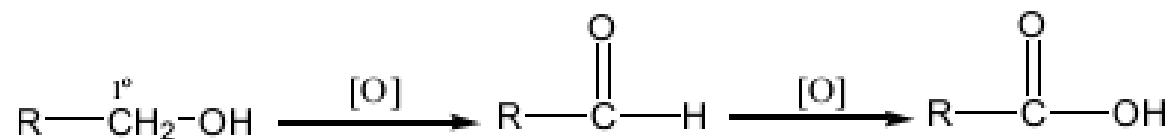


ب . تفاعل تكوين الإسترات Ester formation تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتيك المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي .

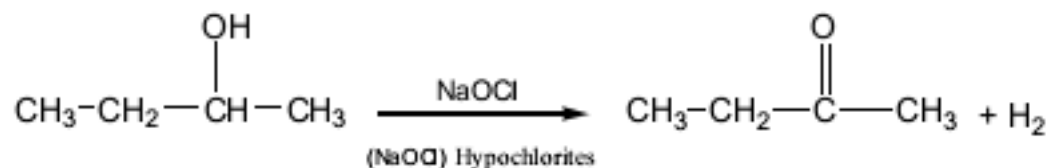
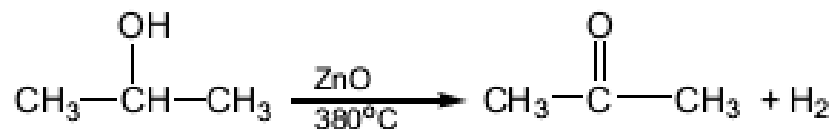
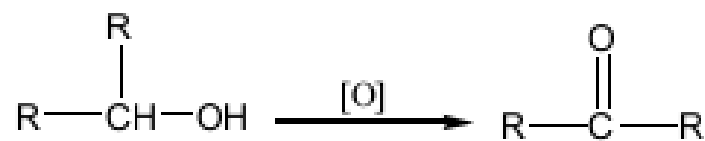


ج . تفاعل الأكسدة Oxidation هي تفاعلات تتم على مجموعة الكربينول ويتوقف الناتج على نوع الكحول كما يلي :-

أكسدة الكحولات الأولية : تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية .



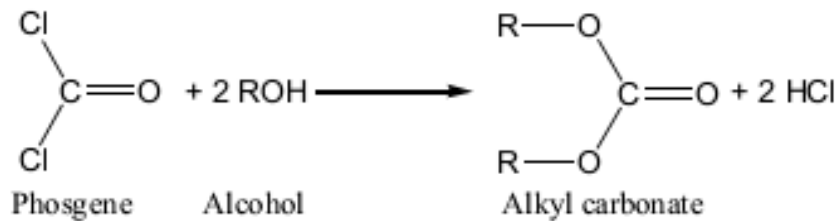
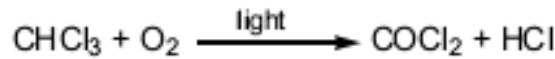
أكسدة الكحولات الثانوية : تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون



أكسدة الكحولات الثالثية : لا تتأكسد تحت الظروف العادية لأن أكسدتها تتطلب كسر رابطة C-C

د - إضافة الكحول للألكين

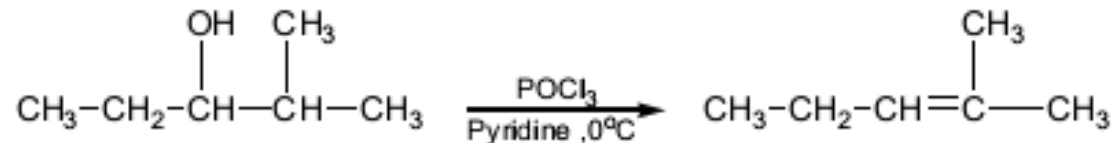
هـ - التفاعل مع الفوسجين reaction with Phosgene : يستخدم هذا التفاعل تجارياً في تحضير كربونات الألكيل التي تستخدم كمذيبات عضوية .



ثانياً / تفاعلات تتكسر فيها الرابطة C-O

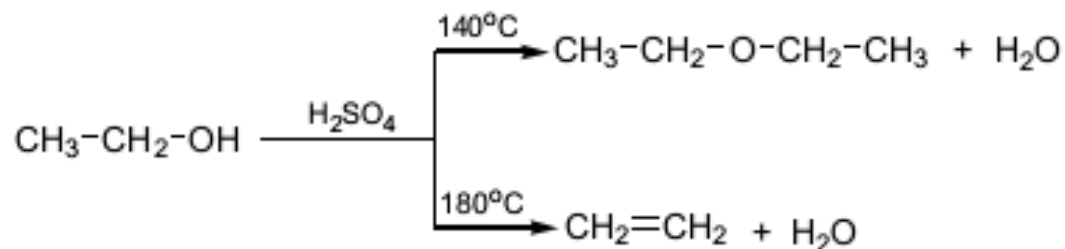
أ - تفاعل نزع الماء Dehydration

تكوين الألكين : عند نزع الماء من الكحول يكون الألكين الأكثر استبدالاً هو الناتج الرئيسي وتكون فعالية الكحولات تجاه نزع الماء : $\text{R}_3\text{COH} > \text{R}_2\text{CHOH} > \text{RCH}_2\text{OH}$



POCl_3 : Phosphorus oxychloride

تكوين الإيثر : عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الكحول جزئ ماء ويعتمد ناتج التفاعل على درجة الحرارة .



ب - التفاعل مع SOCl_2 , PBr_3 , HX

