

الكحولات والفينولات والإيثرات

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 جزيئتها وتعتبر مشقة من الهيدروكربونات باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل .

الفينولات مركبات عضوية تتميز جزيئتها بوجود مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة ارتباطا مباشر بحلقة بنزين وتعتبر مشقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات الأромاتية .

الإيثرات هي مركبات تتميز جزيئتها بارتباط ذرة الأكسجين بذرتى كربون مكونة ما يسمى بالرابطة الإيثيرية C-O-C

أولا / الكحولات

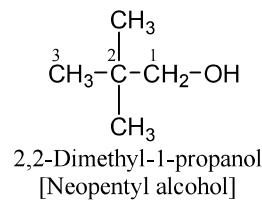
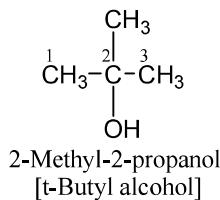
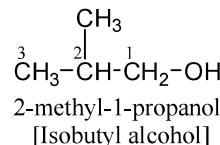
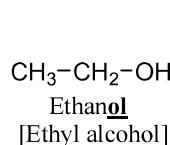
التسمية

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

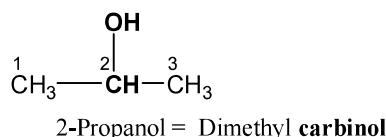
2 - التسمية الشائعة Common name : يتم تسمية مجموعة الألكيل أولا ثم تتبع بكلمة alcohol

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



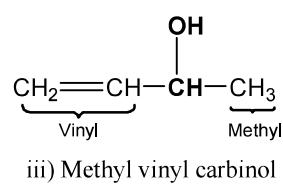
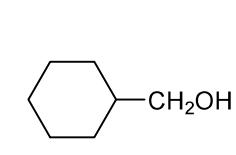
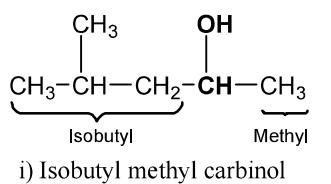
ملاحظة

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



؟ اعطِي التركيب البنائي للكحولات التالية؟ ثم اعد تسمية كل منها كمشتقات لـ *Methyl alcohol*

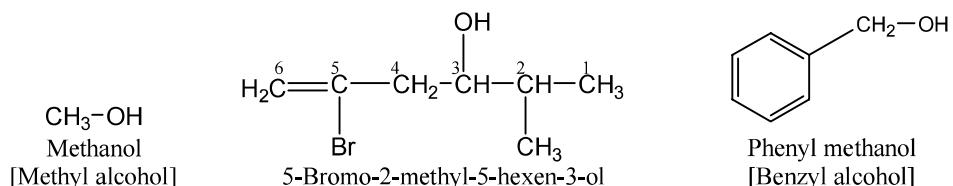
- i) 4-Methyl-2-pentanol , ii) Cyclohexyl methanol , iii) 3-Buten-2-ol



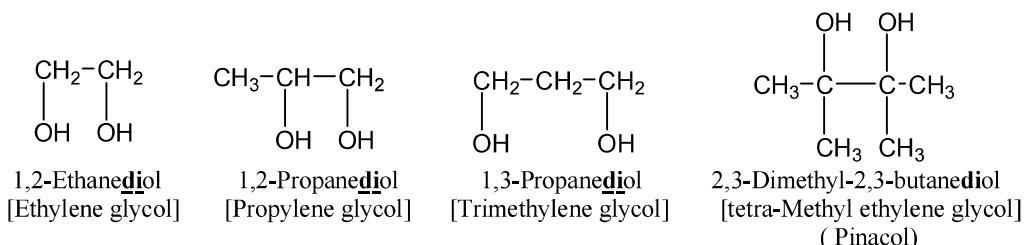
تصنيف الكحولات : تصنف الكحولات وفقاً لما يلي :-

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

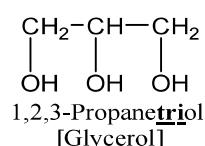
الكحولات أحادية الهيدروكسيل Mono hydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط .



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



الكحولات الثلاثية Trihydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاثة مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً تريابول .



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

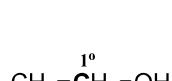
الكحولات الثالثية Tertiary alcohols فتتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ثالثية .

3 - تصنف إلى كحولات الأليفاتية وكحولات أرomaticية .

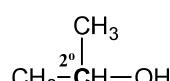
الكحولات الأليفاتية Aliphatic alcohols : هي الكحولات التي لا تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين .

الكحولات الأرomaticية Aromatic alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين .

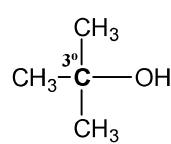
أمثلة



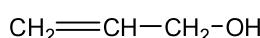
Ethanol



2-Propanol



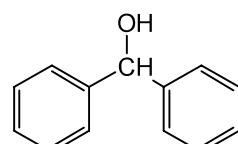
2-Methyl-2-propanol



2-Propen-1-ol
[Allyl alcohol]



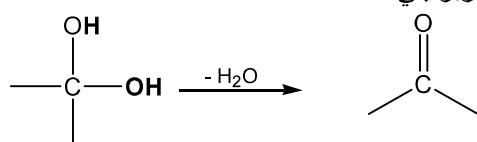
2-Propyn-1-ol
[Propargyl alcohol]



Diphenyl methanol
[Benzhydrol]

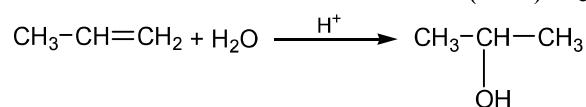
ملاحظة

- لا تتوارد مجموعتي الهيدروكسيل في الدايبول على نفس ذرة الكربون لأنها تصبح غير ثابتة وبفقد جزئي ماء وينتج مركب كربونيلي .

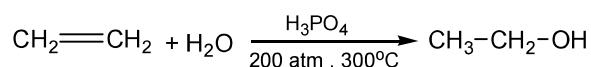


تحضير الكحولات Preparation of alcohols

١ - إماهة الألكينات Hydration of alkenes يتم إضافة الماء للألكين في وسط حمضي حيث تتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف (ص¹⁰³)



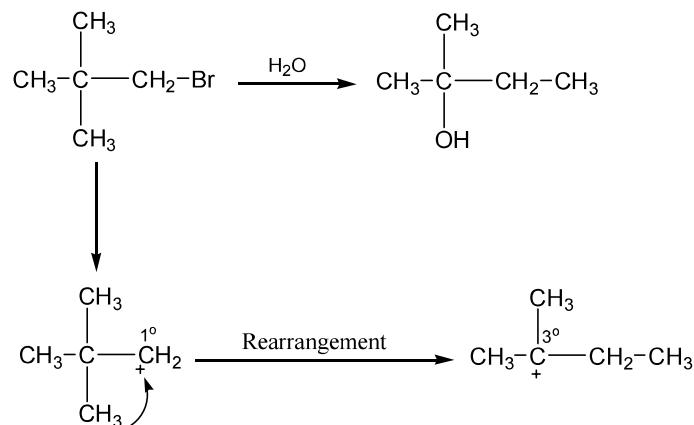
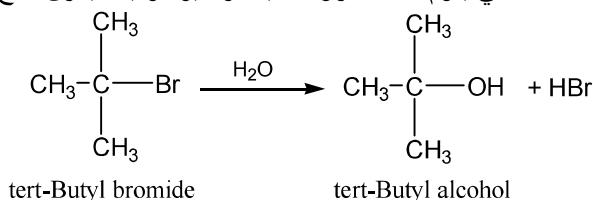
ويحضر الإيثanol صناعياً بإماهة الإيثيلين المستمد من النفط الخام كما يلي :-



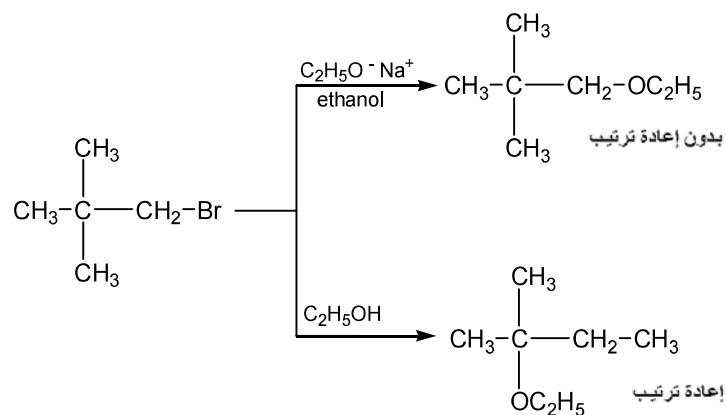
٢ - من هاليد الألکيل : هو عبارة عن تفاعل إحلال نيوکلوفيلي Nucleophilic substitution ويعتمد على عدة عوامل أهمها بناء هاليد الألکيل ودرجة الحرارة والنیوكلوفیل والمذیب وطبيعة المجموعة المغادرة

المذیب والنیوكلوفیل : تفضل المذیبات القطبیة البروتونیة مثل الماء لأنها تعمل على ثبیت الكاتیون الكربونی في وسط التفاعل عن طریق إحاطة الأیونات فیزید معدل تأین هالید الألکيل وبالتالي يزداد معدل التفاعل وكلما كان حجم النیوكلوفیل صغیر كلما زادت نسبة ناتج الإحلال ويفضل استخدام نیوكلوفیل غیر قاعدي حتى يمنع تفاعل الحذف المنافس (ص⁹⁷)

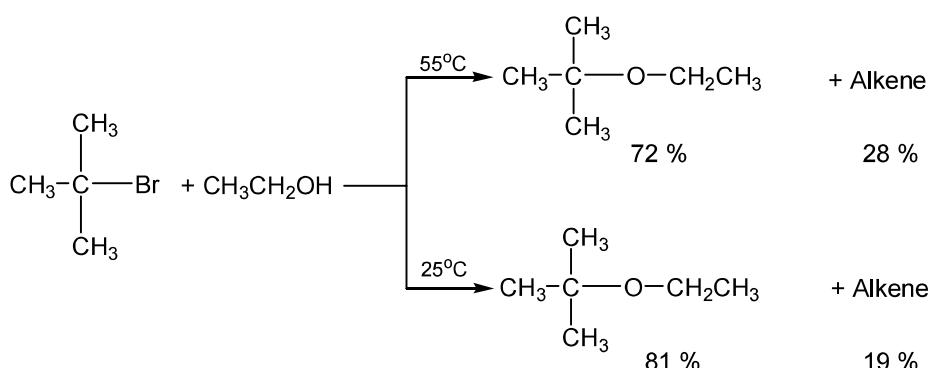
عند إجراء التفاعل بالمذیب فقط فأن الكاتیون الكربونی الأولی أو الثانوی قد يحدث له إعادة ترتیب إن أمكن ليصبح أكثر ثباتا وفي التفاعل التالي يقوم الماء بدور المذیب والنیوكلوفیل فيكون ناتج الإحلال كحول فقط .



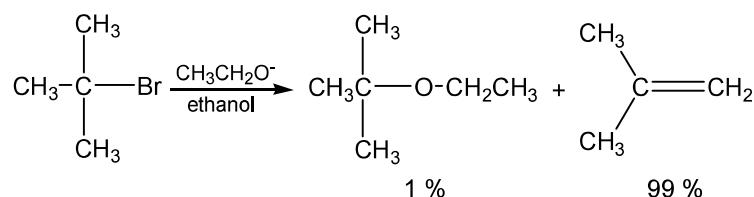
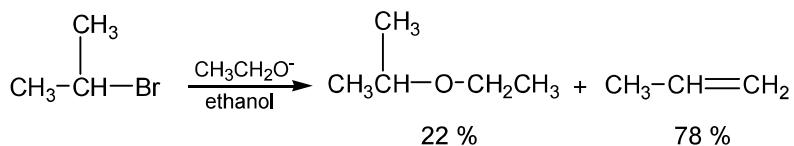
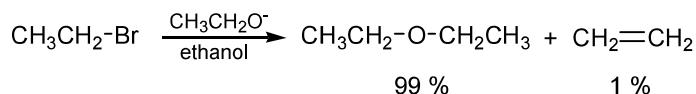
وعند استخدام الماء كمذيب وأيون الإيثوكسید كنيوكلوفيل فإن الإثيرات تنافس الكحولات في النواتج ولا تحدث إعادة ترتيب لأن النيوكلوفيل يقوم بمحاجمة الكاتيون الكربون عند تكونه.



المذيب ودرجة الحرارة : عند استخدام الإيثanol كمذيب فإنه يعمل على تحلل هاليد الألكيل (تحلل بالمذيب) ويكون ناتج التفاعل إيثر فقط ويتأثر مردود التفاعل بدرجة الحرارة حيث يحتاج لدرجة حرارة منخفضة.



هاليد الألكيل : تتأثر نسبة ناتج الإحلال بحجم هاليد الألكيل حيث كلما زادت سرعة ارتباطه بالنويوكلوفيل فتزداد نسبة ناتج الإحلال وتقل نسبة ناتج الحذف .

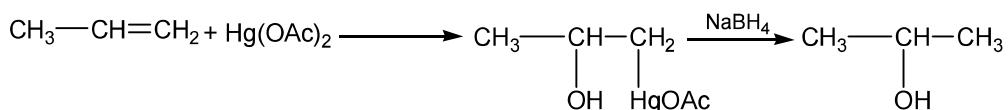


ملاحظة

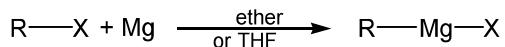
إن *Vinyl halide* و *Aryl halide* أقل فاعلية من هاليدات الألكيل الأخرى ولكن يزداد نشاطها عند وجود رابطة زوجية أو حلقة *phenyl* على كربون بيتا مثل *allyl halide* و *benzyl halide*

إن أفضل المجموعات المغادرات هي الفراغ الضعيف والتى تصبح أيونات ثابتة بعد مغادرتها وتكون فاعلية الهاليدات كمجموعات مغادرة : $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

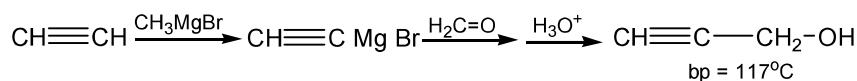
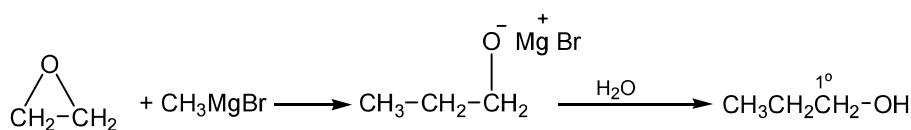
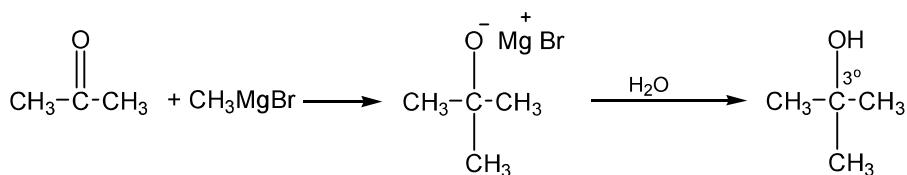
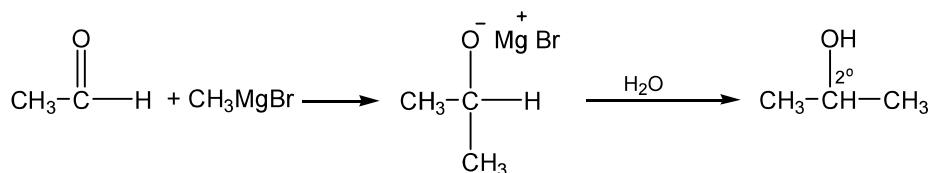
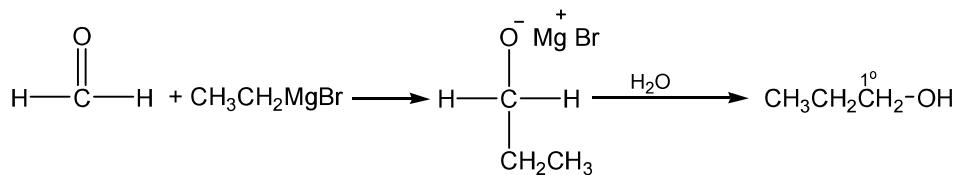
3 - التفاعل مع أسيتات الزئبقي Oxymercuration-demercuration : يضاف الماء بطريقة غير مباشرة باستخدام أسيتات الزئبقي التي تضاف إلى الألكين في مخلوط الماء و THF ثم الاختزال بواسطة NaBH_4 فينتج الكحول حسب قاعدة ماركونيكوف .



4 - تفاعل جرينار Grignard reaction : يتفاعل كاشف جرينارد RMgX مع مركبات الكربونيل و الإيبوكسيدات والأكابنات الطرفية .



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



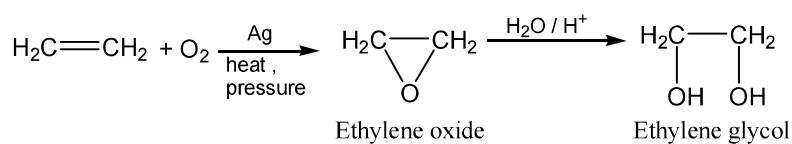
5 - احتزال مركبات الكربونيل (ص 214)

6 - احتزال الأحماض الكربوكسيلية (ص 239)

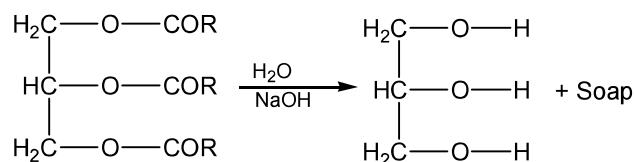
7 - من الإسترات (ص 261) و (ص 263)

تحضير الجلايكولات

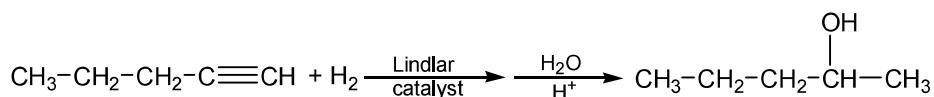
1 - من أكسدة الأكينات (ص¹⁰²)



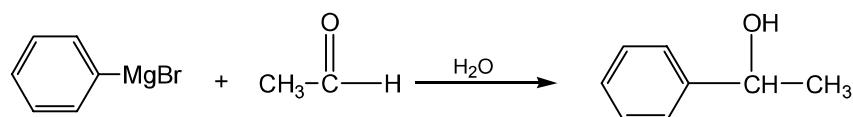
تحضير الجليسروول : يحضر بالتحلل المائي لesters الحوامض الدهنية .



؟ 1-Pentyne على 2 من 2-Pentanol

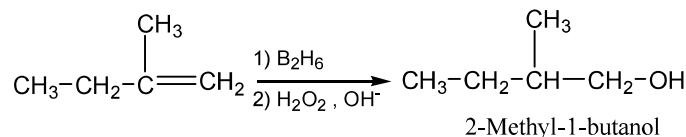
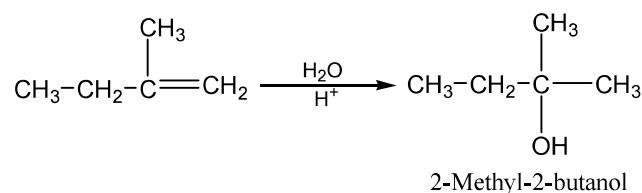


3- بين كيفية تحضير 1-Phenyl ethanol بطريقة جرينار ؟



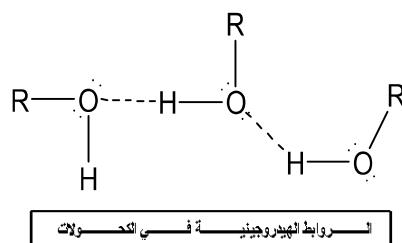
4-3 كيف تحول 2-Methyl-1-butene إلى الكحولات التالية ؟

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 السلسلة الهيدروكربونية حيث تعمل على إبعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفال وتضعف الروابط الهيدروجينية .

Isopropanol	n-Propanol
82.5°C	97°C

n-Pentanol	n-Hexanol	n-Heptanol
138°C	156.5°C	176°C

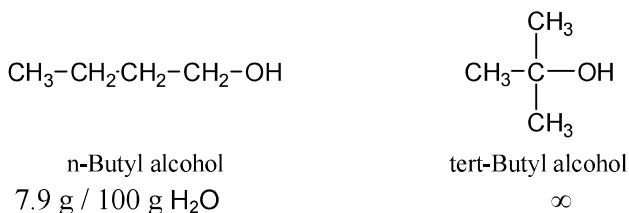
كلما صغر حجم جزء الكحول أو كان يميل للشكل الكروي أكثر كلما قلت درجة الغليان .

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-OH}$
n-Butanol 118°C	Isobutanol 108°C	sec-Butyl alcohol 99.5°C	tert-Butyl alcohol 83°C

درجة غليان الكحولات الحلقة أعلى من درجة غليان الكحولات غير الحلقة .

	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$
Cyclopentanol 140°C	Isopentanol 132°C	2-Methyl-1-butanol 128°C	tert-pentyl alcohol 102°C

2 - الذوبانية : بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فإن الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تذوب بأي كمية في الماء (٥٠) مثل : الميثanol والإيثانول والبروبانول وكحول الألليل ، وتقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية لأنها تصبح أكثر شبهًا بالهيدروكربونات ، وكلما صغر حجم مجموعة الألكيل كلما زادت الذوبانية .



كلما صغر حجم المجموعة الهيدروكربونية (الكارهة للماء hydrophobic) في جزء الكحول كلما زاد ذوبانه في الماء وذوبانية الكحولات الحلقية أعلى من ذوبانية الكحولات غير الحلقية في الماء وذلك لأن حجم الحلقة يكون أصغر .

n-Hexanol	n-Pentanol	Cyclohexanol	tert-Pentyl alcohol
0.6	2.4	3.6	12.5 g / 100 g H_2O

ملاحظة

- تزداد كل من درجة الغليان والذوبانية بزيادة عددمجموعات الهيدروكسيل وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزء أن يكونها .

5-3 كيف تفسر أن درجة غليان **ethylene glycol** أعلى من درجة غليان متشكّلات البروبانول رغم التقارب في الوزن الجزيئي ؟

بسبب احتواء الجزء على مجموعة هيدروكسيل فتزداد مقدارته على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاته أكثر .

6-3 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 تتكسر فيها الرابطة أكسجين - هيدروجين .
2. تفاعلات تتكسر فيها الرابطة كربون - أكسجين .

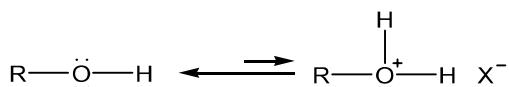
أولا / التفاعلات التي تتكسر فيها الرابطة RO-H

تعتمد هذه التفاعلات على حامضية الكحولات حيث تتكسر الرابطة بين ذرة الأكسجين وذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل عند تفاعلها مع الفلزات النشطة والأحماض العضوية بسبب استقطاب هذه الرابطة .

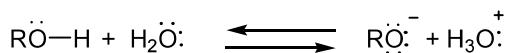
حامضية وقاعدية الكحولات

تسلك الكحولات سلوكاً مشابهاً لسلوك الماء من حيث الحموضة والقواعدية فهي تسلك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة .

الكحولات قواعد : تكتسب الكحولات البروتون بواسطة الأحماض القوية وتتكون أيونات Oxonium



الكحولات حواامض تتفكك في المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدرونيوم وأيون RO⁻ Alkoxide



المركبات التي تملك قيم K_a صغيرة (أو قيم pK_a كبيرة) تكون حواامض ضعيفة والعكس صحيح .
عند مقارنة قيم ثابت التفكك لكل من الماء وأبسط الكحولات مثل الإيثانول والميثانول يتضح التشابه الكبير بين الماء والكحولات .

Methanol	Water	Ethanol
15.20	15.70	16.00
Stronger acid		Weaker acid

إن تأثير مجموعات الألكيل على حامضية الكحولات يعتمد على مقدرة المذيب في تثبيت أيون alkoxide فمثلاً الأيون الأكثر ذوبانة في الماء هو الأكثر ثباتاً فيه وبالتالي يكون الأعلى حموضة .