الكحولات والفينولات

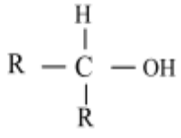
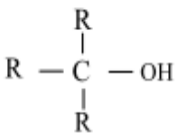
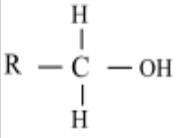
Alcohols and Phenols

مقدمة :

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل OH - يأخذ الكحول الصيغة العامة ROH ، ويأخذ الفينول الصيغة ArOH ، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين إما بمجموعة R أو Ar ، وتعتبر R عن مجموعة الكيلية وتعبر Ar عن مجموعة أريلية ، أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة SP^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعة SP^2 . لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة ، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل مركباتها ضمن مركبات الكحولات . هذا وقد تحتوي المجموعة الألكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أومجموعات أخرى . ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة .

تصنيف الكحولات :

تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل ، كما يتضح من التراكيب التالية:

كحول ثالثي	كحول ثانوي	كحول أولي
Tertiary 3^O	Secondary 2^O	Primary 1^O
		
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - تحتوي على ذرة هيدروجين ومجموعتي الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH - تحتوي على ذرتي هيدروجين ومجموعة الكيل R.

تسمية الكحولات :

هناك طريقتان للتسمية وهما ،طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC . والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة .

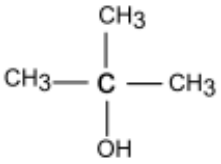
١. التسمية بالطريقة الشائعة :

ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:

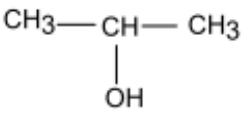
CH_3OH
Methyl alcohl

CH_3CH_2OH
Ethyl alcohol

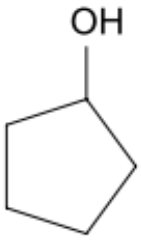
$CH_2=CH-CH_2OH$
Allyl alcohol



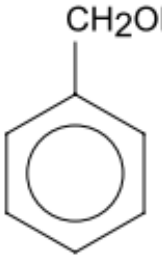
Isopropyl alcohol



Tert-Butyl alcohol



Cyclopentyl alcohol



Benzyl alcohol

٢. التسمية النظامية : (حسب قواعد أيوباك):

١. يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل OH -
كمركب الكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهائي (e) وتستبدل بالمقطع
ol -. مثال :

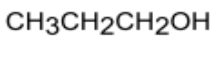
CH_3OH

Methanol

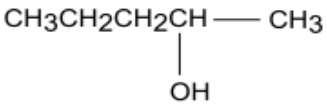
CH_3CH_2OH

Ethanol

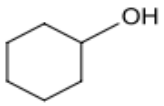
٢. ترقم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH- أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى ، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطي الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية :



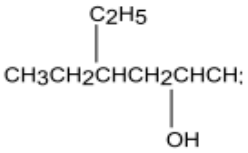
1-Propanol



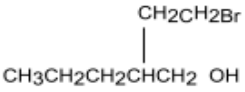
2-Pentanol



Cyclohexanol

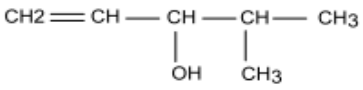


4-Ethyl-2-hexanol

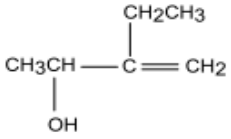


2-(2-Bromoethyl)-1-Pentanol

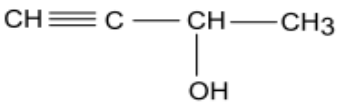
٣. إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى ولو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة . هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية .



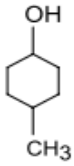
4-Methyl-1-Penten-3-ol



3-Ethyl-3-buten-2-ol

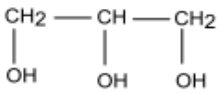


3-Butyn-2-ol

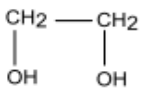


4-Methyl-2-cyclohexenol

٤. إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل عندها توضع المقاطع di, tri , tetra قبل المقطع -ol- للإشارة إلى عدد تلك المجموعات. وبعضها له أسماء شائعة .



1,2,3-Propantriol



1,2-Ethanediol

تسمية نظامية

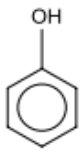
تسمية شائعة

Glycerol or Glycerene

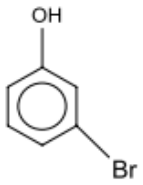
Ethylene glycol

تسمية الفينولات:

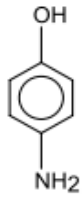
تتم تسمية مشتقات الفينول بانتمائها لأبسط مركبات تلك العائلة وهو الفينول وتسمى أيضاً بأسماء مختلفة ، فمثلاً تعتبر مجموعة OH- في بعض الحالات مجموعة بديلة يطلق عليها هيدروكسي ، كما في مركب البنزالدهيد وحمض البنزويك ، وقد تأخذ أسماء شائعة أخرى كالكريزول كما يتبين من الأمثلة التالية :



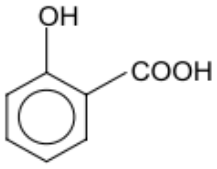
Phenol



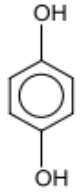
m-Bromophenol



p-Aminophenol



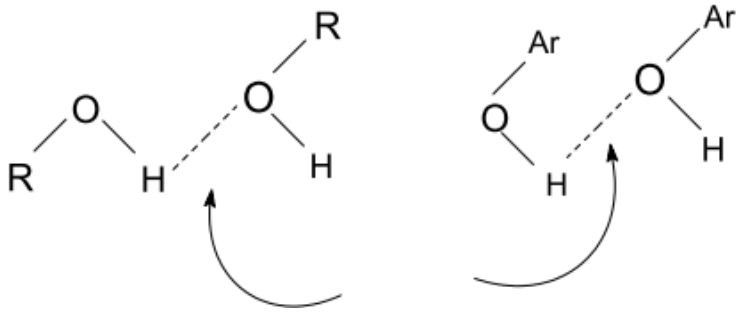
o-Hydroxybenzoic acid (Salicylic acid)



Hydroquinone

الخواص الفيزيائية للكحولات والفينولات :

ترتبط جزئيات الكحول أو الفينول بعضها ببعض بروابط هيدروجينية ، وتنشأ تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبية الكهربية مثل الفلور والأكسجين والنيتروجين . لذلك تتميز الكحولات والفينولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي مقارب) ، والتي تحتوي على روابط هيدروجينية.

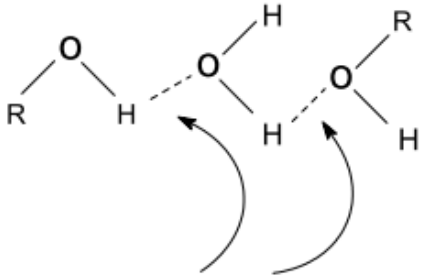


روابط هيدروجينية

وفيما يلي مقارنة بين درجات الغليان لمركبين متقاربين في الوزن الجزئي ولكن يختلفان في التركيب أحدهما الإيثانول والآخر البروبان .

	Propane	Ethanol
الوزن الجزئي	٧٨ م°	٤٦ جم/مول
درجة الغليان	٤٢ م°	٤٤ جم/مول

وتستطيع الكحولات والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء ، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه ، فالكحولات الصغيرة مثل الكحول الإيثيلي تمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي ، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب ، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتاً .

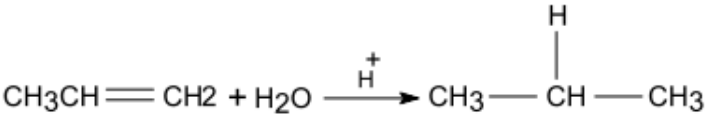


روابط هيدروجينية

تحضير الكحولات والفينولات :

أ. تحضير الكحولات :

تحضير الكحولات في المختبر بشكل عام بإضافة الماء المحمض إلى الألكينات ، وتتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف .



Propene 2-Propanol

أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol ، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان :

أ. من الفحم : يمرر البخار على الفحم الساخن ليتكون غاز الماء water gas (خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين) .

$$C + H_2O \xrightarrow{1300\ ^{o}C} CO + H_2$$

ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300c° تحت ضغط جوي 300 atm .

$$\underbrace{CO + H_2}_{\text{Water gas}} + H_2 \xrightarrow{Zn + Cr_2O_3 \text{ as Cat.}} CH_3OH$$

ب. من الغاز الطبيعي Natural gas :

في هذه الطريقة يمرر الميثان الناتج من الغاز الطبيعي مع البخار على النيكل عند درجة حرارة 900 C^o تقريباً وتحت ضغط .

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni \text{ as Cat.}} CO + 3H_2O$$

خليط الغازات الناتج يسمى Synthesis ويتم تحويله إلى الميثانول حسب الطريقة السابقة .

$$CO + H_2O \xrightarrow[300C^o \text{ , } 300 \text{ atm.}]{ZnO + Cr_2O_3 \text{ as Cat.}} CH_3OH$$

أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان :

أ. يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة حرارة ٨٠ C^o لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :

$$CH_2{=}{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - O - SO_2 - OH$$

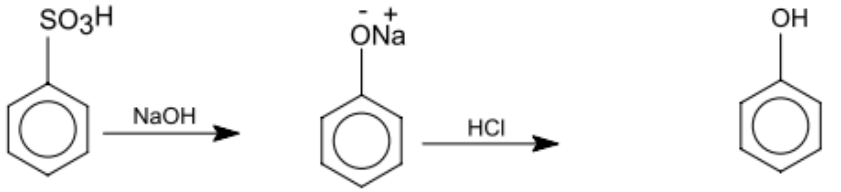
ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .

$$CH_3 - CH_2 - O - SO_2 - OH + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

ب. أما الطريقة الأحدث فهي إماهة الإسيتيلين بواسطة إمرار خليط الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد (مثل Phosphoric acid on silca حمض الفسفوريك على السليكا) عند درجة حرارة ٣٠٠ C^o وضغط 70 atm تقريباً .

ج. تحضير الفينولات :

يتم الحصول على الفينولات في المختبر عن طريق صهر هيدروكسيد الصوديوم مع حمض بنزين السلفونيك ومعالجة الفينوكسيد الناتج بحمض الهيدروكلوريك .



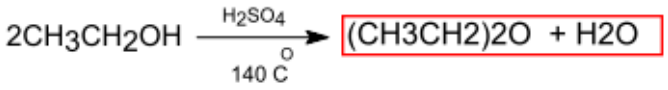
Benzene sulfonic acid Sodium phenoxide Phenol

تفاعلات الكحولات والفينولات :

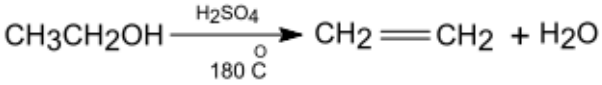
من أهم تفاعلات الكحولات والفينولات ما يلي :

١- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الإلكين والإيثر:

فإذا سخن الكحول مع حمض الكبريتيك لدرجة حرارة متوسطة ، فإن ذلك يؤدي إلى الحصول على الإيثر ، بينما يعطي الكين إذا سخن الكحول لدرجة حرارة عالية .



Ethanol — Diethyl ether

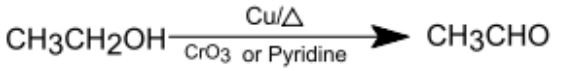


Ethylene

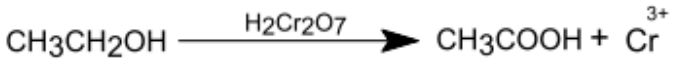
أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي الكينات عند تسخينها مع الحمض .

التأكسد **Oxidation** :

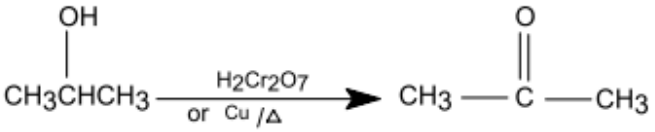
تتأكسد الكحولات الأولية (1°) إلى الألدهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة ، أو إلى الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية . أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى الكيتونات ، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية :



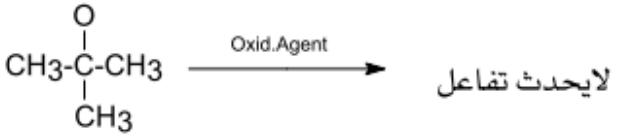
Ethanol (1°) — Acetaldehyde



Acetic acid

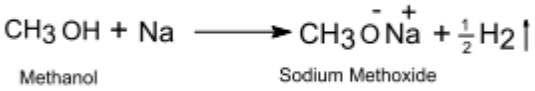


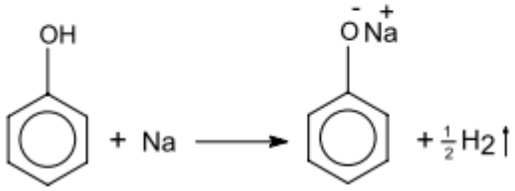
Alcohol (2°) — Ketone



٢- التفاعل مع الصوديوم :

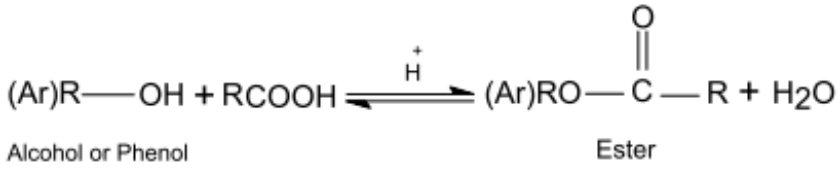
تتفاعل الكحولات والفينولات مع العناصر الفعالة كميائياً كالصوديوم لإعطاء مركبات تشبه هيدروكسيد الصوديوم تسمى ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم ، ويتصاعد غاز الهيدروجين .





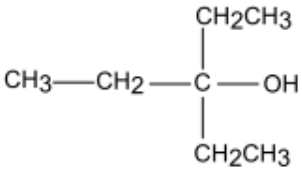
٣- تكوين الإسترات :

تتفاعل الكحولات والفينولات مع الحموض الكربوكسيلية لإعطاء الإسترات . ويتم التفاعل بوجود حمض H^+ عاملاً حفازاً.

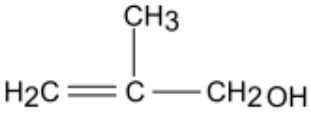


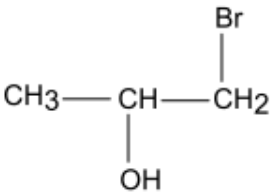
أسئلة حول الموضوع:

١) اكتب أسماء المركبات الكحولية التالية ثم صنفها إلى أولية(1°)أو ثانوية(2°)أو ثالثية (3°):

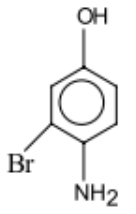
(A 

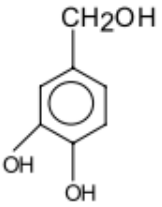
(B $CH_3CH_2CH_2OH$

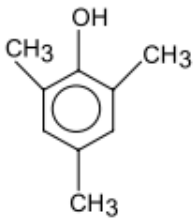
(C 

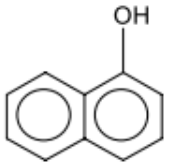
(D 

٢) سم كل من المركبات التالية :

(A 

(B 

(c 

(D 

3) اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية:

1) 2,4-Dimethyl-2-Octanol.
2) Cyclopentane-1,4-diol.
3) 2,2,2-Trichloroethanol.
4) 2-Butene-1,4-diol.
5) 3-Bromo-2-nonanol.
6) O- Bromophenol.
7) 2,4,6-Trichlorophenol
8) p-Hydroxybenzyl alcohol.