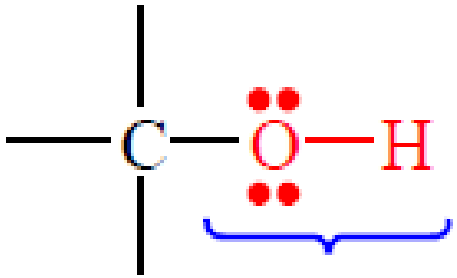
Alcohols & Phenols

الكحولات والفينولات

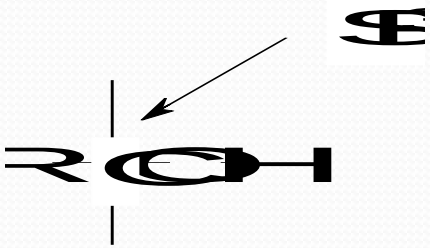
لصيغة العامة الكحولات : ROH

المجموعة الوظيفية : مجموعة الهيدروكسيل.

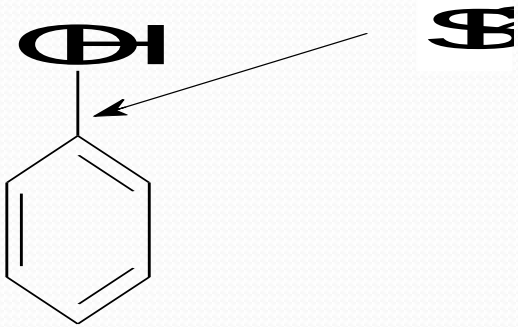


This is the functional group of an alcohol

R-OH
Alcohol



Ar-OH
Phenol



* تعتبر الكحولات من مشتقات الماء بسبب استبدال ذرة هيدروجين واحدة من الماء بمجموعة الكيلية واحدة وكذا مشتاق من الهيدروكربونات

R-H → R-OH ← H-OH

التصنيف الكحولات

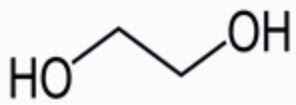
- **1- تبعا لعدد مجموعات الهيدروكسيل:**

- أحادية الهيدروكسيل، الصيغة العامة : $C_nH_{2n+2}O$

مثاله: الكحول الميثيلي CH_3OH

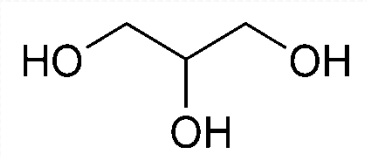
- ثنائية الهيدروكسيل، الصيغة العامة : $C_nH_{2n+2}O_2$

مثاله : الجليكول



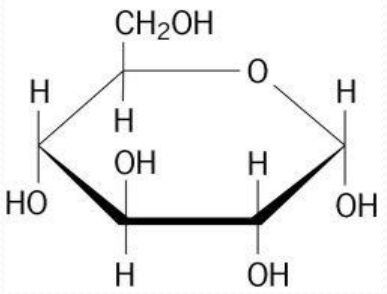
- ثلاثية الهيدروكسيل، الصيغة العامة : $C_nH_{2n+2}O_3$

مثاله: الجلسرين أو الجلسرول



- عديدة الهيدروكسيل، الصيغة العامة : $C_nH_{2n+2}O_X$

مثاله : الجلوكوز



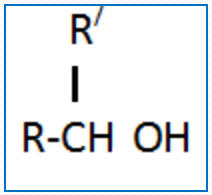
2- تنقسم الكحولات وفقا لعدد ذرات الكربون المرتبطة بذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل الى:-

1- كحول أولي:

ويكون الكحول أولياً إذا كانت مجموعة (OH -) على أول ذرة كربون في الكحول وترتبط بذرتين هيدروجين ومجموعة الكيل واحدة . ويسمى الكحول حينئذ كحولا أوليا

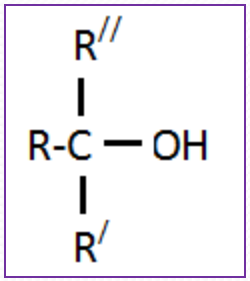
الصيغة العامة $R\text{-}CH_2\text{-}OH$:.

2- كحول ثانوي



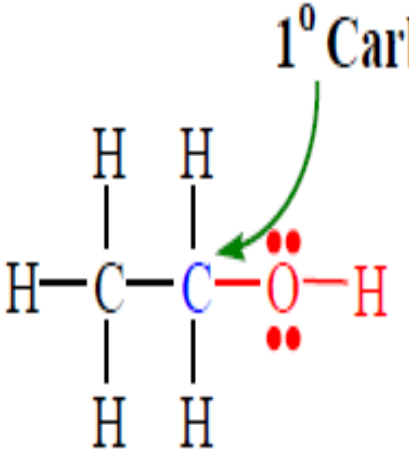
ويكون الكحول ثانوياً إذا كانت مجموعة (OH -) على أي ذرة كربون عدا الأولى. وتكون الكربونه المتصله بالهيدروكسيل تحمل ذرة هيدروجين واحدة ومجموعتين ألكيل ويسمى الكحول حينئذ ثانويا الصيغة العامة $R_2\text{-}CH\text{-}OH$

3- كحول ثالثي

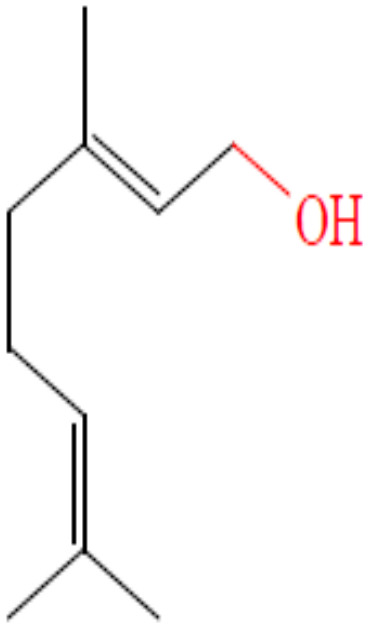


يكون الكحول ثالثيا إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون المرتبطة بدورها بثلاث ذرات كربون أخرى (بثلاث مجموعات الكيل أو أريل) الصيغة العامة $R_3\text{-}C\text{-}OH$:

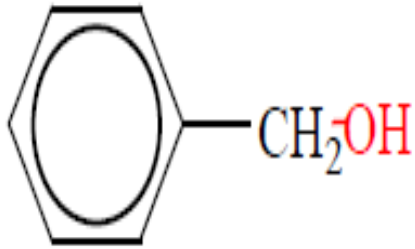
3. **Primary** (1°), **secondary** (2°), or **tertiary** (3°) alcohols:



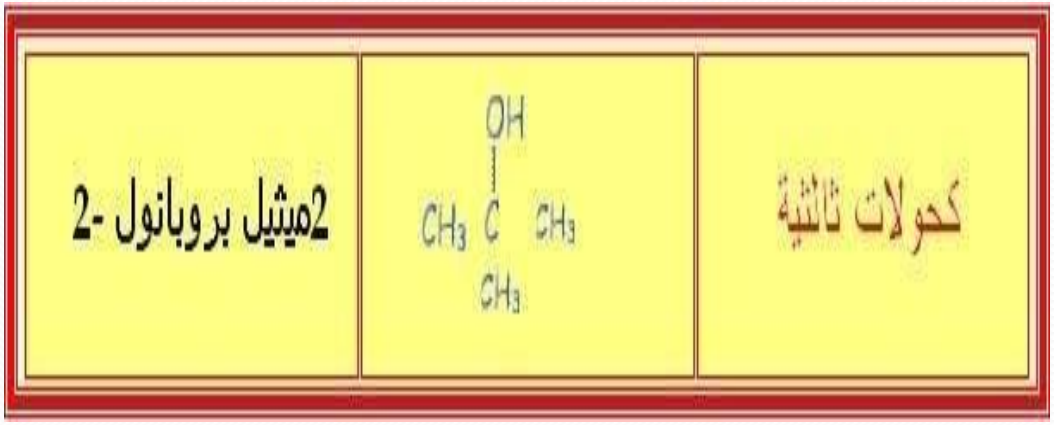
Ethyl alcohol
(a 1⁰ alcohol)
كحول ايثيلي

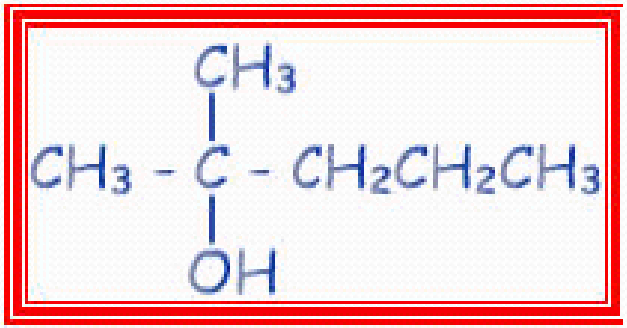


Geraniol
(a 1⁰ alcohol with the odor of roses)



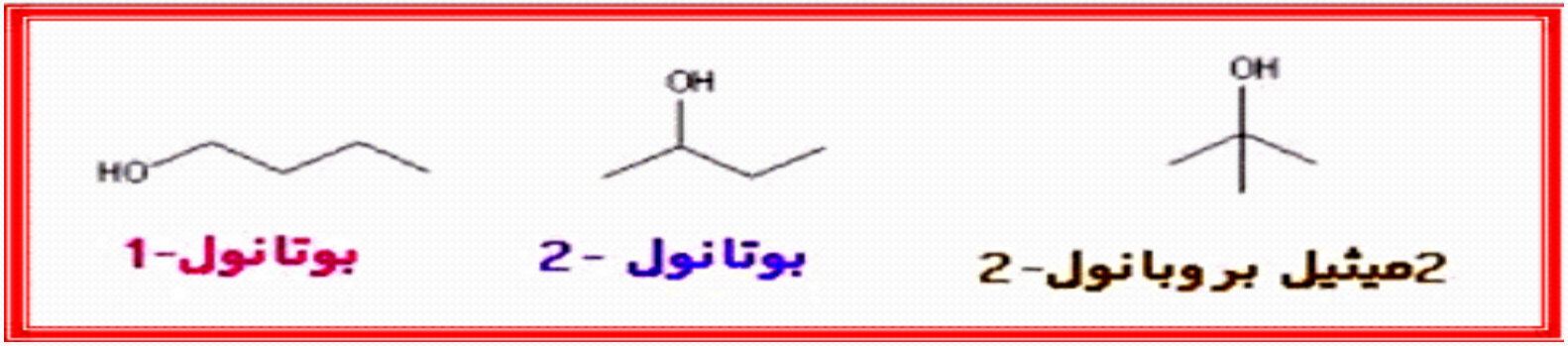
Benzyl alcohol
(a 1⁰ alcohol)
كحول بينزيلي





2 ـ ميثيل ـ 2- بنتانول
كحول ثالثي

- فالكحولات الثلاث الآتية لها صيغة مجملة وهي إيزوميرات الوضع
- $C_4H_{10}O$

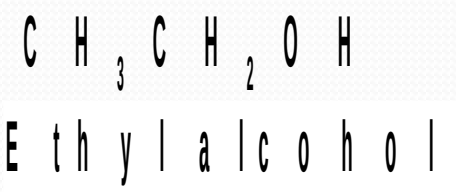


Nomenclature

- **1) Common Nomenclature التسمية الشائعة**

يذكر اسم مجموعة الالكيل المرتبطة بذرة الهيدروكسيل وثم يتبع الاسم بلفظ كحول

Alkyl + alcohol



الكحول الاثيلي

فينيل الكحول

$CH_3CH_2CH_2OH$

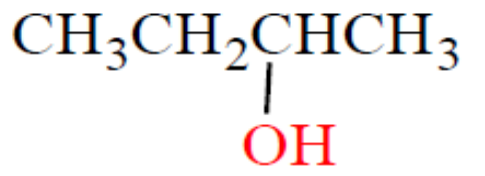
propyl alcohol

الكحول بروبيلي

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

Butyl alcohol

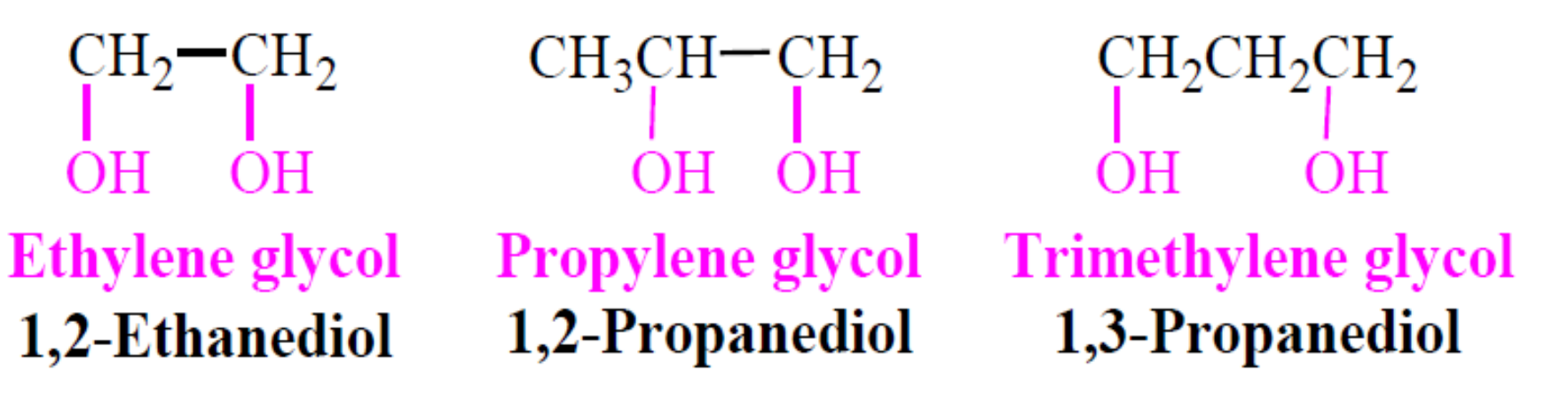
الكحول بيوتيلي



***sec*-Butyl alcohol**

ثانوي بيوتيل الكحول

- الكحولات التي تحتوي على مجموعتين هيدروكسيل تسمى جليكولات ولكن بنظام الايوباك تسمي دايول



2) IUPAC Nomenclature

- اختر أطول سلسلة كربونية مرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل.
- رقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل.
- تتم الإشارة إلى مجموعة (مجموعات) (الألكيل) أو(الآريل) المتفرعة ورقم ذرة الكربون المتصلة بكل منها
- ضع رقم ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل إن لزم الأمر (**إذا زاد عدد ذرات الكربون عن ذرتان**).

- : تتم تسمية الكحولات بإضافة المقطع (ول) إلى اسم الألكان المناظر

- بعد تحديد موقع مجموعة الهيدروكسيل
- (بكتابة رقم ذرة الكربون المتصلة بها) نكتب علامة (-) ثم اسم الألكان + المقطع (ول) وذلك بعد كتابة أسماء جميع التفرعات

مثال:

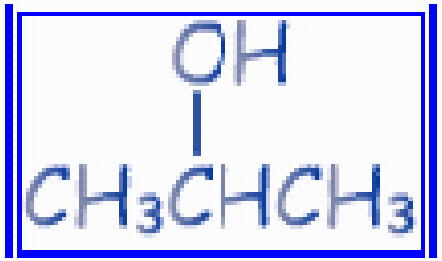
CH_4 ⟶ $CH_3\text{-}OH$

ميثان — ميثانول

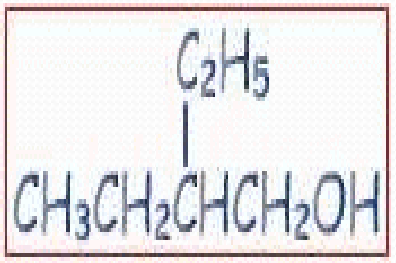
CH_3CH_3 ⟶ $CH_3CH_2\text{-}OH$

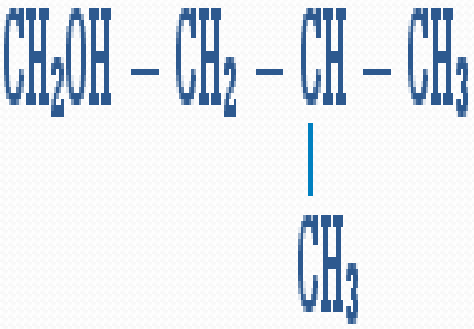
إيثان — ايثانول

2 – بروبانول



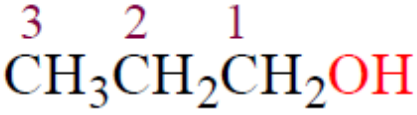
1- إيثيل بيوتانول – 2





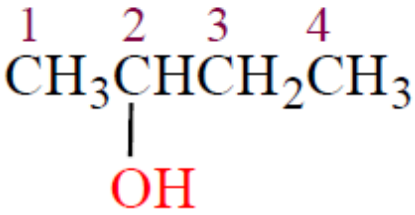
3 – ميثيل – 1 – بيوتانول

3 – methyl – 1- butanol



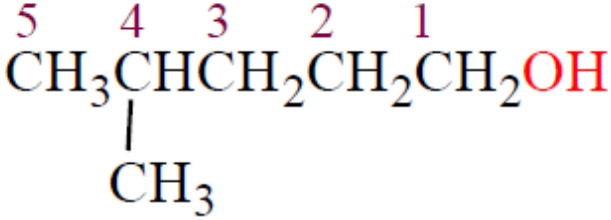
1-Propanol

1-بروبانول



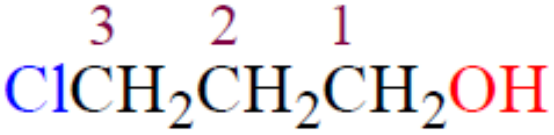
2-Butanol

2-بيوتانول



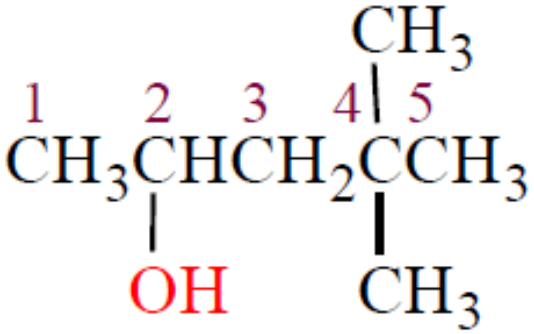
4-Methyl-1-pentanol
(not 2-methyl-5-pentanol)

4-ميثيل -1-بينتانول



3-Chloro-1-propanol

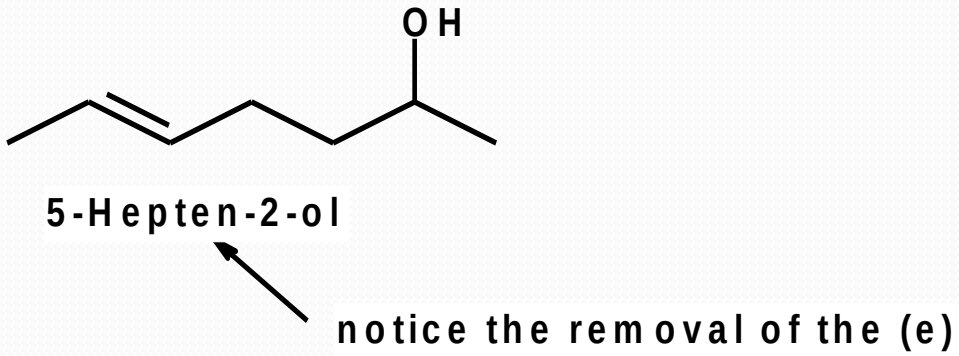
3- كلورو-1-بروبانول



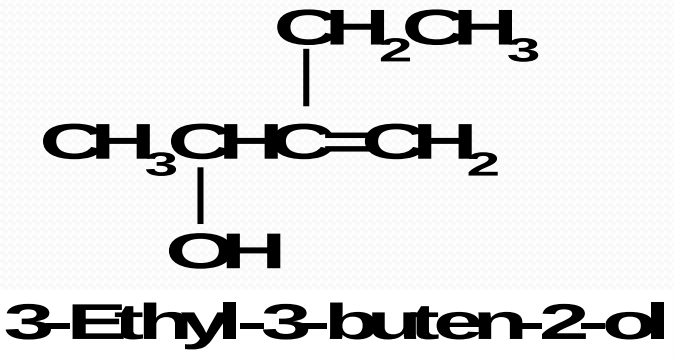
4,4-Dimethyl-2-pentanol

4,4-ثاني ميثيل -2- بينتانول

- 4- الأفضلية لمجموعة الهيدروكسيل على الروابط الثنائية والثلاثية في الترقيم

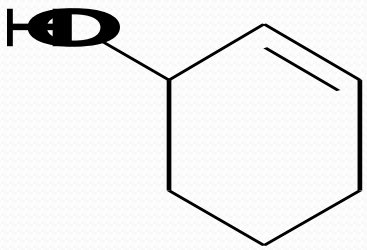


- 5 - إذا كان المركب يحتوي على مجموعه هيدروكسيل ورابطة مزدوجة او ثلاثية نختار السلسة التي تحتوي على المجموعتين حتى ولو لم تكن الأطول



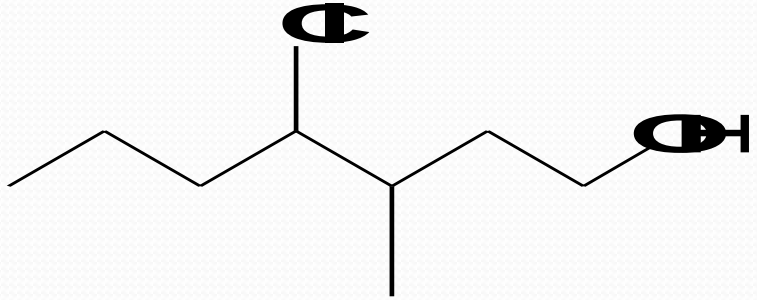
3-ايثيل -3-بيوتين-2- اول

2- بروبين-1-ول



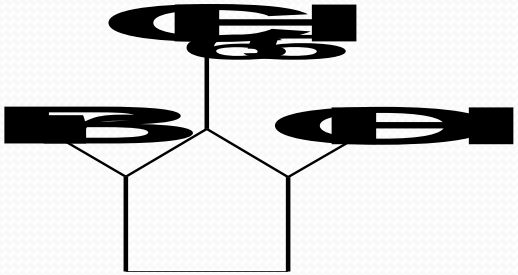
2-Cyclohexanol

3 -سيكلوهكسينول



5-Chloro-4-methyl-octan-1-ol

5-كلورو-4-ميثيل- اوكتان-1- ول

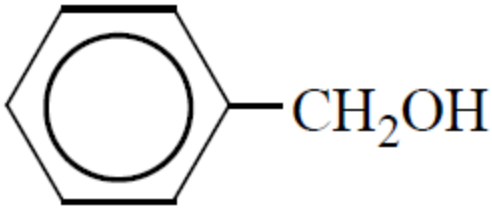


3-Bromo-2-phenyl cyclopentanol

3-برمو -2-فينيل سيكلوبنتانول

3-Butyn-1-ol

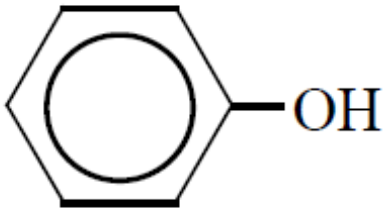
3 - بيوتاين-1- اول



Benzyl alcohol

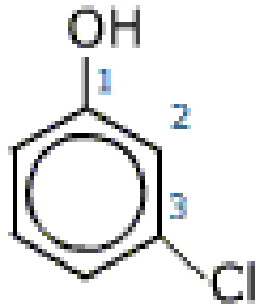
Nomenclature of Phenols تسمية الفينولات

- 2- المركبات التي تتصل مجموعة الهيدروكسيل مباشرة بحلقة البنزين تسمى فينولات



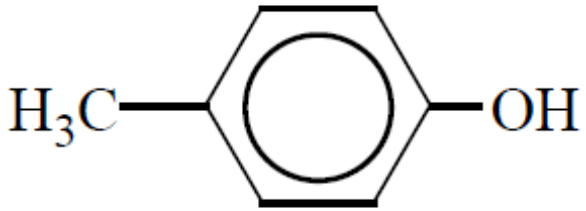
Phenol

فينول



3 - Chlorophenol

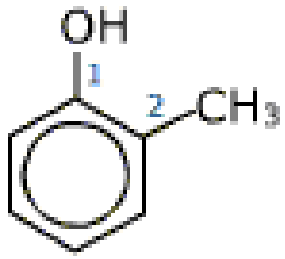
3 –كلورو فينول

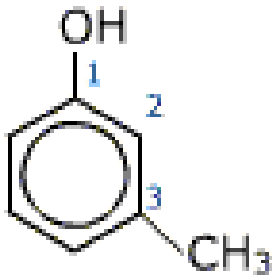


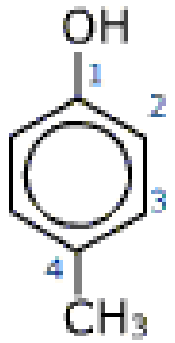
***p*-Methylphenol (*p*-Cresol)**

بارا-ميثيل فينول (بارا كريزول

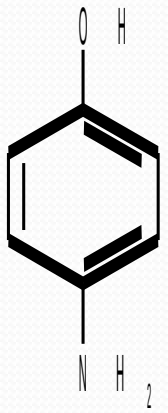
- Methyl phenols are commonly called as cresols
- ميثيل فينول دائما يسمى كريزول







IUPAC name	2 - Methylphenol	3 - Methylphenol	4 - Methylphenol
Common name	o-Cresol	m-Cresol	p-Cresol

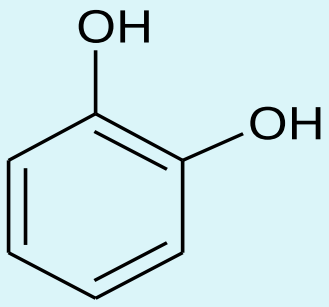


4 –امينوو فينول

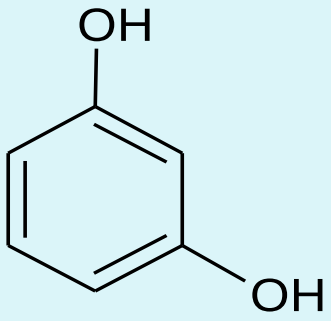
او بارا امينو فينول

4-Aminophenol

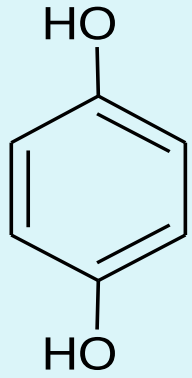
o r p-Aminophenol



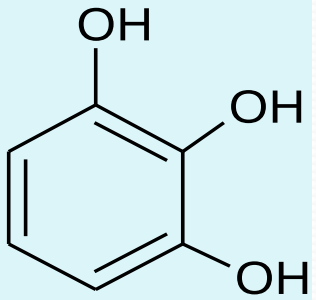
Catechol



Resorcinol



Hydroquinone



Pyrogallol

الخواص الفيزيائية للكحولات

- متعادلة التأثير على ورقة عباد الشمس
- الأفراد الأولى سوائل تمتزج امتزاج تام بالماء
- الأفراد المتوسطة زيتية القوام
- الأفراد العليا مواد جامدة ذات قوام شمعي
- الكحولات ضعيفة الحامضية
- الكحولات مركبات قطبية لارتفاع السالبية الكهربية للأكسجين عن ذرتي الكربون والهيدروجين،

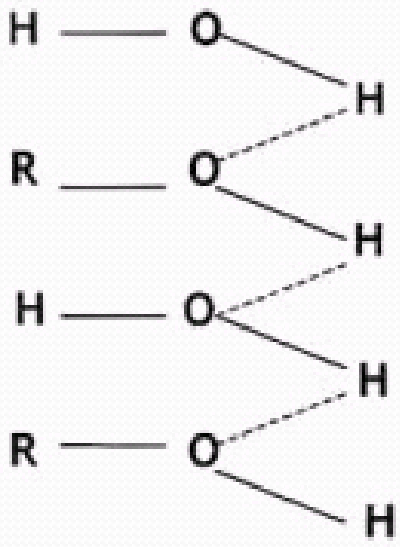
تابع الخواص الفيزيائية للكحولات

*الذوبان فى الماء

•ذوبان الكحولات في الماء مرتفعة، لأن الماء مركب قطبي وبالتالي يكون روابط هيدروجينية بين جزيئاته والكحول

علل ذوبان الكحولات في الماء

• وتقل الذوبانية في الماء بارتفاع الكتلة الجزيئية, بسبب زيادة الجزء الهيدروكربوني غير القطبي فيها.



توجد روابط هيدروجينية بين جزئيات الأغوال

علل تقل قابلية الكحولات للذوبان فى الماء بزيادة الوزن الجزيئ؟

لأن زيادة الوزن الجزئي للكحول تؤدى إلى زيادة الجزء الهيدروكربونى وهو جزء غير قطبي على حساب مجموعة الهيدروكسيل وهو الجزء القطبي وبالتالى يشغل الجزء الهيدروكربونى حيزا كبيرا فيستوعب المذيب كمية قليلة من المحلول

- الكحولات لديها درجة غليان عالية نسبيا ذا ما قورنت بالهيدروكربونات التي لها نفس الكتلة المولية.
- درجة غليان الكحولات تزداد كلما زادت الكتلة الجزيئية بسبب زيادة قوى التجاذب بين الجزيئات.
- كلما زادت عدد مجموعات الهيدروكسيل كلما زادت الذوبانية وذادت درجة الغليان

علل درجة غليان الكحولات عالية نسبيا ذا ما قورنت بالهيدروكربونات

-بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل القطبية التي تكون روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها وبالمثل وجود روابط قطبية بين الأكسجين والكربون

-كل ذلك يؤدى إلى زيادة كمية الطاقة اللازمة لفصل هذه الجزيئات عن بعضها وبذلك ترتفع درجة الغليان في الكحول عن الألكان المقابل

-أما الألكان المقابل فلا يوجد به روابط هيدروجينية وبالتالي تكون درجة غليانه منخفضة

علل درجة غليان الجليسرول أعلى من درجة غليان الإيثانول؟

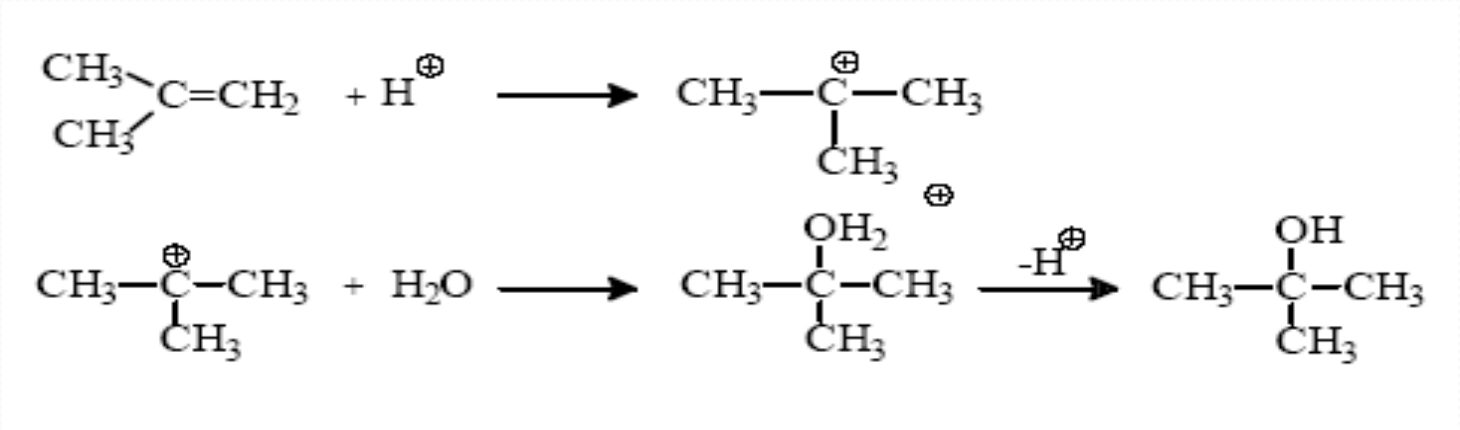
نظرا لأن الجليسرول به ثلاث مجموعات هيدروكسيل تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاته أقوى من الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول الإيثيلى فبالتالي كمية الطاقة اللازمة لكسر الروابط بين جزيئات الجليسرول أكبر من كمية الطاقة اللازمة لتكسير الروابط بين جزيئات الإيثانول

الطرق العامة لتحضير الكحولات

1. **من الألكينات**

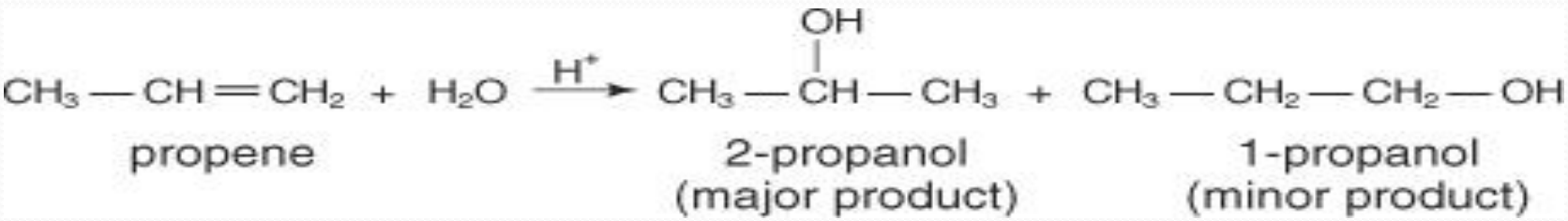
بإضافة البورون إلى الالكينات , وكذلك أكسدتها بواسطة البرمنجنات أو إضافة مركبات الزئبق وانتزاعها أو إضافة الماء إليها

❖ عند تفاعل الألكينات مع الماء في وجود وسط حامضي يستخدم غالبا حمض الكبريتيك وتتم الاضافة طبقا لقاعدة ماركوينكوف

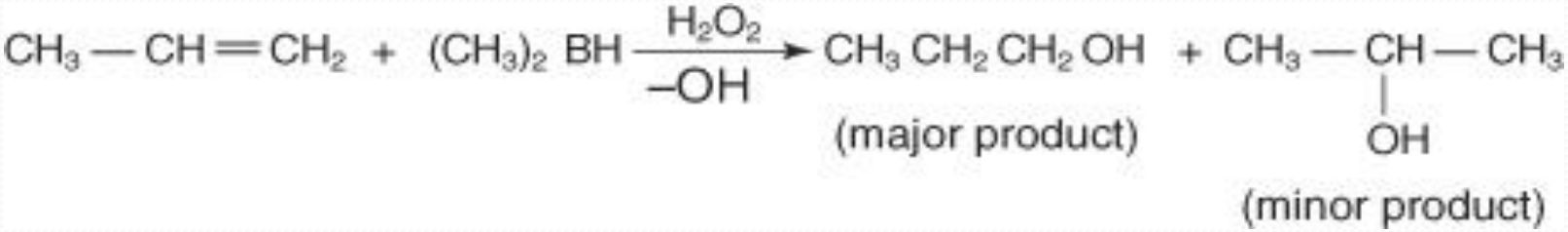


- يضاف عنصر الماء إلى الرابطة الثنائية في جزيء الألكينات طبقا لقاعدة ماركوينكوف أو عكس قاعدة ماركوينكوف.

كما تري بالشكل فان ذرة الهيدروجين تحفز إضافة ماركوينكوف.

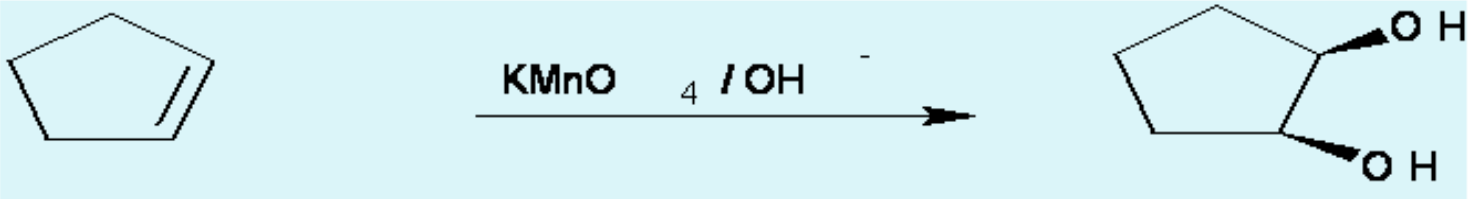


الإضافة عكس قاعدة ماركوينكوف هو تفاعل أكسده ناتج من هيدروبورن في وجود فوق أكسيد الهيدروجين



❖ أكسده الألكينات بواسطة البرمنجنات

إضافة الهيدروكسيل في نفس الاتجاه



س: من البروبلين كيف نحصل على الكحول الأيزوبروبيلى

$$CH_3CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3$$

٢ - كلورو بروبان

$$CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3 + KOH \xrightarrow{\text{مائية}} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

طريقة أخرى

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H\text{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H\text{-}CH_3$$

3. التحلل المائي لهاليدات الألكيل

التحلل المائي لهاليدات الألكيل- مثل كلوريد أو بروميد أو يوديد الألكيل
-حيث يتم التحلل المائى لهاليد الألكيل بواسطة محلول مائي مركز ساخن من الصودا الكاوية أو البوتاسا الكاوية حتى درجة الغليان 0حيث تستبدل ذرة الهالوجين بمجموعة هيدروكسيل

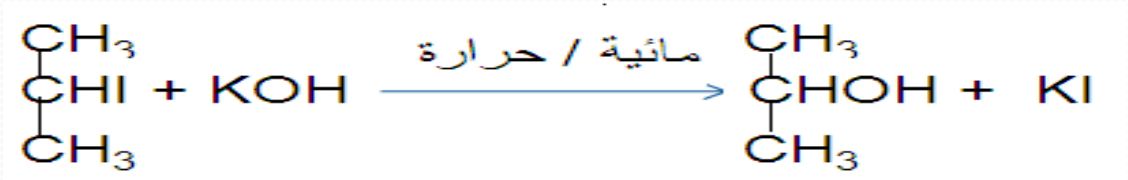
أ- تحضير كحول أولى من هاليد ألكيل أولى

$$C_2H_5I + KOH \xrightarrow{\text{مائية / حرارة}} C_2H_5OH + KI$$

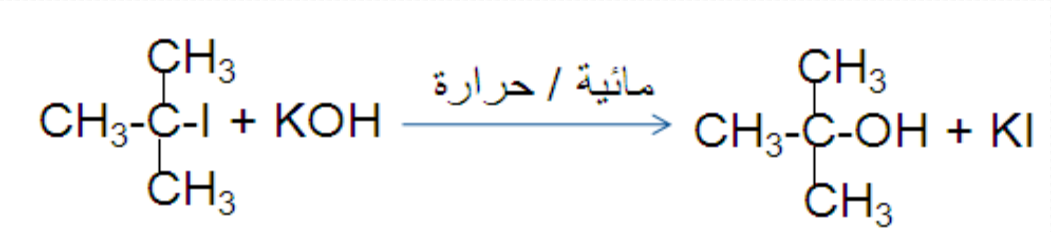
$$C_2H_5Br + NaOH \xrightarrow{\text{مائية / حرارة}} C_2H_5OH + NaBr$$

$$CH_3Cl + KOH \longrightarrow CH_3OH + KCl$$

ب- تحضير كحول ثانوي من هاليد ألكيل ثانوي



جـ-تحضير كحول ثالثى من هاليد ألكيل ثالثى



ملحوظة

- القدرة على تحلل الماء تتوقف على طبيعة الهالوجين - ترتيب الهالوجينات حسب سهولة انتزاعها من هاليد الألكيل $I > Br > Cl$

علل يفضل يوديد الألكيل عند تحضير الكحولات من هاليدات الألكيل؟

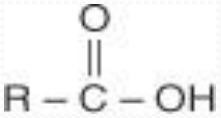
- لسهولة تحللها عن البروميدات أو الكلوريدات وذلك لأن اليود أقل نشاط من البروم و الكلور فيسهل كسر الرابطة بين ذرة اليود وشق الألكيل فتكون أسهل فى التحلل

4- اختزال الالدهيدات والكيتونات والاحماض الكربوكسيلية

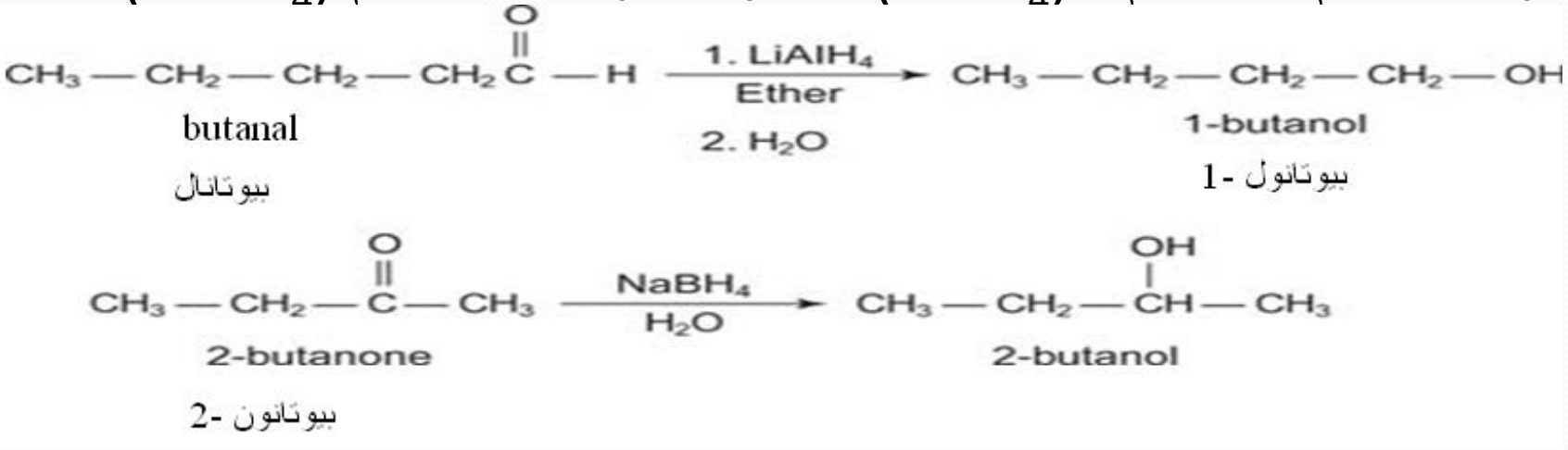
وألدهيد يحتوي على الصيغة البنائية

الصيغة البنائية للكيتونات هي:

الصيغة البنائية للأحماض الكربوكسيلية هي:

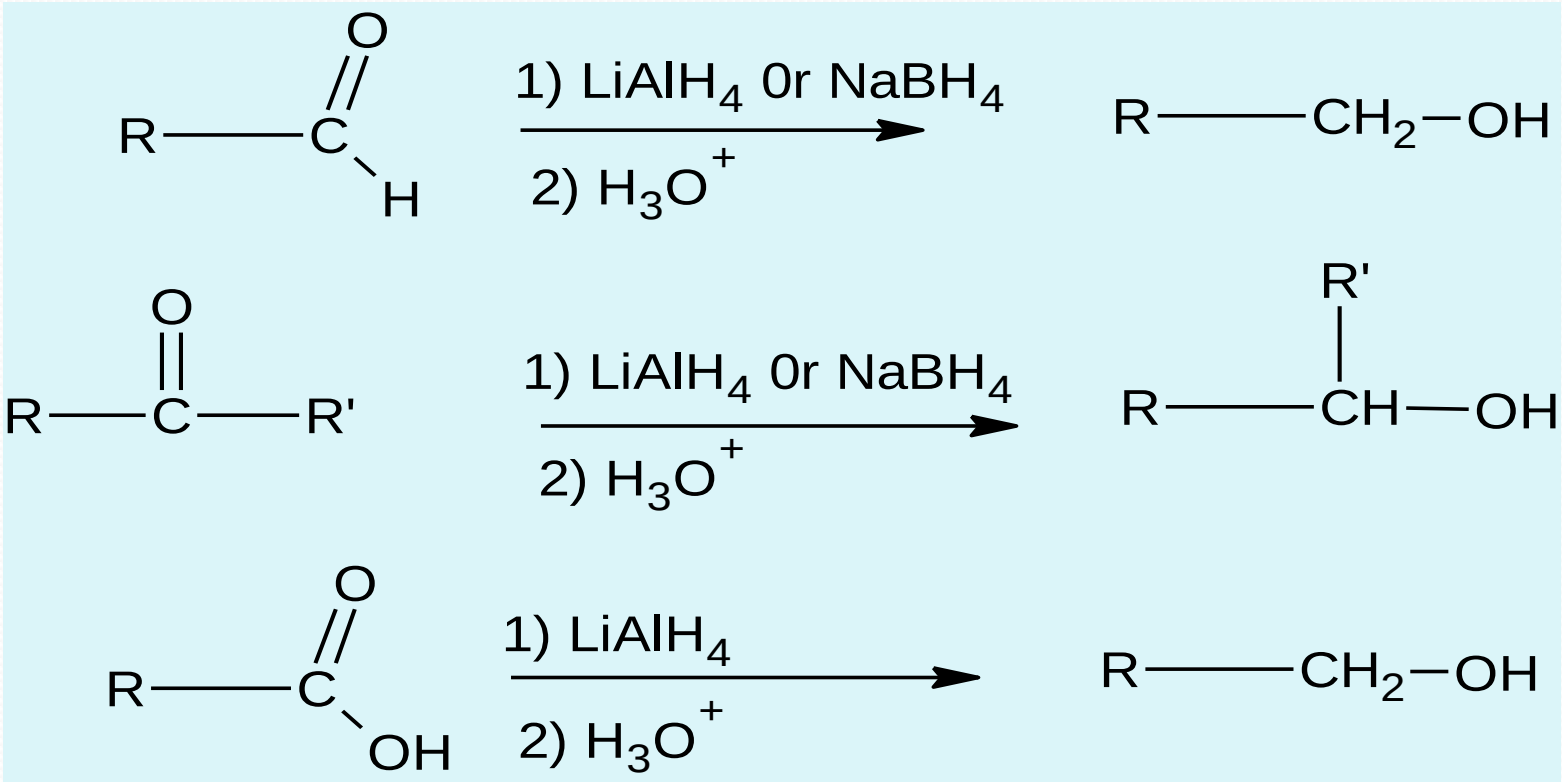


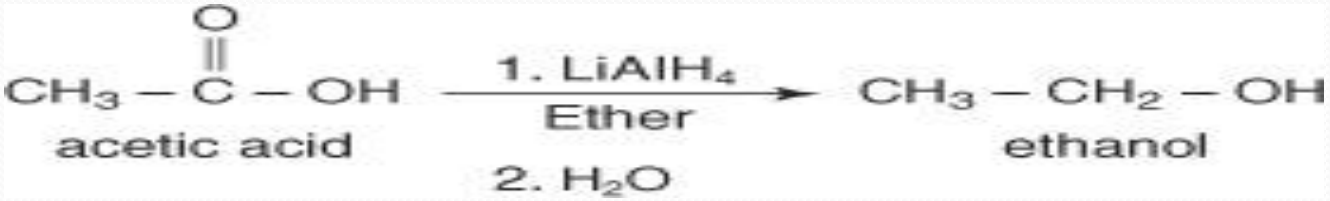
في هذه الصيغة, مجموعة R, R'ممكن تكون أليفاتيه أو أروماتية. الالدهيدات والكيتونات والأحماض الكربونية يتم اختزالها بواسطة متراكبات مثل هيدريد الليثيوم الألمنيوم ($LiAlH_4$)أو بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) .



أختزال الالدهيدات تعطي كحول أولي

اختزال الكيتونات تعطي كحول ثانوي

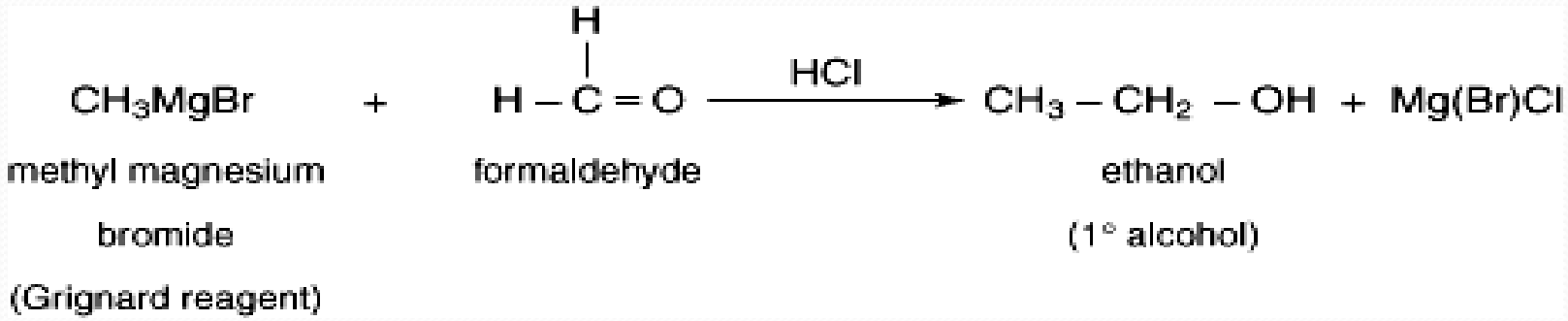




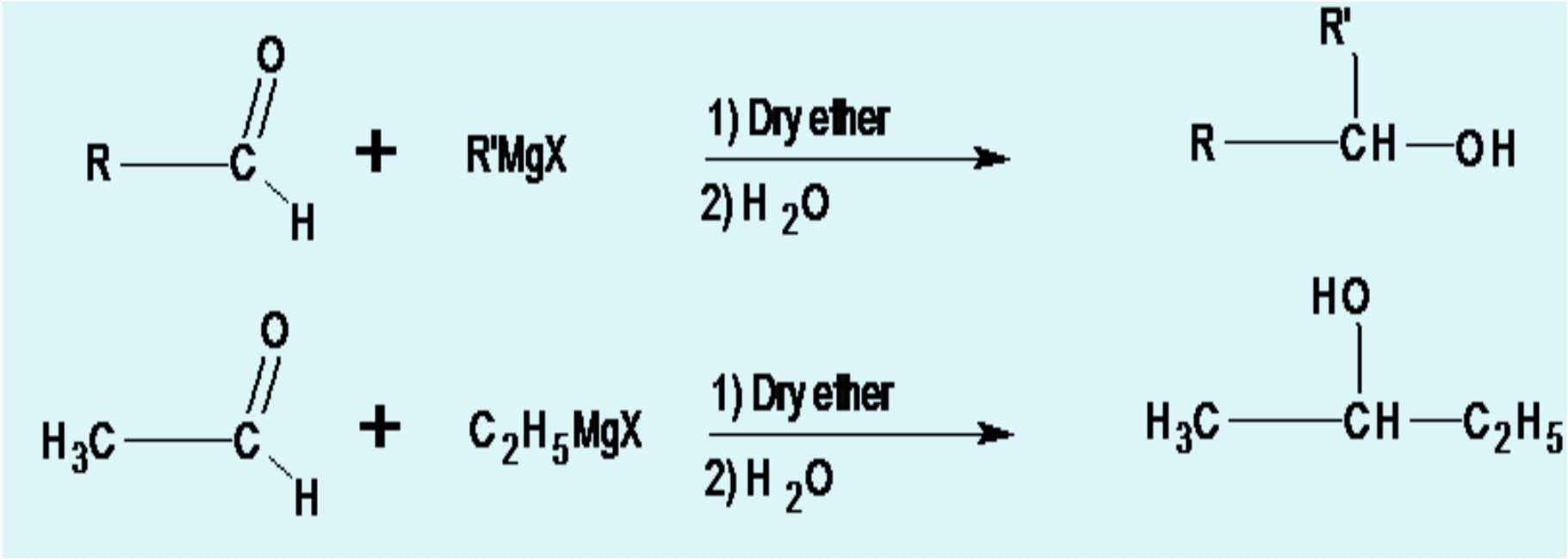
من تفاعل جرينيارد مع الالدهيدات أو الكيتونات

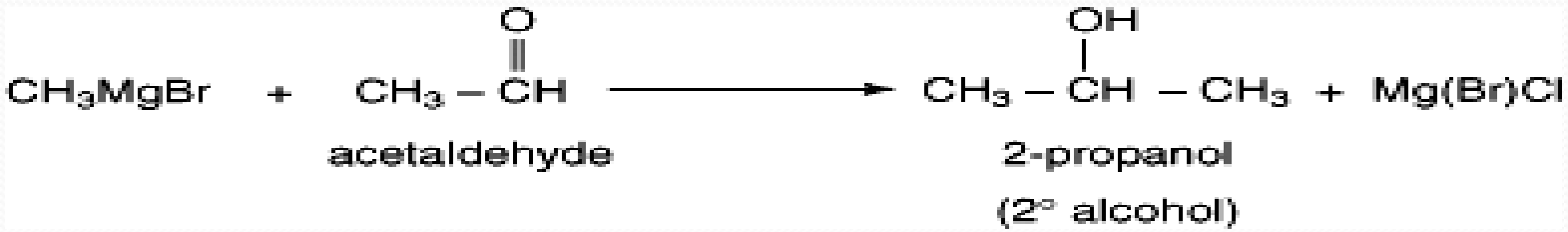
يعتمد نوع الكحول المحضر وفقاً لهذه الطريقة على نوع المركب الكربونيلي الذي يتفاعل مع كاشف جرينيارد

الفورمالدهيد ← كحول أولي

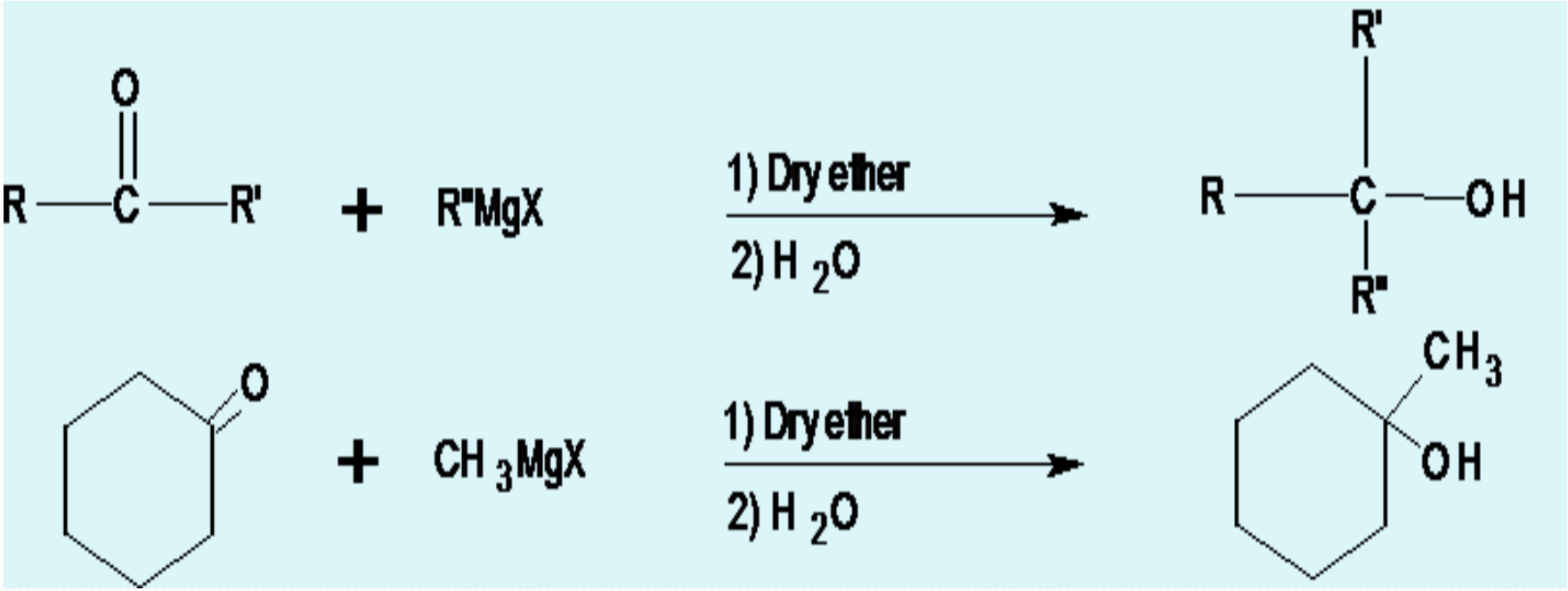


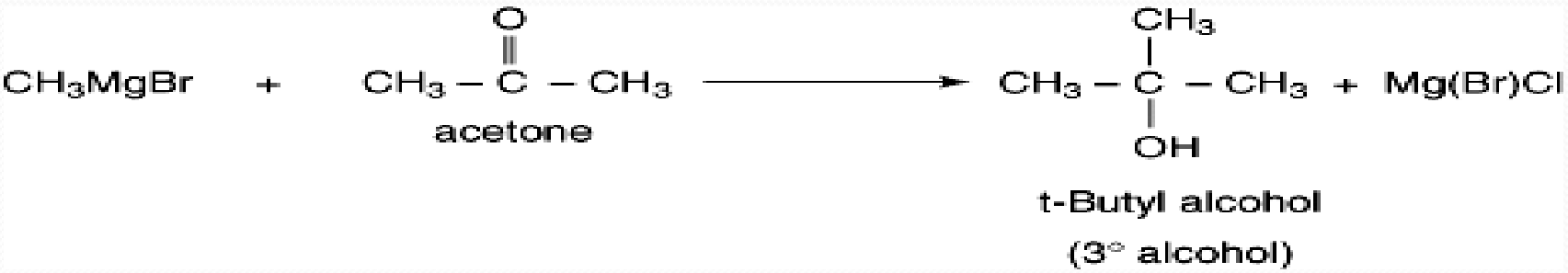
الألدهيدات الأخرى ← كحول ثانوي

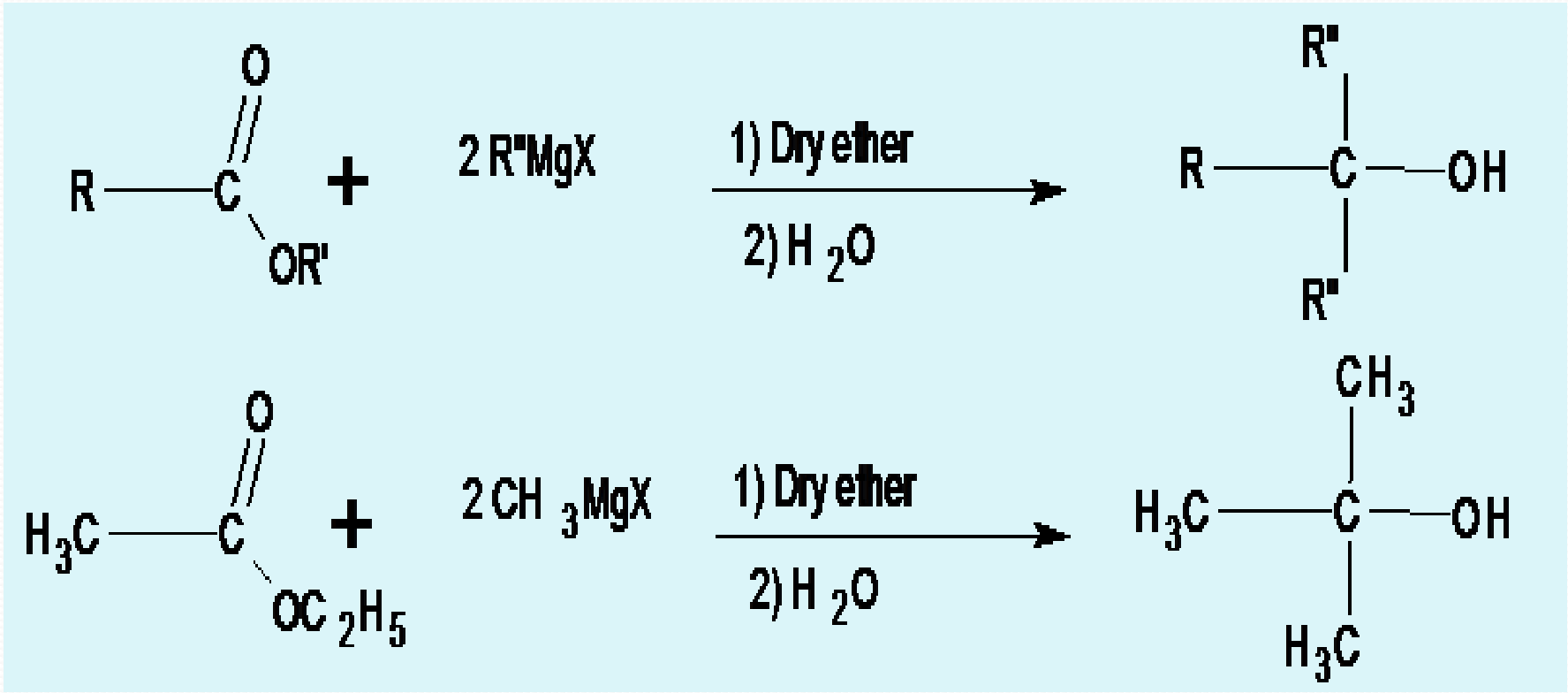




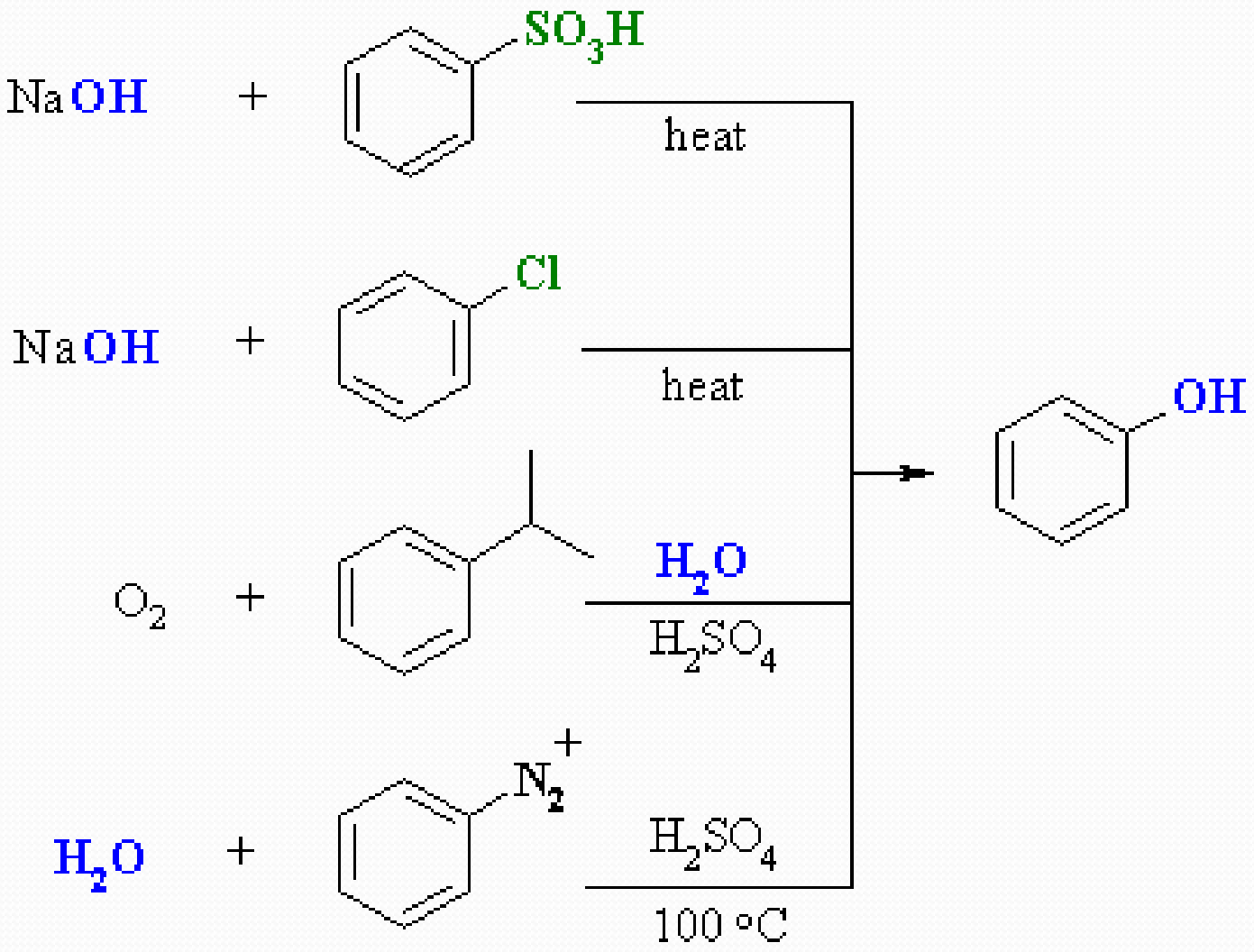
الكيتون والأستر ← كحول ثالثى






R
C
O
OR'
+
2 R"MgX
1) Dry ether
2) H 2O
R"
R
C
OH
R"
H3C
C
O
OC 2H5
+
2 CH 3MgX
1) Dry ether
2) H 2O
CH3
H3C
C
OH
H3C

Preparation of Phenols تحضير الفينولات



Reactions of Alcohols and Phenols

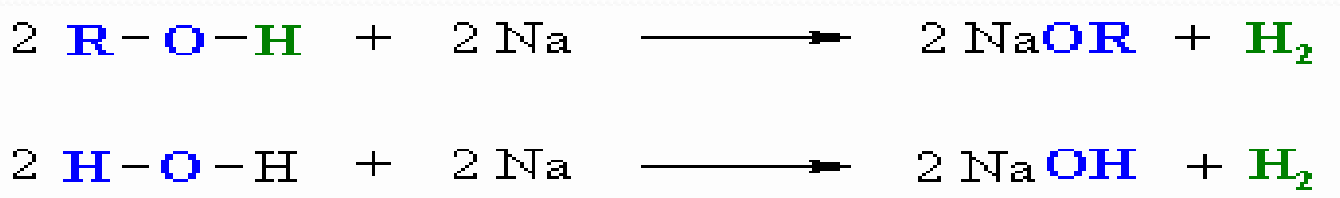
تفاعلات الكحولات والفينولات

اولا تفاعلات خاصة بهيدروجين مجموعة الهيدروكسيل

1. حامضية الكحولات والفينولات

- نتيجة للسالبية الكهربائية لذرة الأوكسيجين , فالكحولات ضعيفة الحامضية (pKa 16-18).

-تحل الفلزات النشطة مثل الصوديوم والبوتاسيوم محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ويتكون :كوكسيد الفلز ويتصاعد غاز الهيدروجين مثل تفاعلها مع الماء



$$CH_3OH + Na \longrightarrow CH_3ONa + H_2$$

ميثوكسيد الصوديوم

$$C_2H_5OH + 2K \longrightarrow 2C_2H_5OK + H_2$$

إيثوكسيد البوتاسيوم

يتحلل الكوكسيد مائيا معطيا الكحول و هيدروكسيد الصوديوم

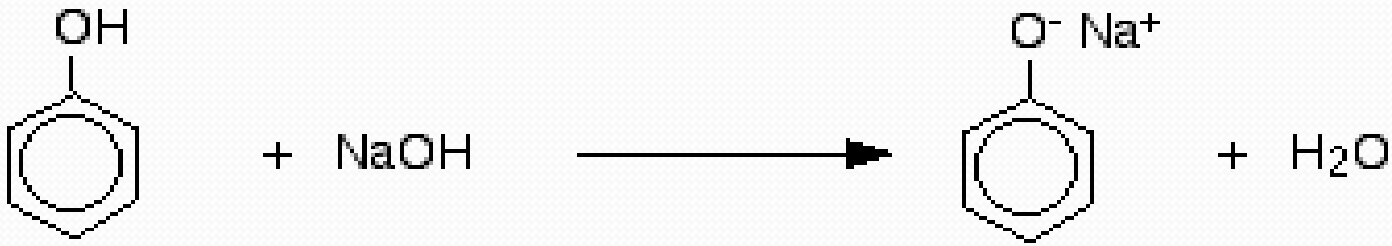
$$C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

Acidity of Alcohols & Phenols

- علل عند إضافة الصوديوم على الكحول الإيثيل يتصاعد غاز الهيدروجين؟
  لأن الصوديوم يحل محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ويتكون إيثوكسيد الصوديوم

$$C_2H_5OH + Na \qquad C_2H_5ONa + H$$

- يشتعل الهيدروجين بلهب ازرق ~~مع سماع فرقعة~~
- الكحولات والفينولات لها خواص حامضيه ضعيفة.
- الفينولات أكثر حامضية من الكحولات.



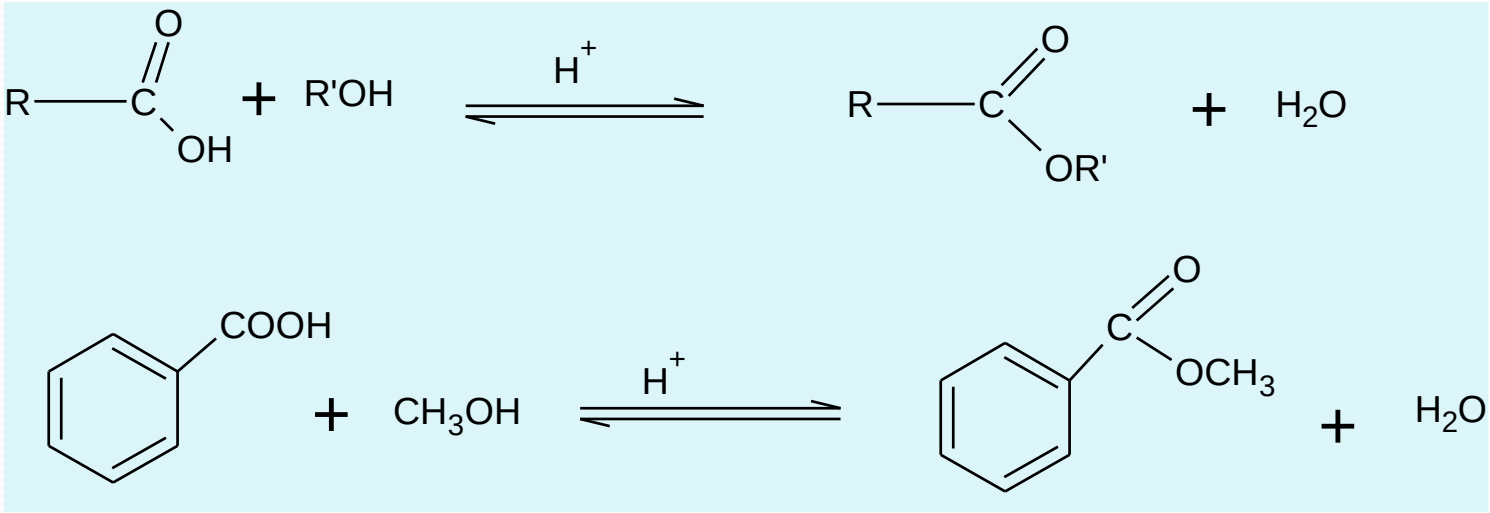
sodium phenoxide فينوكسيد الصوديم

2. تكوين الإستر Ester formation

- أ – بطريق مباشر عن طريق تفاعل الكحول مع الحمض العضوي فى وجود حمض الكبريتيك لمنع حدوث التفاعل العكسى لأنة يمتص الماء

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \xrightarrow{\text{conc } H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

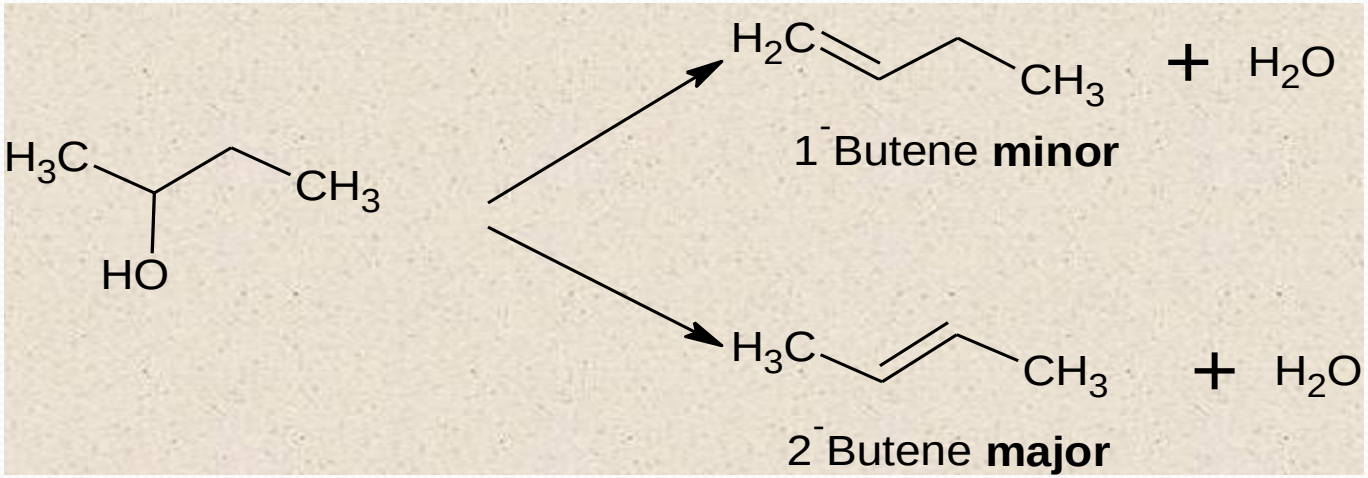
-يخرج فى هذا التفاعل ذرة هيدروجين من جزىء الكحول ومجموعة هيدروكسيل من جزيء الحمض لتكوين جزيء الماء تبين ذلك عندما عولج الكحول الذي يحتوى على نظير الأكسجين الثقيل O^{18} بحمض الخليك الذى يحتوى على نظير الأكسجين العادي O^{16} وجد الماء الناتج يحتوى على نظير الأكسجين العاديO^{16}



علل يضاف حمض الكبريتيك المركز عند تفاعل الإيثانول مع حمض الخليك؟

لأن حمض الكبريتيك يمتص الماء ويمنع التفاعل العكسى

2- Dehydration انتزاع الماء من الكحولات

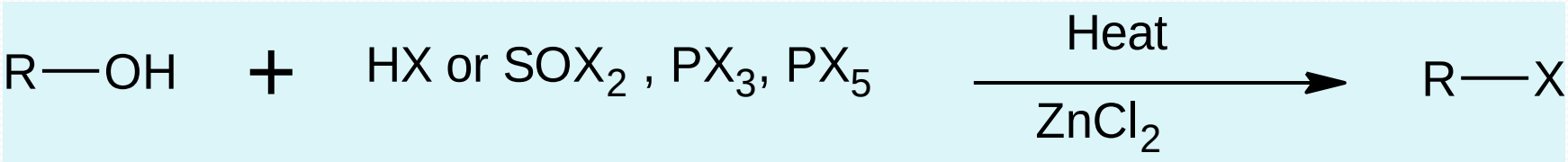


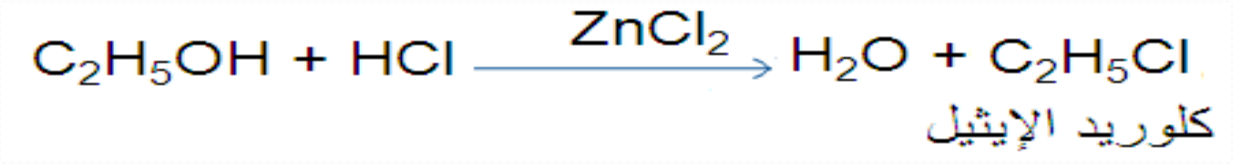
ثانيا تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل

4. التفاعل مع هاليدات الهيدروجين

نظرا لاحتواء الكحولات على مجموعة هيدروكسيل فإنها تتفاعل مع الأحماض الهالوجينية وحمض الكبريتيك المركز

حيث يتفاعل الايثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز فى وجود كلوريد الخارصين كعامل حفاز لتكوين كلوريد ايثيل وماء





اختبار لوكس

- يستخدم للتميز الكحولات الذائبة في الماء أذا كانت كحولات أوليه أو ثانوية أو ثالثية
- وهذا الكاشف عباره عن حمض الهيدروكلوريك المركز مذاب فيه كلوريد الخارصين
- ويتم الكشف عنهاانواع الكحولات والتفرقة بين الثلاثة أنواع بتفاعلها مع كاشف لوكاس ($ZnCl_2 + HCl$) حيث تنفصل طبقة زيتية من هاليد الألكايل الثلاثي بسرعة عند تفاعل كاشف لوكس مع الكحول الثلاثي وبالتسخين مع الكحول الثانوي ولا يحدث تفاعل مع الكحول الأولي.

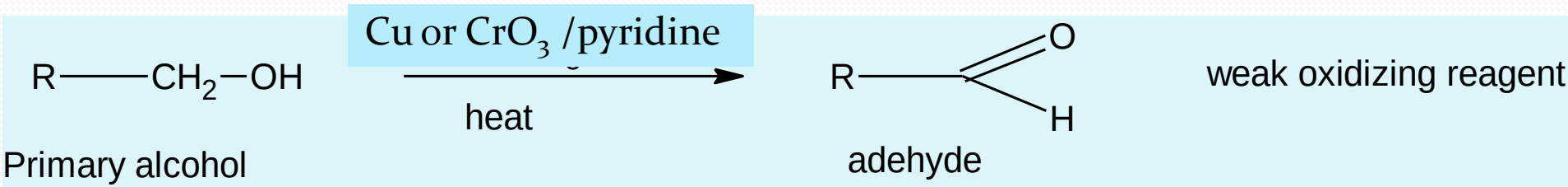
ثالثا تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول

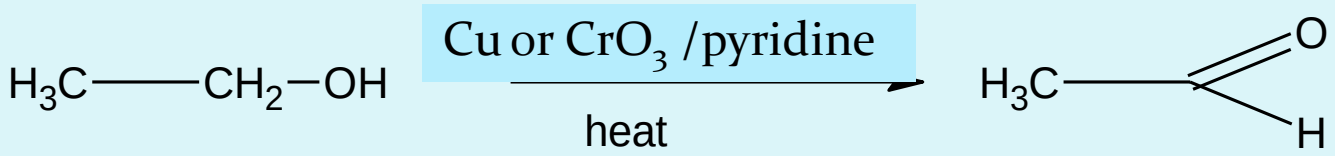
• الأكسدة

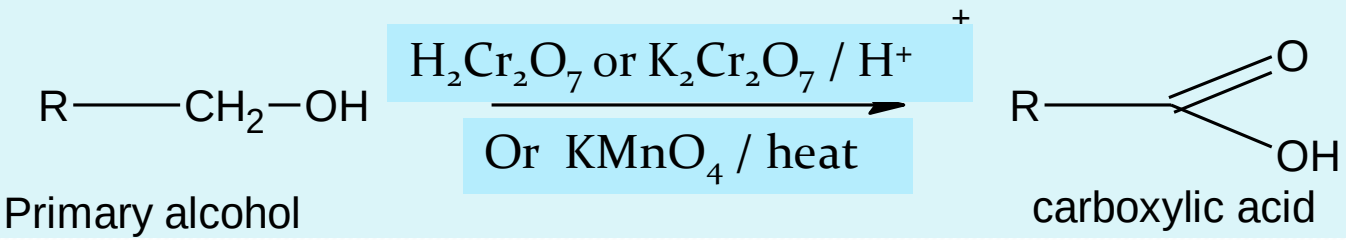
تتأكسد الكحولات سريعا بالعوامل المؤكسدة مثل حمض الكروميك وهو خليط من حمض الكبريتيك المركز وثاني كرومات البوتاسيوم

أكسدة الكحولات الأولية

يتأكسد على خطوتين وينتج فى الخطوة الأولى ألدهيد والثانية حمض

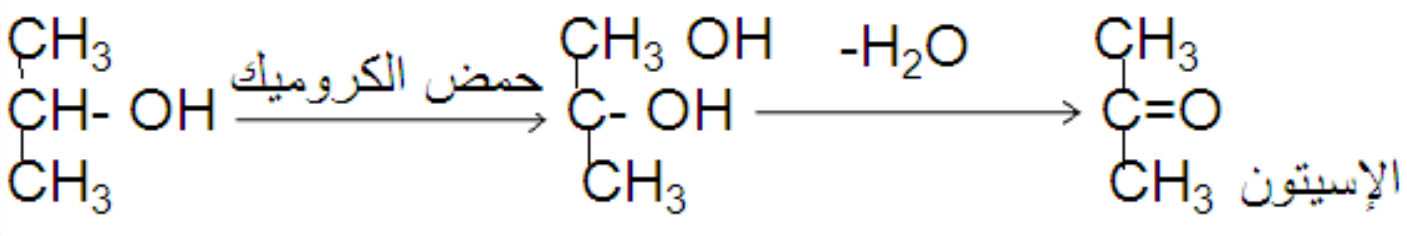


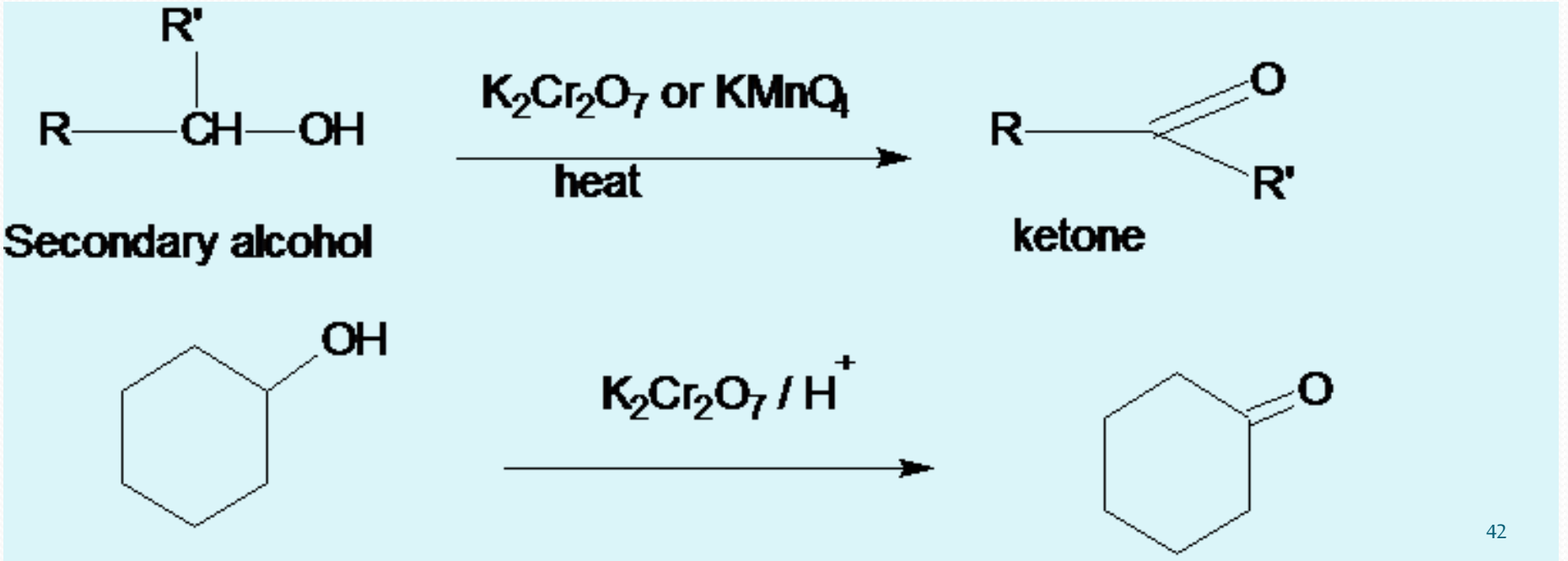




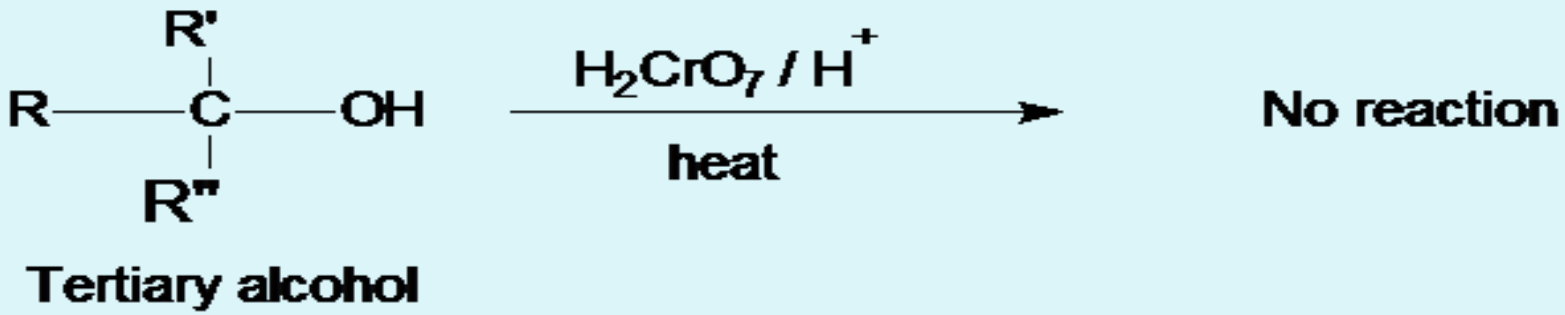
أكسدة الكحولات الثانوية

يتكون مركب غير ثابت في الخطوة الأولى ويتكون الأسيتون فى الخطوة الثانية بعد فقد جزيء ماء





الكحولات الثالثية لا تتاكسد



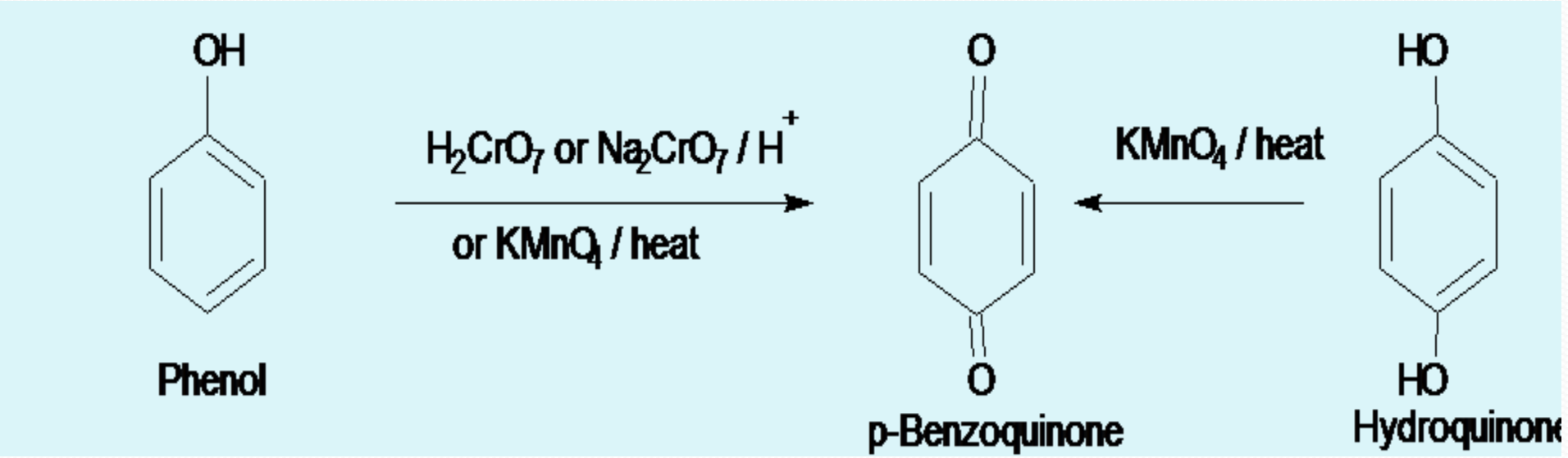
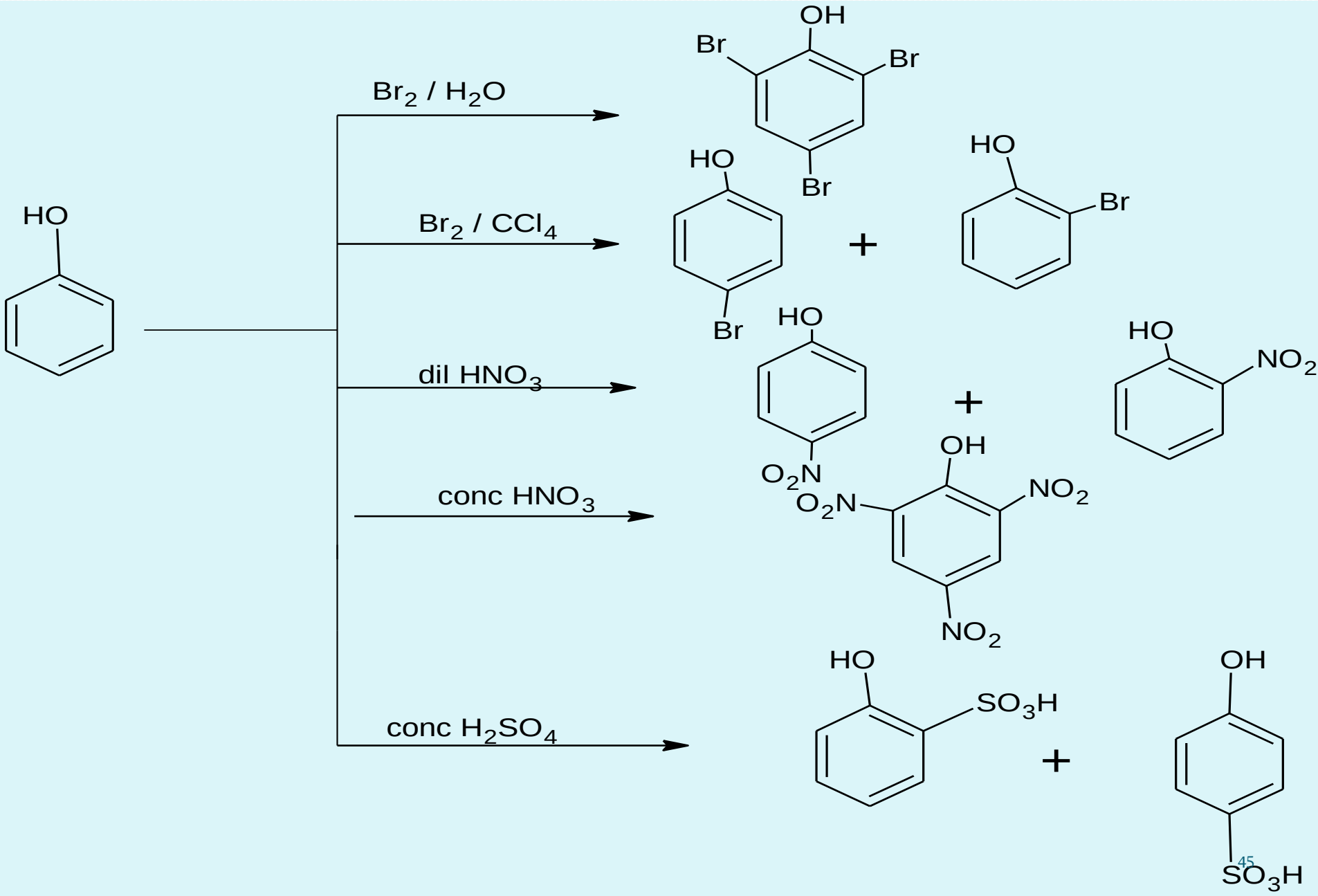
ملحوظة

حمض الكروميك يؤكسد الكحول الأولي والثانوي

إلى الألدهيدات والكيتونات.

أما البرمنجنات فتوكسد الكحولات الأولية إلى أحماض كربوكسيلية

أما الثانوية إلى كيتونات


OH
Phenol
H_2CrO_7 or Na_2CrO_7 / H^+
or $KMnO_4$ / heat
O
O
p-Benzoquinone
$KMnO_4$ / heat
HO
HO
Hydroquinone

6- Reaction of aromatic ring of phenols