

# أساسيات الكيمياء العضوية

## الكحولات والفينولات



دراسة الكحولات والفينولات والتعرف عليها من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات الكيميائية والخواص الفيزيائية.

### الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية الكحولات والفينولات.
٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير الكحولات والفينولات.
٣. تحديد نوع الكحول الفينول وذلك بفحص الخواص الكيميائية و الفيزيائية.

### مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 80%.

الوقت المتوقع للتدريب:

ساعتان.

### الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.
٢. نماذج فراغية لبعض الكحولات والفينولات.
٣. مختبر.

### متطلبات الجدارة:

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة.

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، وتعبّر R عن مجموعة الكيلية وتعبّر Ar عن مجموعة أربيلية، 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 أو مجموعات أخرى. ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة.

## 5- 2 تصنيف الكحولات:

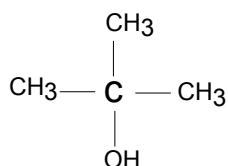
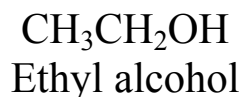
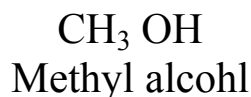
تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، كما يتضح من التراكيب التالية:

كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
Primary $1^{\circ}$	Secondary $2^{\circ}$	Tertiary $3^{\circ}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة -OH تحتوي على ذرتي هيدروجين ومجموعة الكيل R.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة -OH تحتوي على ذرة هيدروجين ومجموعتي الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة -OH لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل.

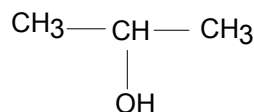
هناك طريقتان للتسمية وهما ، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC. والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة.

١. التسمية بالطريقة الشائعة:

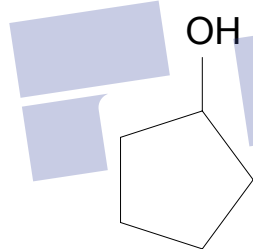
ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:



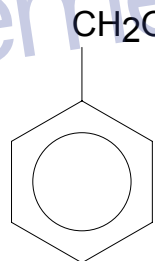
Isopropyl alcohol



Tert-Butyl alcohol



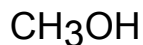
Cyclopentyl alcohol



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



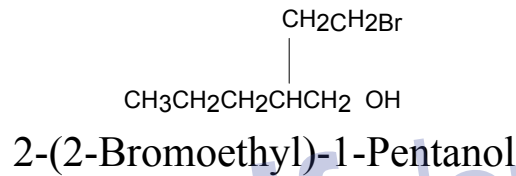
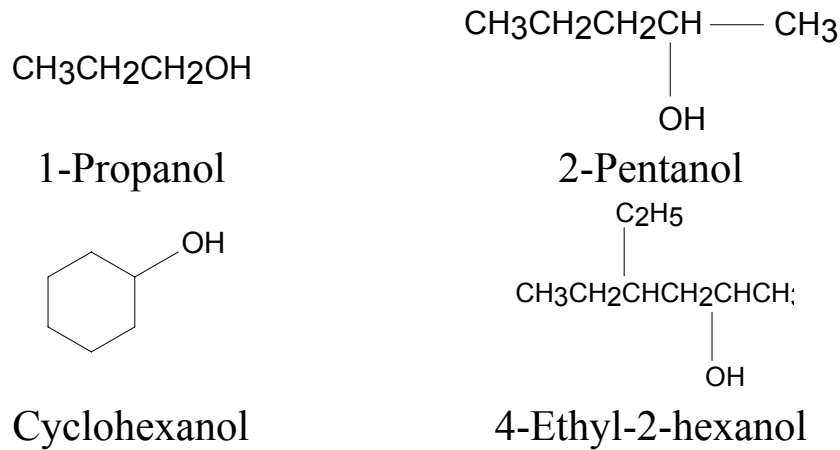
Methanol



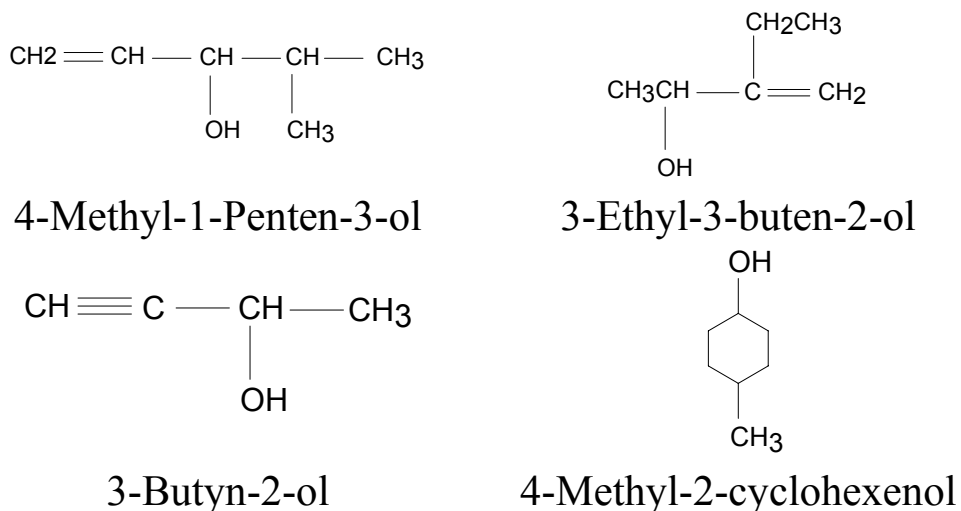
Ethanol

-ol . مثال :

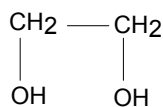
٢. ترقيم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل -OH - أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطى الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية:



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.



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

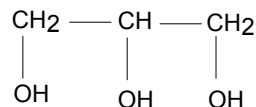


تسمية نظامية

1,2-Ethandiol

تسمية شائعة

Ethylene glycol

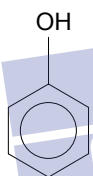


1,2,3-Propantriol

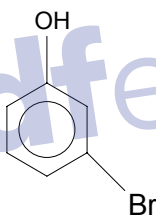
Glycerol or Glycerene

### تسمية الفينولات:

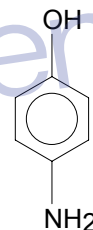
تتم تسمية مشتقات الفينول بانتماؤها لأبسط مركبات تلك العائلة وهو الفينول وتسمى أيضاً بأسماء مختلفة، فمثلاً تعتبر مجموعة -OH في بعض الحالات مجموعة بديلة يطلق عليها هيدروكسي، كما في مركب البنزالدهيد وحمض البنزويك، وقد تأخذ أسماء شائعة أخرى كالكريزول كما يتبين من الأمثلة التالية:



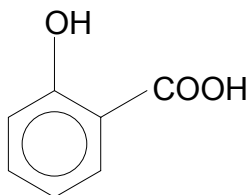
Phenol



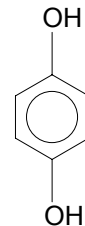
m-Bromophenol



p-Aminophenol

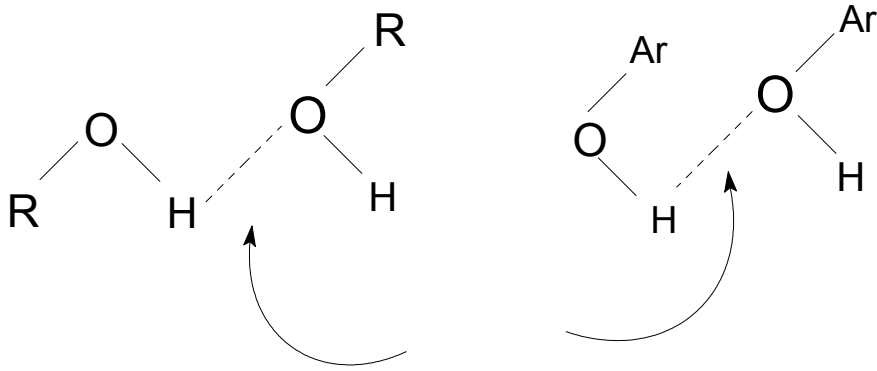


o-Hydroxybenzoic acid ( Salicylic acid)



Hydroquinone

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

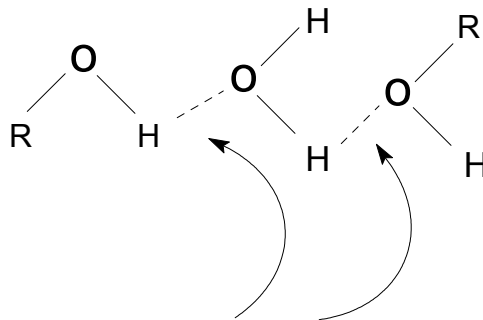


روابط هيدروجينية

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

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

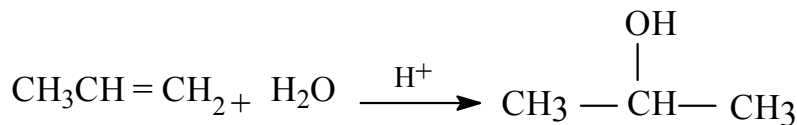
وتستطيع الكحولات والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه ، فالكحولات الصغيرة مثل الكحول الإيثيلي تمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي ، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب ، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتاً .



روابط هيدروجينية

أ. تحضير الكحولات:

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

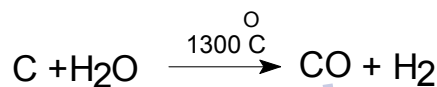


Propene

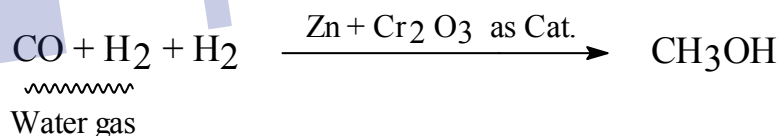
2-Propanol

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).

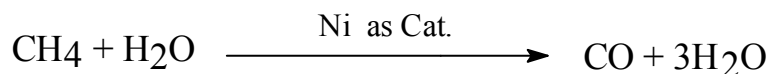


ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300°C تحت ضغط جوي 300 atm.

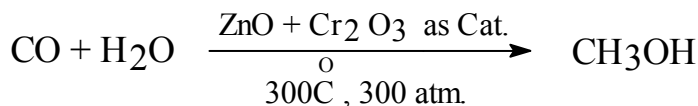


ب. من الغاز الطبيعي Natural gas:

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



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

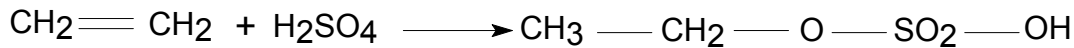




## أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان:

أ. يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة

حرارة  $80^{\circ}\text{C}$  لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :



ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .



ب. أما الطريقة الأحدث فهي إماهة الإيثيلين بواسطة إمرار خليط

الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد ( مثل Phosphoric

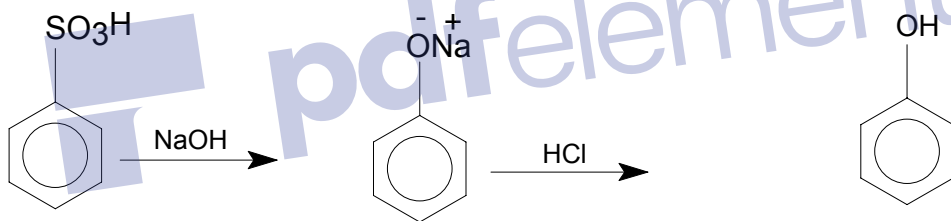
acid on silca حمض الفسفوريك على السليكا ) عند درجة حرارة  $300^{\circ}\text{C}$

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

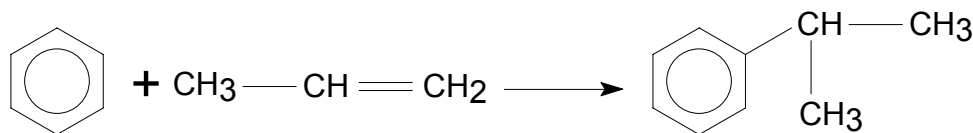
## أما تحضير الفينول في الصناعة فهناك طريقتان:

1) من الكيومين Cumene ، يتم أولاً الكلة البنزين بواسطة البروبين Propene ، إما

في الحالة السائلة باستخدام كلوريد الألومنيوم  $\text{AlCl}_3$  كعامل مساعد أو في

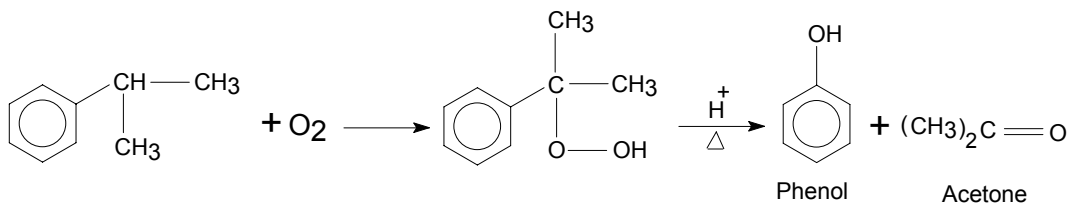
الحالة الغازية.

باستخدام حمض الفسفوريك مع مادة صلبة خاملة كعامل مساعد.



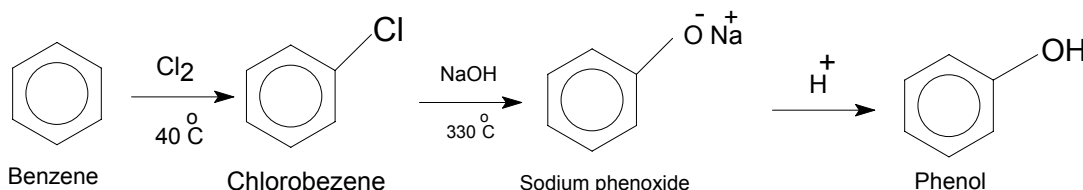
Cumene

ثم يمرر الهواء على الكيومين لينتج الهيدروبيروكسيد Hydroperoxide والذي يتحلل بواسطة حمض الكبريتيك المخفف والحرارة المنخفضة.



ولهذه الطريقة أهمية كبيرة لأن الأستيون يتم الحصول عليه مع الفينول .

## ٢) تحضير الفينول من الكلوروبنزين:

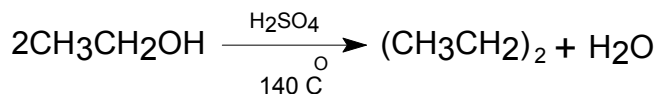


## ٥- ٦ تفاعلات الكحولات والفينولات:

من أهم تفاعلات الكحولات والفينولات ما يلي:

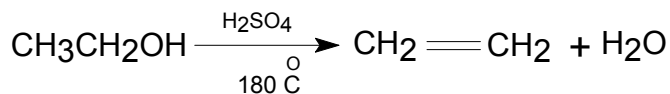
### ١- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الإلكين والإيثر:

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 ( $1^\circ$ ) إلى الألهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة، أو إلى

الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية. أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى

الكيتونات، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية: