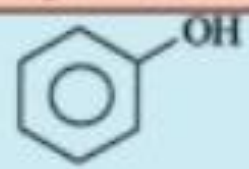
تعزى إلى وجود مجموعات معينة تسمى المجموعات الوظيفية .

المجموعات الوظيفية أو الفعالة :

هى عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات مرتبطة بشكل معين وتكون ركنا من جزئ المركب ولكن فاعليتها (وظيفتها) تتغلب على خواص الجزىء بأكمله . وقد صنفت المركبات العضوية إلى مجموعات يختص بكل منها مجموعة وظيفية معينة ويبين الجدول التالى أقسام المركبات العضوية والمجموعة الوظيفية المميزة لكل قسم .

القسم	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية	مثال
الكحولات	$R-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	CH_3OH كحول مثيلي
الفينولات	$Ar-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	 الفينول
الاثيرات	$R-O-R$	الاثيرية $-O-$	CH_3-O-CH_3 اثير ثنائي الميثيل
الالدهيدات	$R-CHO$	الفورميل $-\overset{H}{\underset{|}{C}}=O$	CH_3-CHO اسيتالدهيد
الكيتونات	$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R$	الكربونيل $-\overset{|}{C}=O$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$ أسيتون
الأحماض الكربوكسيلية	$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OH$	الكربوكسيل $-COOH$	CH_3COOH حمض الاستيك
الاسترات	$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OR$	الأستر $-COOR$	$CH_3COOC_2H_5$ استر اسيتات الأيثيل
الأمينات	$R-NH_2$	الأمين $-NH_2$ (أمينو)	$C_2H_5NH_2$ ايثيل أمين

الكحولات والفينولات

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوى جزيئاتها على مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل - فإذا اتصلت مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة ألكيل (R) سمى المركب كحولاً ، أما إذا اتصلت بمجموعة آريل (Ar) سمى المركب فينولاً .

R—OH كحول	Ar—OH فينول
CH_3OH كحول مثيلي	 حمض كربوليك (فينول)

١) الكحولات Alcohols

التسمية :

هناك طريقتان لتسمية الكحولات وهى :

أ - التسمية تبعاً لمجموعة الألكيل (التسمية الشائعة) :

وتسمى فيها الكحولات تبعاً لمجموعة الألكيل تسبقها كلمة كحول مثل كحول ميثيلى CH_3OH وكحول ايثيلى . C_2H_5-OH

ب - التسمية تبعاً لنظام الأيوباك :

يشتق اسم الكحول من الألكان المقابل (المحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون) ثم تضاف النهاية (ول) مثل CH_3OH ميثانول ، C_2H_5OH ايثانول . ويجب عند التسمية ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف القريب لمجموعة الهيدروكسيل .

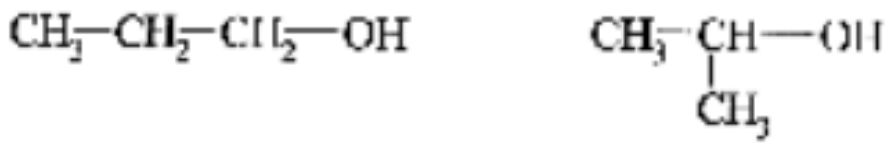
فمن البنتان يمكن اشتقاق عدة إيزوميرات كحولية مختلفة منها :

1 – بنتانول $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

2 – بنتانول $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

3 – بنتانول $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

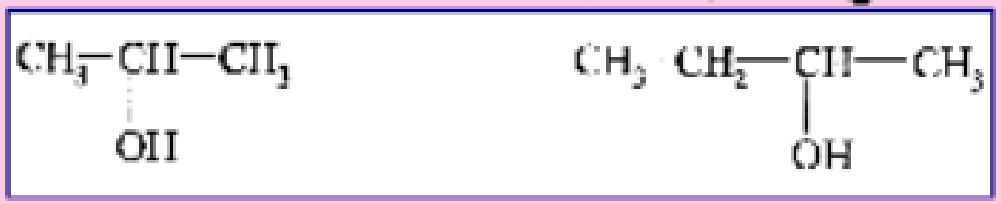
ملحوظة : في التسميات الشائعة اصطلح على أن يطلق اسم أيزو على شق الألكيل إذا كانت ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرتي كربون.



كحول بروبيلي عادي
أو 1 -بروبانول

كحول ايزوبروبيلي
أو 2 -بروبانول

١- اكتب الاسم الشائع والاسم بنظام الأيوباك للكحولات الآتية:

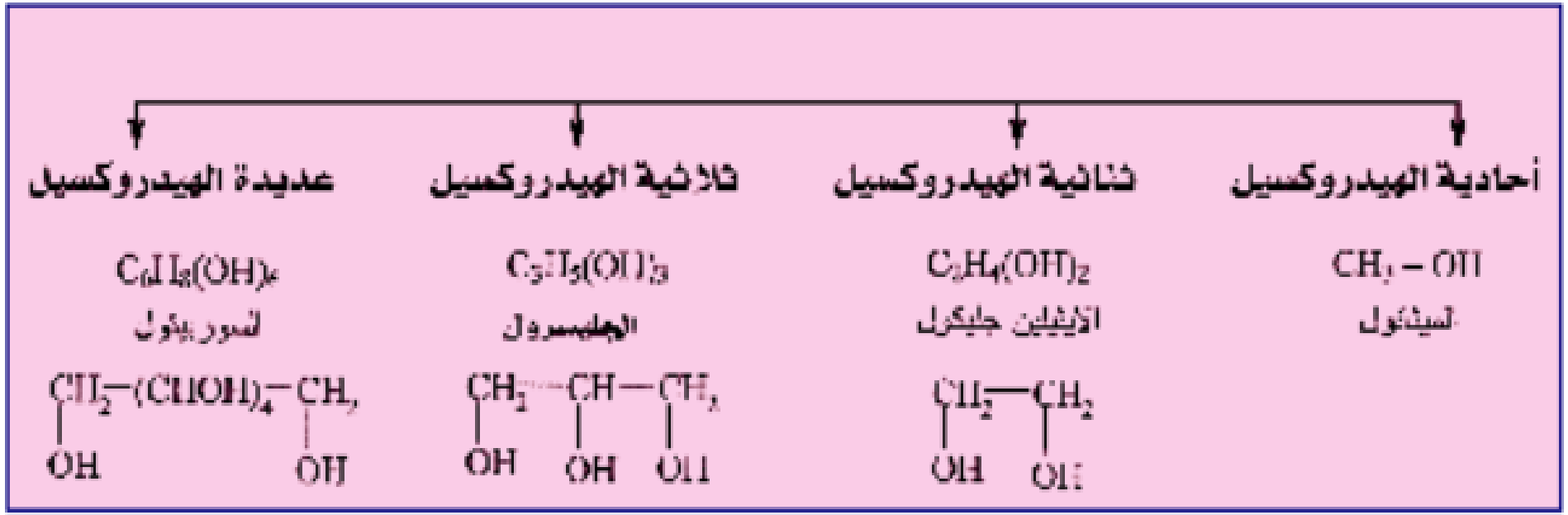


٢- اكتب الصيغة البنائية للكحولات الآتية:

كحول أيزو بنتيلي ، 2 , 2 - ثنائي ميثيل - 1- بيوتانول

تصنيف الكحولات

يمكن تصنيف الكحولات بحسب عدد مجموعات الهيدروكسيل فى الجزىء إلى أربعة أنواع :

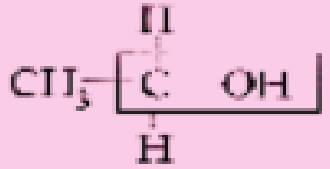


تصنيف الكحولات أحادية الهيدروكسيل إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب نوع الكاربينول (ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل) .

تصنيف الكحولات حسب ارتباط مجموعة الكاربينول

كحولات أولية

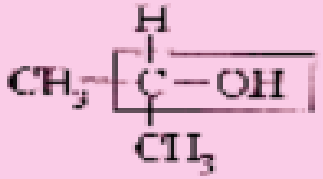
تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين.



إيثانول

كحولات ثانوية

ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتي كربون وذرة هيدروجين واحدة.

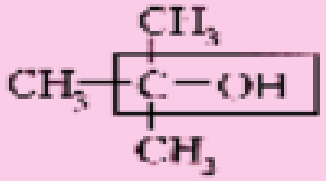


كحول ايزوبروبيلي ثانوي

2-بروبانول

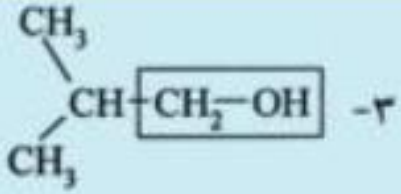
كحولات ثالثية

ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون.



كحول بيوتيلي ثالثي

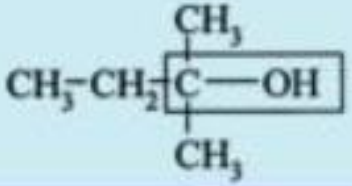
2-ميثيل-2-بروبانول

٣- 

كحول أولي أحادي الهيدروكسيل.

٤- $C_6H_8(OH)_6$

كحول عديد الهيدروكسيل.

٥- 

كحول ثالثي إحادي الهيدروكسيل.

الكحولات الأولية أحادية الهيدروكسيل

مثال : الكحول الايثيلى (الإيثانول)

C_2H_5OH

يعتبر الإيثانول أقدم المركبات العضوية التى حضرت صناعياً فقد حضره قدماء المصريين منذ أكثر من ثلاثة آلاف عام من تخمر المواد السكرية والنشوية .

$$C_{12}H_{22}O_{11(s)} + H_2O_{(\ell)} \xrightarrow[H^{(+)}]{\text{Hydrolysis}} C_6H_{12}O_{6(aq)} + C_6H_{12}O_{6(aq)}$$

سكروز — جلوكوز — فركتوز

$$C_6H_{12}O_{6(aq)} \xrightarrow[\text{Zymase enzyme}]{\text{yoast}} 2\,C_2H_5OH_{(\ell)} + 2\,CO_{2(g)}$$

جلوكوز — كحول ايثيلي

طرق تحضير الإيثانول فى الصناعة :

١ - بالتخمر الكحولى :

ينتج حوالى 20% من الإيثانول على مستوى العالم من عمليات التخمر الكحولى للمواد السكرية والنشوية خاصة فى البلدان التى تكثر فيها زراعات قصب السكر والبنجر والذرة وفى مصر يحضر الإيثانول من المولاس . وهو المحلول السكرى المتبقى بعدما يستخلص منه السكر (وذلك فى مصانع شركة السكر والتقطير المصرية - بالحوامدية) وتجرى عملية التخمر Fermentation بإضافة الخميرة (إنزيم الزيميز) Zymase enzyme إلى المولاس (سكروز) فيتكون الايثانول وثانى أكسيد الكربون تبعا للخطوات التالية :

$$C_{12}H_{22}O_{11(s)} + H_2O_{(\ell)} \xrightarrow[H^{(+)}]{\text{Hydrolysis}} C_6H_{12}O_{6(aq)} + C_6H_{12}O_{6(aq)}$$

سكروز — جلوكوز — فركتوز

$$C_6H_{12}O_{6(aq)} \xrightarrow[\text{Zymase enzyme}]{\text{yoast}} 2\,C_2H_5OH_{(\ell)} + 2\,CO_{2(g)}$$

جلوكوز — كحول ايثيلي

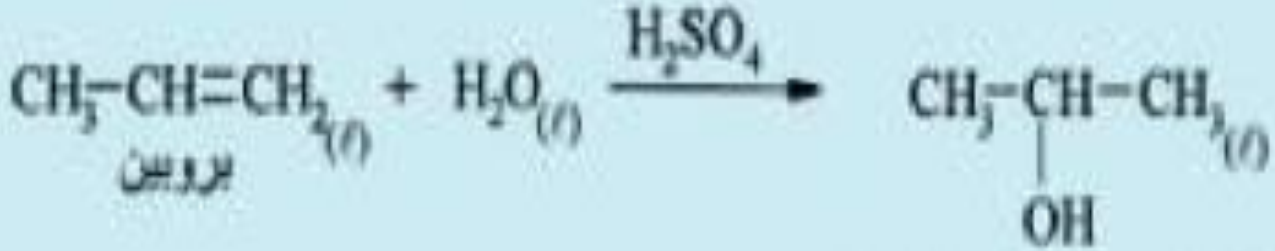
٢ - هيدرة الألكين

وهى الطريقة الشائعة لتحضير الإيثانول. وتجرى فى معظم البلدان النفطية - فعند تكسير Cracking المواد البترولية الكبيرة السلسلة ينتج غاز الإيثين - وبإجراء الهيدرة الحفزية باستخدام حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك يتكون الإيثانول .

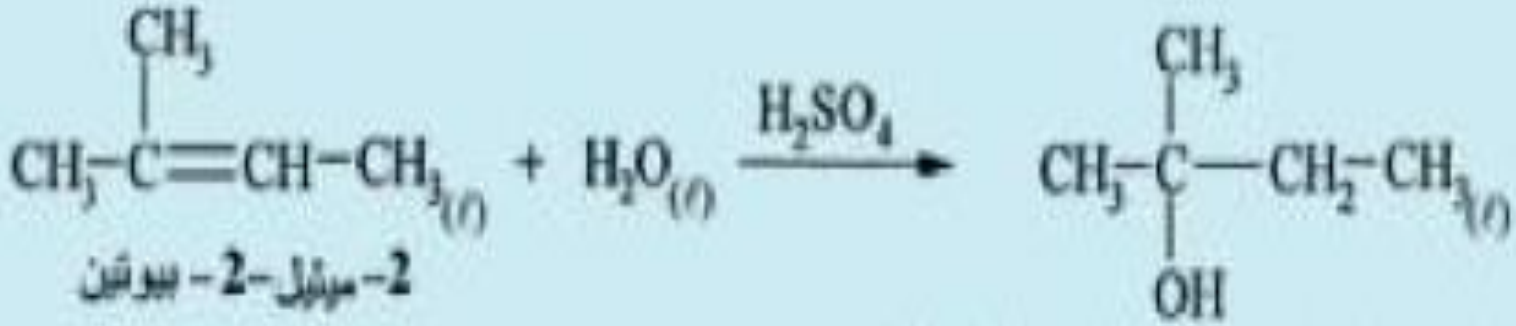
منتجات بترولية $\xrightarrow{\text{Cracking}} CH_2 = CH_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} \xrightarrow[110^\circ C]{\text{dil. } H_2SO_4} C_2H_5OH_{(v)}$

لذا يعتبر الإيثانول من البتروكيماويات (وهى الكيماويات التى تصنع من البترول)

ملحوظة : الإيثين هو الألكين الوحيد الذى يعطى كحول أولى بالهيدرة الحفزية - أما بقية الألكينات فتعطى كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف) :



2-بروبانول (كحول ثانوي)



2- ميثيل-2-بيوتانول (كحول ثالثي)

الطريقة العامة لتحضير الكحولات :

بتسخين هاليدات الألكيل، التى يتكون شقها الألكيلى من الشق الألكيلى للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقلويات القوية ، فتحل مجموعة الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.

$$RX + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} R{-}OH + KX$$

حيث R = شق الألكيل ، X = شق الهاليد

أمثلة :

$$CH_3CH_2Br_{(\ell)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2OH_{(aq)} + KBr_{(aq)}$$

بروميد إيثيل — إيثانول (كحول أولى)

$$CH_3(H)C(CH_3)-Br_{(\ell)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3(H)C(CH_3)-OH_{(aq)} + KBr_{(aq)}$$

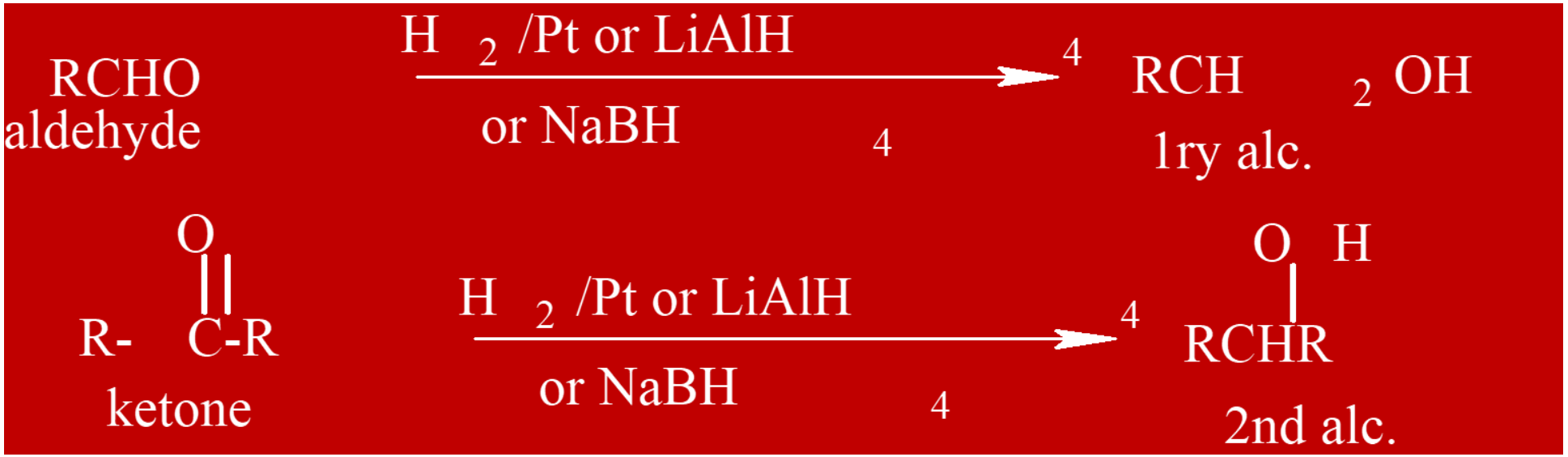
2- بروموبروبان — 2- بروبانول (كحول ثانوى)

$$CH_3C(CH_3)(CH_3)-Cl_{(\ell)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3C(CH_3)(CH_3)-OH_{(aq)} + KCl_{(aq)}$$

2 - كلورو - 2 - ميثيل بروبان — 2 - ميثيل - 2 - بروبانول (كحول ثالثى)

3. Reduction of carbonyl compound

Reduction of aldehyde gives 1ry alcohol, while of ketone gives 2nd alcohol



من تفاعلات كاشف حرينارد

$$RX + Mg \xrightarrow[ether]{dry} RMgX$$

Grignard reagent is used to prepare 1ry, 2nd, and t-alcohols

a) Preparation of 1ry alcohol

1ry alcohol is prepared from Grignard reagent and formaldehyde

$$\overset{\delta-}{R}\text{-}Mg\overset{\delta+}{X} + CH_2O \longrightarrow RCH_2OMgX \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{1ry alc.}}{RCH_2OH} + MgX(OH)$$

b) Preparation of secondary alcohols

Secondary alcohols are prepared from Grignard reagent and aldehyde other than formaldehyde

$$R\text{-}MgX + CH_3CHO \longrightarrow CH_3\underset{\underset{OMgX}{|}}{CHR} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{2nd alc.}}{CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{CHR}} + MgX(OH)$$

c) Preparation of tertiary alcohols

Tertiary alcohols are prepared from Grignard reagent and ketones

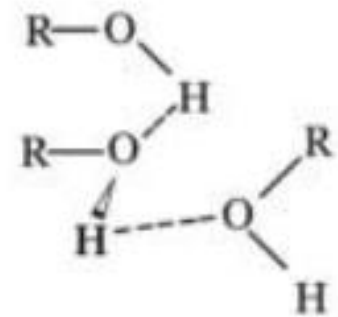
الخواص العامة للكحولات :

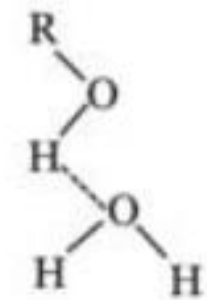
الخواص الفيزيائية :

الكحول	درجة الغليان
$C_2H_5(OH)$ إيثانول	78°C
$C_2H_4(OH)_2$ إيثلين جليكول	197°C
$C_3H_5(OH)_3$ الجليسرول	290°C

الكحولات مواد متعادلة عديمة اللون - المركبات الأولى منها سوائل خفيفة تمتزج بالماء امتزاجًا تامًا - أما المركبات المتوسطة فسوائل زيتية القوام - والمركبات العالية مواد صلبة ذات قوام شمعى .

وتختلف الكحولات (خاصة المركبات الأولى منها) عن الألكانات فى أن الكحولات تذوب فى الماء- وبارتفاع درجات غليانها ، ويعزى ذلك لوجود مجموعة الهيدروكسيل القطبية التى لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها كما فى شكل (٥ - ١٠) مما يسبب ارتفاع درجات غليانها، أو تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء مما يتسبب فى ذوبانها فى الماء كما فى شكل (٥ - ٩) . بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل فى جزئ الكحول يزداد ذوبانه فى الماء وترتفع درجة غليانه.





الخواص الكيميائية :

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلى ما يلى :

١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل .

٣- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول .

٤- تفاعلات تشمل الجزىء كله .

١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

أ) حمضية الكحولات :

ذكرنا أن الكحولات متعادلة التأثير على عباد الشمس - ولكن من الممكن أن تظهر لها صفة حمضية ضعيفة وذلك من تفاعلها مع الفلزات النشطة مثل الصوديوم والبوتاسيوم التى تحل محل ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل.

$$2ROH + 2K \longrightarrow 2ROK + H_2$$

الكوكسيد البوتاسيوم

ويمكن تفسير هذه الحمضية الضعيفة للكحولات إلى أن زوج الإلكترونات الذى يربط ذرة الهيدروجين بذرة الأكسجين فى مجموعة الهيدروكسيل يزاح أكثر ناحية ذرة الأكسجين الأكثر سالبية كهربية مما يضعف من الرابطة التساهمية بين الهيدروجين والأكسجين وبالتالى يسهل كسر هذه الرابطة التساهمية القطبية (OH) ويحل الفلز محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل.

$$2\,C_2H_5OH_{(\ell)} + 2Na_{(s)} \longrightarrow \underset{\text{ايثوكسيد الصوديوم}}{2\,C_2H_5ONa_{(\ell)}} + \underset{\text{يشتعل بفرقعة}}{H_{2(g)}}$$

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل :

نظرا لاحتواء الكحولات على مجموعة الهيدروكسيل فأنها تتفاعل مع الأحماض الهالوجينية (HX).

فيتفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز الذى يضاف إليه كلوريد الخارصين كعامل حفز مكونا كلوريد الإيثيل .

$$C_2H_5OH_{(\ell)} + HCl_{(\ell)} \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

b) By reaction with phosphorus halide

$$R-OH \xrightarrow{PCl_5} R-Cl + HCl + POCl_3$$

$$R-OH \xrightarrow{SOCl_2} R-Cl + HCl + SO_2$$

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول $\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH\right)$:

تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثانى كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعا لنوع الكحول.

ويتركز فعل العامل المؤكسد على ذرات الهيدروجين المتصلة بمجموعة الكاربينول ويحولها إلى مجموعات هيدروكسيل - ولكن عندما تتصل مجموعتى هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزئ ماء ويتحول إلى مركب ثابت .

أ - أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين لأن مجموعة الكاربينول تكون متصلة بذرتى هيدروجين فعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الأولى يتكون الألدهيد وعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الثانية أيضا يتكون الحمض - فالإيثانول يتأكسد أولا إلى الأسيتالدهيد ثم إلى حمض الإيثانويك .

$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$

aldehyde acid

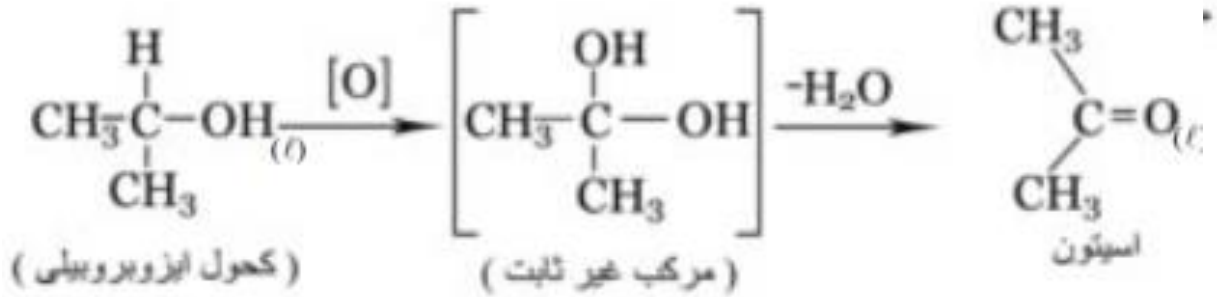
e.g.

$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2COOH$

propan-1-ol propionaldehyde propionic acid

ب- أكسدة الكحولات الثانوية :

حيث أن مجموعة الكاربينول فى الكحولات الثانوية تتصل بذرة هيدروجين واحدة فتتم الأكسدة فى خطوة واحدة وذلك بنفس الطريقة السابقة ويتكون الكيتون فمثلا يتأكسد الكحول الأيزوبروبيلى إلى الأسيتون(البروبانون) .

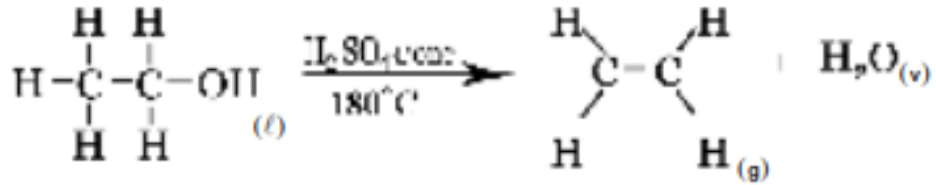


جـ - أكسدة الكحولات الثالثية :

حيث أن مجموعة الكاربينول لا تتصل بذرات هيدروجين لذا فهى لا تتأكسد تحت هذه الظروف.

٤- تفاعلات خاصة بجزئ الكحول كله :

تتفاعل الكحولات مع حمض الكبريتيك المركز ويتوقف ناتج التفاعل على عدد جزيئات الكحول ودرجة الحرارة فعندما تكون الحرارة $180^{\circ}C$ ينتزع جزىء ماء من كل جزىء واحد من الكحول.

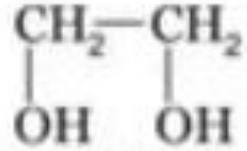


إذا كانت الحرارة $140^{\circ}C$ فإن حمض الكبريتيك المركز ينتزع جزىء ماء من كل جزيئين من الكحول .

$$C_2H_5OH_{(\ell)} \xrightarrow[140^{\circ}C]{H_2SO_4\ Conc.} C_2H_5-O-C_2H_{5(g)} + H_2O_{(v)}$$

ثنائى ايثيل اثير

الكحولات ثنائية الهيدروكسيل :

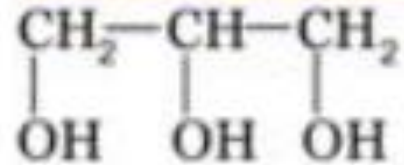
مثال : الإيثيلين جليكول  2,1 - ثنائى هيدروكسى إيثان

١- يستخدم فى مبردات السيارات فى المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد .

٢- نظرا للزوجته الشديدة يستخدم فى سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافة وأحبار الطباعة .

٣- يحضر منه بوليمر بولى إيثيلين جليكول (PEG) الذى يدخل فى تحضير ألياف الداكرون وأفلام التصوير وأشرطة التسجيل .

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل :

مثال : الجليسرول  1, 2,3 - ثلاثى هيدروكسى بروبان

١- يستخدم كمادة مرطبة للجلد فى مستحضرات التجميل والكريمات .

٢- يدخل فى صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة .

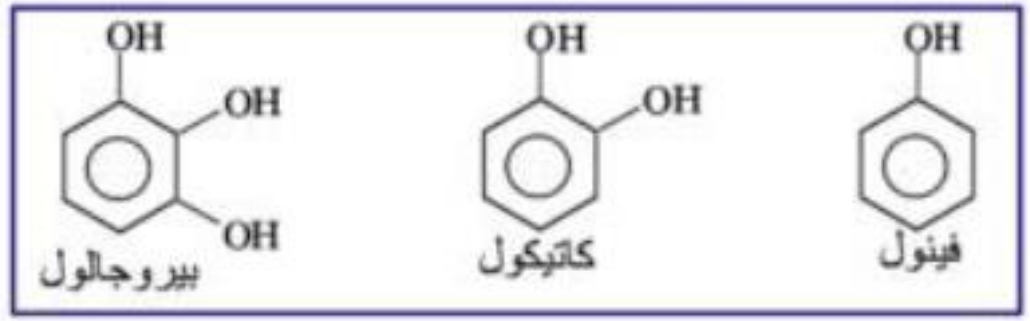
٢ - تجرى عليه عملية النيترة بواسطة خليط من حمضى الكبريتيك والنيتريك المركزين لتحضير مفرقعات النيتروجليسرين (ثلاثى نترات الجلسرين).

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH_{(\ell)} \end{array} + 3\,HO-NO_{2\,(\ell)} \xrightarrow[H_2SO_4]{Conc/\Delta} \begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_{2\,(\ell)} \end{array} + 3\,H_2O_{(v)}$$

كما يستخدم النيتروجليسرين أيضاً لتوسيع الشرايين فى علاج الأزمات القلبية .

الفينولات Phenols

الفينولات مركبات هيدروكسيلية أروماتية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل أو أكثر مباشرة بذرات كربون حلقة البنزين .



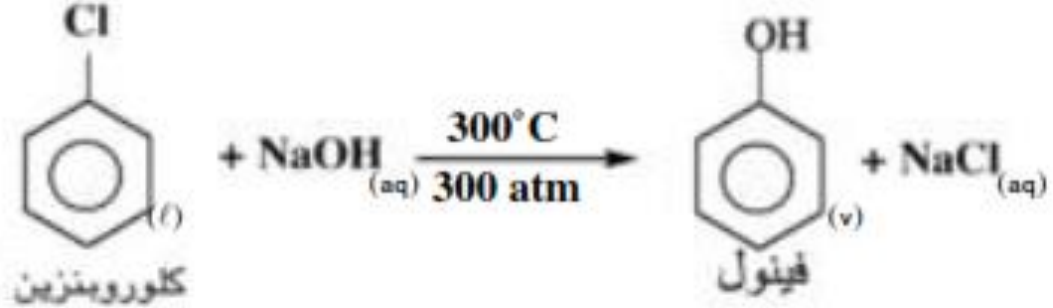
الفينول (حمض الكربوليك) C_6H_5-OH

الفينول مركب عضوى له أهمية صناعية كبيرة لاستخدامه كمادة أولية فى تحضير كثير من المنتجات مثل البوليمرات والأصباغ والمطهرات ومستحضرات السلسليك (كالأسبرين) وحمض البكريك .

طرق الحصول على الفينول :

١ - من التقطير التجزيئى لقطران الفحم .

٢ - من المركبات الهالوجينية الأروماتية بتحليلها مائياً وذلك بتسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم فى درجة حرارة مرتفعة $300^{\circ}C$ وضغط عال $300\ atm$.



الخواص الفيزيائية :

الفينول مادة صلبة كاوية للجلد لها رائحة مميزة - ينصهر عند $43^{\circ}C$ شحيح الذوبان فى الماء ويزداد ذوبانه فى الماء برفع درجة الحرارة حتى يمتزج به تماماً عند $65^{\circ}C$.

الخواص الكيميائية :

١ - حامضية الفينول مقارنة بالكحول :

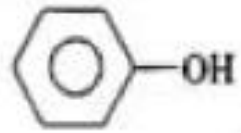
من المعروف أن الخاصية الحامضية ترجع إلى وجود أيون الهيدروجين الموجب ، ويتبين من الجدول التالى أن كلاً من الكحول والفينول يتفاعل مع الفلزات القوية مثل الصوديوم ويخرج الهيدروجين ، ويرجع ذلك إلى قطبية الرابطة (O-H) وتزداد هذه

الخاصية فى الفينولات والدليل على ذلك أنها تتفاعل مع القلويات مثل الصودا الكاوية لأن حلقة البنزين فى الفينولات تزيد من طول الرابطة بين H-O وتضعفها فيسهل إنفصال أيون الهيدروجين لذا يعتبر الفينول حمض ويسمى بحمض الكربوليك.

	الكحول	الفينول
أ- مع الصوديوم	$ROH + H_2$	$ONa + H_2$
ب-مع هيدروكسيد الصوديوم	لا يتفاعل	$ONa + H_2O$

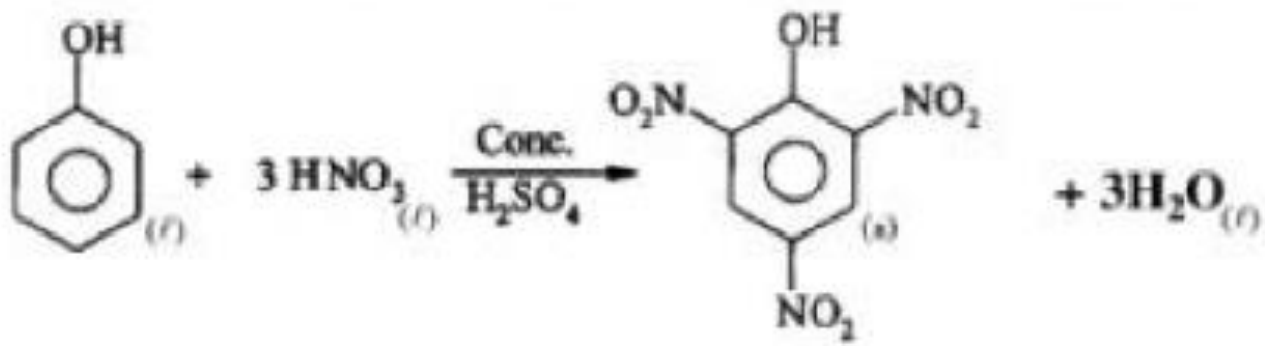
٢ - تفاعل الفينول مع الأحماض الهالوجينية مقارنة بالكحول :

تؤثر حلقة البنزين على الرابطة بين ذرة كربون حلقة البنزين فى الفينول وذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل فتقصر هذه الرابطة وتزداد قوة . لذا لا يمكن نزع مجموعة الهيدروكسيل من الفينولات بتفاعلها مع الأحماض وذلك عكس الكحولات .

مع HCl	الكحول $R\text{-}OH + HC\ell \longrightarrow RCl + H_2O$	 الفينول لا يحدث تفاعل لقوة الرابطة بين الأكسجين وحلقة البنزين

٢- نيترة الفينول :

يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المركز فى وجود حمض الكبريتيك المركز مكونا ثلاثى نيترو الفينول ويسمى تجارياً بحمض البكريك وهو مادة متفجرة - كما يستخدم كمادة مطهرة لعلاج الحروق وهو يصبغ الجلد باللون الأصفر ولا تسهل إزالته ويبقى عدة أيام إلى أن تتجدد طبقة الجلد الخارجية (البشرة).



ثلاثي نيتروفينول

حمض بكريك