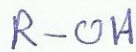


- structure of alcohols

تركيب الكحولات

ص 214

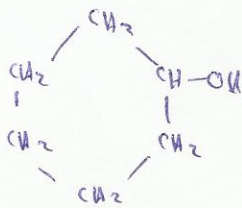


R = alkyl group such as: CH_3- , CH_3-CH_2- , ... etc

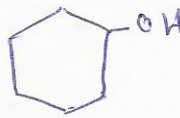
- alcohols may be open chain or cyclic

الكحولات قد تكون ذات سلسلة مفتوحة أو حلقة

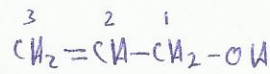
كما ان الكحولات يمكن ان تحتوي على ذرة هالوجين , احدى من ذرات



or

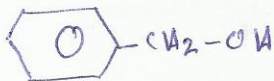


cyclohexanol



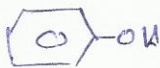
2-propen-1-ol

Allyl alcohol

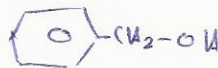


benzyl alcohol

- جميع الكحولات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل ($-OH$) وهي تعتبر المجموعة الفعالة والعنصر المحدد الخواص المميزة للكحولات , اما مجموعة الاكسيل (R) فيمكن ان تؤثر على سرعة تفاعل الكحول أو نوع التفاعل للكحول .
- المركبات التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيل ($-OH$) متصلة مباشرة بالحلقة الاروماتية (البنزينية) هي ليست كحولات وإنما هي فينولات (phenols) وهي تختلف عن الكحولات



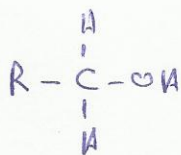
phenol



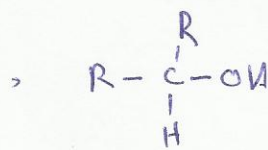
alcohol

- classification of alcohols

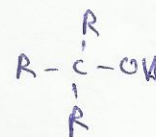
تصنيف الكحولات



primary
(1°)



secondary
(2°)



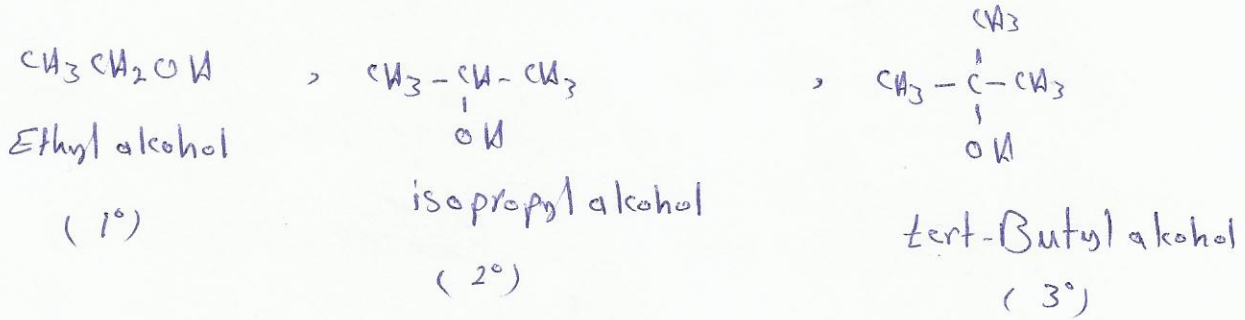
Tertiary
(3°)

Nomenclature of alcohols

تسمية الكحولات

215

Common names الأسماء الشائعة

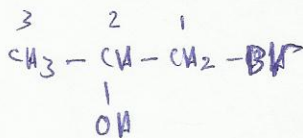


هنا تذكر اسم سلسلة الألكيل + المقطوع alcohol

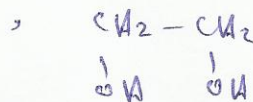
IUPAC names التسمية النظامية

- 1- اختيار أطول سلسلة تحتوي على مجموعة (OH) والرقم يكون من جهة (OH)
- 2- تذكر رقم المجموعة المعقوفة ثم اسم المجموعة المعقوفة
- 3- تذكر اسم سلسلة الألكان مع الاستبدال المقطوع أو النهاية (e) بالمقطع (ol) مع ذكر رقم اتصال المجموعة (OH)

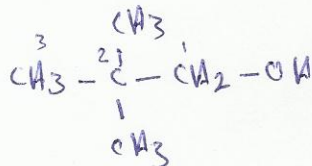
Ex:



1-Bromo-2-propanol

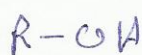


1,2-Ethandiol



2,2-Dimethyl-1-propanol

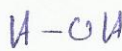
physical properties of alcohols



alcohol

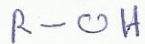


alkane



water

- الكحولات هو تركيب من الألكانات والماء ، ان مجموعة (OH) تعطي صفات فيزيائية مميزة للكحولات وان مجموعة الألكيل (R) وبالأخص إذا كان بشكل وتجميع الألكيل



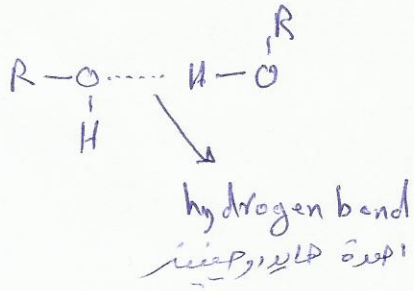
(لا تالأكسجين) على ساليته من الحايون

تكون في تلك الصفات

الكحولات هي مركبات قطبية

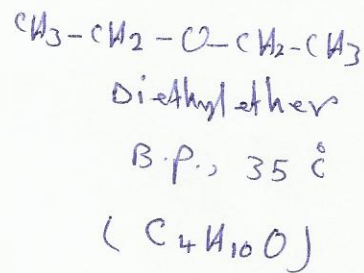
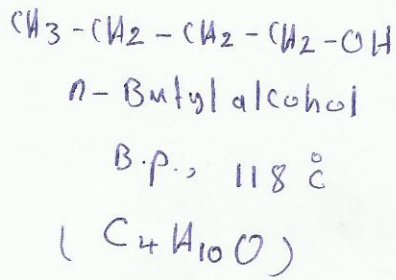
أي أنها تذوب في المذيبات القطبية

3 // 1- الهيدروكسيلات المحتوية (OH) يتأثر بها ذرة الأكسجين ذات السالبية الكهربية العالية
أي أن الكحولات قادرة على تكوين تأثر هيدروجيني وتسمى الألفة بالأكسجين الهيدروجينية

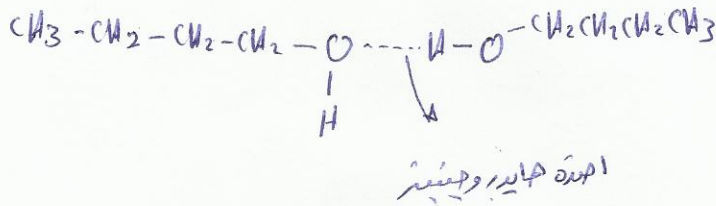


2- تؤثر الألفة الهيدروجينية على بعض الخواص الفيزيائية
للـكحولات مثل درجة الغليان (boiling points)
حيث أن وجود التأثر الهيدروجيني وتكوين الألفة
الهيدروجينية يزيد من درجة الغليان

Ex. الكحولات لها درجة غليان أعلى من الإثيرات رغم تساوي
عدد ذرات الكربون



والسبب هو قابلية الكحولات على تكوين أكسدة هيدروجينية مع كل من هيدروكسيلات محتوية
(OH) وأن هذه الألفة الهيدروجينية تحتاج إلى طاقة عالية لكسرها ولذلك تكون
أعلى درجة غليان



أما الإثيرات فلا تحتوي على ذرة هيدروجين مرتبطة بالأكسجين فلا تكون أكسدة هيدروجينية
وبالتالي درجة الغليان تكون أقل

3- الكحولات القوية متفكرية ذات درجات غليان أعلى من الكحولات المتفكرية
كما تزداد درجات الغليان بزيادة عدد ذرات الكربون

4- كلما تزداد عدد ذرات الكربون في سلك الكحولات يقلل من ذوبانيته واستزاج الكحولات
مع الماء لأن بزيادة ذرات الكربون (أكثر من خمس ذرات فما فوق) يزداد الجذر
الغير قطبي مما يقلل الاستزاج مع الماء

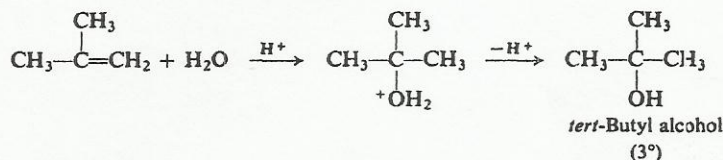
Industrial source of alcohols

المصادر الصناعية للكحول

498

ALCOHOLS I. PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES

CHAP. 15



be obtained only those alcohols whose formation is consistent with the application of Markovnikov's rule: for example, isopropyl but not *n*-propyl, *sec*-butyl but not *n*-butyl, *tert*-butyl but not isobutyl. Thus the *only* primary alcohol obtainable in this way is ethyl alcohol.

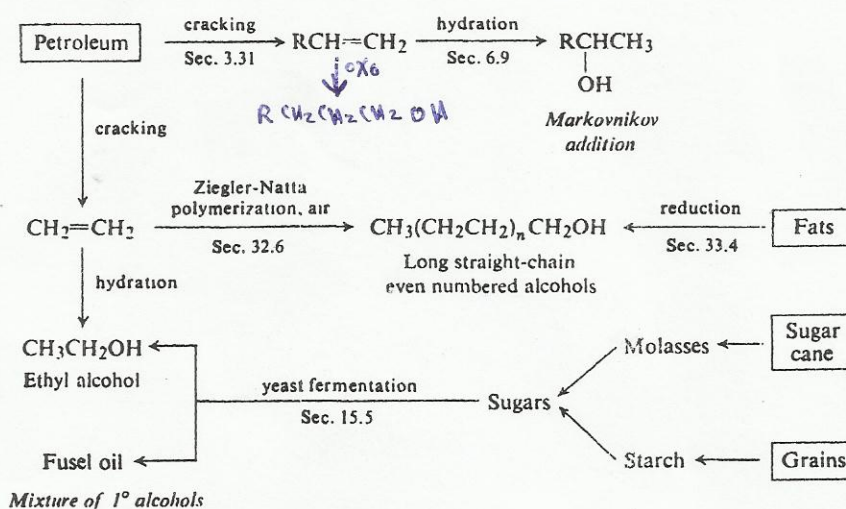
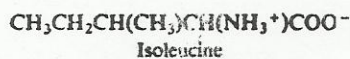


Figure 15.1. Industrial sources of alcohols.

(b) **Fermentation of carbohydrates.** Fermentation of sugars by yeast, the oldest synthetic chemical process used by man, is still of enormous importance for the preparation of **ethyl alcohol** and certain other alcohols. The sugars come from a variety of sources, mostly molasses from sugar cane, or starch obtained from various grains; the name "grain alcohol" has been given to ethyl alcohol for this reason.

When starch is the starting material, there is obtained, in addition to ethyl alcohol, a smaller amount of *fusel oil* (German: *Fusel*, inferior liquor), a mixture of primary alcohols: mostly isopentyl alcohol with smaller amounts of *n*-propyl alcohol, isobutyl alcohol, and 2-methyl-1-butanol, known as *active amyl alcohol* (*amyl* = *pentyl*).

Problem 15.5 The isopentyl and active amyl alcohols are formed by enzymatic transformation of the amino acids *leucine* and *isoleucine*, which come from hydrolysis of protein material in the starch.



Fermentation of carbohydrates

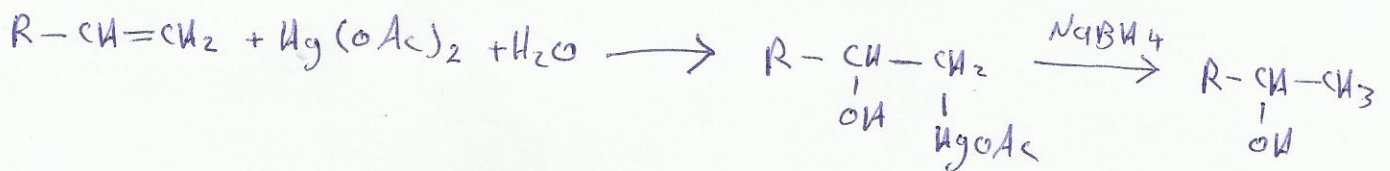
تخمير الكربوهيدرات

تخمير السكريات بواسطة الخميرة - يصير من المنتجات: الكحوليات القوية المستخدمة بواسطة الإنسان
لتخمير الكحول (Ethanol) وبقية الكحوليات. ان السكريات تأتي من مصادر مختلفة
مثل قصب السكر أو starch (القمح)، وعندما تتحلل الخميرة في الإيثانول
الذي يرتبط بكمية قليلة من fusel oil (زيت كحول) والذي هو مزيج من كحول أولية
مثل isobutyl alcohol، n-propyl alcohol، isopentyl alcohol
2-methyl-1-butanol

Preparation of alcohols

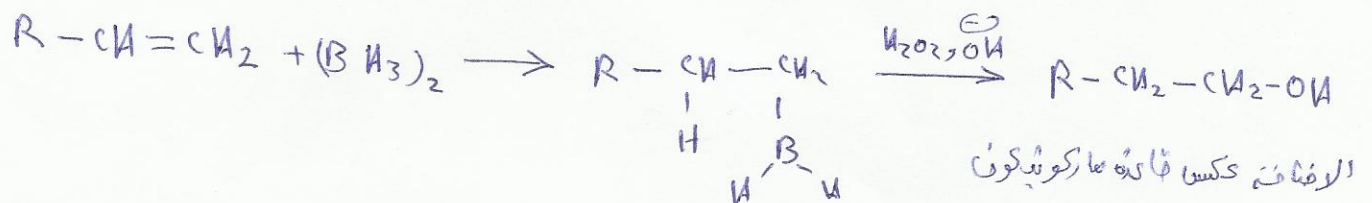
هيكل تخمير الكحوليات

1. oxymercuration-demercuration



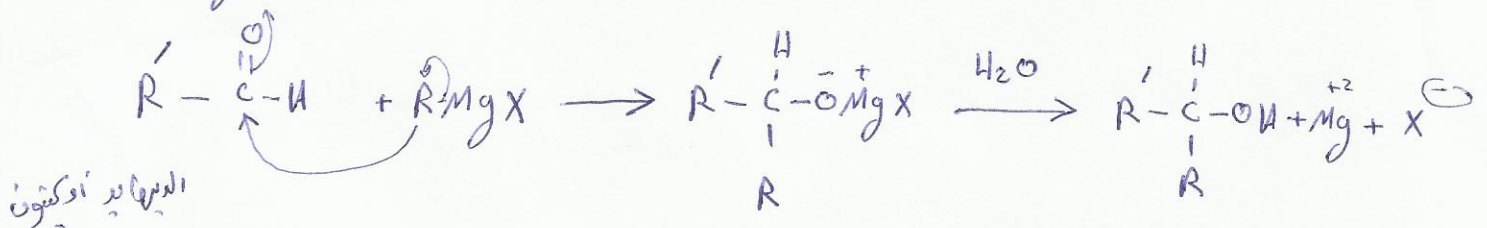
الإضافة حسب قاعدة ماركونيكوف

2. Hydroboration-oxidation

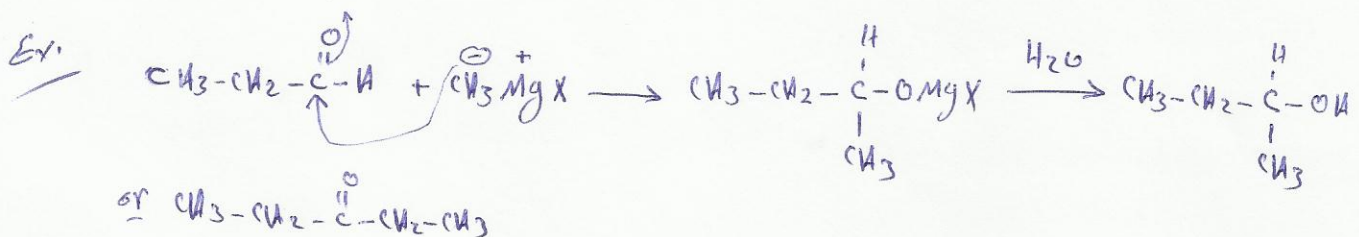


الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف

3. Grignard synthesis



الدهيد أوكسجين

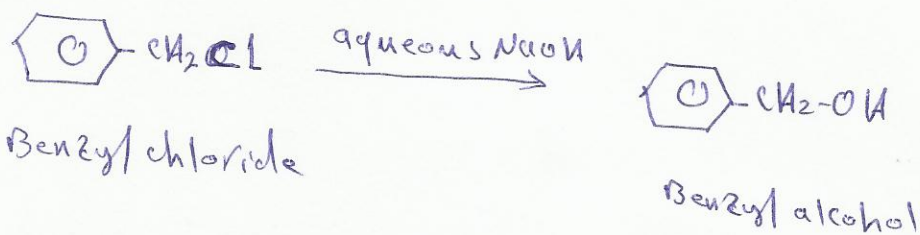


4 - Hydrolysis of alkyl halides

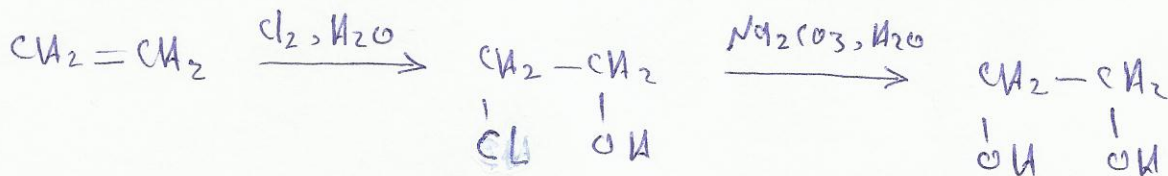
التحليل المائي للهاليدات الألكيل

6

Ex.



Ex.

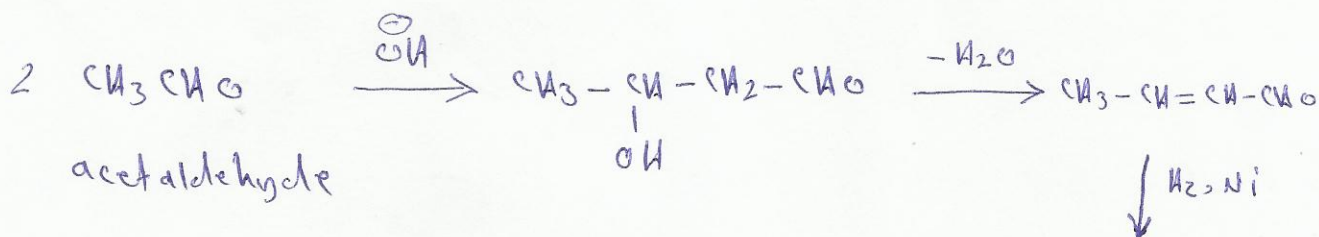


1,2-Ethanediol

5 - Aldol condensation

التكثيف الألدولي

Ex.

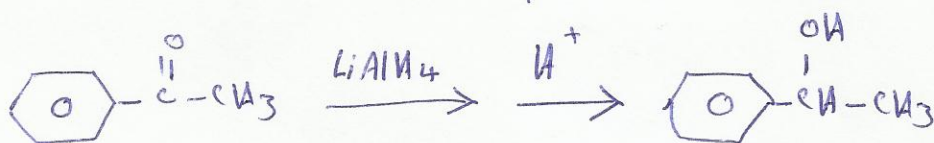


n-Butyl alcohol

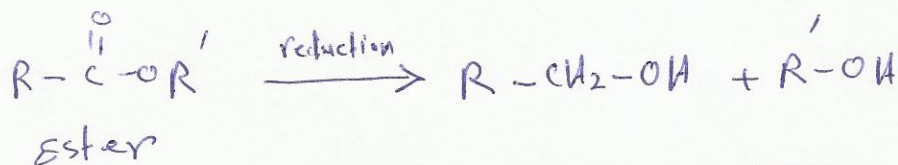
إختزال مركبات الكربونيل

6 - Reduction of carbonyl compounds

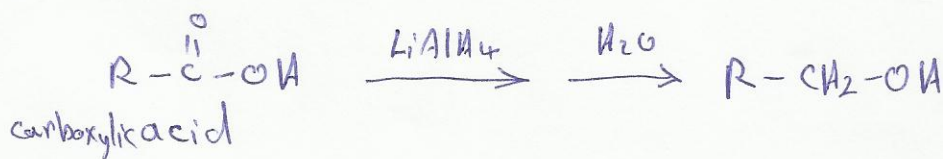
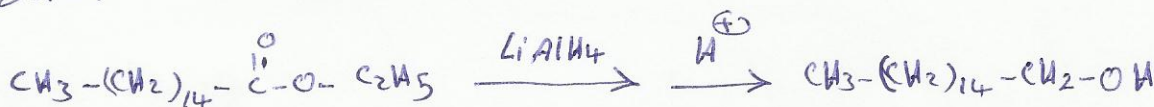
Ex.



7 - Reduction of acids and esters



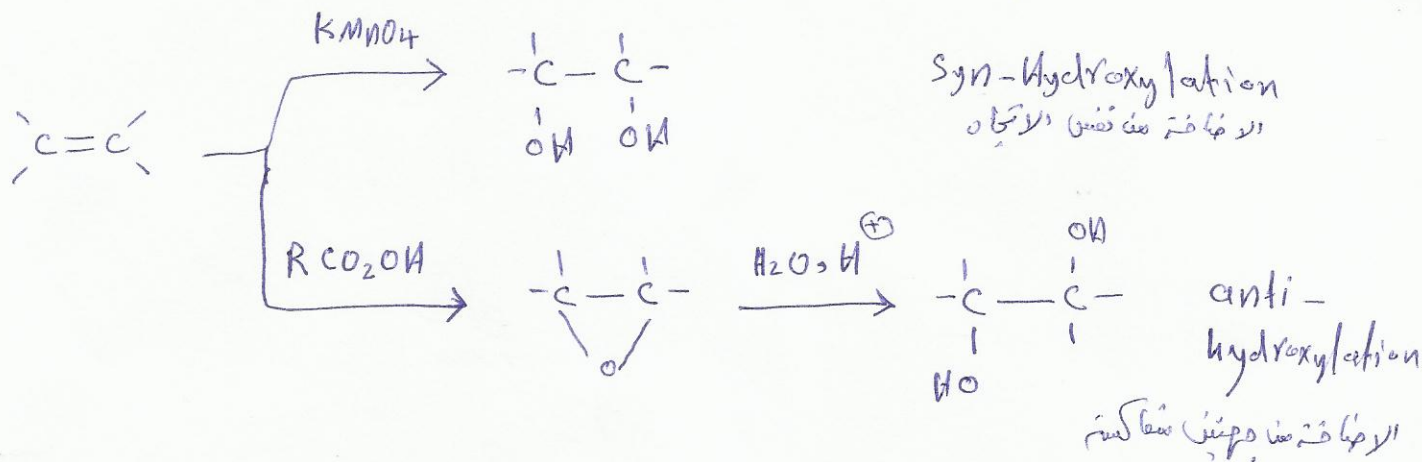
Ex.



8- Hydroxylation of alkenes

تكوين هيدروكسيلات للأكسيدات

7



Reaction of alcohols

تفاعلات الكحولات

224

1- Reaction with hydrogen halides

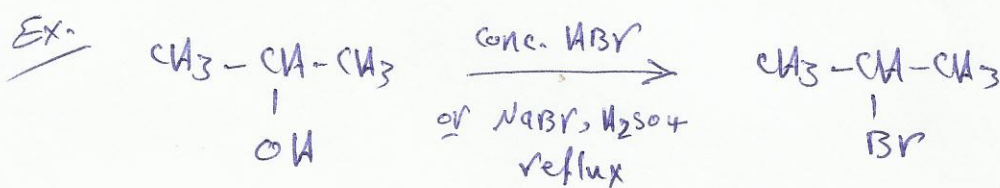
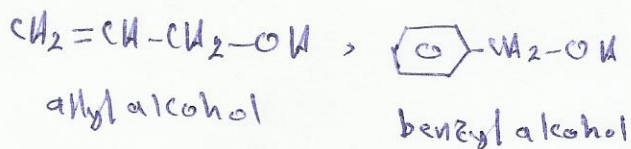
التفاعلات الثلاث الأولى
 تحدث فيها كسر الرابطة بين الكربون والأكسجين
 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{X}$



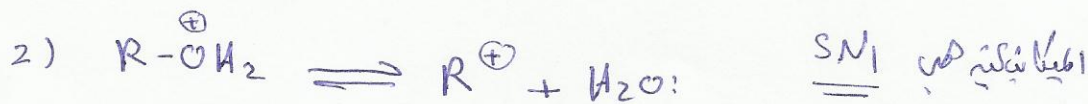
R may rearrange

Reactivity of HX: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

Reactivity of ROH: $\text{allyl, benzyl} > 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$



Mechanism

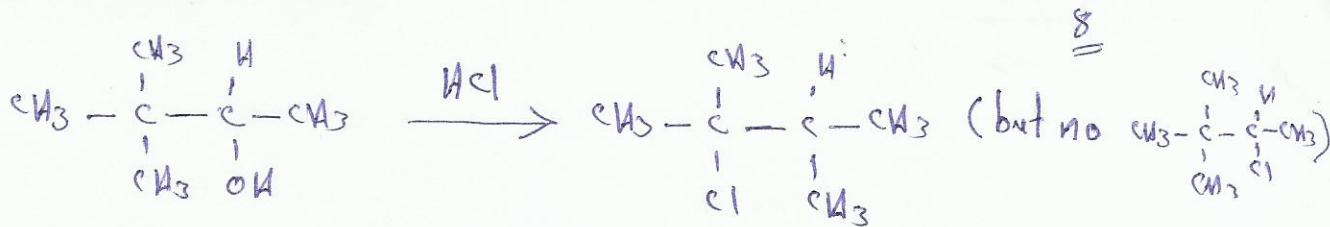


(rearrangement)

في هذا التفاعل يحدث على احدى طرفي

وكما يلي

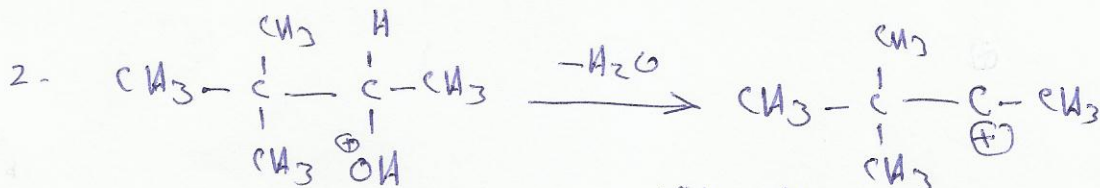
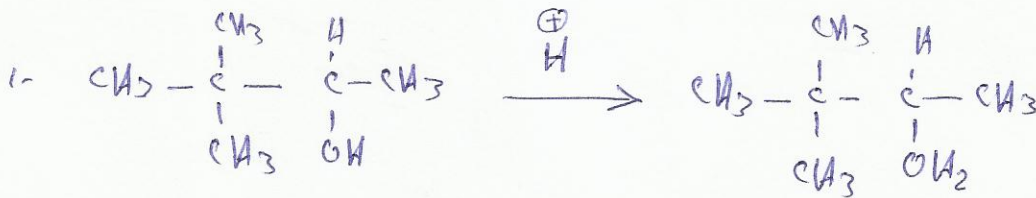
Ex.



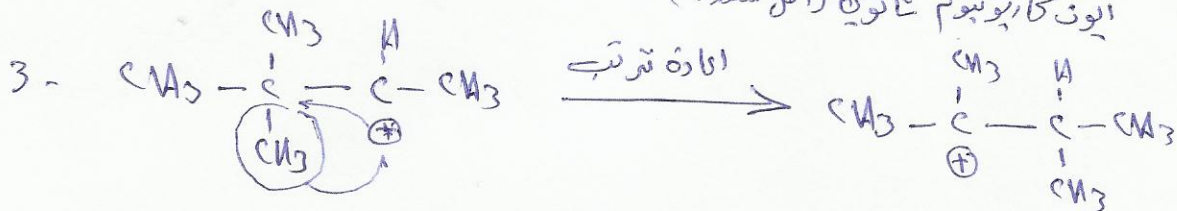
3,3-Dimethyl-2-butanol

2-chloro-2,3-dimethylbutane

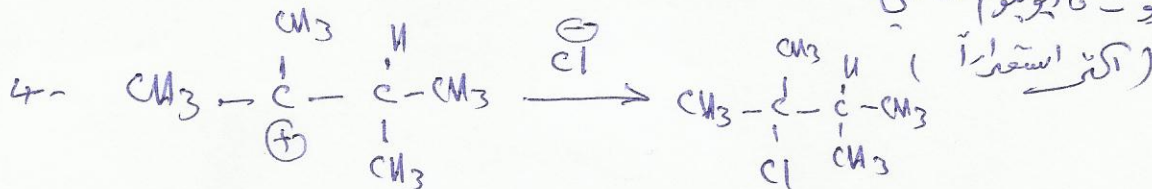
Mech.



ایون کا پروٹیم ثانوی (اقل مستعداً)



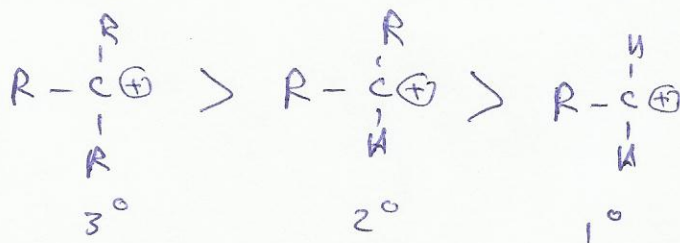
ایون کا پروٹیم ثالثی



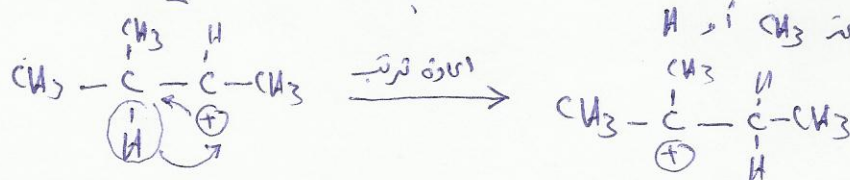
(اکثر مستعداً)

$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
← تدرار الاستعداد

ترتیب استعداد ایون الکا پروٹیم



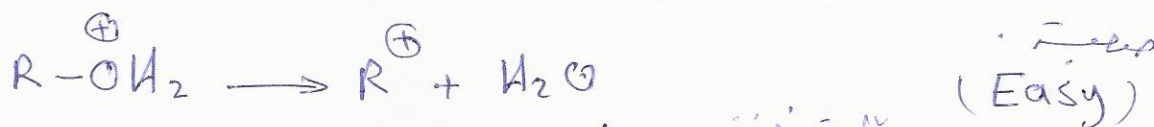
تحدت انارڈ الترقب من ایون کا پروٹیم اولی ← ثانوی اورتالثی
اومتثانوی ← ثالثی



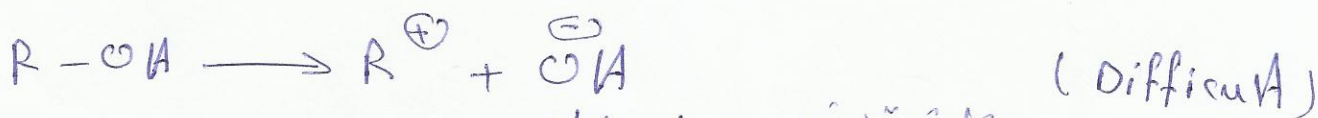
ایون کا پروٹیم ثانوی
اقل مستعداً

ایون کا پروٹیم ثالثی
اکثر مستعداً

ملحوظة: ⁹ أن فئات الجزيئات (OH) لا يتم إلا بوجود الكاتيونات (OH⁺) على



صعبة (Easy)
قاعدة ضعيفة weak base
مجموعة مغادرة جيدة good leaving group

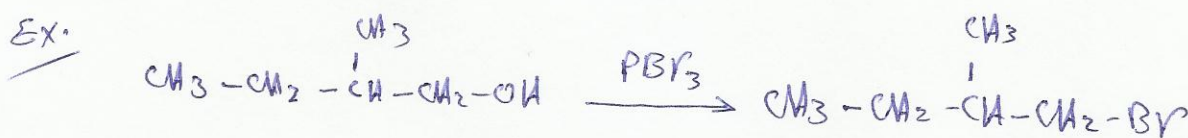


(Difficult)
قاعدة قوية strong base
مجموعة مغادرة ضعيفة poor leaving group

2 - Reaction with phosphorus trihalides ⁹ التفاعل مع ثلاثي هاليد الفسفور

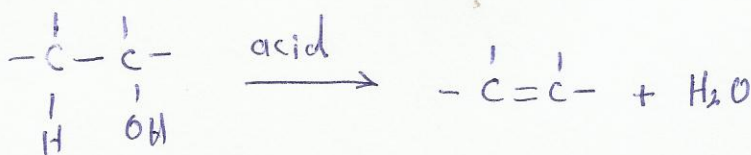


($PX_3 = PBr_3, PI_3$)



3 - Dehydration

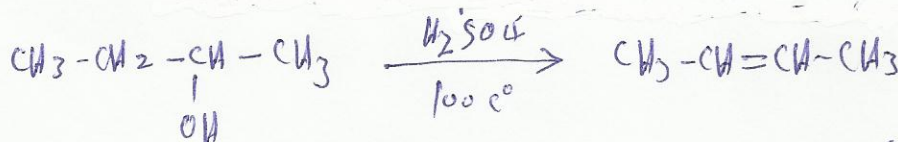
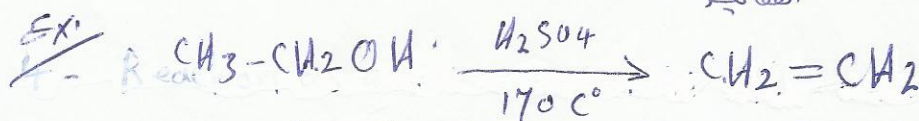
سحب جزيئية الماء



Rearrangement may occur

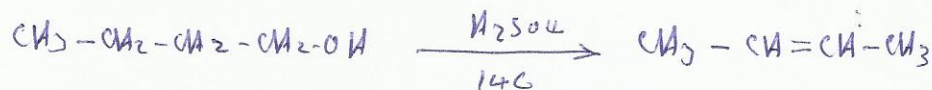
يمكن حدوث إعادة ترتيب في هذا التفاعل

Reactivity of ROH: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
الفعالية



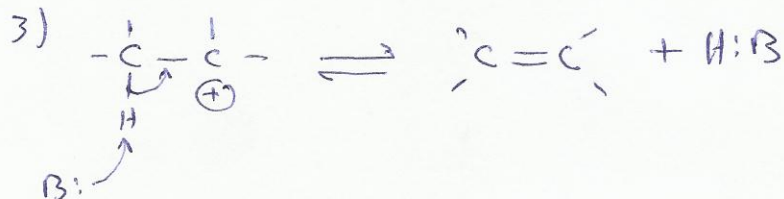
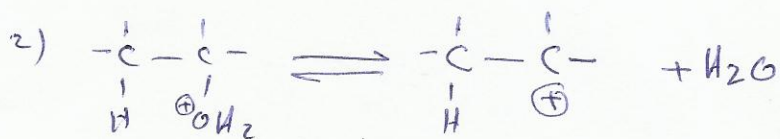
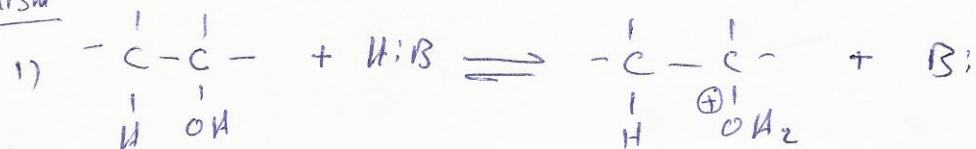
هنا في تكوين المركبات نتبع قاعدة (Saytzeff's rule) أي أن الأمية المزدوجة تفضل أن تكون في الوسط لأن الأكثر استقراراً

Ex.

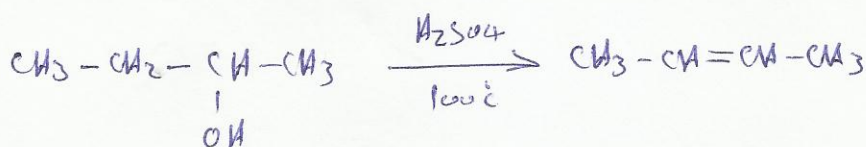


Mechanism

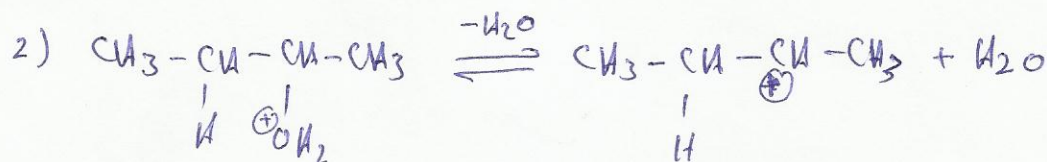
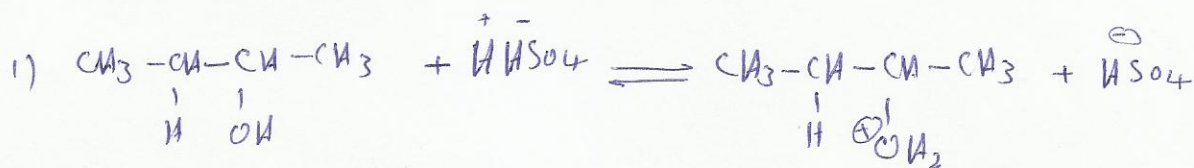
ميكانيزم



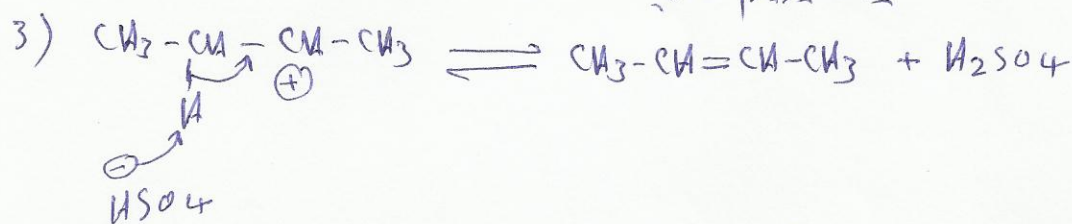
Ex.



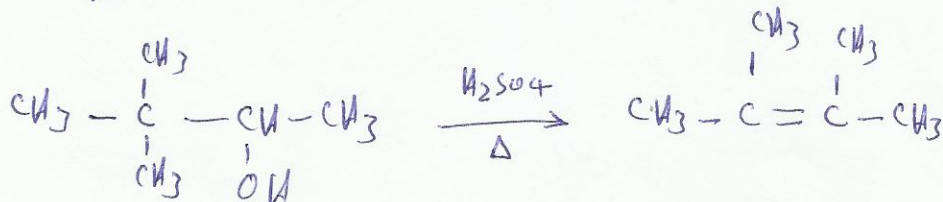
mech.



أيون كاربونيوم ثانوي



Ex.



المطلوب ميكانيك هذا التفاعل .

4 - Reaction as acids : Reaction with active metals

11

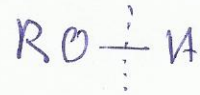
تفاعل الكحولات كحموض : التفاعل مع الفلزات النشطة



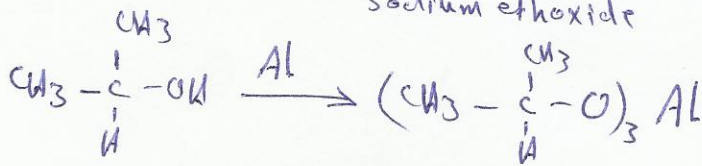
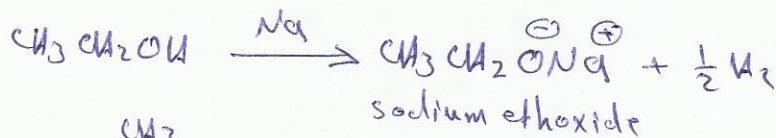
$M = Na, K, Mg, Al, \dots$

Reactivity of ROH : $(CH_3OH) 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

التفاعلات الثلاثة الأخرى
يجوز فيها كسر للألفة بين
الهيدروكسيل والأكسجين



Ex.



الكحولات يمكن أن تتفاعل كحموض أو كقواعد



stronger
base

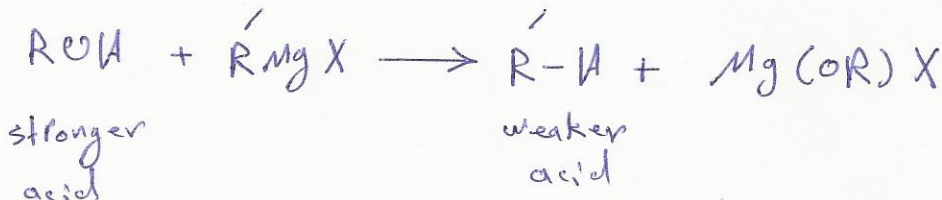
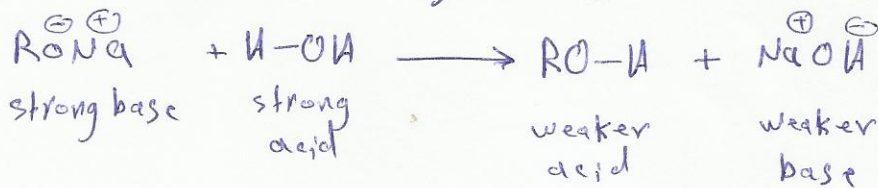
weaker
base

هنا سلك الكحول كقاعدة قوية



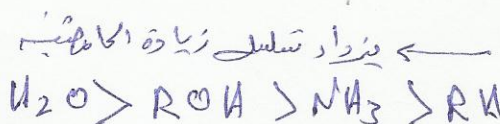
A weak acid

A strong base

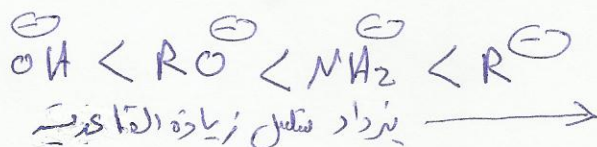


هنا سلك الكحول كحمض قوي

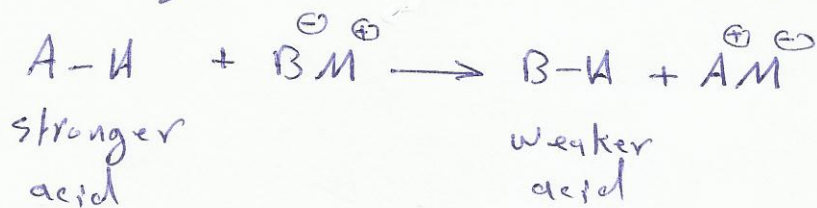
Relative acidity



Relative basicities



One compound is shown to be a stronger acid than another by its ability to displace the second compound from salts.



يكون المركب أقوى إذا كان من المركب الآخر بواسطة قابليته على إزاحة المركب الثاني من الملح.

water
slightly
(H₂O)



alcohol



مجموعة رافعة

مجموعة ساهبة



مجموعة الخلية

- لتفسير الاختلاف الحمضي بين الكحولات والماء

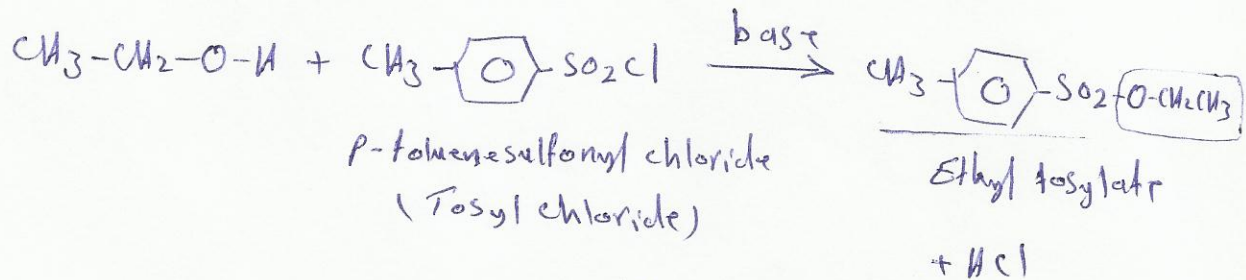
المركب الحمضي هو المركب الذي يفقد بسهولة البروتون. وكلما اتجهت الهيدروجين بذرة ذات كهروسالبية عالية مشهورة فقطرة الهيدروجين، وكلما اتجهت جميع رافعة بالذرة ذات الكهروسالبية يقلل من فقد الهيدروجين ويجعل المركب أقل حمضية، أما عند اتجهت جميع ساهبة بالذرة ذات الكهروسالبية فإن يزيد من فقد الهيدروجين ويجعل المركب أكثر حمضية.

في مائتنا الخلية ثبات OH تتجهل بمجموعة (-C=O) وهي مجموعة ساهبة فتسبب هذا فقد البروتون.

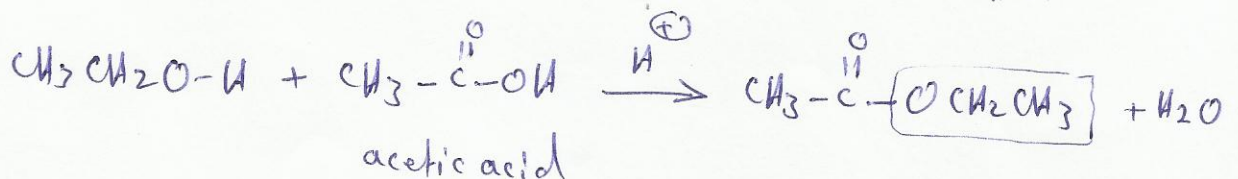
5 - Ester formation

تكوين الاسترات

Ex.



Ex.

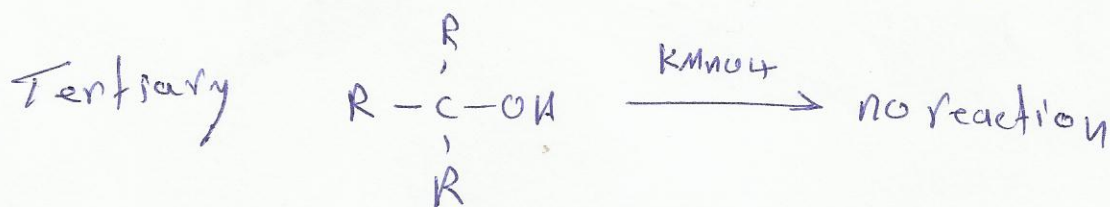
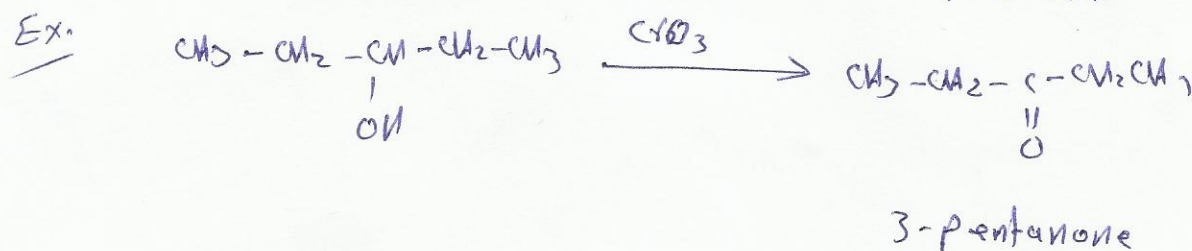
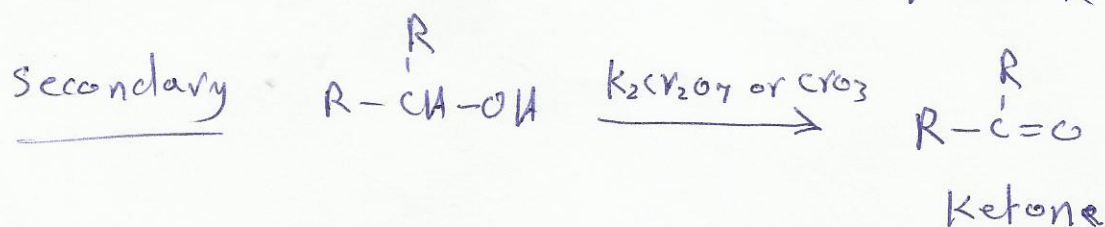
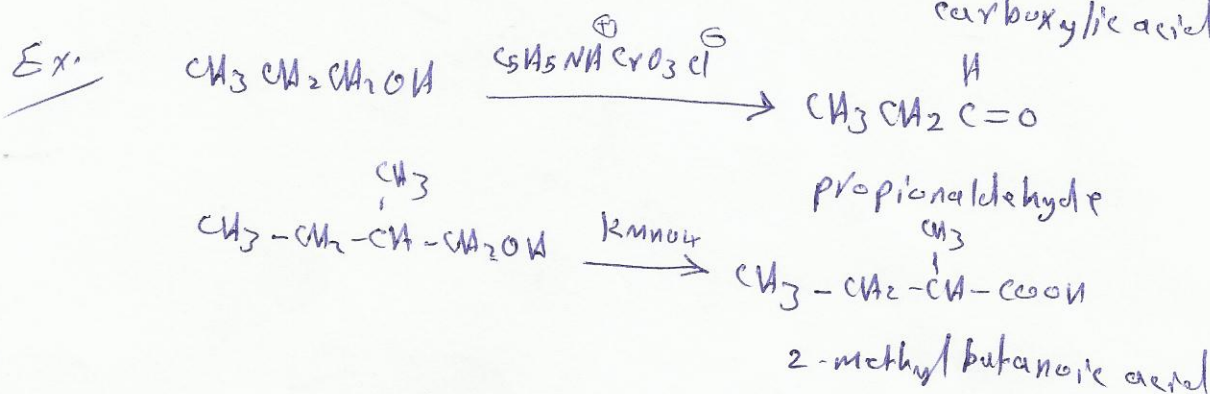
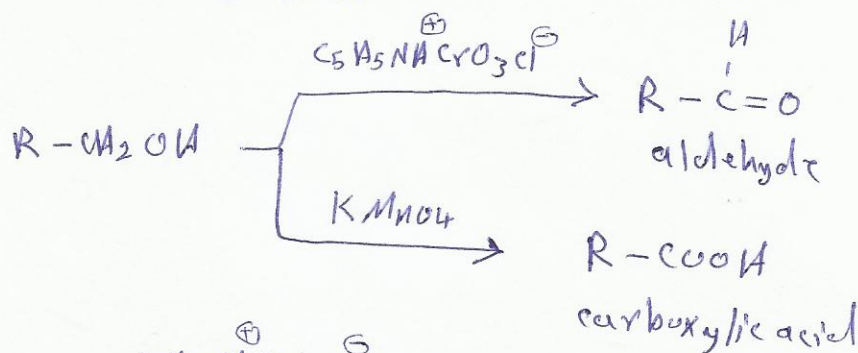


6- oxidation

تفاعل الأكسدة

13

Primary



اسماء مرکبات الکحول

کتابہ قدیم } تعاملت الکحولے
 540 م ch. 16
 571 م ch. 17
 617 م ch. 19

SEC. 15.4

PHYSICAL PROPERTIES

495

Alcohols, in contrast, contain the very polar —OH group. In particular, this group contains hydrogen attached to the very electronegative element, oxygen, and therefore permits hydrogen bonding (Sec. 1.19). The physical properties (Table 15.1) show the effects of this hydrogen bonding.

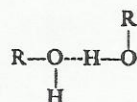


Table 15.1 ALCOHOLS

Name	Formula	M.p., °C	B.p., °C	Density at 20°C	Solub., g/100 g H ₂ O
Methyl	CH ₃ OH	- 97	64.5	0.793	∞
Ethyl	CH ₃ CH ₂ OH	-115	78.3	.789	∞
<i>n</i> -Propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-126	97	.804	∞
<i>n</i> -Butyl	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	- 90	118	.810	7.9
<i>n</i> -Pentyl	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	- 78.5	138	.817	2.3
<i>n</i> -Hexyl	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	- 52	156.5	.819	0.6
<i>n</i> -Heptyl	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	- 34	176	.822	0.2
<i>n</i> -Octyl	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	- 15	195	.825	0.05
<i>n</i> -Decyl	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	6	228	.829	
<i>n</i> -Dodecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH	24			
<i>n</i> -Tetradecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ OH	38			
<i>n</i> -Hexadecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	49			
<i>n</i> -Octadecyl	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₂ OH	58.5			
Isopropyl	CH ₃ CHOHCH ₃	- 86	82.5	.789	∞
Isobutyl	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	-108	108	.802	10.0
<i>sec</i> -Butyl	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	-114	99.5	.806	12.5
<i>tert</i> -Butyl	(CH ₃) ₃ COH	25.5	83	.789	∞
Isopentyl	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	-117	132	.813	2
<i>active</i> -Amyl	(-)-CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH		128	.816	3.6
<i>tert</i> -Pentyl	CH ₃ CH ₂ C(OH)(CH ₃) ₂	- 12	102	.809	12.5
Cyclopentanol	<i>cyclo</i> -C ₅ H ₉ OH		140	.949	
Cyclohexanol	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ OH	24	161.5	.962	
Allyl	CH ₂ =CHCH ₂ OH	-129	97	.855	∞
Crotyl	CH ₃ CH=CHCH ₂ OH		118	.853	16.6
Methylvinyl- carbinol	CH ₂ =CHCHOHCH ₃		97		
Benzyl	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	- 15	205	1.046	4
α -Phenylethyl	C ₆ H ₅ CHOHCH ₃		205	1.013	
β -Phenylethyl	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	- 27	221	1.02	1.6
Diphenylcarbinol (Benzhydrol)	(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	69	250		0.05
Triphenylcarbinol	(C ₆ H ₅) ₃ COH	162.5			
Cinnamyl	C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH	33	277.5		
Ethylene glycol	CH ₂ OHCH ₂ OH	- 16	197	1.113	
Propylene glycol	CH ₃ CHOHCH ₂ OH		187	1.040	
1,3-Propanediol	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH		270	1.060	
Glycerol	HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	18	290	1.261	
Pentaerythritol	C(CH ₂ OH) ₄	260			6