

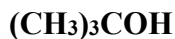
الكحولات Alcohols

الكحولات هي مجموعة من المركبات التي لها الرمز العام : ROH، حيث

R تمثل أى مجموعة ألكيل. وتلك المجموعة (R) قد تكون أولية Primary

- ثانوية Secondary - ثالثية Tertiary وقد تكون أيضا ذات سلسلة مفتوحة

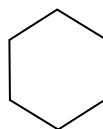
Open-chain أو حلقة Cyclic أو حلقة عطرية An aromatic ring



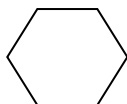
tert-butyl alcohol



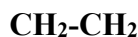
Allyl alcohol



Cyclohexanol



Benzyl alcohol



Ethylene-chlorohydrin

والكحولات تقسم تبعا لذرة الكربون الحاملة لمجموعة الـ OH- الى



Primary (1°)



Secondary (2°)



Tertiary (3°)

تسمية الكحولات : Nomenclature

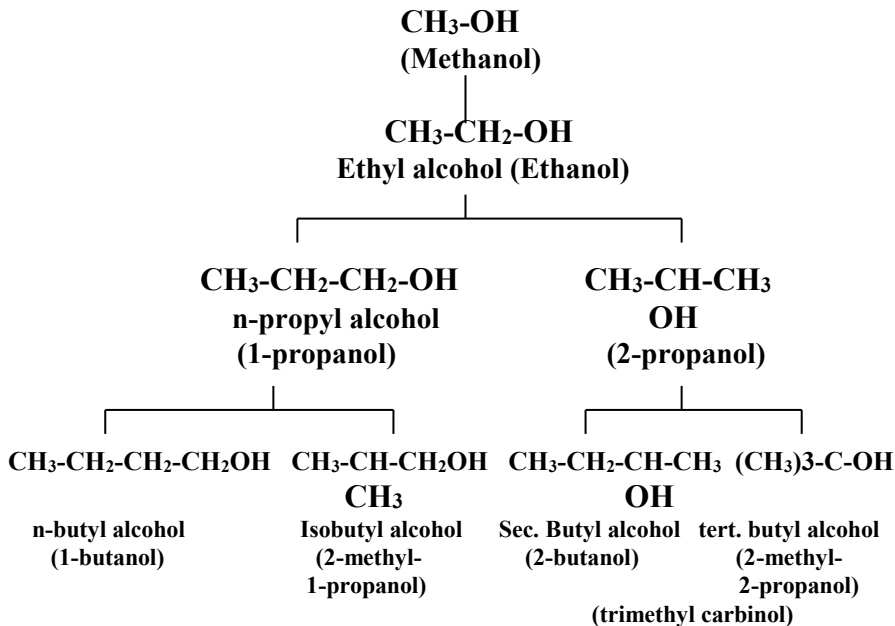
تسمى الكحولات أما بالتسمية الشائعة (carbinol system)

Common names على أساس أن الكحولات تعتبر مشتقة من كحول

الميثايل أو الكربينول Carbinol ويستخدم ميثانول أو كربينول عند التسمية.

وتبعاً لنظام IUPAC فإن الكحولات تسمى باسم الهيدروكربون التي أشتقت منها منتهية بالمقطع (ol). كذلك في حالة زيادة عدد ذرات الكربون عن اثنين يضاف أحياناً رقماً للدلالة على وضع مجموعة الأيدروكسيل مع مراعاة ترقيم ذرات الكربون من الجانب القريب من مجموعة الأيدروكسيل ويحدد كذلك وضع المجاميع الأخرى بواسطة أرقام.

OH	CH ₃
CH ₃ -CH-CH ₃ 2-propanol	CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₂ OH 2-methyl-1-butanol
CH ₃	C ₆ H ₅
CH ₃ -C-CHOH-CH-CH ₃	C ₆ H ₅ -C-OH
CH ₃ CH ₃ 2, 2, 4-trimethyl pentan-3-ol.	C ₆ H ₅ Triphenyl carbinol



وتقسم الكحولات تبعا لعدد مجموعات الأيدروكسيل التى توجد فى الجزيء فاذا وجدت مجموعة أيدروكسيل واحدة سُمى أحادى الهيدروكسيل واذا وجدت مجموعتان سُمى ثنائى الهيدروكسيل واذا وجدت ثلاث مجموعات سُمى ثلاثى الهيدروكسيل وأكثر من ذلك سُمى عديد الهيدروكسيل.

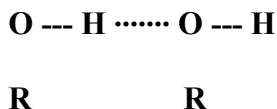
$\text{CH}_3\text{-OH}$	$\text{CH}_2\text{-OH}$ $\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_2\text{-OH}$ CH - OH $\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_2\text{-OH}$ $(\text{CHOH})_4$ $\text{CH}_2\text{-OH}$
أحادى الهيدروكسيل	ثنائى الهيدروكسيل	ثلاثى الهيدروكسيل	عديد الهيدروكسيل

الخواص الطبيعية للكحولات Physical properties:

للـكحولات درجة غليان أعلى بكثير من درجة غليان الألكان المشتقة منها فمثلا الأيثان درجة غليانه $-88,6^\circ\text{م}$ فإن الأيثانول درجة غليانه $78,3^\circ\text{م}$ ، البروبان درجة غليانه -45°م فان البروبانول درجة غليانه $97,2^\circ\text{م}$ وتزداد درجة الغليان بارتفاع الوزن الجزيء : الميثانول $66,7^\circ\text{م}$ ، الأيثانول $78,3^\circ\text{م}$ ، بيوتانول $117,5^\circ\text{م}$ ، هكسانول $155,8^\circ\text{م}$. كما أن المركبات المحتوية على أكثر مجموعة هيدروكسيل لها درجة غليان أعلى من الكحولات المحتوية على أكثر من مجموعة هيدروكسيل لها درجة غليان أعلى من الكحولات المحتوية على أكثر من مجموعة أيدروكسيل واحدة. فمثلا :

Ethanol : $78,3^\circ\text{م}$	Ethenediol : $197,5^\circ\text{م}$
Propanol : $97,2^\circ\text{م}$	Propan 1, 3 diol : 214°م
	propane triol : 290°م

ويرجع ارتفاع درجة غليان الكحولات الى ظاهرة تجمع الجزيئات والذي يعزى الى ظاهرة الرابطة الهيدروجينية **Hydrogen bonding** ومعنى ذلك أن ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الأكسجين فى جزيء الكحول تنجذب الذرة جزيء آخر مكونة شبه قنطرة تربط ذرتى الأكسجين الجزيئين.

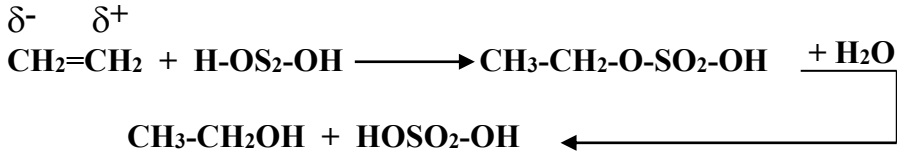


ويرجع ذلك الى ظاهرة الكهروسالبية **electronegativity** أو مدى مقدرة الأكسجين على جذب الألكترونات.

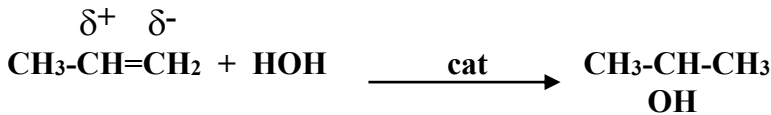
وتميل الكحولات الى الذوبان فى الماء أو الاختلاط بالماء ويتوقف مدى هذا الذوبان أو الاختلاط على نسبة مجموعة الأيدروكسيل الى طول سلسلة الكربون فمثلا المركبات $\text{CH}_3\text{-OH}$ ، $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ، $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ كلها تذوب فى الماء بينما كلما زادت سلسلة الكربون فان قابلية الجزيء للذوبان تقل الى أن ينعدم الذوبان فى الجزيئات طويلة السلسلة ونجد أنه كلما زادت عدد مجموعات الهيدروكسيل فى الجزيء تزيد قابلية الجزيء للذوبان فى الماء فمثلا كحول المانيتول المحتوى على ٦ مجموعات أيدروكسيل شديد الذوبان فى الماء $\text{CH}_2\text{OH-(CHOH)}_4\text{-CH}_2\text{OH}$ وهذا يرجع الى زيادة قطبية الجزيء **Polarity**.

طرق تحضير الكحولات : Preparation of alcohols

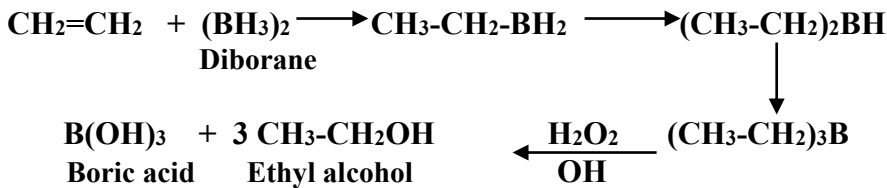
١- من الألكينات : بمعاملتها بحامض الكبريتيك ذات تركيز معين ثم إجراء التحليل المائي لكبريتات الألكيل الحامضية الناتجة.



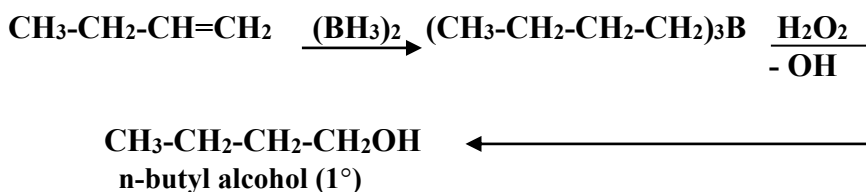
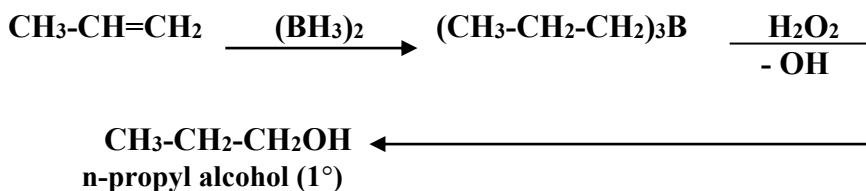
وفى هذا التفاعل يرتبط حامض الكبريتيك مع جزء الألكين كخطوة وسطية فى التفاعل ثم يتحلل مائيا معطيا الكحول المنظر والأيثيلين هو اللكين الوحيد الذى يعطى كحول أول أما باقى الألكينات فتعطى كحولات ثانية أو ثالثة تبعا لتركيبها.



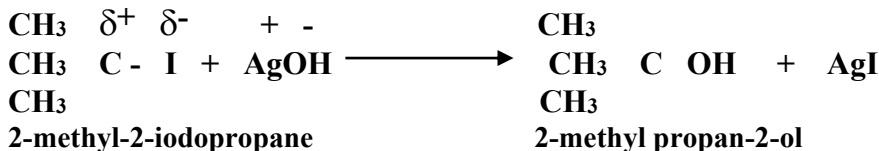
وتوجد طريقة أخرى لتحضير الكحولات من الألكينات يطلق عليها **Hydroboration-oxidation** وفى هذه الطريقة يتفاعل الألكين مع مركب الداى بوران **Diborane** وينتج ألكيل بوران (**R₃B**) وهذا المركب ممكن أكسدته بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين **H₂O₂** وهذا التفاعل فيه مجموعة **OH** تحل محل البورون.



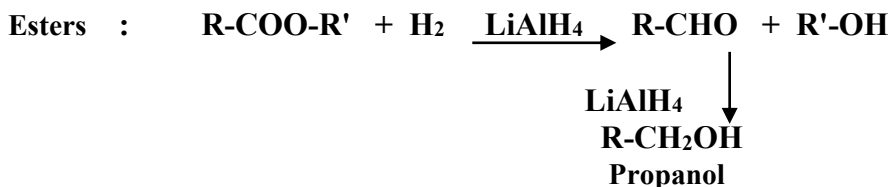
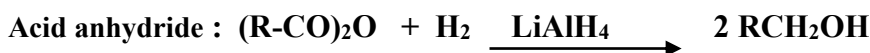
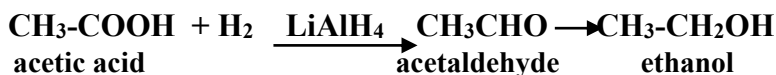
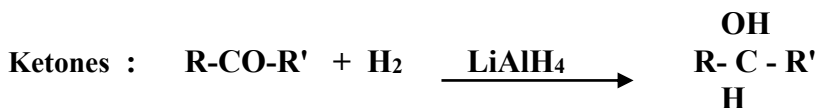
Hydroboration-oxidation والكحول المتحصل عليه بواسطة عملية **oxidation** باستخدام الألكينات يكون عكسيا لذلك المتكون بواسطة التحليل المائي الحامضي (عكس قاعدة ماركينكوف لأضافة الماء الى الرابطة الزوجية **(anti-Markownikov's addition of water to -C=C-)**).

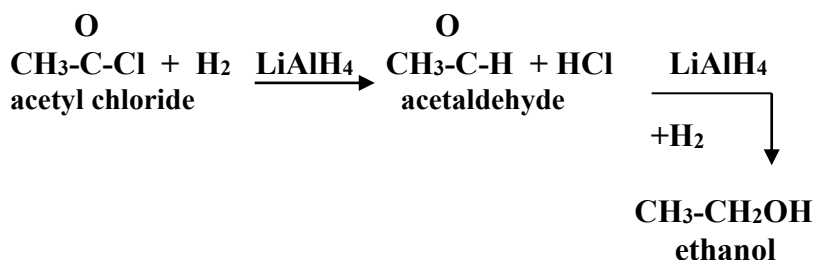
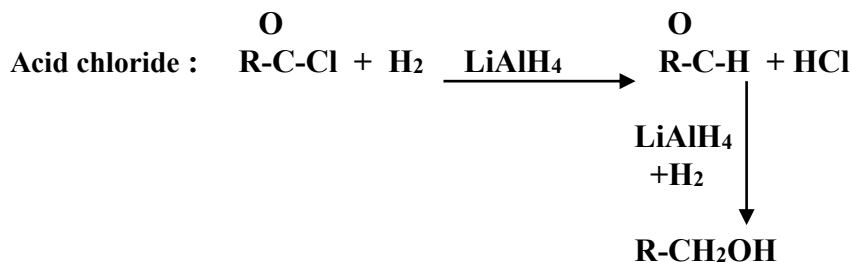
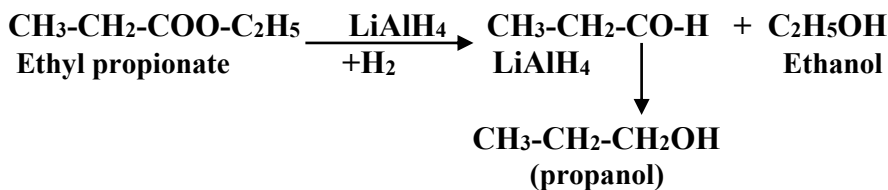


٢- بمعاملة هاليدات الألكيل بأيديروكسيد البوتاسيوم المذاب في الماء ويستخدم أيضا أيديروكسيد الفضة.



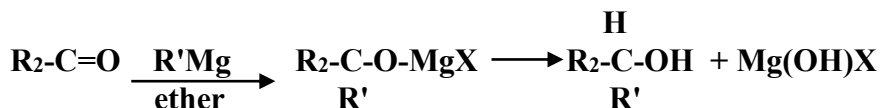
٣- من الألدهيدات والكيثونات والأحماض العضوية ومشتقاتها والأسترات بواسطة اختزالها بالأيديروجين النشوء وهذا يحصل عليه من تفاعل الصوديوم مع كحول الأيثايل أو من أيديريد الصوديوم أو من ليثيوم ألومنيوم-هيدريد وفي هذه الحالة الألدهيدات والأحماض العضوية عند اختزالها تنتج كحولات أولية **Primary alcohol** أما الكيثونات فتعطي كحولات ثانوية **Secondary alcohol**.



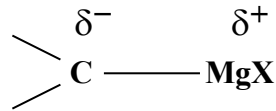


٤- باستخدام تفاعل جرينيارد Grignard reaction

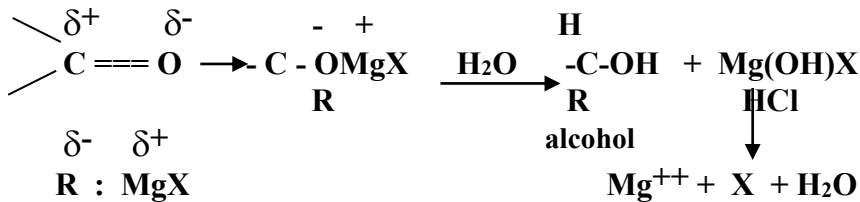
تتفاعل مركبات جرينيارد مع مجموعة الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ التي توجد في الألدهيدات والكيونات والأسترات وهذا التفاعل من التفاعلات الهامة لإنتاج أو تخليق الكحولات المختلفة.



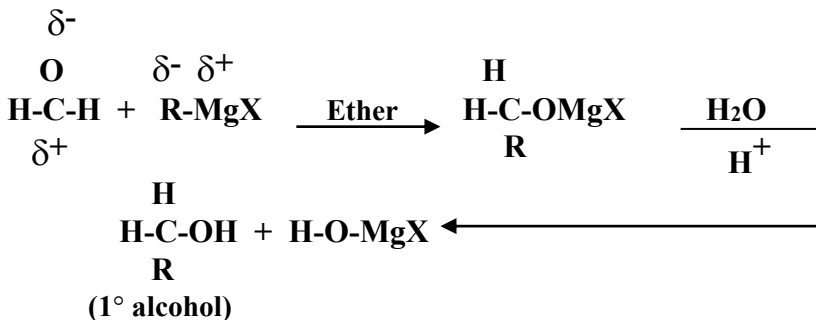
ويجربى التفاعل أولا فى الأثير الجاف والنااتج المحتوى على مركب الماغنسيوم يعامل بالماء والذى يتحلل منتجا الكحول.
ومن أهم ملامح جواهر جرينيارد هو امتلاكه للخاصية القطبية للرابطة C-Mg-bond والتي تعزى الى الكهروسالبية العظمى لذرة الكربون والتي تستقطب بهذه الطريقة

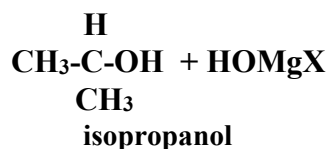
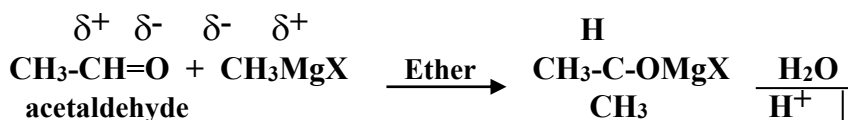
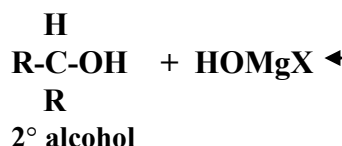
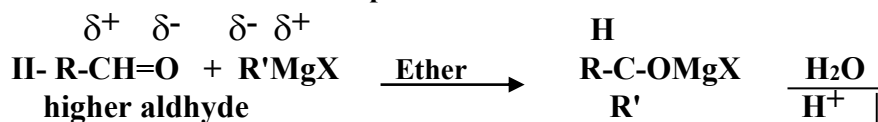
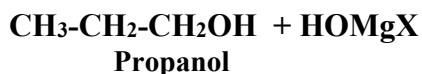
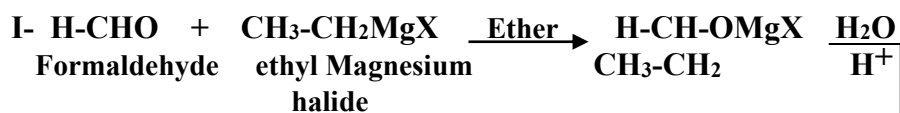


ميكانىكية التفاعل تتم كالتالى :

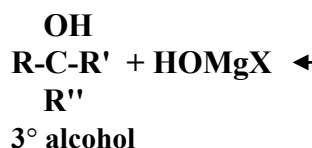
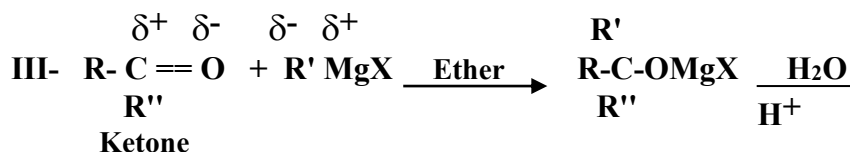


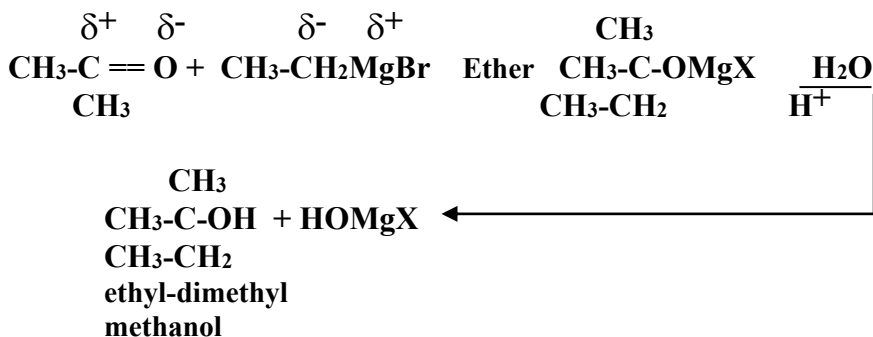
والكحول الناتج من تخليق جرينيارد Grignard synthesis يعتمد على نوع مركب الكربونيل المستخدم ويمكن توضيح ذلك كما يلى:



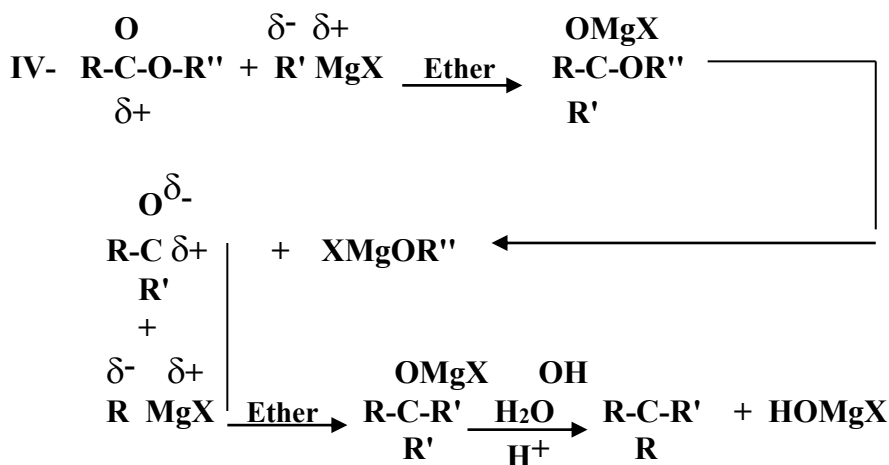


أى أن باستخدام الفورمالدهيد مع مركب جرينيارد ينتج كحول أول
(1° alcohol) وباستخدام أى ألدهيد خلاف ذلك فانه ينتج كحول ثانوى
(2° alcohol).

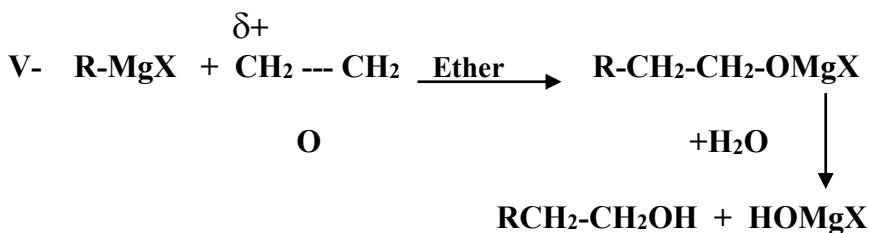


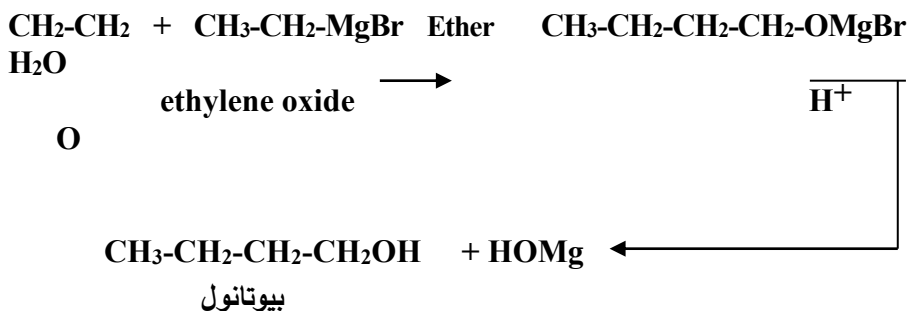


أذن مع الكيتونات تعطى كحول ثالث (3° alcohol).
تتفاعل الأسترات مع مركبات جرينيارد وتنتج كحولات ثالثة.



ويلاحظ أن الكحول الثالث الناتج يحتوى على مجموعتين ألكيل (R') لأن هاتين المجموعتين مصدرهما مركب جرينيارد.





وبذلك لتفاعل مركبات جرينيارد مع أكاسيد الألكين وبالتحليل المائي تنتج كحولات أولى 1° alcohol.

الخواص الكيميائية للكحولات:

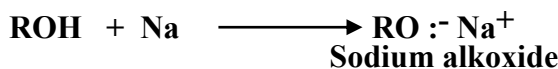
الخواص الكيميائية لكحول ما ترجع الى الوظيفة الكحولية لمجموعة OH وتشمل التفاعلات الكيميائية للكحولات أما كسر لمجموعة $\text{C} - \text{OH}$ وفى هذه الحالة يحدث ازالة أو استبدال لمجموعة الـ OH - أو الى كسر الرابطة بين الأيدروجين والأكسوجين لمجموعة الـ OH الكحولية $\text{O} - \text{H}$ وقد تستبدل الأيدروجين المنزوع بواسطة ذرة أخرى أو مجموعة. كذلك قد تنزع مجموعة الأيدروكسيل ويتكون فى الجزيء رابطة زوجية ويتفاوت نشاط الكحولات تبعا للكحولات الأولى أو الثانية أو الثالثة وفيما يلى خواص الكحولات.

Alcohols as acids (أ) الكحولات كأحماض

تعمل الكحولات كأحماض أى أن لها القدرة على أن تفقد بروتون H^+ من مجموعتها الكحولية ليكون أيون الألكوسيد RO^- alkoxide ion

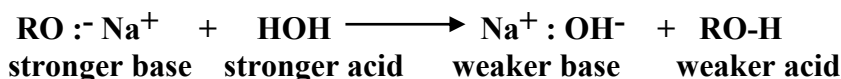
ويرجع ذلك الى قطبية رابطة مجموعة الـ OH (R --- OH) والتي تسهل عملية فصل البروتون H^+ .

وتظهر حامضية الكحولات بتفاعلها مع بعض المعادن مثل الصوديوم والبوتاسيوم وتكون الكوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم والتفاعل متبوع بتصاعد غاز الأيدروجين.

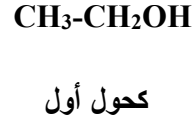
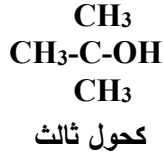


وباستثناء الميثانول فان الكحولات أضعف من الماء كحمض ولكن أقوى من الأستيلين والأمونيا ويمكن ترتيب هذه المركبات كحمض كالتالى

Relative acidities : $H_2O > ROH > CH=CH > NH_3 > RH$

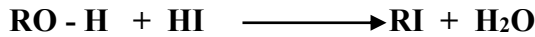


وسرعة التفاعل تكون عادة كبيرة مع الكحولات الأولى مثل الميثانول والأيثانول وتقل فى حالة الكحولات الثانية والثالثة وترجع صعوبة تفاعل الكحولات الثالثة مع الصوديوم الى كبر الكثافة الألكترونية حول الكربون المتصل بالأكسوجين وذلك نتيجة للتأثير الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع الألكيل المحيطة بهذا الكربون وزيادة الكثافة الألكترونية هذه تؤثر على الأكسوجين مما يجعل الأيدروجين شديد الارتباط به فلا يستطيع الصوديوم أن يحل محل الأيدروجين ويكون الكوكسيد الصوديوم. أما فى حالة الكحولات الأولى فالتأثير الطارد لمجموعة الميثايل أو الألكيل يكون ضعيفا نسبيا لارتباط ألكيل واحد بالكحولات الأولى.

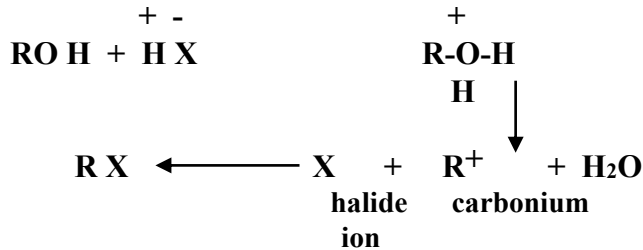


(ب) التفاعل مع الأحماض الهالوجينية:

تتفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية تحت ظروف خاصة وتتكون هاليدات الألكيل.



وفي هذا التفاعل حل الهالوجين محل إيدروكسيل الكحول ويقل نشاط التفاعل في الكحولات الأولى ويزداد في الكحولات الثالثة (كحول ثالث < كحول ثانى < كحول أول). كذلك بالنسبة إلى الأحماض الهالوجينية $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ ويمكن تفسير اختلاف نشاط الكحولات الثالثة عن الأولى على أساس ميكانيكية التفاعل والتأثير الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع ألكيل ويمكن بيان الميكانيكية كالتالى:



أى أن يرتبط أيون الأيدروجين (H^+) بمجموعة الأيدروكسيل ويجعلها تنفصل من الألكيل مكونة ماء ويبقى أيون الكربونيوم الذى يتحد مع أيون الهاليد السالب مكونا هاليد الألكيل.

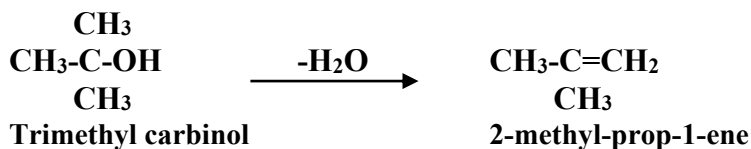
وفى حالة الكحولات الثالثة فان الكثافة الألكترونية حول الكربون الحامل للأيدروكسيل تكون كبيرة نتيجة للتأثير الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع الألكيل وبالتالي تؤثر هذه الكثافة الألكترونية على الأوكسجين وتجعله أكثر قابلية للحصول على البروتون لتكون $R-OH_2^+$ وتكون الكحول الثالث أكثر نشاطا من الكحولات الثانية والأولى.

وبناء على تفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية يمكن التمييز بين الكحولات الأولى والثانية والثالثة على أساس اختيار لوكاس **Lucas test** وفيه يضاف حامض يدكل المركز الى كلوريد الخارصين ثم يخلط المزيج بالكحول الثالث مع الرج فيتكون بسرعة طبقة غير ذائبة فى الماء عبارة عن هاليد الألكيل الناتج من تفاعل الكحول مع الحامض الهالوجينى وفى حالة الكحولات الثانية يحتاج التفاعل الى وقت أكبر أما فى حالة الكحولات الأولى فلا بد من التسخين لتكوين هاليد الألكيل المناسب.

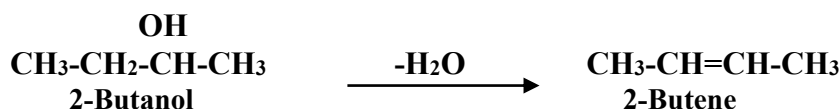
وبالإضافة الى الأحماض الهالوجينية تستخدم مشتقات الفوسفور مع الهالوجينات مثل PCl_3 ، PCl_5 ، كما يستخدم ثيونيل كلوريد $SOCl_2$ لتحويل الكحولات الى هاليدات ألكيل.

(ج) نزع جزيء ماء وتكوين ألكين:

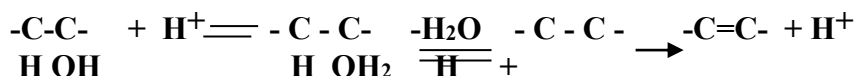
ينزع جزيء ماء من الكحولات الأحادية فيتكون ألكين ويستعمل حامض الكبريتيك المركز لهذا الغرض وقد يستخدم أكسيد الألومنيوم مع التسخين على درجة $400^\circ C$.



ويتم نزع الماء تبعا لقاعدة : Saytzeff : والتي تتصل على أنه عند إزالة عنصرى الماء من الكحولات فإنه تزال ذرة الأيدروجين من ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الأيدروكسيل والتي تحمل أقل عدد من ذرات الأيدروجين.



ميكانيكية التفاعل :



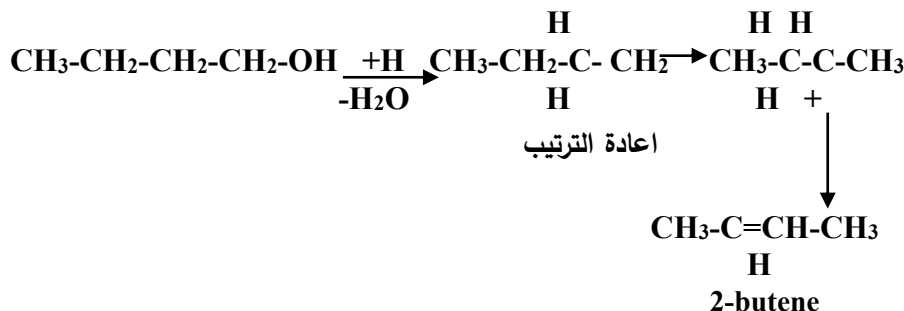
ونشاط الكحولات يكون كبيرا فى الكحولات الثالثة Tertiary alcohol

ويقل فى الكحولات الثانية Secondary alcohol وفى الأولى Primary alcohol .

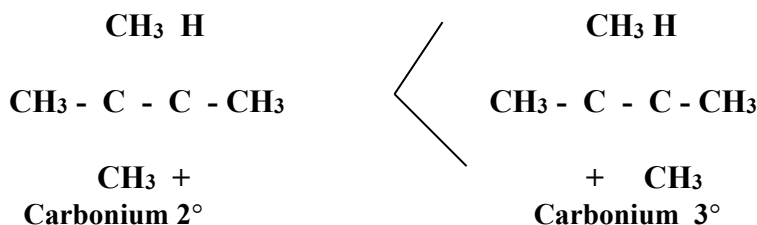
Primary alcohol < Secondary alcohol < Tertiary alcohol

وكما ذكر بعاليه فان الأيدروجين ينتزع من ذرة الكربون الحاملة لعدد أقل من ذرات الأيدروجين فانه يتكون 2-butene - من 2-بيوتانول والأهم من ذلك فانه فى حالة نزع الماء من كحول البيوتانول العادى فانه يتكون أيضا 2-بيوتين (2-butene) ويرجع ذلك الى اعادة الترتيب rearrangment

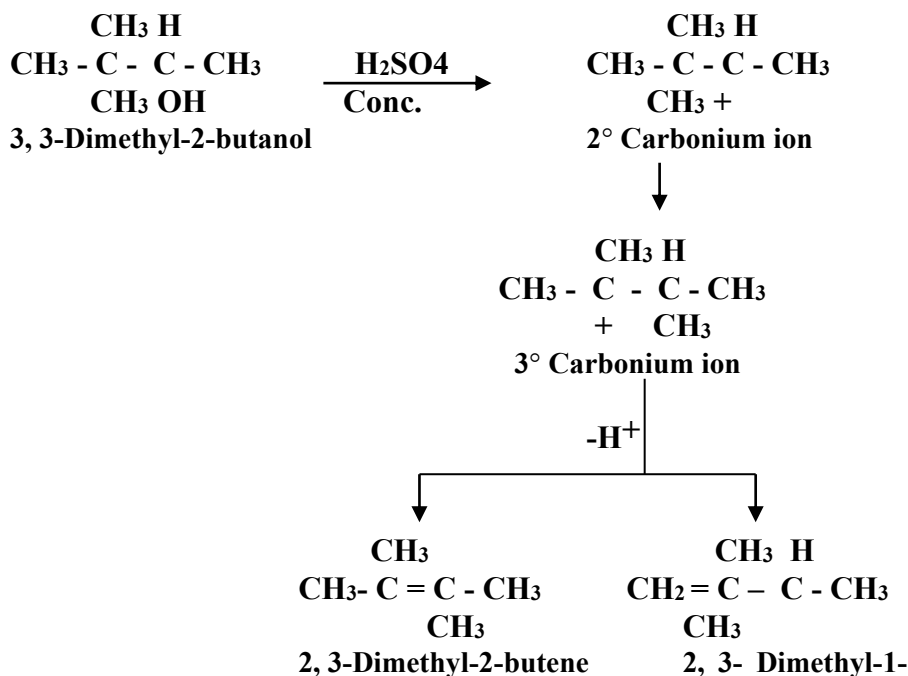
لتكوين أيون الكربونيوم carbonium ion الأكثر ثباتا more stable كما يلي:



ويلاحظ هنا أنه تكون أيون الكربونيوم الثانوى أى ذات مجموعتى ألكيل وتكون أكثر ثباتا نتيجة للفعل الطارد للألكترونات بواسطة مجاميع الألكيل. ثم يحدث نزع للأيدروجين من ذرة الكربون الحاملة لأقل عدد ذرات من الأيدروجين وبالتالي يتكون 2-butene بكمية أكبر من 1-butene كما يلاحظ أن أيون الكربونيوم الثالث أى ذات الثلاث مجاميع ألكيل أكثر ثباتا من أيون الكربونيوم الثانوى.



عند نزع جزئ الماء Dehydration من مركب 3, 3-Dimethyl 2-butanol فإنه ينتج الألكين الذى أعيد فيه الهيكل الكربونى - ومبدئيا ينتج أولا الكربونيوم الثانوى والذى يعيد ترتيبه الى الصورة الأكثر ثباتا Stable tertiary carbonium ion ويمكن بيان ذلك كالتالى:

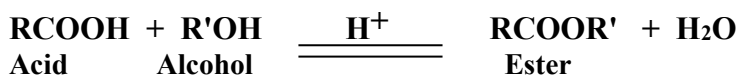


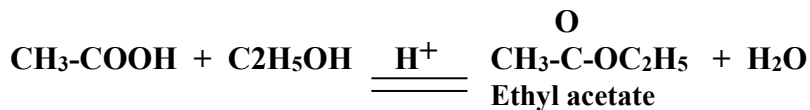
butene

هذه الصورة من الألكين هي ٣٠%
الأكثر شيوعا في التكوين ٧٠%

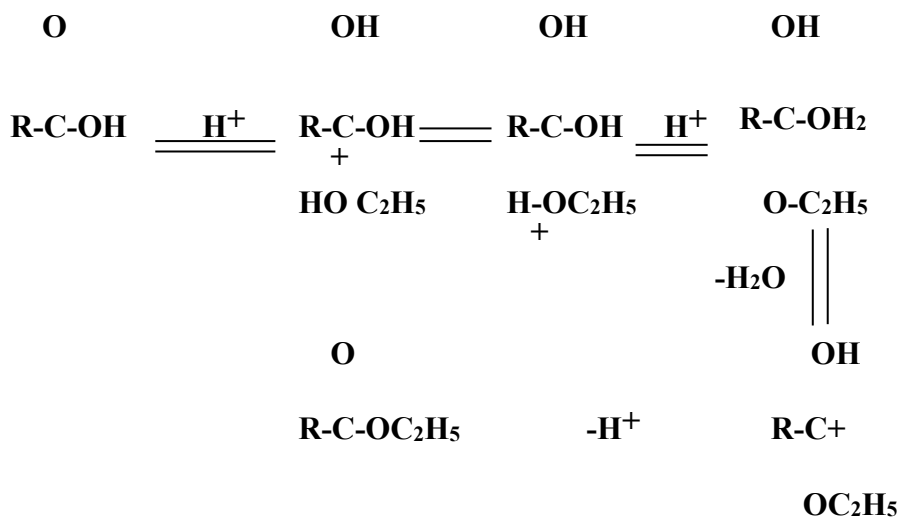
(د) تكوين الأسترات:

تتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات وتنتج أسترات. في وجود قليل من الأحماض المعدنية وعادة يكون حمض الكبريتيك المركز أو كلوريد الهيدروجين الجاف وهذا التفاعل عكسي. والعامل المساعد The catalyst في هذه العملية هو برتون الهيدروجين H^+ ويقوم أيضا بالتفاعل العكسي.



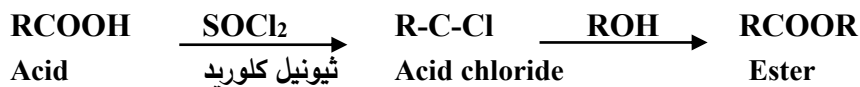


: Mechanism : الميكانيكية



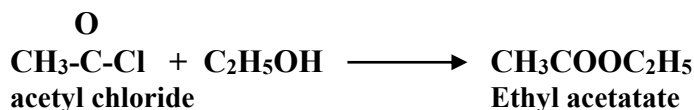
والأحماض العضوية ممكن تتحول الى أسترات عن طريق تحويلها

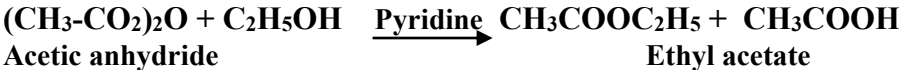
: Acid chloride الى



الكحولات الأولى والثانية ممكن أن تتأستر بكلوريد الأستيل أو حمض الخليك

اللامائي Acetic anhydride.



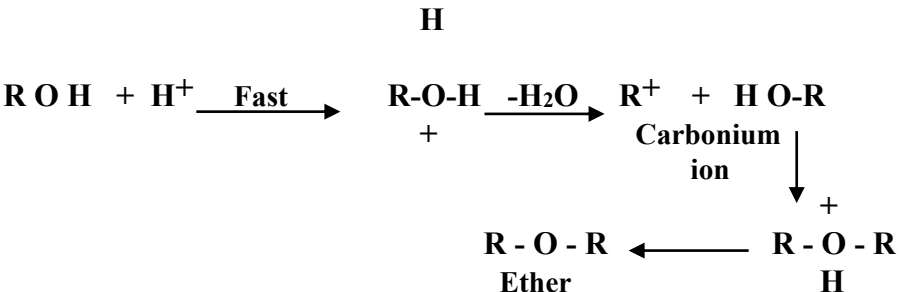


(هـ) تكون الأثيرات Ethers:

بنزع جزيئات الماء من الكحولات Dehydration وذلك بتسخينها مع حمض الكبريتيك المركز على درجة ١٤٠°م.

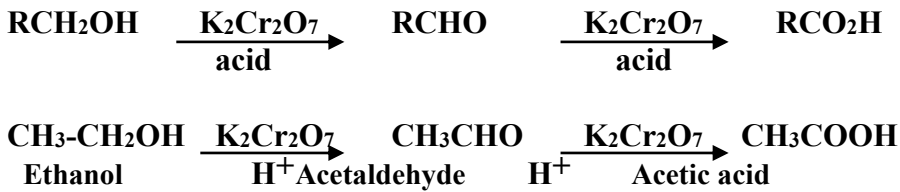


: Mechanism الميكانيكية

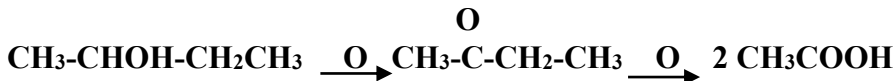
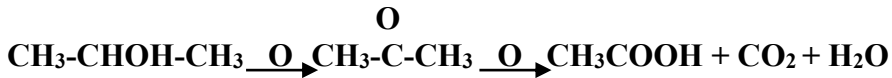


(و) أكسدة الكحولات : Oxidation of alcohols

يختلف ناتج أكسدة الكحولات باختلاف نوع الكحول أو بمعنى آخر باختلاف عدد ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكحولية. والكحولات الأولى بأكسدتها باستخدام بيكرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم تعطى أولاً الألدheid المقابل ثم الحمض العضوى وكلا من الألدheid والحمض العضوى الناتج له نفس عدد ذرات الكربون فى الكحول الأسمى.

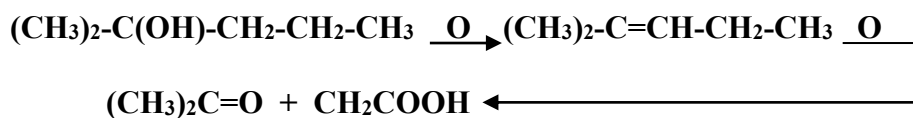
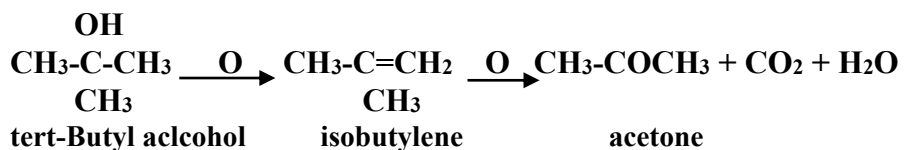


والكحولات الثانية تتأكسد وتعطى أولاً الكيتون المقابل. والكيتونات الناتجة صعبة أن تتأكسد ولكن ممكن أكسدتها تحت ظروف مؤكسدة قوية Vigorous oxidation وتعطى خليط من الأحماض العضوية وكل حامض يحتوى على عدد أقل من ذرات الكربون للكحول الأسمى.



وأكسدة الكيتونات تحتاج الى كسر بين ذرتى الكربون C -- C وهذه تحدث فقط تحت ظروف الأكسدة العنيفة.

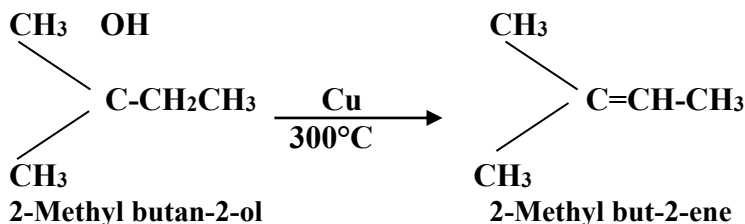
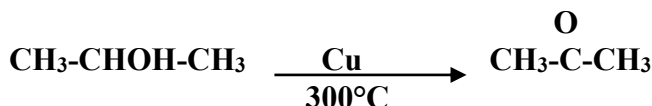
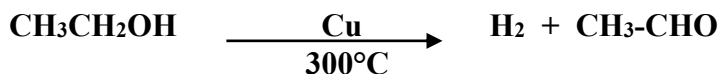
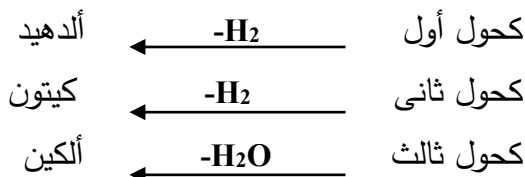
والكحولات الثالثة مقاومة أيضا للأكسدة سواء في الوسط القلوي أو المتعادل ولكن تحت ظروف الأكسدة القوية وفي ظروف حامضية فإنها سرعان ما تتحول إلى الكينيات والتي بدورها تتأكسد إلى خليط من الكيتونات والأحماض كما يلي:



CH₃

(ز) فقد الهيدروجين Dehydrogenation :

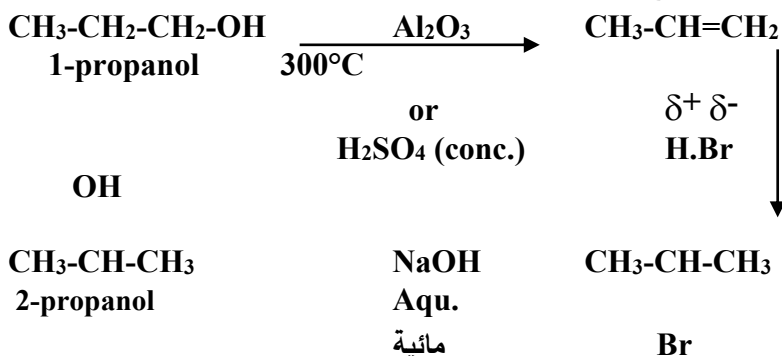
عند أمرار بخار الكحول على نحاس ساخن ينزع منه الأيدروجين



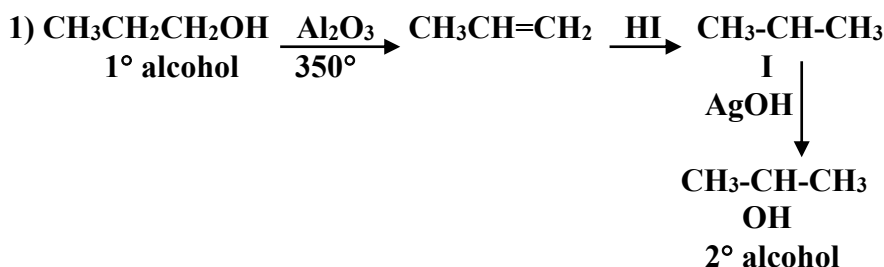
وتستعمل أكسدة الكحولات فى التمييز بين الكحولات الأولى 1° والثانية 2°
والثالثة 3°.

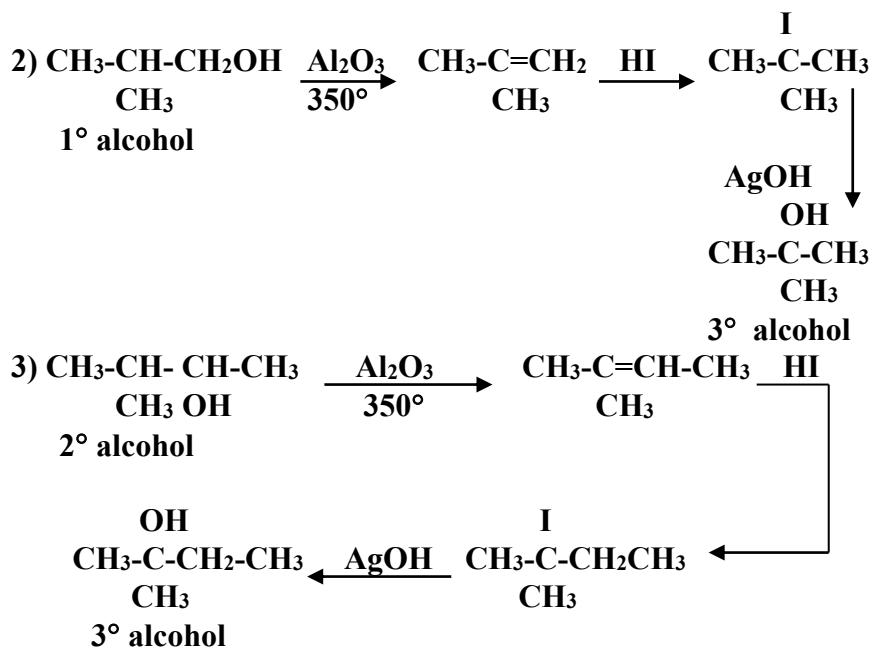
كيف يمكنك تحويل الكحول الأول الى الكحول الثانى؟

يمكن فى بعض الحالات تحويل الكحول الأول الى الكحول الثانى
فمثلا يمكن تحويل كحول البروبانول العادى (n-propanol) الى ٢-بروبانول
(2-propanol) وذلك بنزع جزئ ماء منه وتحويله الى بروبيلين الذى يعامل
بحامض الهيدروبروميك فيتكون ٢-بروموبروبان ويعامل الأخير بأيدروكسيد
الصوديوم المائى فينتج ٢-بروبانول.

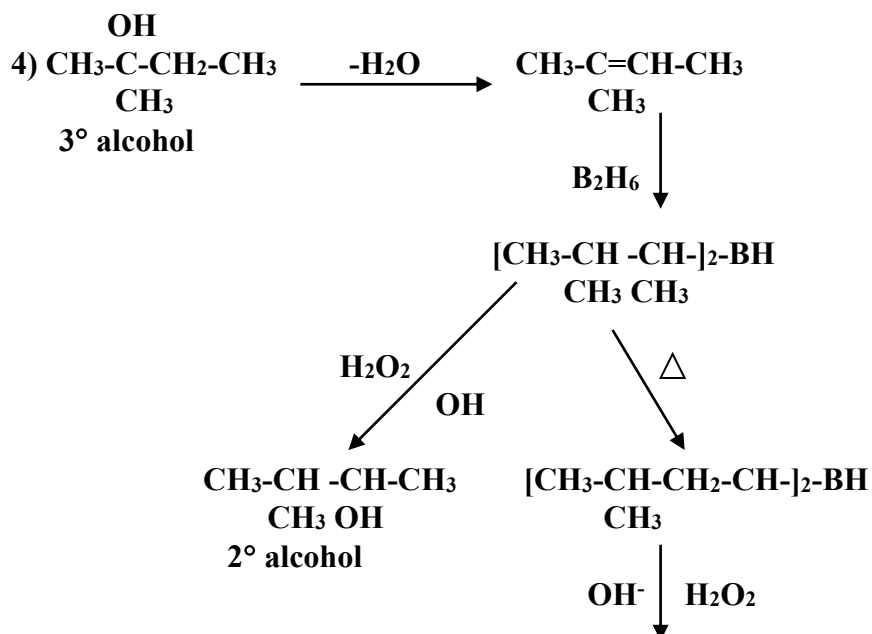


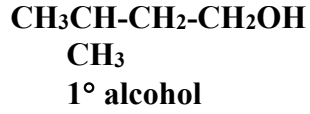
ويمكن الاستفادة من تفاعل إزالة الماء فى تحويل كحول أولى ذو تركيب
مناسب إلى كحول ثانوى أو كحول ثالثى - وكذلك تحويل كحول ثانوى
مناسب إلى كحول ثالثى كما يلى:





أما التحويل العكسي أى كحول ثالثى إلى ثانوى إلى أولى فيتم عن طريق
 .hydroboration





إذا حدثت إزالة الماء للكحول مع حمض الكبريتيك المركز ولكن في وجود زيادة من الكحول ودرجة حرارة أقل مما سبق يكون الناتج أثير ثنائى الألكيل.

