9

الأغوال

Alcohols

1. مقدمة
2. التسمية
3. الديولات (أو البوليولات) Diols (or polyols) :
4. التيولات Thiols
5. الأنواع المختلفة للأغوال The different kinds of alcohols
6. الخواص الفيزيائية للأغوال Physical properties of alcohols
7. تحضير الأغوال Preparation of Alchols
8. لمجموعة الوظيفية، والفعالية الكيميائي Functional Group and Chemical Reactivity
9. الخواص الكيميائية Chemical Properties
10. بعض الكحولات الشائعة الاستخدام

الأغوالAlcohols

1-مقدمة

الأغوال (الكحولات) هي مركبات عضوية حلت فيها مجموعة الألكيل محل أحد هيدروجيني جزيء الماء، ولها الصيغة العامة: R – OH.

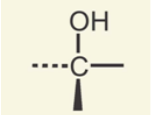
إن بنيتها الجزيئية مشابهة لبينة الماء، إذ استبدلت ذرة هيدروجين من جزيء الماء بمجموعة ألكيل R في حالات الكحولات، أو بمجموعة أريل Ar في حالة الفينولات:

H – O – H	R - O - H	Ar-O-H
ماء	كحول	فينول

تحتوي على المجموعة OH- (OH group-) التي ترتبط بذرة كربون مشبعة (sp3) C.

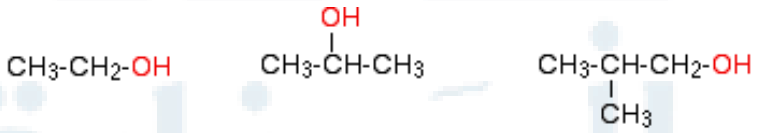
إن الكحولات، والفينولات منتشرة في الطبيعة بكثرة في المملكتين النباتية والحيوانية، مثل السيترويدات، والسكريات.

- تستخدم كمذيبات هامة وكمواد وسطية في الاصطناع العضوي.
- يدعى الميتانول Methanol, CH3OH بغول الميتيل methyl alcohol وهو مذيب شائع common solvent ويستخدم كإضافات للوقود fuel additive ويتم انتاجه بكميات كبيرة.
- يدعى الايتانول Ethanol, CH3CH2OH بغول الايتيل ethyl alcohol ويستخدم كوقود وكمذيب.



An alcohol

تعد الأغوال مركبات مشتقة من الألكانات باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بالمجموعة OH– (OH-group) على سبيل المثال :



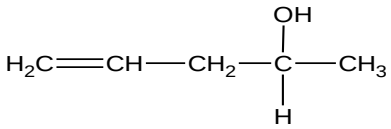
ethanol propan-2-ol 2-methylpropan-1-ol

2-التسمية Nomenclature:

قواعد IUPAC في تسمية الأغوال IUPAC Rules for Naming Alcohols :

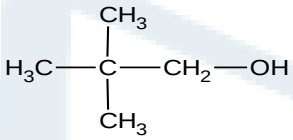
- يتم اختيار أطول سلسلة كربونية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل hydroxyl group وتعد بمثابة السلسلة الأم.
- يشتق اسم السلسلة الأم من أسم الالكان alkane الموافق بعد حذف النهاية e– (ending-e) واستبدالها بالمقطع ول (-ol).

- ترقم ذرات الكربون في السلسلة من الطرف الأقرب إلى مجموع الهيدروكسيل hydroxyl group.
- ترقم المتبادلات طبقاً لمواضعها في السلسلة وترتب المتبادلات وفقاً للترتيب الهجائي اللاتيني alphabetical order .



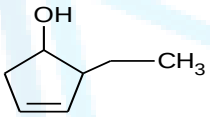
pent-4-en-2-ol

بـ ذ تن - 4 - ول - 2



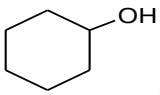
2,2-dimethyl-1-propanol

2,2 ـ ث نائ ي م ي ت يل ال بروب ان ـ1



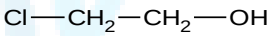
2-ethylcyclopent-3-en-1-ol

2ـإي ت يل حـ ل قي ال بـ ذ تن -3- ول - 1



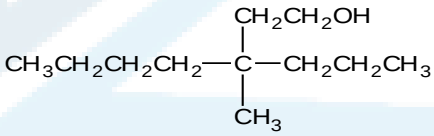
cyclohexanol

حـ ل قي الـ هـ كـ ساذ ول



2-chloroethanol

2ـكـ لوروإي تاذ ول



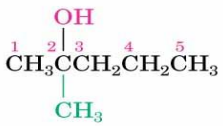
3-methyl-3-propyl-1-heptanal

م ي ت يل -3- بـ روب يل الـ هـ بـ تاذ ول - 1

وقد توجد مجموعة الهيدروكسيل في كثير من الأحيان مع مجموعات أخرى على الجزيء نفسه، حينها ترتب تلك المجموعات حسب الأفضلية وفق ما يأتي:

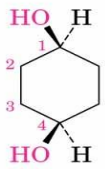
.- R ،- X ،- C = C - ،- OH ،H – C = O ،- COOH

يد اد الأف ضـ ل ية بـ الـ ت سم ية



2-Methyl-2-pentanol

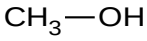
© 2004 Thomson/Brooks Cole



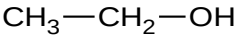
cis-1,4-Cyclohexanediol

3-Phenyl-2-butanol

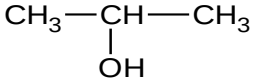
حسب نمط ألكيل الكحول:وتعد هذه التسمية شائعة، وفيها يسمى الكحول(الغول) باسم الجذر الألكيل، أو الجذر الألكينيل (Alkenyl or alkynel group)، مضافا إليه كلمة غول أو كحول:



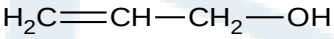
methyl alcohol



ethyl alcohol

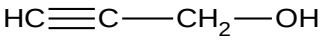


isopropyl alcohol



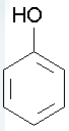
Allyl alcohol

كحول الاليل

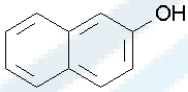


propanyl alcohol

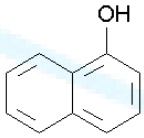
كحول البروبينيل



Phenol



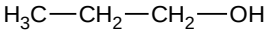
ß -naphthol



α -naphthol

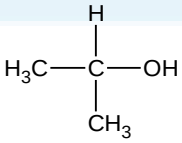
2. حسب نمط الكربينول:

تدعى أبسط أنواع الأغوال CH_3OH بالكربينول (Carbinol)، وتسمى الغوال الأكثر تعقيدا كمشتقات للكربينول:



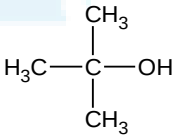
Ethyl carbinol

ايتيل الكربينول



dimethylcarbinol

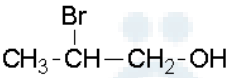
ثنائي ميتيل الكربينول

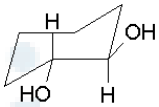


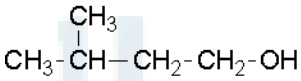
trimethylcarbinol

ثلاثي ميتيل الكربينول

Try to name the following compounds using these conventions...







Try to draw structures for the following compounds...

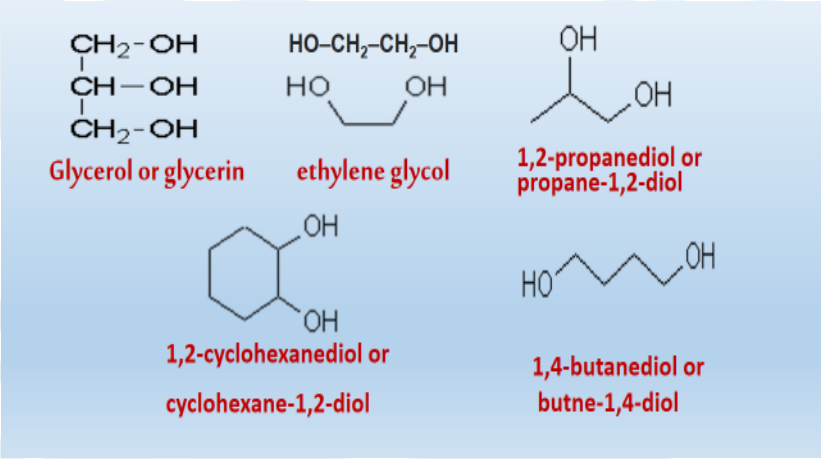
benzyl alcohol 2,3-dihydroxyhexane 3-pentanol

الديولات (أو البوليولات) Diols (or polyols) :

يشير المصطلح الديول diol إلى وجود مجموعتي هيدروكسيل (two or more -OH groups) ، كما يشير المصطلح بوليول Polyol إلى وجود مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر (two or more -OH groups).

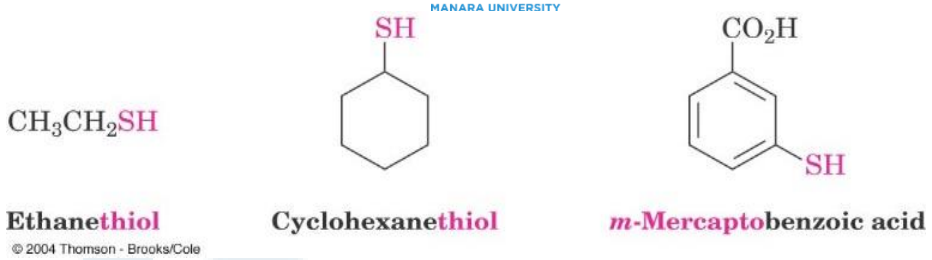
- يشتق اسم السلسلة الأم root name لهذه المركبات من أطول سلسلة كربونية تحتوي كلا مجموعتي الهيدروكسيل hydroxyl group .
- ترقم السلسلة بحيث نعطي أحد المجموعات الغولية alcohol groups أصغر رقم ممكن.
- يضاف المقطع ثنائي (-di) في حال وجود مجموعتي هيدروكسيل والمقطع تري (tri) في حال وجود ثلاث مجموعات هيدروكسيل وهكذا... ويضاف هذا المقطع قبل المقطع الدال على الغول

(-ol suffix) أو قبل اسم المركب.



التيولات Thiols:

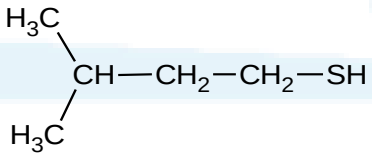
- التيولات (RSH) هي المشابهات الكبريتية للأغوال sulfur analogs of alcohols.
- تسمى هذه المركبات بإضافة المقطع تيول *thiol*– suffix إلى اسم الالكان alkane الموافق
- تدعى المجموعة -SH group بمجموعة مركبتو "mercapto group" وتعني لاقط الزئبق ("capturer of mercury").



التسمية Nomenclature

يشتق اسم السلسلة الأم root name لهذه المركبات من أطول سلسلة كربونية تحتوي على المجموعة (-SH).

- ترقم السلسلة بحيث تعطى وحدة التيول thiol unit أصغر رقم ممكن.
- يضاف المقطع تيول thiol suffix بعد المقطع الدال على اسم الهيدروكربون hydrocarbon suffix أي -ane + -thiol = -anethiol or -ene + thiol = -enethiol.
- يمكن استخدام البداية مركبتو (mercapto) متبوعة باسم الفحم الهيدروجيني الموافق، ويشار إلى موقع المجموعة – SH برقم ذرة الكربون المرتبطة بها،
- ويمكن استخدام اسم الجذر الألكيل متبوعا بكلمة مركبتان (mercaptane).



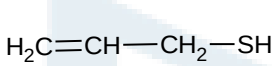
3-methyl-1-butanethiol

3-methyl-1-mercaptobutane

3-ميتيل البوتان ثيول-1

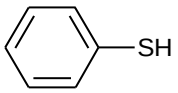
مركبتو-3-ميتيل البوتان-1

$H_3C—SH$	$H_3C—CH_2—CH_2—SH$	$H_5C_6—SH$
methanethiol	propanethiol	benzenethiol
ميتان ثيول	بروبان ثيول	البنزن ثيول
أو مركبتو الميتان	أو مركبتو البروبان	أو مركبتو البنزن
أو ميتيل مركبتان	أو بروبيل المركبتان	أو فينيل المركبتان



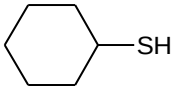
2-propenethiol

2-بروبن ثيول



benzenethiol

ثيو فينول



cyclohexanenthiol

حلقي هكسان ثيول

Try to draw a structure for the following compound... 5-chloro-1-hydroxynaphthalene

الأنواع المختلفة للأغوال The different kinds of alcohols:

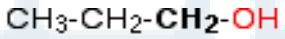
تصنف الأغوال على اساس عدد المتبادلات المرتبطة بذرة الكربون التي ترتبط بها المجموعة OH– الوظيفية إلى أغوال أولية وثانوية وثالثية:

- Methyl (C has 3 H's).
- Primary (1°) (C has two H's, one R).
- Secondary (2°) (C has one H, two R's).
- Tertiary (3°) (C has no H, 3 R's).

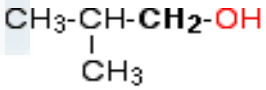
<u>الأغوال الأولية primary alcohols:</u>

- نلاحظ في الأغوال الأولية primary (1°) alcohol وجود مجموعة الكيل alkyl group واحدة ترتبط بالمجموعة CH2 (CH2 group) الحاملة لـ OH group.
- يوجد استثناء في حالة الميتانول Methanol, CH3OH الذي يعد غولاً أولياً على الرغم من عدم وجود مجموعة الكيل مرتبطة مع ذرة الكربون الحاملة لـ OH group.

ethanol



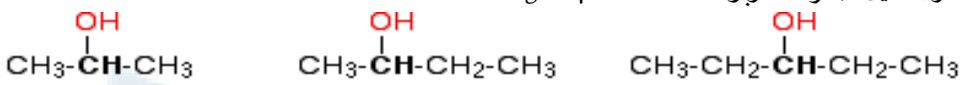
propan-1-ol



2-methylpropan-1-ol

<u>الأغوال الثانوية Secondary alcohols:</u>

نلاحظ في الأغوال الثانوية secondary (2°) alcohol وجود مجموعتي الكيل two alkyl group مرتبطتين بذرة الكربون الحاملة لـ OH group-.



propan-2-ol butan-2-ol pentan-3-ol

الأغوال الثالثية Tertiary alcohols:

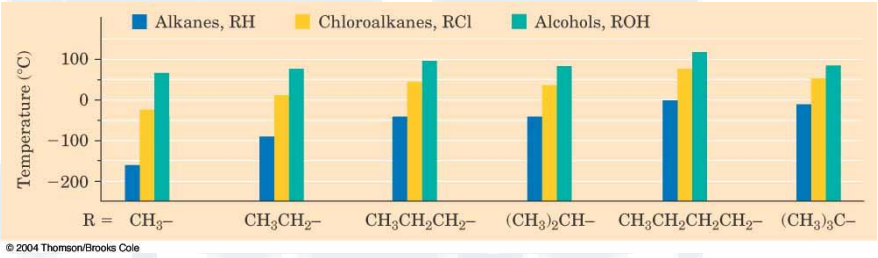
- نلاحظ في الأغوال الثالثية tertiary (3°) alcohol وجود ثلاث مجموعات الكيل alkyl group Threeمرتبطة بذرة الكربون الحاملة لـ OH group-.

2-methylpropan-2-ol 2-methylbutan-2-ol

الخواص الفيزيائية للأغوال Physical properties of alcohols:

1-درجات الغليان Boiling Points:

- تملك الأغوال درجات غليان أعلى من الالكانات alkanes وهاليدات الالكيل alkyl halides المماثلة التي تحوي نفس العدد من ذرات الكربون
- تزداد درجات غليان الأغوال بازدياد عدد ذرات الكربون.



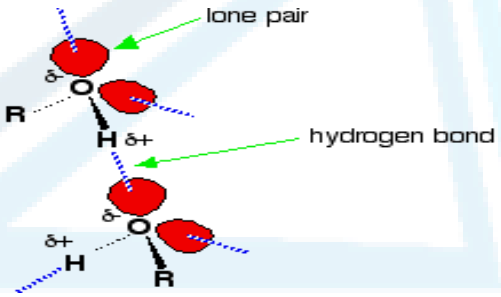
يعود الارتفاع في درجات الغليان للأغوال إلى قوى التجاذب بين الجزيئات intermolecular attractions وهذه القوى:

2-الروابط الهيدروجينية Hydrogen bonds:

تظهر الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات التي تملك ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات كهرسلبية مرتفعة مثل الفلور fluorine والاكسجين oxygen والنتروجين nitrogen .

تملك ذرات الهيدروجين شحنات موجبة صغيرة slightly positive لأن الزوج الالكتروني الرابطي bonding pair of electrons ينجذب نحو ذرات الأكسجين الأكثر كهرسلبية electronegative oxygen atoms .

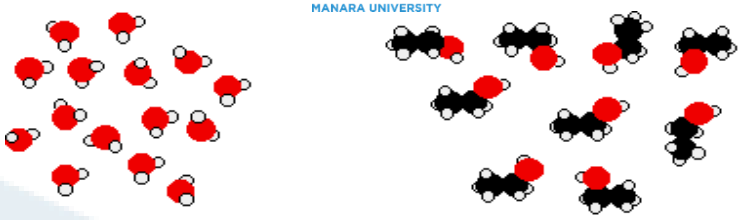
- تستطيع الأغوال تشكيل روابط هيدروجينية فيما بين جزيئاتها ، حيث تظهر الروابط الهيدروجينية بين ذرات الهيدروجين التي تملك شحنات موجبة صغيرة والأزواج الالكترونية lone pairs على ذرات الأكسجين.



- نلاحظ إن القوى الموجودة بين الجزيئات في حالة الالكانات alkaanes هي قوى فاندرفالس van der Waals dispersion forces .
- إن الروابط الهيدروجينية أقوى من قوى فاندرفالس وبالتالي فإن كمية الطاقة التي نحتاجها لفصل جزيئات الأغوال أعلى من الطاقة اللازمة لفصل جزيئات الالكانات وهو السبب الرئيس الذي يجعل درجات غليان الأغوال أعلى من درجات غليان الالكانات.

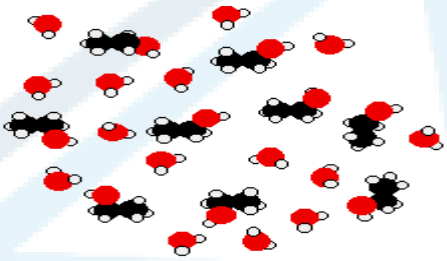
انحلال الأغوال في الماء Solubility of alcohols in water:

- تنحل الأغوال الدنيا في الماء بشتى النسب وتقل الانحلالية بازدياد طول السلسلة الكربونية length of the hydrocarbon chain في جزيئات الأغوال.
- لنأخذ الايتانول ethanol كمثالاً عن الأغوال الدنيا ، حيث نلاحظ أن جزيئات الماء ترتبط مع بعضها البعض بواسطة الروابط الهيدروجينية، كما ترتبط جزيئات الايتانول مع بعضها البعض بواسطة الروابط الهيدروجينية.



Both of these are held together mainly by hydrogen bonding.

- لكي يتم انحلال الايتانول في الماء يجب أن تتحطم الروابط الهيدروجينية الموجودة بين جزيئات الماء والروابط الهيدروجينية الموجودة بين جزيئات الايتانول وتتشكل روابط هيدروجينية جديدة بين جزيئات الايتانول وجزيئات الماء، ولكي يتحقق ذلك يجب ان تكون جزيئات الغول صغيرة لكي تستطيع أن تحل محل جزيئات الماء الصغيرة.



New hydrogen bonds are set up between ethanol and water molecules.

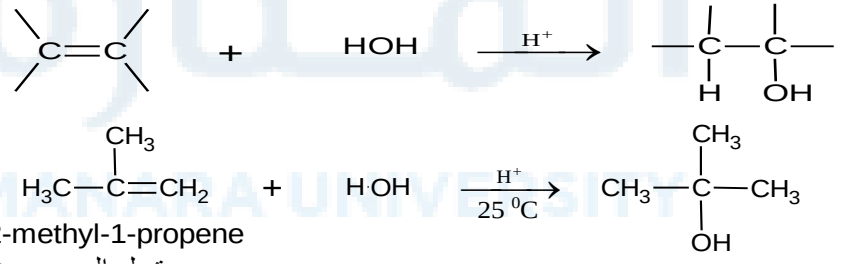
تحضير الأغوال Preparation of Alchols:

تحضر الكحولات بطرائق عدة باستخدام تفاعلات الضم addition reaction والتبادل substitution reaction والإرجاع reduction reaction إضافة إلى الطرائق الخاصة المستخدمة لتحضير الكحولات الدنيا.

1 - تفاعلات الضم addition reactions

A. ضم الماء إلى الألكنات (إماهة الالكنات Hydration of alkenes):

تضم الالكنات الماء بوجود حمض الكبريت أو حمض الفوسفور، حيث يخضع تفاعل الضم إلى قاعدة ماركوفينكوف Markovinkov's Rule:



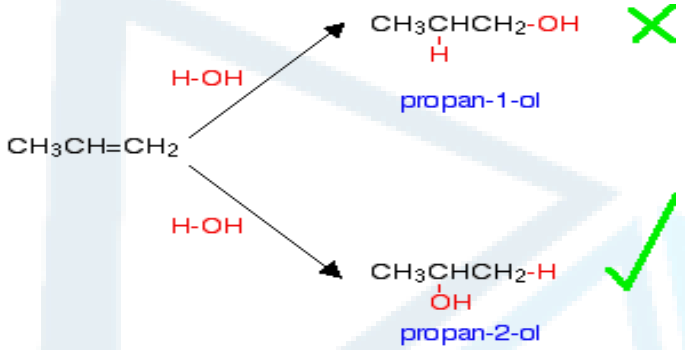
2-methyl-1-propene

tert-butyl alcohol

كحول ثالثي البوتيل

-يخضع تفاعل الضم لقاعدة ماركوفنيكوف لذلك تعطي تفاعلات إماهة الالكنات أغوال ثانوية أو ثالثية، باستثناء الايتيلين الذي يعطي غولاً أولياً.

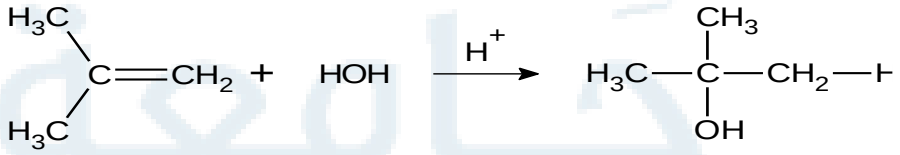
-على سبيل المثال عند استخدام البروبن $CH_3CH=CH_2$, propene في تحضير الاغوال يمكن من حيث المبدا أن يتشكل نوعين مختلفين من الأغوال:



-يمكن أن نتوقع الحصول على propan-1-ol or propan-2-ol اعتماداً على الطريقة التي يتم فيها ضم الماء إلى الرابطة المضاعفة double bond ، ولكن عملياً يتم الحصول على غول واحد هو propan-2-ol.

<u>قاعدة ماركوفينكوف Markovinkov's Rule:</u>

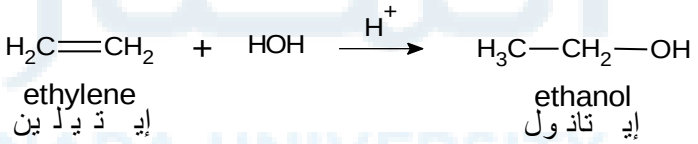
عند إضافة جزيئة H-X إلى رابطة مضاعفة كربون-كربون carbon-carbon double bond فإن ذرة الهيدروجين سوف تنضم إلى ذرة الكربون الأغنى هيدروجيناً أي سوف تنضم إلى CH_2 وليس إلى CH.بتعبير أخر عندما ينضم كاشف غير متناظر إلى رابطة مضاعفة غير متناظرة فإن القسم السالب من الكاشف سوف ينضم إلى ذرة الكربون الأكثر تبادلاً (أي الأقل هيدروجيناً) والقسم الموجب من الكاشف سوف ينضم إلى ذرة الكربون الأقل تبادلاً (أي الأغنى هيدروجيناً).



2-methyl-1-propene — tert-butylalcohol

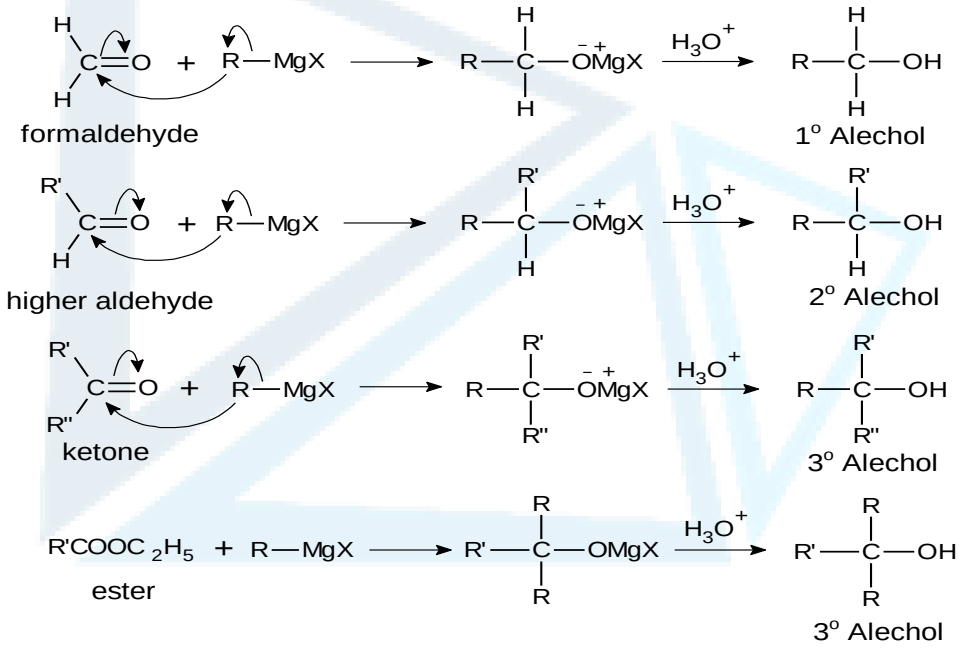
2-ميتيل البروبن-1 — كحول ثالثي البوتيل

يحضر الإيتانول في الصناعة انطلاقا من الإيتيلين:



2-ضم كواشف غرينيارد إلى المركبات الكربونيلية:

يمكن لكاشف غرينيارد RMgX الذي يتشرد إلى MgX^+ و R^- أن يتفاعل مع مجموعة الكربونيل الفعالة، والمستقطبة باتجاه الأوكسجين الأكثر كهرسلبية $-\overset{|}{C}^{\delta+}=O^{\delta-}$ ، إذ ينتج ملح الألكوكسيد الذي يتحلل بالماء في وسط حمضي، ليعطي الكحولات بأنواعها الثلاثة، وذلك حسب نوع المركب الكربونيلي المستخدم:



2- تفاعلات الاستبدال Substitution Reactions

1. حلمهة مركبات هاليدات الألكيل:

تتحول المشتقات الهالوجينية إلى كحولات عند تسخينها مع محلول قلوي ممدد، أو مع الماء، ولكن لا يستخدم هذا التفاعل من الناحية العملية؛ لأن هاليدات الألكيل تحضر عادة من الكحولات:

$$R-X + HO^- \text{ أو } H_2O \longrightarrow R-OH + X^-$$

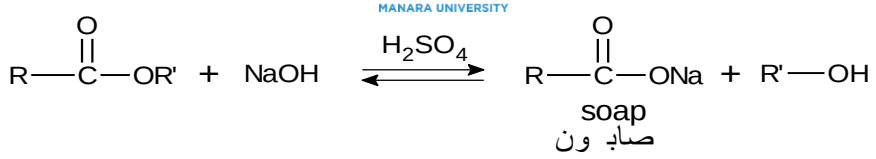
2. حلمهة الإسترات:

تتحلمه الإسترات إلى الحموض والكحولات الموافقة حسب التفاعل العام الآتي:

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OR' + HOH \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + R'-OH$$

وهو تفاعل عكوس، وقليل الاستخدام. لذلك يسمح استعمال الأسس بإجراء الحلمهة التامة، وعندها يدعى هنا التفاعل بتفاعل التصبن (saponification reaction).

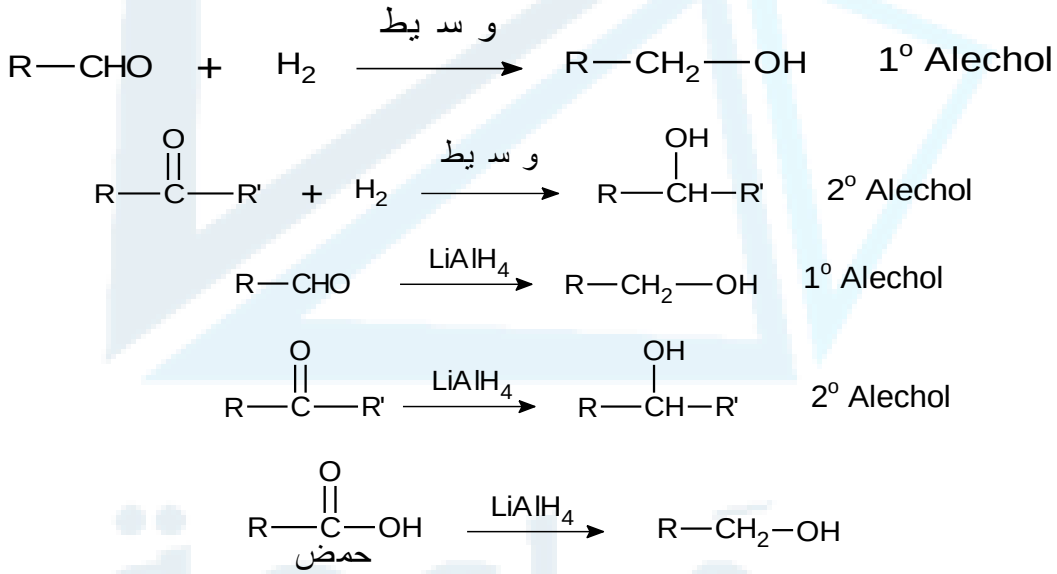
ويكون الناتج صابونا إذا كان R يحوي عددا كافيا من ذرات الكربون (يتراوح بين 11 و 18):



3- تفاعلات الإرجاع Reduction Reactions

1. إرجاع الألدهيدات والكيتونات:

يعطي إرجاع الألدهيدات، والكيتونات كحولات أولية، وكحولات ثانوية على الترتيب، ويجري هذا الإرجاع باستخدام الهيدروجين الغازي بوجود وسيط معدني Ni أو Pt، أو باستخدام هيدريد الألمنيوم والليثيوم $LiAlH_4$:

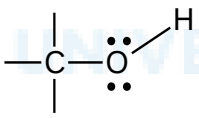


6- المجموعة الوظيفية، والفعالية الكيميائي Functional Group and Chemical Reactivity

1- بنية المجموعة الوظيفية Structure of Functional Group

تحتوي مجموعة الهيدروكسيل أوكسجينا مرتبطا بذرة هيدروجين، وبذرة كربون، ويسهم إثنان من إلكترونات الأوكسجين الستة في تشكيل رابطتين تشاركيتين من نوع سيغما في حين يبقى لدى ذرة الأكسجين زوجان من الإلكترونات الحرة:

$$1s^2\,2s^2\,2p_x^2\,2p_x^1\,2p_x^1$$



إن تهجين الأوكسجين قريب من sp^3 في الكحولات – قريب مما هو عليه في جزيء الماء - (تقدر الزاوية HOH بـ 105°، والزاوية بين المدارين اللذين يستوعبان الزوجين الإلكترونين الحرين 114°)، وتزداد الزاوية ROH بشكل طفيف لدى ازدياد حجم الجذر R.

2-فعالية المجموعة الوظيفية Reactivity of Functional Group

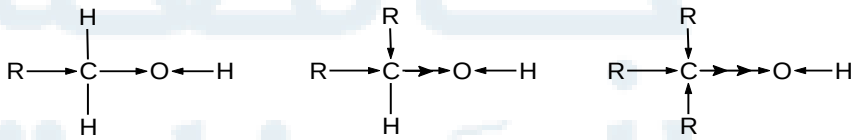
نميز في تفاعلات الكحولات:

- تفاعلات يرافقها فصم للرابطة O – H.
- تفاعلات يرافقها فصم للرابطة C – O.
- تفاعلات تتم على الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الأوكسجين.

3-الخاصة الحمضية

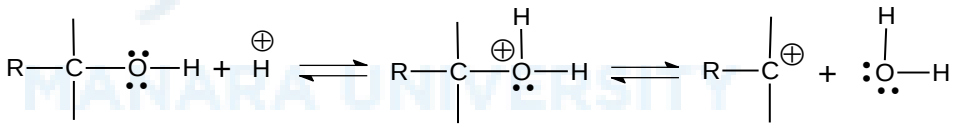
يقوم الأوكسجين الأكثر كهرسلبية بجذب الزوج الإلكتروني للرابطة هيدروجين – أوكسجين، ممل يسبب في إعطاء بعض الحركية للهيدروجين، ومن ثم في ظهور شحنة جزئية $R\text{-}O^-\ H^+$، مما يؤدي إلى فصم الرابطة O–H، وخروج الهيدروجين على شكل بروتون، وذلك بحضور أسس قوية مشكلا شاردة كحولات (الألكوكسيدات) RO^-.

يتناقص هذا السلوك الحمضي بالانتقال من الكحولات الأولية إلى الكحولات الثالثية، وذلك لأن استقطاب الرابطة O – H يتعاكس مع الفعل التحريضي المانح +I للسلسلة الكربونيلية المرتبطة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، فضلا عن ازدياد الإعاقة الفراغية عند الانتقال من الكحولات الأولية إلى الثانوية، فالثالثية:



- ## 4-الخاصة الأساسية

يجري فصم الرابطة C – O في وسط حمضي قوي، قد يتثبت بروتون الحمض على ذرة الأوكسجين الحاوية على أزواج إلكترونية حرة، مما يؤدي، والحالة هذه, إلى رحيل جزيء ماء، وتشكيل شرجبة كربونية:



وبخلاف الرابطة O – H، فإن فصم الرابطة C – O يغدو أكثر سهولة بالانتقال من الكحولات الأولية إلى الكحولات الثالثية. وهذا يعود إلى أن ثبات الشرجبة الكربونية يزداد في الاتجاه نفسه (الشرجبة الثالثية أكثر ثباتا من الشرجبة الثانوية ...).

5-الخاصة النيوكليوفيلية

تسلك الكحولات سلوك الكواشف النيوكليوفيلية (الكواشف المحبة للنواة)، نظرا لوجود الأزواج الإلكترونية الحرة على ذرة الأوكسجين فيها، ومن ثم يمكن للكحولات أن تتفاعل كنيكليوفيلات مع الكحولات أخرى لإعطاء الإيترات

الخواص الكيميائية Chemical Properties

1-التفاعلات المتعلقة بفصم الرابطة O – H

1. حركية الهيدروجين:

يمكن الحصول على شاردة الألكوكسيد RO^- عند تفاعل الكحولات RO ... H مع معدن فعال شديد الكهرجابية في تفاعل حمض – أساس، إذ يفقد الكحول البروتون من مجموعة الهيدروكسيل:

$$2\,R{-}OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,R{-}ONa + H_2$$

Sodium alkoxid

الكوكسيد الصوديوم

$$2\,CH_3CH_2OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3CH_2ONa + H_2$$

ethanol — Sodium ethoxid

ايتانول — ايتوكسيد الصوديوم

والألكوكسيدات أسس قوية مقارنة مع الهيدروكسيدات، وتحضر عادة بمفاعلة كحول بأساس أقوى من الألكوكسيد، مثل $Na^+NH_2^-$:

$$H_3C{-}O{-}H + Na^+\ddot{N}H_2^- \longrightarrow CH_3O^-\ Na^+ + NH_3$$

metrhanol — sodamide — sodium methoxide

ميتانول — أميد الصوديوم — ميتوكسي الصوديوم

2. تشكل الإيترات الأوكسيدية:

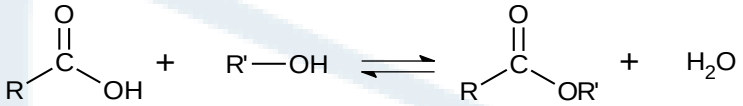
يمكن الحصول على الإيترات الأوكسيدية من التفاعل مع هالوجينات الألكيل (اصطناع ويليامسون (Williamson synthesis):

$$R-\overset{-}{O}\ Na^{+} + R'-X \longrightarrow R-O-R' + Na^{+}X^{-}$$

يمثل الجذر R' في هذا التفاعل (استبدال نيوكليوفيلي) مجموعة ألكيل أولية أو ثانوية.

3. تشكل الإسترات:

يؤدي تفاعل الكحولات مع الحموض العضوية إلى تشكل الإسترات الكربوكسيلية:



إن تفاعل الأسترة تفاعل بطيء وعكوس، ويمكننا تحسين مردود التفاعل بإزاحة التوازن باستعمال مواد مبلهمة (قادرة على نزع الماء). وسيدرس تفاعل الأسترة في فصل مشتقات الحموض الكربوكسيلية بالتفصيل.

2-التفاعلات المتعلقة بفصم الرابطة C – O

1. بلمهة الكحولات (نزع الماء من الكحولات):

يخسر جزيء واحد من الكحول في وسط حمضي جزيئا من الماء، ليتشكل الإيتيلين:

$$H_3C-CH_2-OH \longrightarrow H_2C=CH_2 + H_2O$$

يخضع الحذف إلى قاعدة زايتسف (Zaitsive's rule)، إذ يتم حذف الهيدروجين المرتبط بالكربون الأكثر تبادلا.

وتتشكل الإيترات الأوكسيدية من بلمهة جزيئين من الكحولات في وسط حمضي قوي:

$$CH_3-CH_2-OH + HO-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

2. تفاعلات الكحولات مع هاليد الهيدروجين:

تعد هاليدات الهيدروجين HX من أفضل الكواشف لتفاعلات الاستبدال في الكحولات، إذ ينتج دوما هاليد ألكيل، وجزيء ماء:

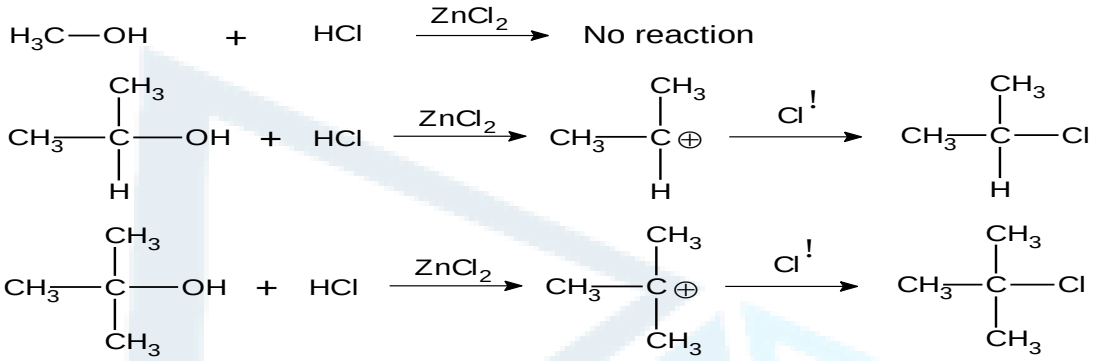
$$CH_3-CH_2-OH + HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-Br + H_2O$$

يمكن ترتيب فعالية الكحولات تجاه التفاعل مع هاليدات الهيدروجين كالآتي:

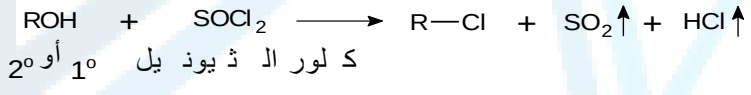
$$\xrightarrow[HX]{\text{Methyl, } 1^o,\ 2^o,\ 3^o}$$

ففي الوقت الذي يتم تفاعل الكحول الثالثي مع HCl في درجة حرارة الغرفة، نحتاج لوسيط للتفاعل نفسه مع الكحول الثانوي، كما يتم التفاعل بصعوبة بوجود وسيط وحرارة عالية مع الكحول الأولي، في حين لا يتم التفاعل مع الميتانول. ويعد هذا الاختلاف في سرعة التفاعل الأساس الذي يقوم عليه اختبار لوكاس (Lucas test)، للتمييز بين الكحولات الأولية، والثانوية، والثالثية.

وهكذا فإنه تبعا لسرعة التفاعل، وكذلك ظهور العكر، يمكننا التعرف على نوع الكحول المستخدم في المزيج:



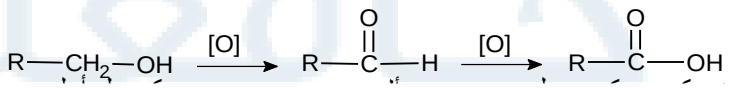
تستعمل مركبات هالوجينية مختلفة لتحويل الكحول إلى هاليد ألكيل، مثل هاليدات الفوسفور والكبريت، $SOCl_2$ $POCl_2$، PX_3، PX_5، إذ تسهم هذه الكواشف في سحب مجموعة الهيدروكسيل بعد تحويلها إلى مجموعة مغادرة جيدة:



3- أكسدة الكحولات Oxidation of Alcohols

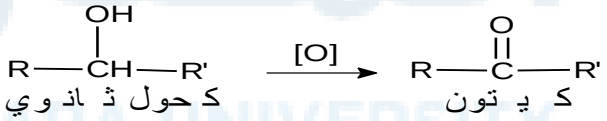
ليس سهلا في الكيمياء العضوية تحديد ذرة الكربون التي فقدت أو اكتسبت إلكترونا أو أكثر. لذلك فإن الجزيء الذي يكتسب أوكسجين أو يفقد هيدروجين، يقال عنه إنه تأكسد.

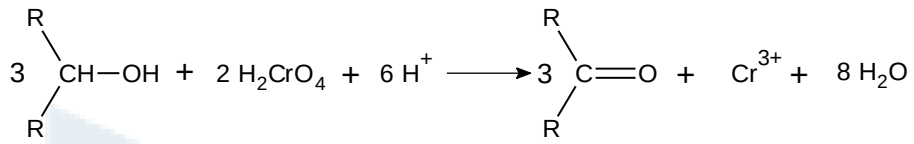
تعطي أكسدة الكحولات الأولية الألدهيدات التي يمكن أن تتأكسد أيضا إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق:



كحول أولي ألدهيد حمض كربوكسيلي

وتتم الأكسدة بوجود مؤكسد قوي كحمض الكروميك، أو محلول البرمنغنات. تتأكسد الكحولات الثانوية معطية الكيتونات الموافقة، وتقف الأكسدة عند هذه المرحلة؛ لأن الأكسدة اللاحقة تتطلب تحطيم الرابطة C – C:





وتتم هذه الأكسدة في وسط من الأسيتون أو حمض الخل مع استخدام حمض الكروم H_2CrO_4.

أما الكحولات الثالثية، فلا تتأكسد في الوسط القلوي، في حين أنه في الوسط الحمضي يتأكسد إلى نواتج مختلفة حسب طبيعة المؤكسد المستعمل.

تتم أكسدة كحولات المشروبات الروحية في الكائن الحي بوساطة مجموعة من الأنزيمات. يتم هذا التفاعل في الكبد ليخلص الجسم منها عن طريق تحويلها إلى الألدهيد الموافق (وهو سام أيضا)، الذي يتأكسد بدوره إلى شاردة الخلات، وأخيرا إلى غاز ثاني أوكسيد الكربون وماء.

8-بعض الكحولات الشائعة الاستخدام

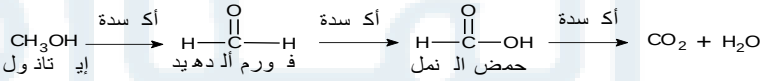
للكحولات أهمية صناعية كبيرة، إذ تعد المواد الأولية للعديد من الصناعات الكيميائية، خاصة الأفراد الدنيا منها، كما أنها تستخدم بكميات كبيرة بوصفها وسيطاً للعديد من التفاعلات الكيميائية، أو بوصفها مذيبات عضوية.

والكحولات الحاوية على وظيفتين كحوليتين تدعى الغليوكولات (Glycols)، وأهم أفراد الغليكولات هو إيتلين غليكول المستخدم بوصفه مضادا للتجمد في مبردات المحركات، ومادة أولية في صناعة الداكرون. يمتزج إيتيلن غليكول بالماء بشتى النسب بسبب الروابط الهيدروجينية التي يشكلها الماء.

إن الغليسرول كحول ثلاثي الوظيفة، عديم اللون، يمتزج بالماء على شكل سائل غليظ ذي درجة غليان عالية، وطعم حلو. ويعد مادة أولية في الصناعة، ويستخدم في صناعة المتفجرات، إذ تتم نترجته بحمض الآزوت والكبريت لإعطاء نتروغليسرين الواسع الاستخدام في المتفجرات، خاصة المعروفة باسم الديناميت.

1-الكحول الميتيلي أو الميتانول Methanol CH_3OH

وهو أبسط أنواع الكحولات، تم تحضيره لأول مرة من التقطير الإتلافي للخشب. وهو سائل سام، يغلي في الدرجة 65 °C، عديم اللون، يذوب جيدا في الماء، والمذيبات العضوية. يتأكسد بسهولة إلى فورم ألدهيد، ثم إلى حمض فورميك (النمل)، وباستمرار الأكسدة يتحول إلى ثاني أوكسيد الكربون:



وتعزى سميته الشديدة إلى تكوين فورم ألدهيد نتيجة الأكسدة في الجسم بفعل الخمائر، ويؤثر ذلك في الخلايا البصرية في المخ بشكل خاص. لذا يحظر تناوله، أو استنشاقه، أو ملامسته لسطح الجلد لمدة طويلة.

2-الكحول الايتيلي أو الايتانول

أقدم العصور، والذي يستخدم في المشروبات الروحية. وينتج عن تخمر السكاكر والنشاء، ويعد أهم أنواع الكحولات وأكثرها شيوعا واستخداما، فإلى جانب استخدامه في المشروبات الروحية، يستخدم بوصفه مذيبا للورنيش، واللكر، والعطورات، والمنكهات، ووسيطاً للعديد من التفاعلات الكيميائية.

يستحضر الإيتانول على نطاق واسع بتخمر السكريات:

$$\text{نشاء} \xrightarrow{\text{خمائر}} C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{خمائر}} 2\,CH_3CH_2OH + 2\,CO_2$$

أما في الصناعة، فيحضر الكحول الإيتيلي من إماهة الإيتيلين بوجود حمض الكبريت:

$$H_2C{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2OSO_3H \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH$$

يعد الإيتانول ساماً على المدى البعيد، إذ يؤثر في معظم أجهزة الجسم، فهو يؤثر في الخلايا العصبية، ويخربها، كما يؤثر في الجهاز الهضمي، والكبد، ويسهم في تصلب الشرايين، وأمراض القلب.

يمزج الكحول المستخدم في الصناعة بمواد أخرى كالبنزن، والبيريدين، والغازولين، وذلك لتعطيله، وعدم إمكانية استخدامه في المشروبات الروحية. ويحتوي الكحول العادي المستعمل في المختبر حوالي 5% من الماء، والشوائب الأخرى. ويتم تخليصه من كل أثر للماء، وتحويله إلى مطلق (absolute alcohol)، وذلك بوساطة تقطيره جزئيا مع البنزن، وعوامل نازعة للماء، من أجل استخدامه لأغراض كيميائية، إذ يعالج مع المغنزيوم المعدني، فتتحول آثار الماء إلى ماءات المغنزيوم $Mg(OH)_2$ غير الذوابة، ويقطر بعدها الكحول.

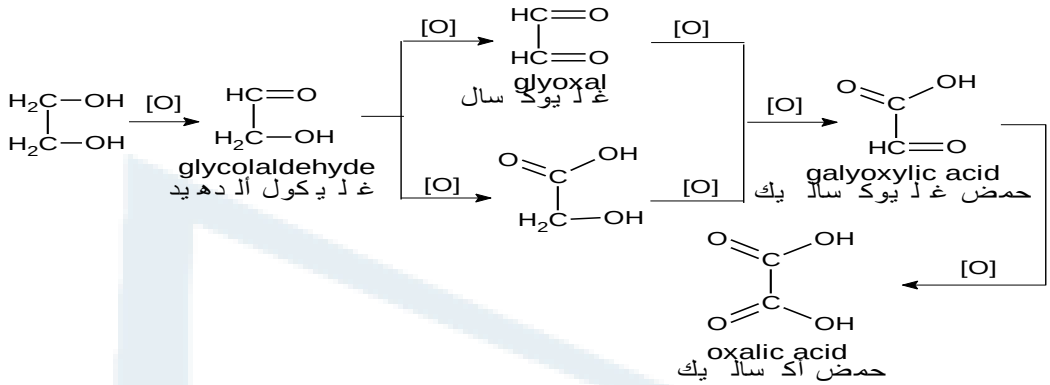
البولي أولات(متعددة الكحولات) Polyoles

هي بشكل عام مركبات أليفاتية تحوي مجموعتين أو أكثر من الهيدروكسيلات. وتسمى المركبات التي تحوي مجموعتين هيدروكسيل في وضع متجاور بالغليكولات (glycols). وسميت بهذا الاسم بسبب طعمها الحلو، وأبسط أفرادها الغليكول أو 2,1 – إيتانديول.

تمتلك تلك المركبات خواصا فيزيائية مميزة، نظرا لما تتمتع به من خواص، ومقدرة على تشكل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها أو بين جزيئاتها والماء. لذلك تكون درجات غليانها مرتفعة كثيرا بالمقارنة من الإيتانول (198 °C)، لذلك أصبحت تستخدم كثيرا بوصفها مضاداً للتجمد في مشعات الآليات.

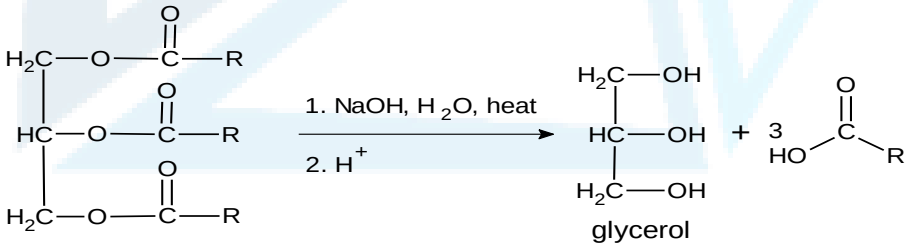
1- الخواص الكيميائية Chemical Properties

تملك الغليكولات خواصا كيميائية مشابهة للكحولات أحادية الهيدروكسيل، وتختلف عنها في أن الغليكولات يمكن أن تشارك بمجموعة هيدروكسيل واحدة أو كلا المجموعتين الهيدروكسيليتن. يمكن للإيتان ديول أن يتأكسد بمؤكسدات قوية، مثل حمض الآزوت المركز. ويمر التفاعل بمراحل عدة يشكل خلالها مجموعة من النواتج، وفي نهاية الأكسدة يحصل على حمض الأوكزاليك (Oxalic acid):

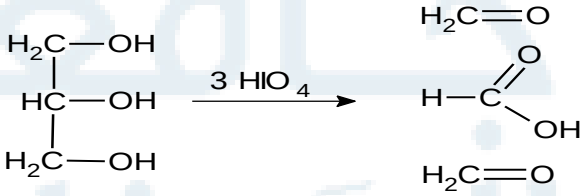


يسمى المركب الذي يحوي ثلاث مجموعات هيدروكسيل متجاور غليسرول (glycerol)، وهو لزج، عديم اللون، ينحل في الماء، ودرجة غليانه مرتفعة (290 °C)، ذو طعم حلو. يستخدم كثيرا في صناعة مواد التجميل، والأدوية، وفي ترطيب التبغ.

يوجد الغليسرول في جميع الأنسجة الحية، وينتج من حلمهة الشحوم الحيوانية، والزيوت النباتية التي توجد على شكل أسترات غليسرول، وتعرف بالغليسريدات الثلاثية (triglycerides):

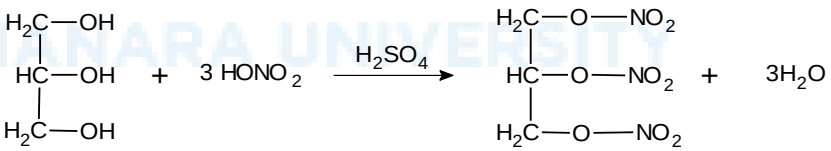


وبما أن الغليسرول يحوي ثلاث مجموعات هيدروكسيل في وضع متجاور، لذلك يمكن أكسدته بالحموض الفوقية، كما في حالة إيتيلين غليكول:



إن من أهم مشتقات الغليسرول هو نترو غليسرين الذي ينتج من تفاعل النترجة، وهو الناتج الذي حصل عليه الكيميائي السويدي ألفريد نوبل (NOBEL) عام 1866.

يعرف مشتق النترو باسم الديناميت (Dynamite) الشديد الانفجار، والواسع الاستخدام. للنترو غليسرين استخدام طبي في مجال أمراض القلب:



من الكحولات متعددة الهيدروكسيل، التي يستحق الذكر، نجد السوربيتول (sorbitol)، الذي يحوي في السلسلة الهيدروكربونية على ست مجموعات هيدروكسيل في وضع متجاور. يوجد هذا الكحول متعدد الهيدروكسيل في حالة صلبة (درجة انصهاره 110 – 112 °C). ينحل في الماء، وهو ذو طعم حلو قريب من حلاوة السكر القصب، لذلك يستخدم في صناعة الحلوى، وكذلك بوصفه سكرا بديلا يستخدمه المصابون بمرض السكري: