

الباب السابع

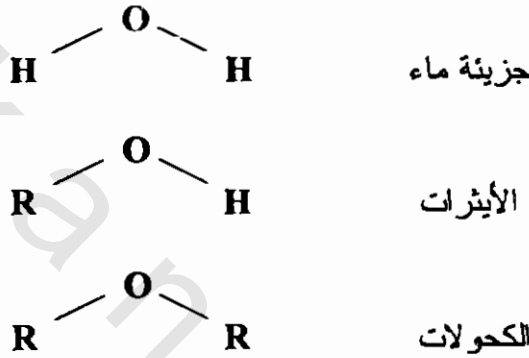
الكحوليات والأثيرات

obeikandi.com

الباب السابع

" الكحولات والأثيرات "

الكحولات مركبات يمكن وصفها بأنها مركبات ناتجة عن إحلال مجموعة ألكيل محل ذرة هيدروجين في جزيئة الماء . وهي مركبات عضوية تحتوي علي مجموعة الهيدروكسيل (HO) . أما عند استبدال ذرتي هيدروجين الماء بمجموعتي ألكيل فنحصل علي مركبات تسمى بالأثيرات :

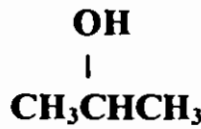


أنواع الكحولات :-

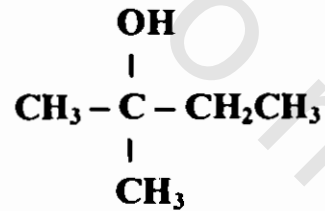
وتصنف الكحولات الي كحولات أولية 1° وثانوية 2° وثالثية 3° اعتماداً علي نوع ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل .



بروبنول
كحول أولي (1°)



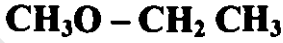
2- بروبنول
كحول ثانوي (2°)



3- مئيل - 2 - بيوتنول
كحول ثلاثي (3°)

أنواع الايثرات :-

أما الايثرات فتصنف الي نوعين : بد المتناظرة وغير المتناظرة . ففي الايثرات المتناظرة تكون كلتا مجموعتي الألكيل متماثلتين ، أما في الايثرات غير المتناظرة فتكون مجموعتا الألكيل (أو الأريل) غير متشابهتين



مثيل اثيل ايثر

ايثر غير متناظرة

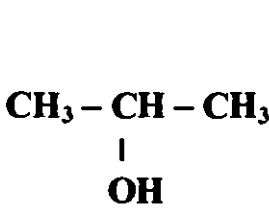


ثنائي مثيل ايثر

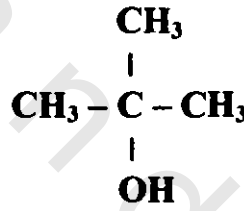
ايثر متناظرة

تسمية الكحولات والايثرات :-

للكحولات البسيطة أسماء شائعة مثل كحول الميثيل (1) وكحول البيوتيل الثالثي (2) وكحول الأيزوبروبيل (3)



كحول الأيزوبروبيل
(3)



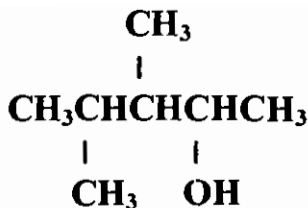
كحول البيوتيل
(2)



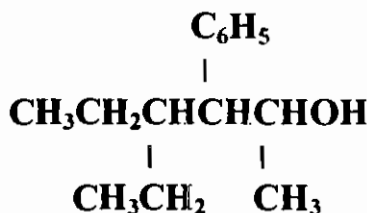
كحول الميثيل
(1)

أما الكحولات الأكثر تعقيداً فتسمى حسب قواعد نظام (IUPAC) في تسمية الكحولات :

تسمى الكحولات وذلك باختيار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون من ضمنها ذرة الكربون المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل الفعالة وتعطي اسم الألكان المقابل وتنتهي التسمية بـ (ول) (اذا كتب الاسم بالإنجليزية تستبدل e بـ ol) ويصبح الاسم الكانول . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل أقل رقم . وتطبق بقية قواعد تسمية نظام (IUPAC) بنفس الطريقة المعروفة .

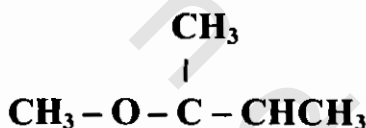


3 , 4 ثنائي مثيل - 2 - بنتانول



4 اثنين - 3 فئيل - 2 هكسانول

وتسمى الأثيرات باسم كل من مجموعتي الألكيل المرتبطتين بذرة الأكسجين المركزية وننهي التسمية بكلمة أثير .



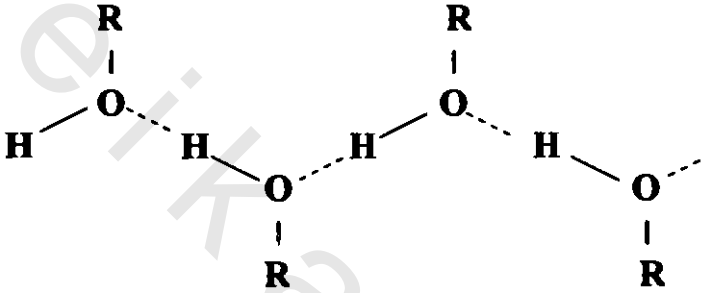
مثيل ايزوبروبيل اثير

الخواص الفيزيائية :-

عند مقارنة الكحولات مع الهيدروكربونات التي لها أوزان جزيئية متقاربة نجد أن للكحولات درجات غليان أعلى بكثير . وان لمجموعة الهيدروكسيل نفس حم مجموعة الميثيل في الفراغ ووزنهما متقاربان (الهيدروكسيل 17 والميثيل 15) لكن للكحولات درجات غليان أعلى _ الكحول الميثيلي وزنه 32 متقارب الي الوزن الجزيئي للايثان 30 ولكن درجة غليان الأول أعلى بـ 150 درجة م : درجة غليان الكحول 65 ° م ودرجة غليان الأيثان 88 ° م) .

وان هذا التناقض الظاهر في درجات الغليان بين الكحولات والألكانات يمكن ان يفسر علي أساس وجود أو غياب الروابط الهيدروجينية .

نجد في الكحولات ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة أكسجين وبسبب السالبية الكهربائية العالية للأوكسجين يصبح بمقدور جزيئات الكحول تكوين روابط هيدروجينية قوية مع بعضها البعض مما يجعل جزيئات الكحول متكثفة عن طريق هذه الروابط . ونتيجة لذلك تصبح للكحولات درجات غليان أعلى .



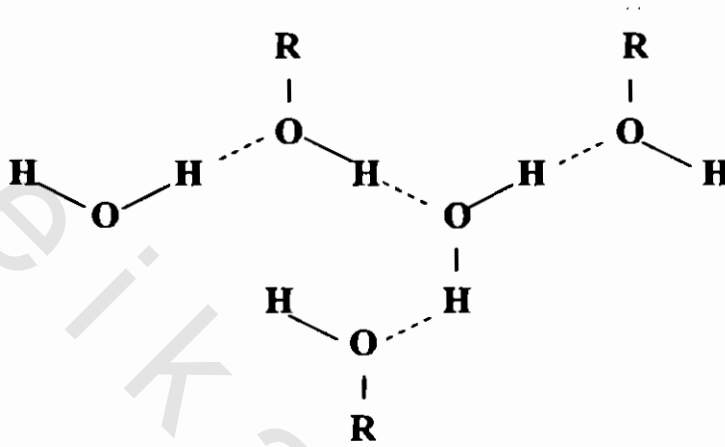
وعلي العكس من ذلك فإن جزيئات الأيثر لا تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية عالية - مثل الأوكسجين لذلك الأيثرات تشبه الهيدروكربونات في هذا الصدد .

وبما أن كلاً من الكحولات والماء يحتوي علي مجموعة (HO) فإننا نتوقع أن يكون لهما خواص متقاربة عديدة . ان مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات يمكنها أن تشارك في تكوين الروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء . لذا فإن الكحولات منخفضة الوزن الجزيئي تنوب في الماء بصورة تامة . الا أنه كلما ازداد طول سلسلة الهيدروكربون في جزيئة الكحول فإن نوبانيتها تقل لأن سلسلة الهيدروكربون الكبيرة تأخذ حيزاً كبيراً بين جزيئات الماء مما يقلل من الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الكحول . ولا يعتمد اختلاف نوبانية الكحولات بالماء علي تأثير طول

الخواص الفيزيائية للكحولات :-

الذوبانية في الماء / جم / مل	درجة الغليان	الاسم	المركب
α	65	ميثانول	CH_3OH
α	78.5	إيثانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
α	97.4	بروبانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
α	82.4	2-بروبانول	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$
12.5	99.5	2-بيوتانول	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$
11.1	107.9	2-مethyl بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
α	82.2	2-مethyl 2-بيروبانول	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
2.2	138	بنتانول	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{OH}$
α	102	2-مethyl 2-بيوتانول	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4.9	111.3	2-بنتانول	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
5.6	115.6	3-بنتانول	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$
α	114	2-2-ثنائي مethyl 1-بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

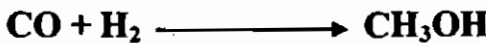
سلسلة الكربون فقط وإنما على الشكل الفراغي للجزء الهيدروكربوني أيضاً . ان كحول البيوتيل الثلاثي أكثر ذوباناً في الماء من كحول البيوتيل الإعتيادي وذلك بسبب المساحة الأصغر الذي يحتله جذر البيوتيل الثلاثي .



تحضير الكحولات في الصناعة :-

1- الميثانول :-

يحضر كحول الميثيل (الميثانول) في الصناعة بواسطة الهدرجة المحفزة لأول أكسيد الكربون . ويحدث التفاعل تحت ضغط عالي ودرجات حرارة بين 300 - 400 م.



ان كحول الميثيل سام جداً ويؤدي تناول كميات قليلة منه الي العمي والكميات الكبيرة الي الموت . لذلك يحذر من استنشاق حتي أبخرته (المتصاعدة في عمليات التبخر) . لأن ذلك قد يؤدي الي نفس النتائج .

2- الأيثانول :-

إن أهم طرق إنتاج كحول الأيثل في الصناعة هو تخمير السكريات . قد يكون تحضير الكحول عن طريق التخمير أول تحضير لمركب عضوي أكتشفه الإنسان . وتتم عملية التخمير بإضافة الخميرة الي مزيج من السكر والماء وتحتوي الخميرة علي أنزيمات تؤدي الي سلسلة تفاعلات يكون الناتج النهائي فيها هو الكحول وثاني أكسيد الكربون



ان نسبة الكحول في المزيج الناتج يجب لا تتعدى 12 - 15 % . ولذلك لأن التراكيز العالية من الكحول تؤدي الي قتل الخميرة (لذلك تستعمل تراكيز مخففة من السكر لعمليات التخمير) ، ويتم الحصول علي تراكيز عالية من الكحول بواسطة التقطير .

فعند تقطير الكحول من محلوله المائي يحصل كحول بتركيز 95 % فقط - أي أن الكحول يحتوي علي 5 % ماء - ولا يمكن الحصول علي كحول نقي 100 % عن طريق التقطير . ومهما حاولنا إعادة التقطير فإن ناتج التقطير يكون خليطاً ثابت النسبة يحتوي علي 95 كحول و 5 ماء .

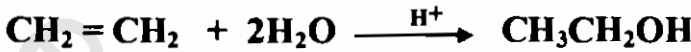
او السبب في ذلك هو أن الخليط الكحول والماء (5 : 95) درجة غليان ثابتة - أقل من درجة غليان الكحول النقي (الخليط يغلي في 78.1 أما الكحول النقي فإنه يغلي في 78.3) . ويتصرف هذا الخليط كأبي مادة نقية . ان مثل هذا المزيج يسمى بالأيزوتروب (Azeotrope) فالأيزوتروب هو مزيج من سائلين بنسب ثابتة ويتصرف هذا المزيج كأنه مركب نقي له درجة غليان ثابتة .

وللحصول علي الأيثانول النقي يضاف البنزين الي كحول 95 % ومن ثم يقطر هذا المزيج . أن البنزين يعمل مع الماء والكحول أيزوتروب الثلاثي (يحتوي علي ثلاثة سوائل) إن مزيج من 7.5 % ماء و 18.5 كحول و 74 % بنزين يغلي في درجة 64.9 م .

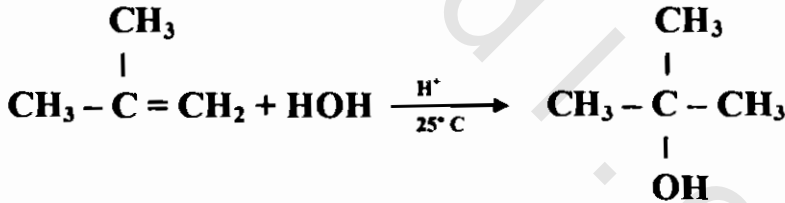
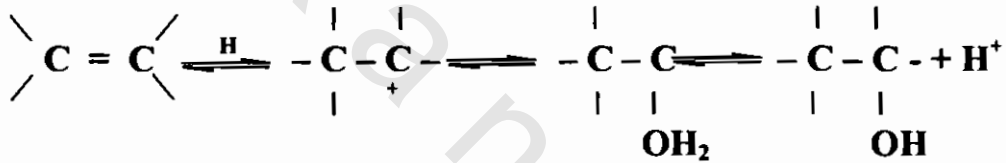
ب- الطرق العامة لتحضير الكحولات

1- إضافة الماء الي الألكينات :-

يضاف الماء الي الرابطة المزدوجة للألكينات بوجود الحامض . وتتبع إضافة الماء قاعدة ماركونيكوف ويمكن الحصول بهذه الطريقة علي الكحولات الثانوية والثالثية وتستعمل هذه الطريقة تجارياً في تحضير الكحول الأيثلي من غاز الأثيلين .

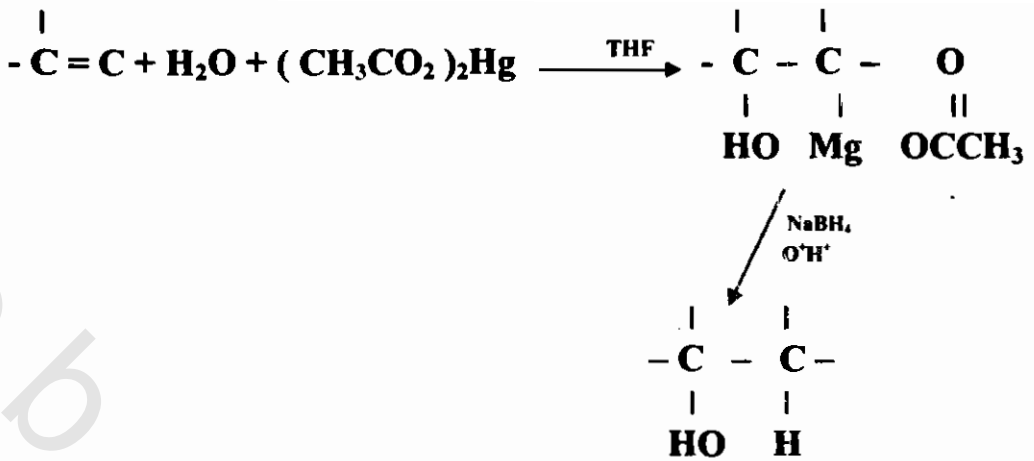


ان ميكانيكية الإضافة هذه هي عكس ميكانيكية تفاعل حذف الماء من الكحولات .

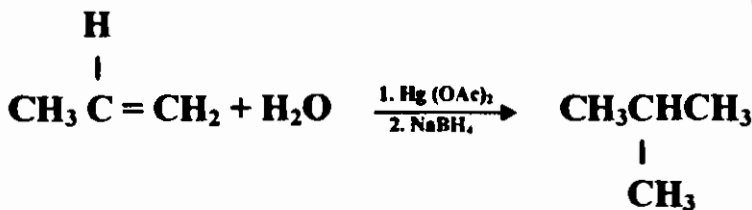
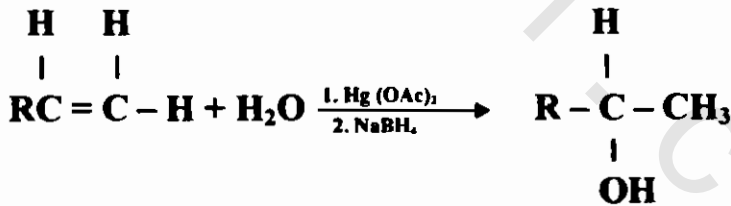


2- بواسطة إزالة الزئبق :-

تتفاعل الألكينات مع خلاات الزئبق $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg})$ في مزيج من الماء والنترأهيدروفوران (Tetrahydrofuran) : حيث تتكون مركبات هيدروكسي الكيل الزئبق . ومن ثم تختزل هذه المركبات الي الكحولات بواسطة بوروهيدريد - الصوديوم .

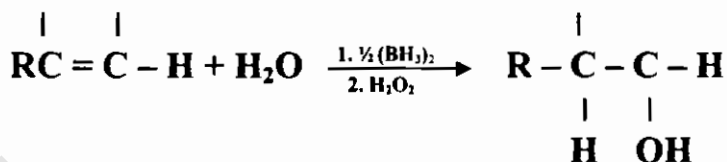


تتم في الخطوة الأولى من التفاعل إضافة الماء وخلات الزئبق الي الرابطة المزدوجة . أما في الخطوة الثانية (ازالة الزئبق) فتختزل بوروهيدريد الصوديوم خلالت الزئبق وتعوض بذرة هيدروجين (للسهولة في بعض الأحيان يفضل كتابة مجموعة الخلات بـ $CH_3CO_2 = OAc$) . وتتبع قاعدة ماركونيكوف في الإضافة أي أن مجموعة الهيدروكسيل ترتبط بالكربون الذي يحتوي علي أقل عدد من ذرات الهيدروجين والهيدروجين يرتبط بالكربون الذي يحتوي علي أكبر عدد من ذرات الهيدروجين . ويمكن ان تلخص التفاعلات أعلاه بالمعادلات التالية :-



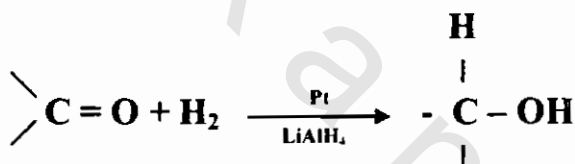
3- إضافة ثنائي البوران (Diborane) :-

لقد سبق أن أوضحنا هذا التفاعل بالتفصيل عند مناقشتنا تفاعل الألكينات .

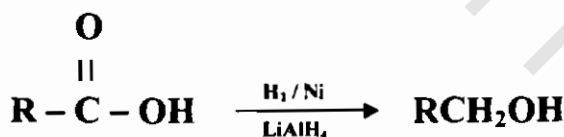


4- اختزال الكيتونات والألدهيدات :-

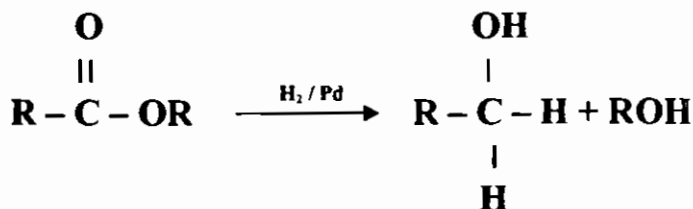
سوف نتطرق لهذا التفاعل بصورة تفصيلية أكثر عند دراستنا لمركبات الكربونيل ويمكن توضيح التفاعل بالمعادلة التالية :-



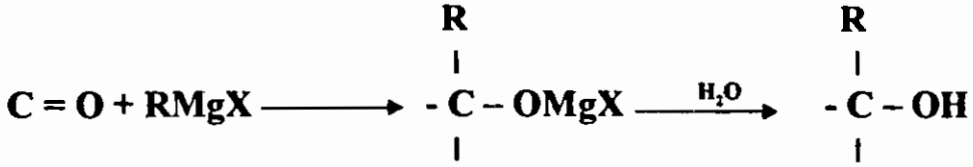
5- اختزال الأحماض الكربوكسيلية :-



6- اختزال الأسترات :-

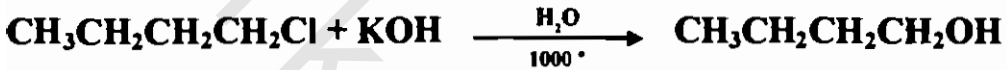


7- اضافة كاشف جرينيارد الي مركبات الكربونيل :-



8- تحضير الكحولات من هاليدات الألكيل :

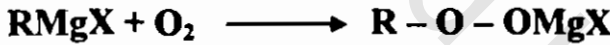
يتبع التحلل المائي الهاليدات الألكيل ميكانيكية SN_1 أو SN_2 ويسم الحصول علي الكحولات بهذه الطريقة بمنتوج عال فيما لو أمكن تحاشي تفاعلات الحذف (E) المصاحبة والمزاحمة لتفاعلات التعويض عند استعمال القواعد القوية .



9- أكسدة كاشف جرينيارد :

يتم التفاعل عبر الخطوات التالية :

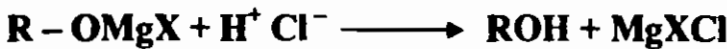
1- الخطوة الأولى : أكسدة الكاشف بواسطة الأوكسجين .



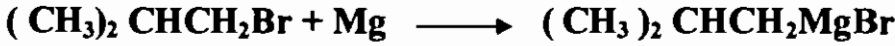
2- الخطوة الثانية : يتفاعل ملح البيروكسيد الناتج مع زيادة من كاشف الجرينيارد . حيث يتكون ملح الكحول .



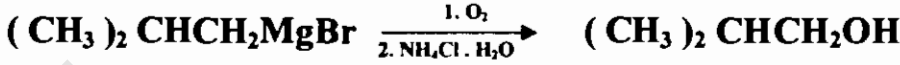
3- الخطوة الثالثة : بمعاملة ملح الكحول مع محلول حامض مخفف يتكون الكحول



مثال :-

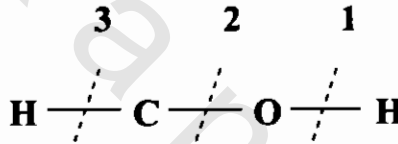


كاشف جرينيارد



تفاعلات الكحولات :-

تتضمن تفاعلات الكحولات انكسار واحدة أو أكثر من الروابط الثلاث في تركيب الكربونيل (Carbinol) (يشتمل تركيب الكربونيل في جزيئة الكحول - الكربون الذي يرتبط به مجموعة الهيدروكسيل وبقية روابط رباعي السطوح للكربون)

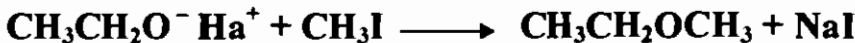
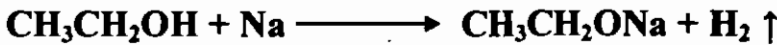


تركيب الكربونيل

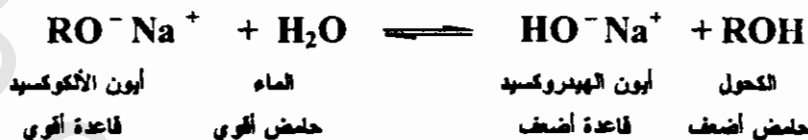
أ- تفاعلات تتضمن كسر الرابطة (O - H) :-

1- حامضية الكحولات - تكوين أيون الألكوكسيد :-

عند تفاعل الكحولات مع الفلزات القلوية تتكون الألكوكسيدات القلوية المقابلة وتعتبر هذه المركبات كواشف قاعدية مهمة . إذ يمكن استعمالها في أوساط لامائية (أي يمكن إجراء التفاعلات في وسط لا يحتوي على الماء وإنما منذيب آخر مثل الكحول) ككواشف باحثة عن النواة كما في المثال التالي :



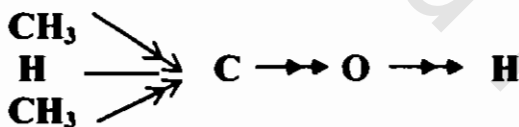
وهذا التفاعل هو نموذج لأحد تفاعلات التعويض SN_2 . حيث تم استبدال اليوديد بمجموعة $CH_3CH_2O^-$ القاعدية في يوديد الميثيل . وتعتبر الكحولات أحماض ضعيفة لأنها كما رأينا تتفاعل مع الفلزات القلوية وتحرر الهيدروجين . ولكنها أضعف حامضية من الماء . والدليل على ذلك هو تحلل الألكوكسيد في الماء . ان أيون الألكوكسيد هو أقوى قاعدية من أيون الهيدروكسيد .



وبما أن لمجاميع الألكيل تأثير حيث يدفع الإلكترونات نحو ذرة الكربون الحاملة لمجموعة OH فإن ازاحة الإلكترونات تزداد نحو الأكسجين مع زيادة عدد المجاميع المرتبطة بالكربون . ويمكن توضيح التأثير الحاث لمجاميع الألكيل بأهم كما في :

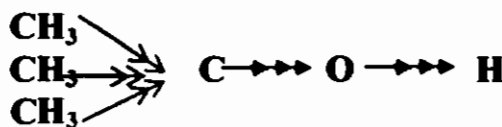


تركيز الكتروني قرب الأكسجين



دفع المزدوج الإلكتروني باتجاه الهيدروجين

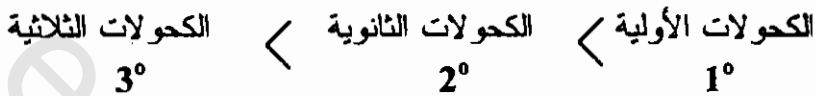
يقلل من قطبية الرابطة OH



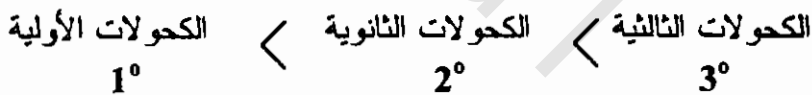
تركيز الكتروني عالي قرب الأكسجين

(زيادة استقطب الرابطة $C-O$)

ويتضح من التركيب البنائي لأصناف الكحولات الثلاث انه كلما ازدادت الكثافة الالكترونية التساهم للترتبطة (O - H) ينزاح نحو ذرة الهيدروجين وبالتالي فإن تجريد البروتون من مجموعة هيدروكسيل الكحول يصبح صعباً (نذكر أن في الرابطة التساهمية (O - H) يكون زوج الكترونات الترابط أقرب الي الأكسجين وذلك بسبب السالبة الكهربائية العالية للأكسجين والرابطة تكون قطبية بإتجاه الأكسجين (O - H -) لذلك فإن حامضية الكحولات تكون حسب الترتيب التالي :

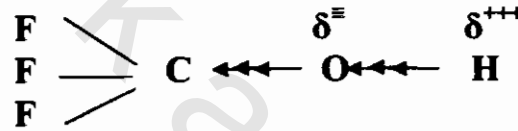
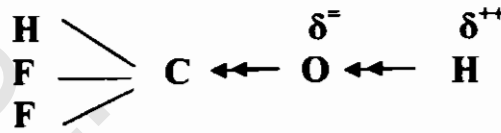
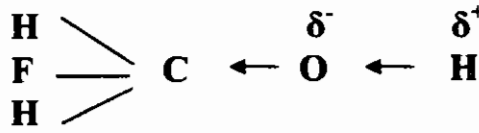
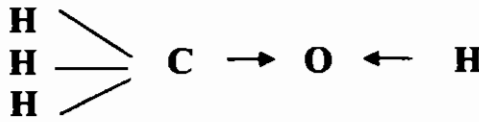


وبالطبع فإن تفاعل الكحولات مع الفلزات يكون بنفس الترتيب (يتفاعل الصوديوم مع الكحولات الثالثية ببطئ جداً ، لكن تفاعله مع الكحولات الأولية سريع جداً) . ونستنتج مما سبق ان قابلية انكسار رابطة الكربون - الأكسجين (O - C) تكون بعكس انكسار رابطة الأكسجين - الهيدروجين (O-H) فترتيب إنكسار الرابطة (O - C) في أصناف الكحولات الثلاثة هو :



ويتفق هذا الترتيب مع استقرار الكربوكاتيون الناتج (الكربوكاتيون الثالثي أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الثانوي وهذا من الأولي) .

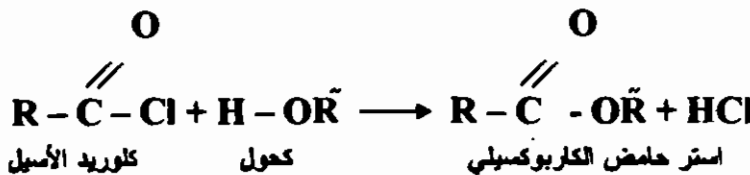
اما اذا حلت محل ذرات الهيدروجين في الكحول مجاميع أو ذرات من شأنها سحب الإلكترونات نحوها ، فإن حامضية الإلكترونية ستزداد حسب الترتيب التالي :-



ان السالبية الكهربائية العالية للفلور تؤدي الي سحب زوج الكترونات التساهم للرابطة (O - C) نحوها بعيداً من الأكسجين ونتيجة لذلك فإن زوج الكترونات التساهم للرابطة (O - H) ينزاح نحو الأكسجين مما يجعل فقدان بروتون الـ O - H أسهل.

2- تكوين الأسترات :-

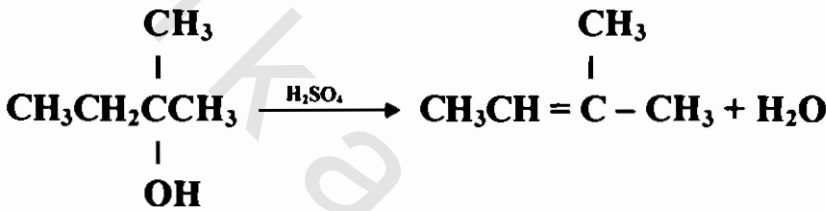
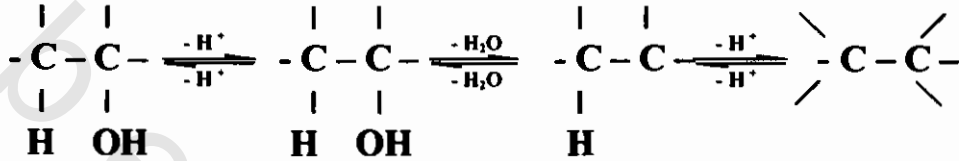
تتفاعل الكحولات الأولية والثانوية مع كلوريدات الأسيل (RCOCl) وتكون استرات الأحماض الكربوكسيلية .



ب- تفاعلات كسر الرابطة (O-C) :-

1- نزع جزيئة ماء من الكحولات :

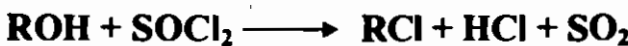
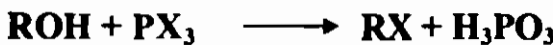
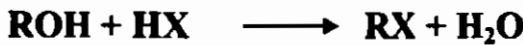
عند تسخين الكحولات مع حوامض قوية فإنها تفقد جزيئة ماء وينتج الكينات .
ويمكن وضع خطوات التفاعل بـ :



ويتضح من هذا المثال أن ناتج التفاعل هو الألكين الأكثر ثباتاً (الألكين الأكثر تفرعاً)

2- تفاعلات الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX و PX₃ و SOCl₂ :

ان تفاعل الكحولات مع HX أو PX₃ أو SOCl₂ ينتج هاليدات الألكيل . وفي جميع هذه التفاعلات يتم انكسار رابطة (كربون - الأكسجين في الكحول وتعويض مجموعة الهيدروكسيل بذرة هالوجين (X) .

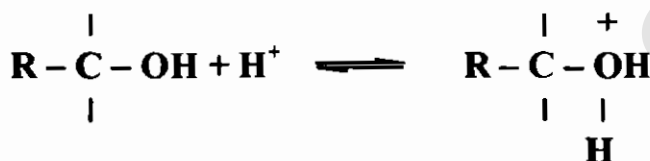


وتتشابه هذه التفاعلات في ميثانيكيتها تفاعلات الاستبدال الباحث عن النواة أن أيون الهاليد مقارنة مع أيون الهيدروكسيد (OH) هي قاعدة ضعيفة ومن الصعوبة إذا أن نتوقع أن يتم التفاعل عن طريق التعويض المباشر لمجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الهالوجين .

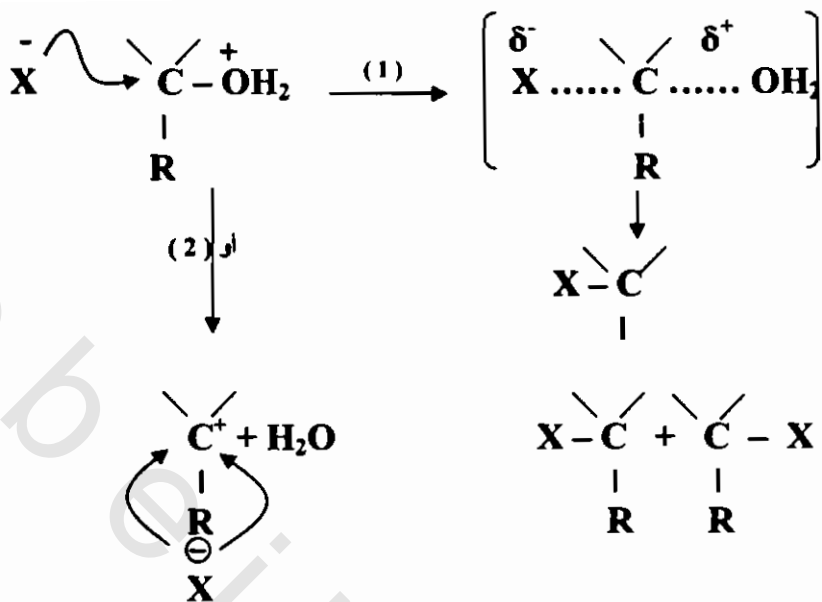


الحالة الانتقالية :-

ان الحالة الانتقالية هذه تميل الي تكوين الكحولات وتتطلب طاقة تنشيط عالية (لاحظ السهمين) لحصول عليها . انن كيف يتم التفاعل ؟
 إن تفاعل الاستبدال من هذه الحالة يتم عبر تكوين أولاً الناتج الوسيط أيون الكيل أوكسونيوم (Alkyioxonium) ويسمى أيضاً الكوكونيوم (alk-oxonium) والذي يتكون من تفاعل هيدروكسيل الكحول مع البروتون (H⁺) (هذه الخطوة في الميكانيكية تشبه الخطوة الأولى في ميكانيكية تحضير الألكينات من الكحولات المحفزة بالحامض) .



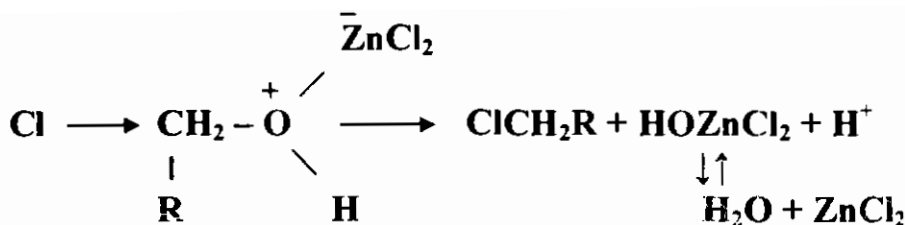
ان تفاعل البروتون مع الهيدروكسيل قد حول مجموعة الهيدروكسيل من مجموعة مغادرة رديئة الي مجموعة مغادرة جيدة (الماء) بالاضافة الي خفض طاقة التنشيط اللازمة .



لن هذا التفاعل هو نموذج آخر لتفاعل الاستبدال (التعويض) الباحثة عن النواة (SN) ويتطلب في حالة الكحولات الأولية التشخيص مع الحامض (ميكانيكية SN₂ - الاحتمال 1) أما الكحولات الثانوية فإنها تتفاعل بسهولة أكبر من الكحولات الأولية . والكحولات الثلاثية أسرعها تفاعلاً (1° < 2° < 3°) .

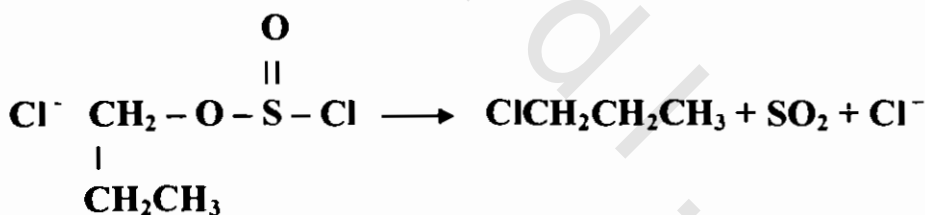
ان مجرد رج الكحول البيوتيل الثلاثي مع حامض الهيدروكلوريك المركز لفترة قصيرة من الزمن وبدون أي تسخين يتكون الكلوريد المقابل . ويتبع التفاعل في هذه الحالة ميكانيكية أيون الكربونيوم (تعويض SN₁ - الاحتمال 2) .

ان هاليد الناتج يكون من تفاعل الكحول مع هاليد الهيدروجين قد لا يكون له نفس تركيب الكحول الأصلي . ان أيون Cl⁻ باحث عن النواة ضعيف مقارنة بأيونات الهاليدات الأخرى . فعند استعمال كلوريد الهيدروجين تحتاج الي ظروف تفاعل أقوى . ويضاف مع حامض الهيدروكلوريك كلوريد الزنك ما يسمى بكاشف لوكاس . لن كلوريد حامض لويس قوي ويقوم هنا بنفس دور البروتون في ارتباطه مع زوج الإلكترونات غير المشاركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل وجعلها مجموعة مغادرة جيدة .

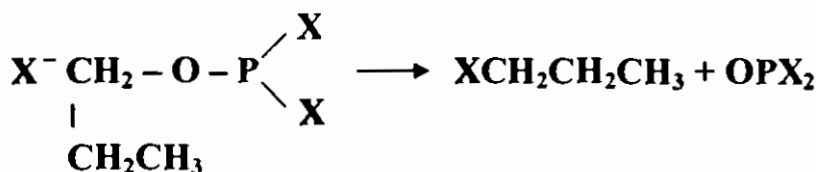
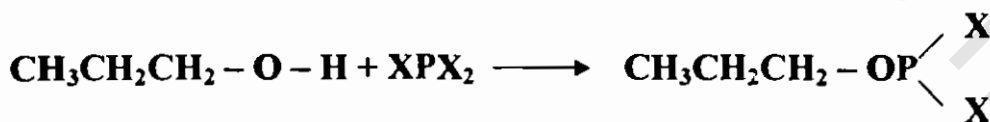


وبنفس الطريقة تتفاعل الهاليدات اللاعضوية (SOCl_2 , PX_3) مع الكحولات لتكون أولاً استرات لحوامض غير عضوية - وبما ان الحوامض اللاعضوية هي حوامض قوية - فإن أيوناتها السالبة تكون مجاميع مغادرة جيدة في التفاعلات الباحثة عن النواة. أمثلة علي ذلك :-

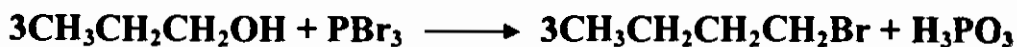
1- تفاعلات الكحولات مع كلوريد الثاوبديل SOCl_2 :-



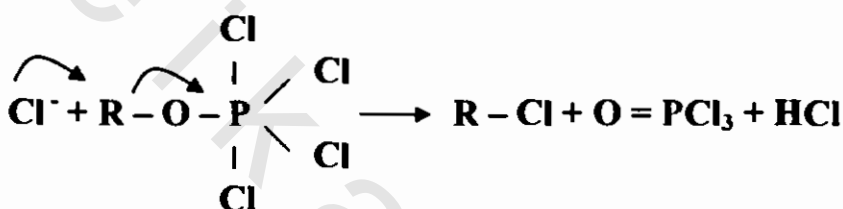
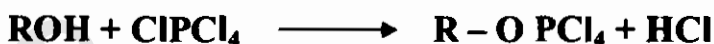
2- مع ثلاثي هاليد الفوسفور أو خماسي هاليد الفوسفور :-



يتفاعل أيون الفوسفيت (OPX_2) الناتج مع جزيئة ثانية من الكحول حتي يحصل ناتج نهائي يمكن التعبير عنه كما يلي :-



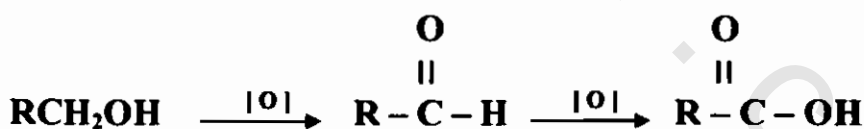
ويحدث هذا التفاعل بصورة جيدة مع الكحولات الأولية والثانوية . وبسفس الطريقة يتفاعل PCl_5 مع الكحولات .



ج- تفاعلات كسر الرابطة (H - C) :-

1- أكسدة الكحولات الأولية :

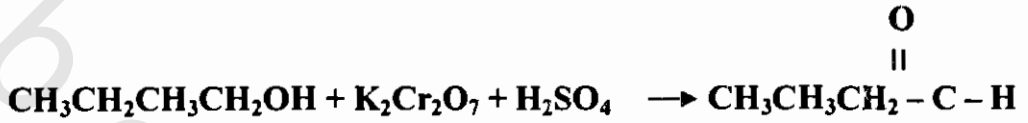
تتأكسد الكحولات الأولية الي الديهيدات ثم الي أحماض كربوكسيلية .



وتتأكسد الألددهيدات بدورها الي أحماض كربوكسيلية بسهولة لذا فإن لإختيار العامل المؤكسد أهميته في السيطرة علي التفاعل (إيقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الألددهايد) .

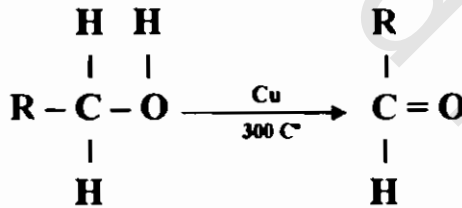
فعند القيام بأكسدة الكحولات الأولية في وسط مائي كاتعمال محلول ثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم الحمض أو محلول البرمنجنات القاعدي ، يتأكسد الكحول أولاً الي الألددهايد ومن ثم الي الحامض الكربوكسيلي . ولأجل إيقاف التفاعل عند مرحلة

تكوين الألددهايد - وتجنب استمرار الأكسدة - يمكن إزالة (فصل) الألددهايد من محلول التفاعل حالة تكونه وذلك أما بتقطيره حالاً لأن الألددهايدات درجات غليان أقل مما للكحولات المقابلة . ومثال ذلك أكسدة 1- بيوتانول بإستعمال مزيج من ثنائي كرومات الصوديوم وحامض الكبريتيك .



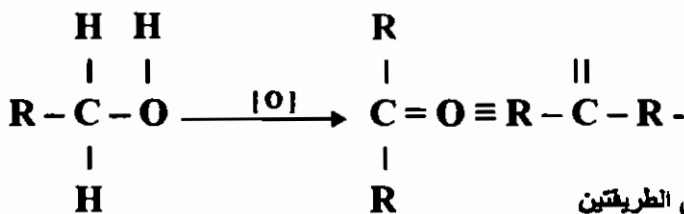
يمكن تحضير الألددهايدات التي درجة غليانها أقل من 100 م بهذه الطريقة فقط : لذلك لا يمكن اعتبار هذه الطريقة عامة في تحضير الألددهايدات .

وللحصول علي الألددهايدات من الكحولات الأولية بشكل نقي دون ان يصحب ذلك تكون أحماض كاربوكسيلية . يمرر بخار الكحول علي سطح مسخن من النحاس (حيث يتأكسد النحاس الي أكسيد النحاس بواسطة أكسيد الهواء) ويتكون الألددهايد نتيجة نزع جزيئة هيدروجين من الكحول .



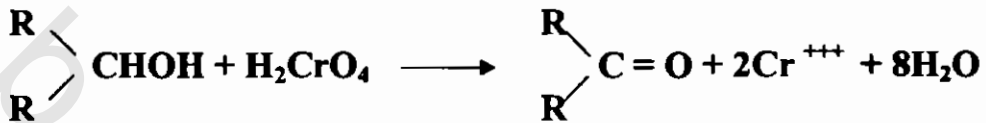
2- أكسدة الكحولات الثانوية :

تتأكسد الكحولات الثانوية الي الكيتونات . والتفاعل هنا يتوقف عند مرحلة تكوين الكيتون ولا يستمر كما لاحظنا في حالة أكسدة الكحولات الأولية :

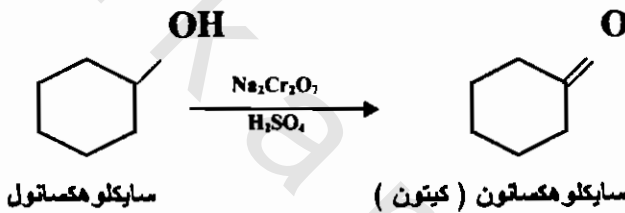


تكتب الصيغة بإحدى الطريقتين

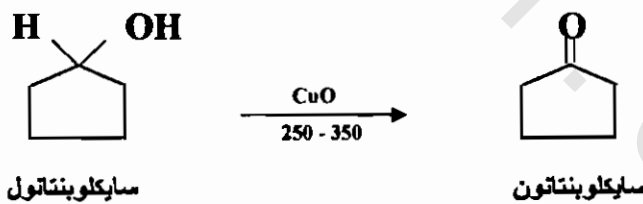
وتستعمل عوامل مؤكسدة مختلفة ، وأكثر العوامل المؤكسدة استعمالاً هو حامض الكروميك (H_2CrO_4) حيث يحضر آنياً بإضافة ثنائي كرومات الصوديوم ($Na_2Cr_2O_7$) أكسيد الكروم (CrO_3) الي حامض الكبريتيك



مثال :-



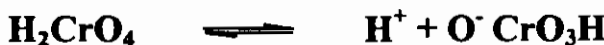
أو بواسطة أكاسيد النحاس الساخنة :-

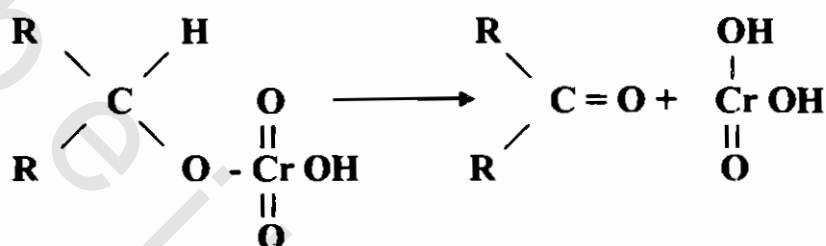
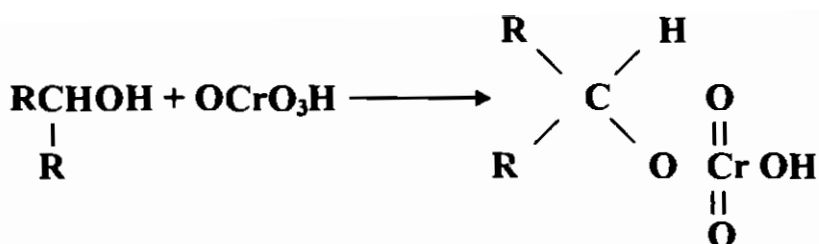


3- ميكانيكية أكسدة الكحولات بواسطة حامض الكروميك :

تتضمن ميكانيكية أكسدة الكحولات بحامض الكروميك أولاً تكوين استرات

الكرومات ويتبعه فقدان بروتون و $HCrO_2^-$

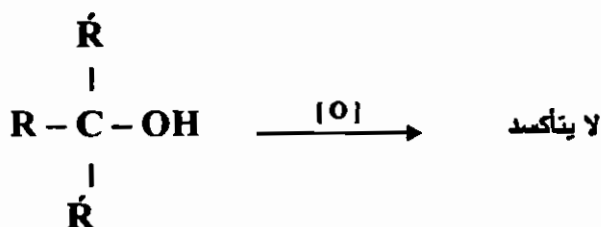




ان احدي التطبيقات العملية لتفاعل الأوكسدة بواسطة الكرومات . هو الكشف عن نسبة التسكر - وذلك بأوكسدة الكحول الأيثيلي (الموجود في المشروبات الكحولية) كميأ بواسطة الكرومات (تحول لون أيونات الكرومات البرتقالية الي أيون الكروم الثلاثي الأخضر) .

4- أكسدة الكحولات الثلاثية :-

لا تحتوي الكحولات الثلاثية علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة كربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل لذلك فإنها لا تتأكسد تحت نفس ظروف التفاعل الأوكسدة السابقة :-



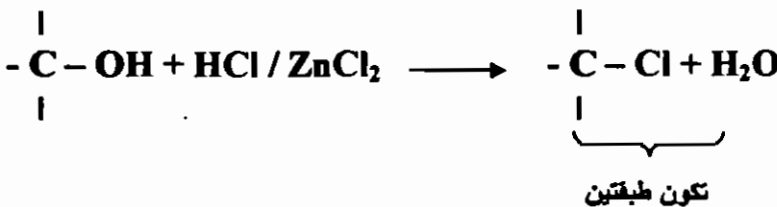
طرق التمييز بين الكحولات :-

لقد تعرفنا علي تفاعلات الكحولات وكيف أنها تختلف في سرعة تفاعلها باتجاه كسر الرابطة (O-H) أو (O-C) ووجدنا أن الترتيب التفاعل لكسر الرابطة (O-H) : ($1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$) ولكسر الرابطة (O-C) ($1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$)

ان سرعة تفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم وانبعث غاز الهيدروجين تعطينا مؤشراً للتمييز بين أنواع الكحولات الثلاثة . ان تفاعل الكحولات الأولية مع فلز الصوديوم يكون شديداً مع انبعث سريع لغاز الهيدروجين . أما الكحولات الثانوية فهي أقل شدة في التفاعل وخروج غاز الهيدروجين يكون بطيئاً ولكن الكحولات الثالثية تستغرق وقتاً طويلاً قبل طويلاً قبل مشاهدة خروج فقاعات غاز الهيدروجين .



ويمكن أيضاً استعمال كاشف لوكاس وهو مزيج من حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك اللامائي في التمييز بين الكحولات . ويتطلب حدوث التفاعل في هذه الحالة كسر الرابطة (O-C) . ان الكحولات الثالثية تتفاعل بسرعة شديدة مع الكاشف وبفترة قصيرة جداً في درجة حرارة الغرفة (أقل من عشرين ثانية) حيث تتفصل طبقة كلوريد الألكيل الثالثي عن المحلول المائي . أما الكحول الثانوي - فإنه يستغرق فترة أطول (من 2 - 5 دقائق) قبل مشاهدة انفصال طبقة كلوريد الألكيل ، أما الكحولات الأولية فلا تتفاعل مع كاشف لوكاس تحت نفس الظروف هذه . وقد تستغرق فترة طويلة جداً من الوقت (خمسة الي ستة ساعات) قبل مشاهدة انفصال طبقة الكلوريد .



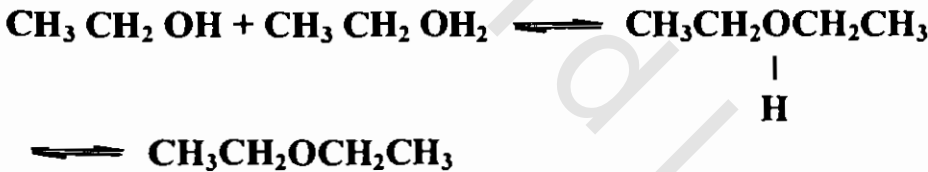
تحضير الأثيرات :-

أ- نزع جزيئة من جزيئتين كحول :

لقد وجدنا ان تسخين الكحولات مع الأحماض المركزة (H_2SO_4) يؤدي الي حذف جزيئة ماء فيها وتكوين الألكلين . والكحولات الأولية الأولية يمكن أن تفقد أيضاً جزيئة ماء من جزيئتين كحول . وفي هذه الحالة يتكون أثير .



في هذا النوع من التفاعل يستعمل الحامض كعامل مساعد ويجب ان لا يتجاوز نسبة الحامض للكحول 10 % ويتم التفاعل في درجة حرارة أقل من تلك اللازمة لتحضير الألكينات . ومن المحتمل أن - تكوين الأثير يتبع الميكانيكية SN_2 حيث تسلك جزيئة كحول كقاعدة فتهاجم أيون الألكسونيوم الناتج من إضافة البروتون الي جزيئة كحول أخرى .



ب- طريقة وليامسون (Williamson) :-

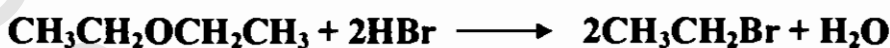
تعتبر طريقة وليامسون مهمة لتحضير الأثيرات غير المتناظرة . والتفاعل ببساطة هو نوع خاص من تفاعلات SN_2 . فعند تفاعل هاليد ألكيل أولي مع أيون الكوكسيد (RO^-) . مشتق من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي فإن أيون الألكوكسيد يحل محل الهاليد :-



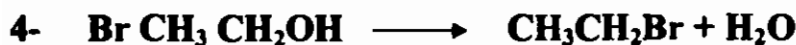
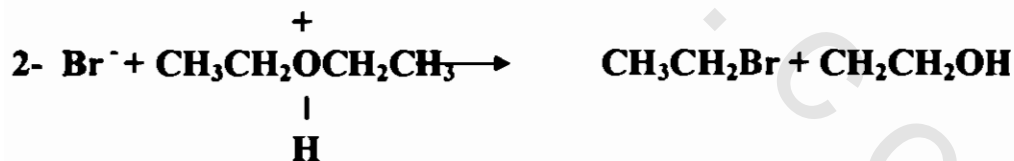
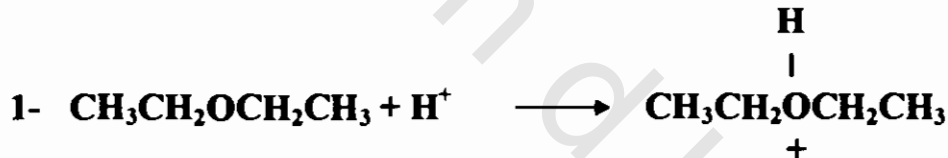
تفاعلات الأثيرات :

أ- مع الأحماض :

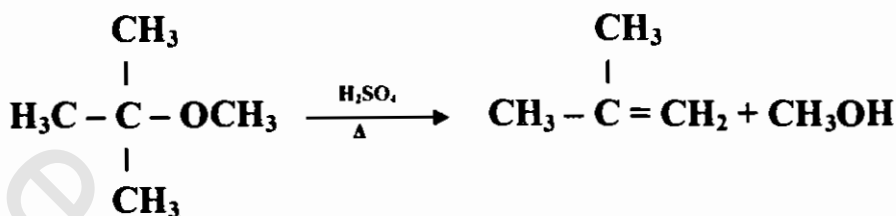
بصورة عامة لا تتفاعل الأثيرات مع معظم الكزاشف المعروفة . فهي مستقرة تجاه القواعد والهدرجة المحفزة وتجاه معظم الكزاشف المختزلة . وهي خاملة تجاه الأحماض المخففة ولكنها تتفاعل مع الأحماض المركزة مثل HI , HBr .



وهذا التفاعل نوع من تفاعلات الاستبدال SN_2 اذ تتفاعل جزيئة الأيثر مع بروتون في الخطوة الأولى ويعقب ذلك مهاجمة أيون البروميد (أو الهاليد) له . والكحول الناتج من هذا التفاعل هو الآخر يتفاعل مع جزيئة HBr لينتج جزيئة أخرى من بروميد الألكيل .

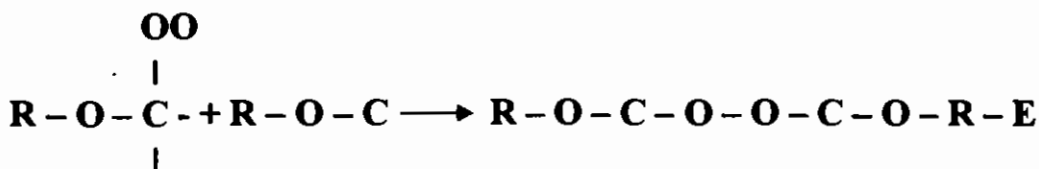
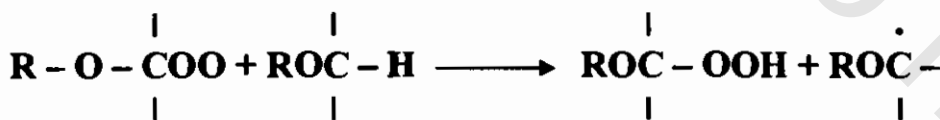
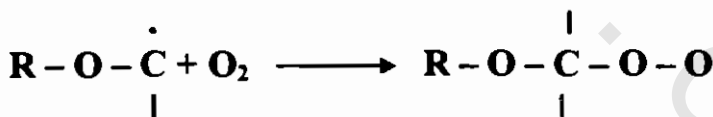
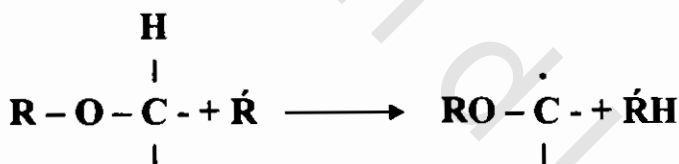


في حالة استعمال الأثيرات الثانوية أو الثالثية فإن التفاعل يكون أكثر تعقيداً (خاصة الأثيرات الثالثية) وذلك لسهولة تحرر الكربوكاتيون ، مما يسببها تفاعلات الحذف .

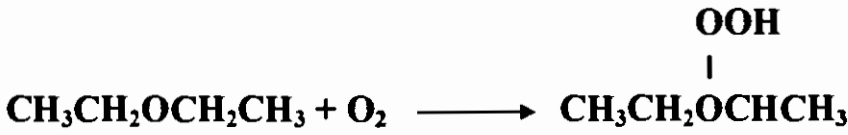


ب- الأكسدة :-

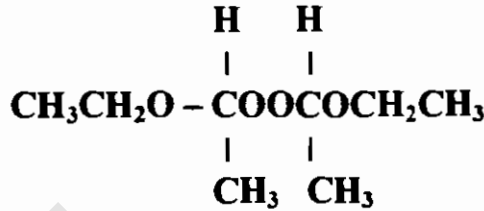
تتفاعل الأثيرات مع أكسجين الهواء مكونة البيروكسيدات وتحدث الأكسدة الذاتية هذه عن طريق تفاعل الجذر الحر .



مثال :



و

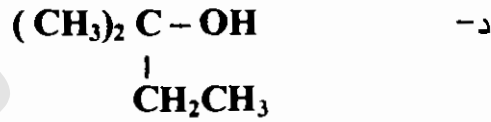
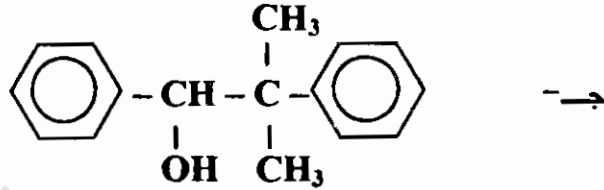
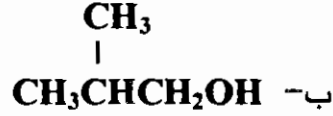


ان وجود الهيدروبيروكسيدات في الأيثر يجعل تداول الأيثر من المركبات الخطرة . اذا تجزأ جزيئات البيروكسيدات في درجات الحرارة العالية أو بواسطة الشرارة مما يؤدي الي حدوث انفجار شديد . وننصح بعدم تقطير الأيثرات في درجات حرارة عالية اذ ان هذا يسهل تجزؤ البيروكسيدات بشدة وحوث انفجار .

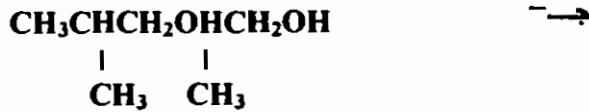
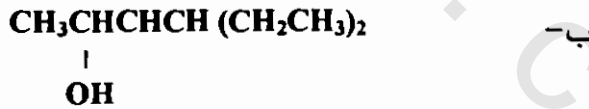
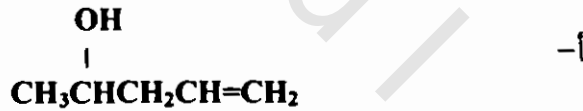
وللكشف عن وجود البيروكسيد ، ترح كمية من الأيثر مع محلول يودييد البوتاسيوم (KI) الحمض . فالبيروكسيد الموجود في الأيثر يؤكسد أيون اليودييد I^- الي اليود I_2 ويتلون المحلول باللون الأرجواني الخاص باليود . ولأجل التخلص من البيروكسيدات الموجودة في الأيثر يعامل مع محلولكبريتات الحديدوز لإختزال البيروكسيد .

الأسئلة

1- صنف الكحولات التالية الي أولية و ثانوية و ثالثة .



2- أكتب الاسم (طريقة IUPAC) للمركبات التالية :-



3- أكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية :

أ- 3.2 - ثنائي ميثيل - 2 - بيوتانول .

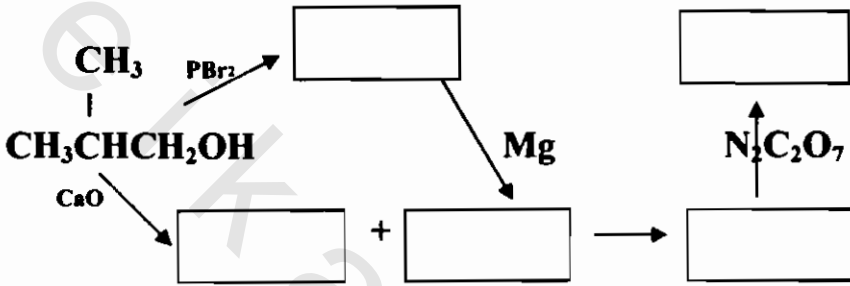
ب- ترانس - 3 - ميثيل - سايكلو هكسانول .

- ج- 4.4 - ثنائي مثيل - 1 - بنتانول .
 د- 4 - مثيل - 2 سايكلو هكسين - 1 - أول

4- كيف تفضل ان لايتلين كلايكول ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) درجة غليان ألي

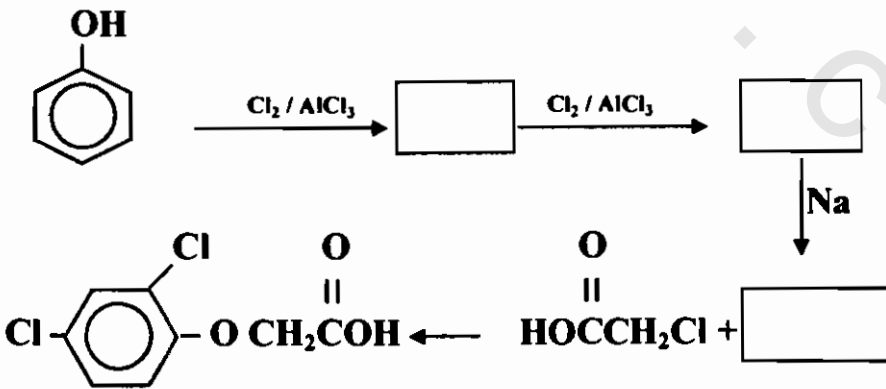
بكثير مما للكحول البروبيلي مع العلم أن وزنهما الجزيئي متشابهان :

5- املا الفراغات التالية :-



6- يمكن تحضير مييد الأعشاب 4.2 دي (حامض [4.2 - ثنائي

كلوروفينوكسي] الخليك) حسب الخطوات التالية : املا الفراغات في سلسلة التفاعلات المذكورة .



4.2 - دي

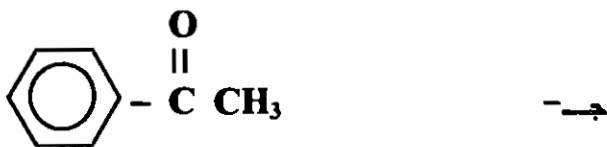
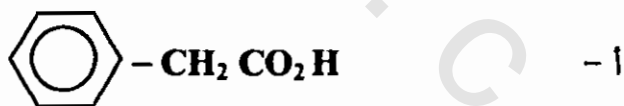
7- وضح بمعادلات كيف يمكنك تحويل 1- بيوتانول الي كل من المركبات التالية
(يمكنك استعمال أية مواد لا عضوية)

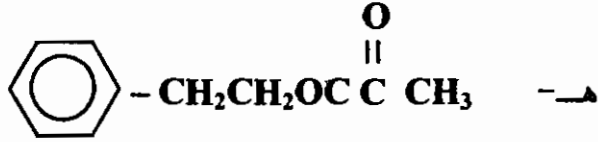
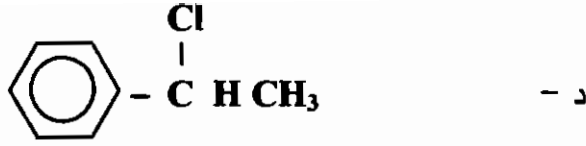
- أ- 1- بيوتين .
 ب- 2- بيوتانول .
 ج- 3- ميثيل - 3- هبتانول .
 د- 1- بيوتانول .
 هـ- 4- أوكستانول .
 و- 3- ميثيل - 4- هبتانول .
 ز- بيوتيل بروبييل أثير .
 ح- ثنائي بيوتيل أثير .
 ط- بيوتيل الليثيوم .

8- أكمل المعادلات التالية :

- أ- أيثوكسيد الصوديوم + فينول
 ب- بروميد فنيل مغنسيوم + كحول أثيري
 ج- فينوكسيد الصوديوم + حامض الهيدروكلوريك
 د- فينول + هيدروكسيد الصوديوم

9- أكتب خطوات التفاعل التي يمكنك بواسطتها تحويل 2- فنيل أيثانول الي كل
من المركبات التالية :-





10- بين بتفاعلات كيميائية بسيطة كيف يمكنك التمييز بين كل من أزواج

المركبات التالية . أكتب المعادلات لكل اختبار مع ذكر مشاهداتك .

أ- كحول البروبيل وكحول الأيزوبروبيل .

ب- كحول البروبيل و 1- كلوروبروبان .

ج- فينول و 3- هكسانول .

د- كحول البيوتيل الثلاثي والأيثانول .