

# الباب السابع الكحولات

- ١ - مقدمة - أقسامها ، وتسميتها .
- ٢ - تحضير الكحولات .
- ٣ - تفاعلات الكحولات .



## الباب الرابع

### الكحولات Alcohols

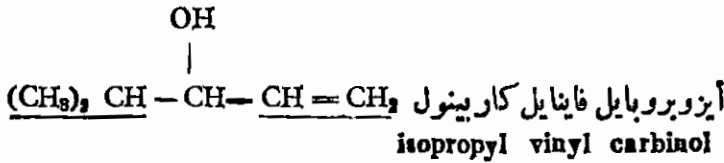
١ - مقدمة - أقسامها ونسبتهما

الكحولات هي المشتقات الإيدروكسيلية للربكات الأليفاتية التي تُحل فيها إيدروكسيل أو أكثر على ذرة إيدروجين أو كثر . والرمز العام للكحولات الأليفاتية هو  $ROH$  ، ويمكن أن تسمى هذه الكحولات عامة بذكر اسم مجموعة الألكيل مسبقة بكلمة كحول مثلاً .  $CH_3 - OH$  يسمى كحول ميثايل  $CH_3 CH_2 OH$  كحول إيثايل ،  $CH_3 CH_2 CH_2 OH$  كحول إيزوبروبيل وهكذا .

وهناك طريقة أخرى لتسمية الكحولات وفيها ينظر إلى الكحولات على أنها مشتقات لأبسط أعضاء السلسلة وأولها كحول ميثايل  $Methyl alcohol$  ، والذي يسمى كاربينول  $Carbinol$  ، وهذه الطريقة في التسمية تمكننا من تقسيم الكحولات إلى كحولات أولية  $Primary$  وثانوية  $Secondary$  وثالثية  $tartary$  . فالكحولات الأولية هي التي تحتوي مجموعة ألكيل واحدة مرتبطة بذرة الكربون التي تحمل مجموعته الإيدروكسيل وتتميز باحتوائها على المجموعه  $CH_2 OH$  - بينما الكحولات الثانوية تحتوي على مجموعتي ألكيل  $alkyl$  مرتبطين بذرة الكربون التي تحمل مجموعته الإيدروكسيل وتتميز هذه الكحولات باحتوائها على المجموعه  $CH OH$  أما في الكحولات الثالثية فإن ذرات الإيدروجين

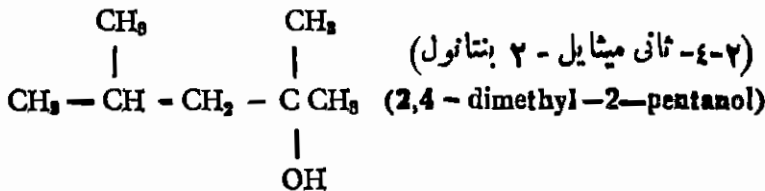
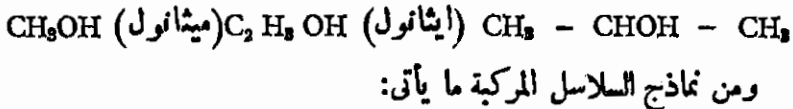
الثلاثة في الميثانول تستبدل بمجاميع ألكيل أي أنها تحتوي المجموعه  $\begin{array}{c} | \\ -C-OH \\ | \end{array}$

فعلى سبيل المثال  $\text{CH}_3\text{OH}$  يسمى كارينول Carbinol والمركب  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  يسمى ميثايل كارينول methyl carbinol لان مجموعة الميثايل حلت محل رابطة واحدة  $\text{C-H}$  ، في الكارينول وهذان الكحولان أوليان بينما  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  ثاني ميثايل كارينول dimethylcarbinol ،



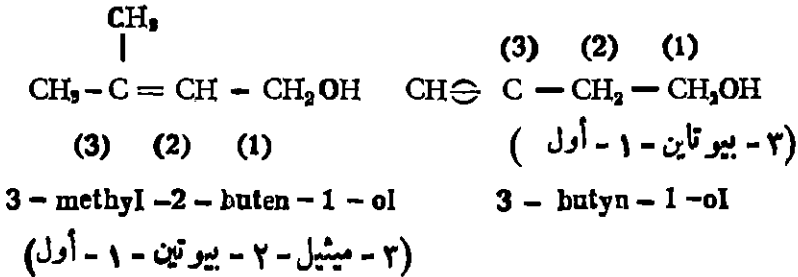
كحولان ثانويان . أما  $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$  ، ثالث ميثيل كارينول trimethyl carbinol ، فهو كحول ثالثي .

أما في الطريقة المسلسلة لتسمية الكحولات فتختار أطول سلسلة كربونية متصلة بمجموعة الايدروكسيل على أنها أصل المركب وترقم ذرات الكربون فيها على أن يبدأ الترقيم من أقرب الطرفين إلى مجموعة الايدروكسيل ، ويدل على وجود مجموعة الايدروكسيل باضافة المقطع  $\text{ol}$  ، إلى آخر اسم المركب الايدروكربوني يكون الاسم مسبقاً بالرقم الذي يحدد مكان مجموعة الايدروكسيل أما الاستبدالات الأخرى فيحدد مكانها كالمعتاد، واليك هذه الامثلة (٢-بروبانول)

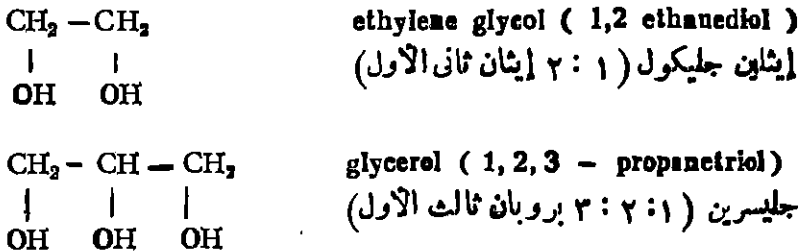


وعند تسمية الكحولات المحتوية على روابط مزدوجة يحتوي الاسم على مقطعي (ين ، أول ene - ol) ويوضع الرقم الدال على مكان الرابطة المزدوجة قبل

اسم المركب الاصلى بينما يوضع الرقم المحدد لمكان مجموعة الأيدروكسيل بعد اسم المركب الاصلى وقبل المقطع « أول ol » ، وبنفس الطريقة يسمى المركب المحتوى على  $(C \equiv C)$  مع مجموعة الأيدروكسيل فمثلا.



الكحولات التي تحتوي على مجموعتي أيدروكسيل تسمى بالكحولات ثنائية الأيدروكسيل (diols) أو الجليكولات (glycols) أما التي تحتوي ثلاث مجاميع إيدروكسيل فتسمى كحولات ثلاثية الأيدروكسيل (triols)



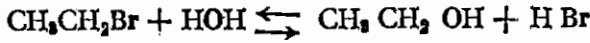
\* \* \*

### ٣ - تحضير الكحولات Preparation of alcohols

١ - التحلل المائي : hydrolysis

يمكن اعتبار الكحولات على أنها مشتقات الماء أستبدلت فيها ذرة

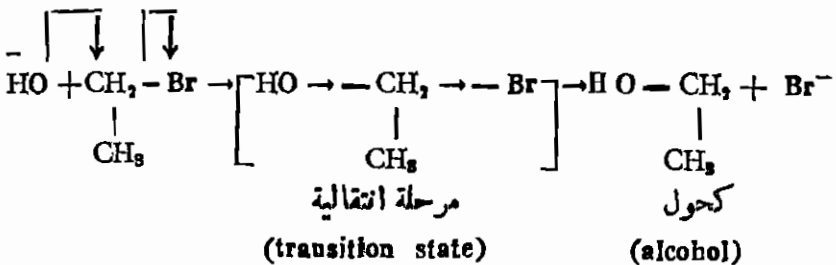
لإيدروجين واحدة في الماء بمجموعة «ألكيل alkyl» ، وعلى ذلك فإنه يمكن تحضير الكحولات مباشرة بالتحلل المائي لهاليدات الألكيل واسترات الألكيل وتفاعل هاليدات الألكيل مع الماء كآتى :



وهذا التفاعل بطيء وطردي عكسى وليسى يمكن جعله طردياً فإنه يستخدم جوهر محبٍ للراكز الموجبة يحتوى على مجموعة لإيدروكسيل مثل لإيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم فمحلول هذه القلويات يحتوى على أيون الأيدروكسيل (OH<sup>-</sup>) شديد المحبة للراكز الموجبة ويستطيع أن يزيح الهالوجين الذى ينفصل من ذرة الكربون المتصلة به على هيئة أيون سالب . وإذ أنه لمن الأهمية بمكان أن نعرف أن هاليدات الألكيل ليست مركبات متساوية في حالتها العادية بل إن الرابطة بين ذرة الكربون والهالوجين رابطة تعاونية ولا يحدث هذا التأين إلا عندما يهاجم هاليد الألكيل بالجوهر المحب للراكز الموجبة (OH<sup>-</sup>) فتكسر الرابطة بين الكربون والهالوجين كسرا غير متجانس ويتكون أيون هالوجين سالب .

وتتم عملية الإزاحة displacement reaction خلال مرحلة إنتقالية

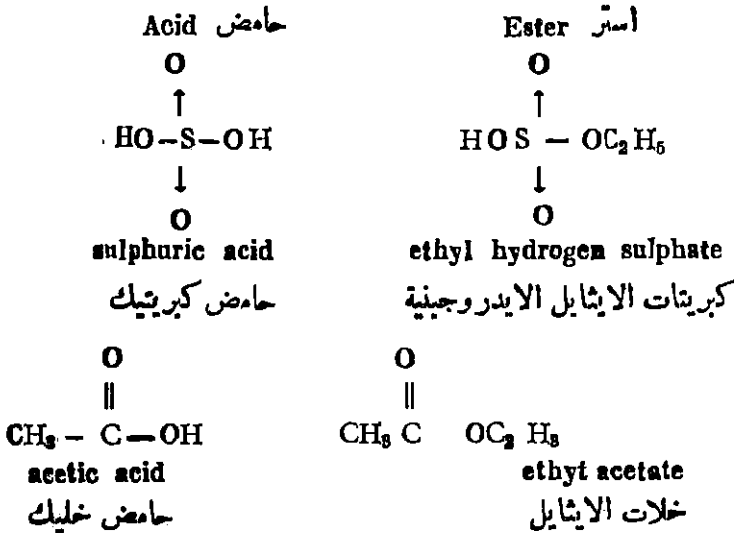
transition state كآتى :



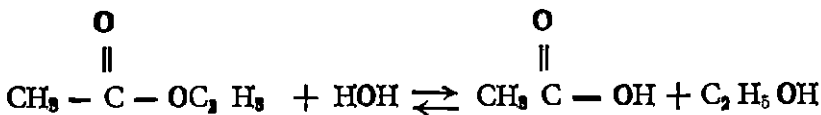
أما التحلل المائى للاسترات فهو مصدر مهم لتحضير الكحولات، والاسترات

التي تستخدم هنا هي الاسترات التي توجد في الطبيعة أو التي يستخدم في تخليقها مركبات بخلاف الكحولات .

يمكن النظر إلى إسترات الألكيل (من الوجهة الشكلية وليس من الوجهة العلية) على أنها مركبات حلت فيها الألكيل محل الأيدروجين المتأين للحامض :

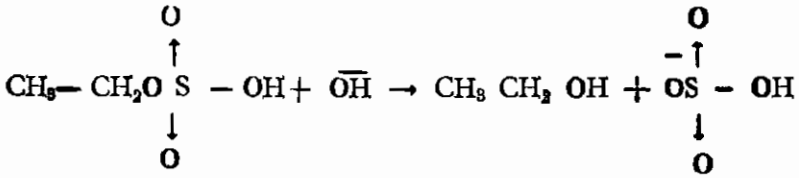


ويمكن تصوير التحلل المائي لإسترات الأحماض العضوية الكربوكسيلية كالآتي :



وسوف نناقش ميكانيكية هذا في الأبواب القادمة .

ويمكن تحضير الكحولات من إسترات حامض الكبريتيك وذلك بإزاحة مجموعة الكبريتات الأيدروجينية على هيئة أيون سالب بواسطة (OH-) المحب للمراكز الموجبة كما سبق شرحه في التحلل المائي لهاليدات الألكيل .

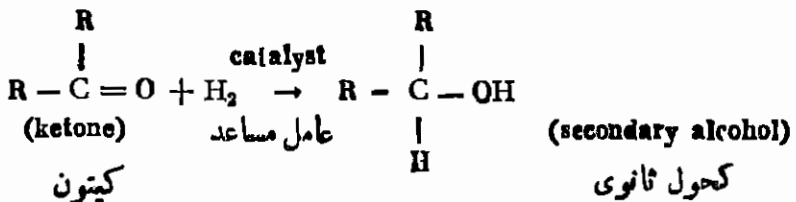
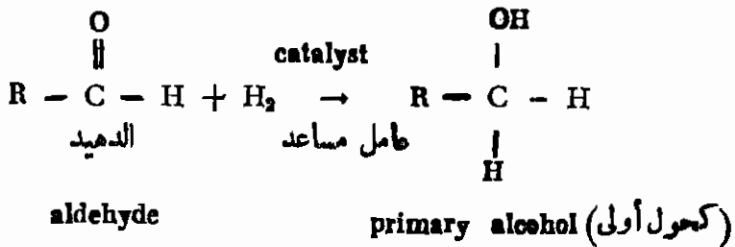


وحيث أن كلا من هاليدات الالكيل وإسترات حامض السكريتيك يمكن تحضيرها من الأوليفينات عن طريق إضافة الأحماض الهالوجينية أو حامض السكريتيك إلى الرابطة المزدوجة فإن التحلل المائي لكل من هاليدات الالكيل والإسترات المذكورة يمدنا بطريقة لتحضير الكحولات من الأوليفينات .

### (ب) الأختزال بإضافة الأيدروجين Hydrogenation :

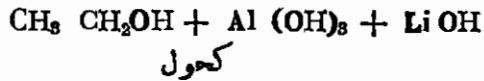
سبق أن رأينا كيف يمكن تحضير مركبات كربونية مثل الألدهيدات والكتونوات ومركبات كربوسيلية عن طريق أكسده الأوليفينات والاسيتيلينات .

وبإضافة الأيدروجين إلى الرابطة المزدوجة في كل من الألدهيدات والكتونوات يمكن تحضير كحولات أولية وثانوية على الترتيب :





أما الأحماض الكربوكسيلية فبالرغم من أنه لا يمكن إضافة الأيدروجين إلى الرابطة المزدوجة مباشرة كما في حالة المركبات الكربونيلية (سيأتي سبب ذلك فيما بعد) إلا أنه يمكن اختزال هذه الأحماض بواسطة إيدريد الليثيوم والالومنيوم كالآتي :-

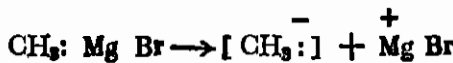


ولهذا الجوهر ميزة في الاختزال وهي أن الروابط المزدوجة بين ذرات الكربون في المركب الأصلي تبقى كما هي بدون مساس

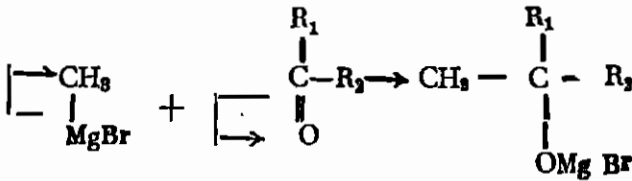
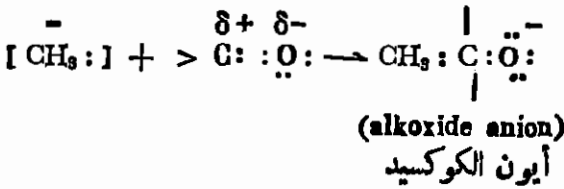


(ج) باستخدام جوهر جرينار Grignard Method :

جوهر جرينار من الجواهر المحبة للمراكز الموجبة، ففي وجود جوهر محب للمراكز السالبة ينكسر جوهر جرينار كالآتي :



ثم يتفاعل عن طريق الاضافة مع المركبات الكربونيلية المحتوية على كربون محب للمراكز السالبة كالآتي :



وهكذا تتكون رابطة C-C جديدة بين ذرة كربون مجموعة الألكيل من جوهر جرينار ، وذرة الكربون في مجموعة الكربونيل . وبالتحلل المائي للباح الناتج يمكن الحصول على : (١) كحول أول Primary alcohol إذا كانت هناك ذرتا إيدروجين بدلا من مجموعتي الألكيل (٢) كحول ثانوي Secondary alcohol إذا كانت هناك ذرة إيدروجين ومجموعة السكيل واحدة . (٣) كحول ثالثي Tertiary alcohol إذا كانت الرابعتين متصلتين بمجموعتي الألكيل كما في المعادة .

على هذا نجد أن الفورمالدهيد formaldehyde وأكسيد الإيثيلين ethylene oxide يعطيان كحولات أولية ، والاسيتالدهيد acetaldehyde والأعضاء الأكبر تعطى كحولات ثانوية بينما الكيتونات ketones تعطى كحولات ثالثية . والاسترات Esters تسلك مسلك الكيتونات فتعطى كحولات ثالثية غير أننا يجب أن نعلم أن جزيئا واحدا من الاستر يتفاعل مع جزيء واحد من جوهر جرينار ليعطى جزيئا من الكيتونات ، وهذا الأخير يتفاعل مع جزيء آخر من جوهر جرينار ليعطى كحولا ثالثيا . على هذا فان جزيء الاستر

يتفاعل باستمرار مع جزيئين من جوهر جرينار . هذا النوع من التفاعل يعتبر نوعا من أنواع إطالة السلسلة الكربونية . وهو يمكننا من بناء كحولات لها أى تركيب ممكن .

كل هذه التفاعلات تتم في درجات الحرارة العادية وذات كفاءة عالية وأهمية كبيرة في تحضير الكحولات المعقدة ومشتقاتها .

### تفاعلات الكحولات Reactions of alcohols

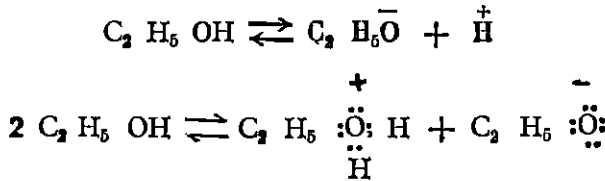
#### ١ - التأين Ionization

إذا نظرنا إلى مجموعة الإيدروكسيل نجد أن ذرة الأكسيجين فيها ترتبط برابطتين تعاونيتين إحداهما مع ذرة كربون والأخرى مع ذرة إيدروجين . وذرة الأكسيجين قوية في جذبها للشحن السالبة ولذلك فإن زوج الإلكترونات المكون للرابطة التعاونية بين الأكسيجين والإيدروجين ينحاز إلى ذرة الأكسيجين التي تصبح عملة بجزء من شحنة سالبة كما تصبح ذرة الإيدروجين محملة بجزء من شحنة موجبة . ولا شك أنه كلما زادت قابلية ذرة الأكسيجين على جذب الشحن السالبة كلما زاد انحياز زوج الإلكترونات إلى ذرة الأكسيجين وكلما زادت كمية الشحنة السالبة على هذه الذرة زادت تبعاً لذلك كمية الشحنة الموجبة على ذرة الإيدروجين . وباستمرار الزيادة في ميل ذرة الأكسيجين إلى جذب الشحن السالبة كلما زاد استعداد ذرة الإيدروجين للانفصال في صورة أيون موجب .

بناء على ذلك فإن ارتباط ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الكربوكسيل بمجاميع جاذبة للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الشحنة الموجبة على ذرة الأكسيجين وهذا معناه زيادة استعداد ذرة الأكسيجين لجذب زوج الإلكترونات بنها

وبين الإيدروجين ويزيد تبعا لذلك سهولة انفصال ذرة الإيدروجين في صورة أيون موجب (H<sup>+</sup>). أما لإرتباط ذرة الكربون (المتصلة بمجموعة الكربوكسيل) بمجاميع دافعة للإلكترونات يقلل من سهولة مثل هذا الانفصال .

ويمكن اعتبار أن للكحولات خاصية حامضية ضعيفة كما يمكن اعتبار الأيون السالب الناتج بعد انفصال أيون الإيدروجين الموجب قاعدة تستطيع أن تنتزع أيون إيدروجين من أى حامض أقوى من الكحول مثل الماء .



وعندما نبحث موقف المجموعة الإيدروكسيلية في الكحولات كركيز النشاط الكيماوى للجزء نجد أن هذه المجموعة تجعل الجزيء فعالا بطرق شتى منها ما يتوقف على استبدال ذرة الإيدروجين في مجموعة « O - H » ، ومنها ما يتوقف على استبدال المجموعة « O - H » ، بأكملها ، ومنها ما يتوقف على إزالة ذرة الإيدروجين في المجموعة مع ذرة إيدروجين مرتبطة بذرة الكربون التي تتجاوز ذرة الكربون الحاملة للمجموعة « O - H » ، ومنها أيضا ما يكون من نوع الإضافة إلى رابطة مزدوجة في وسط حامض بحيث ينشق جزيء الكحول إلى

$$\cdot (\text{R}-\text{O}^-) , (\text{H}^+) \cdot$$

ب- تفاعلات استبدال ذرة الأيدروجين في المجموعة الإيدروكسيلية :

تضم هذه التفاعلات ثلاثة أنواع هامة في التفاعلات الكيماوية للكحولات وهى :-

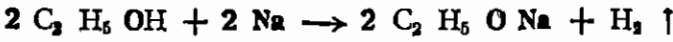
(أ) تفاعل الكحولات مع المعادن القلوية لتكوين المشتقات المعدنية للكحولات .

(ب) تفاعل الكحولات مع الأحماض لتكوين الاسترات .

(ج) تفاعل الكحولات مع هاليدات الألكيل لتكوين الإثيرات تحت ظروف خاصة .

### (١) مشتقات المعادن القلوية للكحولات

المعادن القلوية التي تستخدم عادة مع الكحولات هي الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم وإليك نموذج للتفاعل مع الصوديوم :



كحول جاف

sodium ethoxide

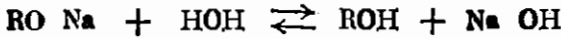
إيثوكسيد صوديوم

فإذا أضفنا معدن الصوديوم على هيئة قطع صغيرة إلى مقدار فائض من كحول الإيثايل فإنه يذوب بسرعة وعنيفة وتولد حرارة إلا أنها غير كافية لإشتعال الكحول. ويحتوى المحلول الناتج على إيثوكسيد الصوديوم (الكحولات alcoholate أو إيثيلات ethylate الصوديوم) التى يمكن الحصول عليها على هيئة بودرة جافة إذا ما أضيف إلى مزيج التفاعل مذيب عضوى لا تذوب فيه مادة إيثوكسيد الصوديوم مثل الإثيرات أو البنزين أو التولين .

ويلاحظ أن السبب فى هذا التفاعل هو أن المجموعة (OH<sup>-</sup>) لها بعض الخاصية الحامضية كما سبق شرحه . وتختلف شدة هذا التفاعل باختلاف نوع الكحول فهى فى الكحول، الأولى أشد منها فى الثانوى ويأتى الكحول الثالثى فى المرتبة الأخيرة . كذلك كلما ارتفع الوزن الجزيئى للكحول كلما قل عنف التفاعل

مع الصوديوم وغيره من المعادن ، والسبب في ذلك أنه كلما كبر الجزء الأيدروكربوني كلما قلت ظهور خواص المجموعة الأيدروكسيلية في جزيء الكحول .

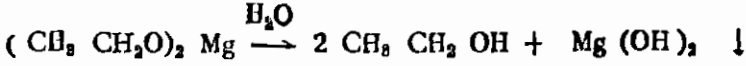
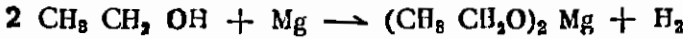
والألكوكسيدات المعدنية الناتجة من مثل هذا التفاعل لا ينظر إليها على أنها مجرد أملاح ولكنها مواد قاعدية قوية يستفاد منها في حالات كثيرة عندما نحتاج إلى مواد قاعدية تذوب في المذيبات العضوية ، وفي مثل هذه التفاعلات يجب أن يكون الخليط المتفاعل خالياً من آثار الماء لأن هذه الألكوكسيدات تتحلل مائياً مباشرة ( حيث أن الماء يعتبر أعلى حموضة من الكحول ) كالآتي :



وعلى الرغم من أن هذا التفاعل طردى عكسى إلا أن التوازن في جانب تكوين الكحول . ولذا يجب أن يلاحظ أن محلول إيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم في الكحول ليس بمجرد محلول عادي بل أنه يحتوي على الألكوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم في حالة إتران مع إيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم. وتفاعلات هاليدات الألكيل مع هذه المحاليل يشتمل في الحقيقة على تفاعل بينه وبين الأيون  $\text{R-O}^-$  ، ويمكن لعناصر الأرض القلوية أن تكون الألكوكسيدات ولكن تفاعلها مع الكحولات أقل عنفاً من تفاعل العناصر القلوية .



ولا يذوب المغنسيوم بسهولة في كحول الإيثايل على درجات الحرارة العادية بل يجب تسخينه في وجود قليل من اليود . مثل هذا التفاعل يمكن إستعماله كوسيلة لتجفيف الكحول والحصول عليه جافاً تماماً ذلك لأن إيثوكسيد المغنسيوم المتكون يتفاعل مع الماء الزائد الموجود فيتكون نتيجة لذلك إيدروكسيد المغنسيوم الذي لا يذوب في الكحول وينفرد بذلك الكحول الجاف تماماً .



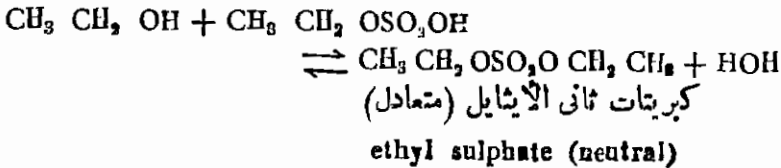
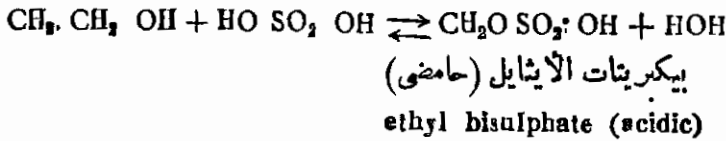
والنفاعل الثاني طردى فقط والسبب في ذلك أن إيدروكسيد المغنسيوم لا يذوب في الكحول بدرجة ملحوظة وإذا ما استخدم الصوديوم بدلا من المغنسيوم فإن النفاعل الثاني سيكون طرديا عكسيا كما سبق أن بينا وذلك لذوبان إيدروكسيد الصوديوم في الكحول بدرجة كبيرة. في مثل هذه الحالة إذا أمكن التخلص من إيدروكسيد الصوديوم بتفاعله مع مقدار فائض من « إستر » ذي درجة غليان عالية مثل سكسينات الايثايل ، فاننا نستطيع بذلك أن نحصل على كحول تام الجفاف ، ويمكن فصله بتقطيره من خليطه من الاستر الزيادة باستعمال عمود تجزئة قصير .

#### (ب) تكوين الاسترات Ester formation .

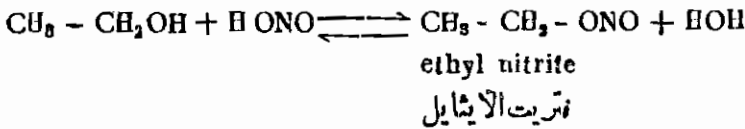
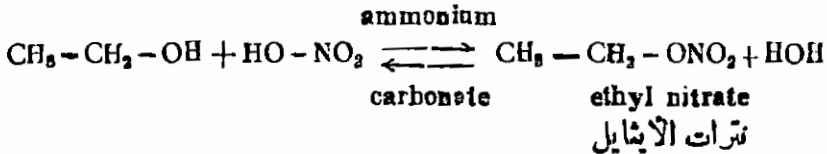
تفاعل الكحولات مع أحماض كثيرة عضوية وغير عضوية مكونة إسترات ، والنفاعل طردى عكسى وبطىء ، والاستر المتكون جميع روابطه تعاونية فلا يتأين ويذوب في المذيبات العضوية .

#### استرات الأحماض غير العضوية : ( أنظر هاليدات الألكيل )

إن أسترة الكحول بحامض غير عضوى ليس من السهولة بمكان وذلك بسبب الخاصية الحامضية القوية للحامض وخاصية الأكسدة لبعض الأحماض وخاصية إزالة الماء للأحماض الأخرى . فحامض الكبريتيك يكون « إستر » مع الكحولات على درجات حرارة منخفضة وتختلف النواتج النهائية عند رفع درجة الحرارة في وجود كحول فائض أو عدم وجوده وفي وجود الماء أو عدم وجوده .

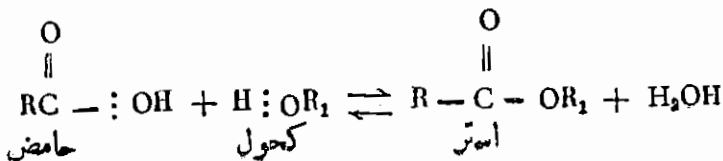


ويتفاعل كل من حامض النتريك وحامض النيتروز كالآتي :



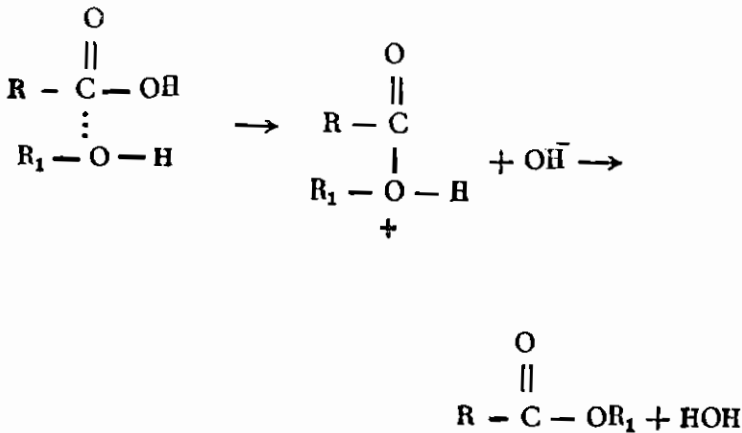
### استرات الأحماض العضوية :

قد يعتقد أن الاستر يعتبر المقابل العضوي للأملاح غير العضوية وهذه المفارقة ليست صحيحة من الوجهه العلمية لانه في حالة الاسترة يفقد الحامض السكر بوكسيل مجموعة (OH) بينما يفقد الكحول ذرة إيدروجين من مجموعة الايدروكسيل . وهذا لا يحدث مع الأحماض غير العضوية .





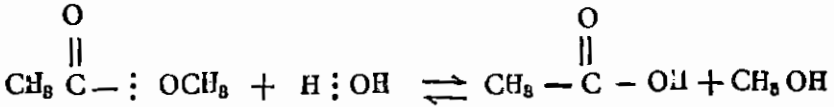
ومما يؤكد هذه النظرية أنه بالتحلل المائي للإستر الكربوكسيل باستخدام ماء يحتوي على  $O^{18}$  (النظير الثقيل للاكسيجين  $O^{16}$ ) وجسد أن الحمض الكربوكسيلي الناتج يحتوي على كل الأكسيجين الثقيل  $O^{18}$  بينما الكحول الناتج لا يحتوي على شيء من هذا الأكسيجين. وعلى ذلك ففي تفاعل تكوين الإستر تزاح مجموعة (OH) للحمض الكربوكسيل بواسطة مجموعة الألكوكسيد ( $R-O^-$ ) للكحول. وفي مثل هذا التفاعل نجد أن مهاجمة الكحول للحمض تكون عن طريق الأكسيجين السالب نسبياً في الكحول بالاقتراب من ذرة الكربون الموجبة نسبياً في مجموعة الكربونأيل في الحمض ويمكن تصوير عملية الأزاحة كالآتي :



والكحولات أحادية الإيدروكسيل الأولية تتفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية بسهولة أكثر من الكحولات الثانوية بينما الكحولات الثالثية لا تتفاعل مباشرة بدرجة ملحوظة لذلك فإن الاسترات لا تتحضر باستعمال الأحماض الكربوكسيلية مباشرة إلا في حالة الكحولات الأولية والثانوية.

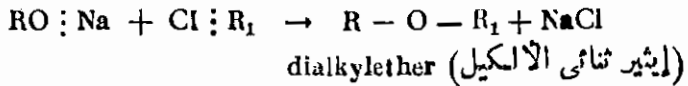
وتتم تفاعلات الاسترة في وجود أيون الأيدروجين كعامل مساعد يساعد على الوصول إلى نقطة الإيزان في وقت قصير .

وفي الناحية الأخرى إذا بدأنا ، بإستر ، وحاولنا غليانه مع الماء في وجود عامل مساعد مثل القلويات أو الأحماض المعدنية فإن الإستر يتحلل مائياً أو يتصبن (التصبن saponification كلمة خاصة بالتحلل المائى للاسترات) ونصل إلى نفس درجة الاتزان التي نصل إليها إذا بدأنا بحامض وكحول .



(ج) - تكوين الايثيرات Ether formation :

تتفاعل الألكوكسيدات القلوية مع هاليدات الألكيل وينتج عن هذا التفاعل إيثيرات .

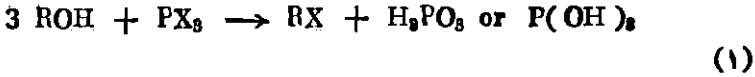


وتسمى هذه الطريقة طريقة ويليامسن وسوف تناقش بالتفصيل فى باب الايثيرات .

ج - تفاعلات استبدال مجموعة الأيدروكسيل فى الكحولات :

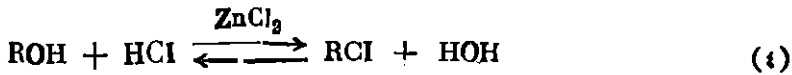
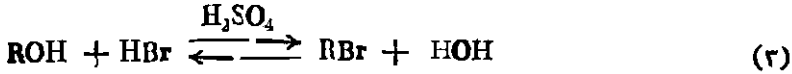
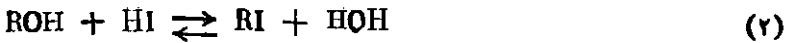
يتكون هاليدات الألكيل إذا ما أستبدلت مجموعة الأيدروكسيل فى الكحول بالهالوجين الذى غالباً ما يكون كلور أو بروم أو يود . وهاليدات الألكيل من أهم المركبات التى يمكن تحضيرها مباشرة من الكحولات وتستعمل على نطاق واسع فى تخليق كثير من المركبات كما سيتمضح باستمرار فى الأبواب القادمة .

ويمكن تحضير هاليدات الألكيل بتفاعل هاليدات الفسفور الثالثة والخامسة مع الكحول كما يأتي :



وتعتبر هذه طريقة ممتازة لتحضير بروميد ويوديد الألكيل الأولية والثانوية بينما لا تصلح لتحضير هاليدات الثالثة وجميع أنواع كلوريد الألكيل .

كما يمكن تحضير هاليدات الألكيل بتفاعل الأحماض الهالوجينية مع الكحول كالتالي :



التفاعلات رقم (٢) ، (٣) ، (٤) كلها طردية عكسية ونقطة الاتزان فيها تعتمد على سرعة التفاعل في كلا الاتجاهين . ولدفع التفاعل نحو النهاية وجعل الاتزان لصالح النواتج يبدو أنه من الضروري إزالة النواتج من وسط التفاعل فعلى سبيل المثال إن أمكن إزالة الماء بنفس السرعة التي يتكون بها في التفاعل فإن الاتزان ينحاز كلية في جانب تكوين هاليد الألكيل .

في التفاعل رقم (٢) لا توجد طريقة عملية لامتصاص الماء . وحامض الكبريتيك المستعمل لهذا الغرض في التفاعل رقم (٣) يؤكسد حامض الايدروبوديك ، وإنه لمن حسن الحظ أن ثابت الاتزان K للتفاعل رقم (٢) والذي يمكن التعبير عنه  $K = \frac{[\text{RI}][\text{HOH}]}{[\text{ROH}][\text{HI}]}$  (حيث تمثل الرموز المكتوبة بين

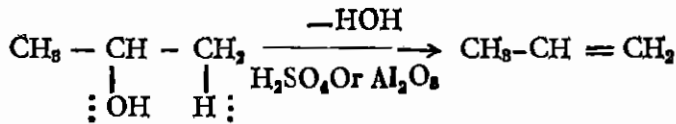
قوسين درجة التركيز لهذه المواد) كبير لدرجة كافية بحيث أنه باستعمال زيادة من يوديد إيدروجين سوف نجعل الإنزان ينحاز جهة اليسار معطيا ناتجاً معقولاً من يوديد الألكيل . كما أنه يمكن تحضير يوديد الألكيل بكفاءة عالية باستخدام التفاعل رقم (١) بشرط ألا تكون مجموعة الألكيل ثالثية .

أما في تحضير بروميد الألكيل من الكحولات الأولية فستستخدم الجواهر الممتصة للماء مثل حامض الكبريتيك وكاوريد الزنك لكي تحقق أنحياز الاتزان جهة اليسار كما هو الحال في التفاعلين (٣) ، (٤) حيث يمكن الحصول على ناتج حال من هاليدات الألكيل يربو على ٩٠٪ من الناتج الذي يمكن الحصول عليه نظرياً ولهذا يفضل التفاعل (٣) ، (٤) عن التفاعل رقم (١) في تحضير كلوريد وبروميد الألكيل في الكحولات الأولية . أما إذا كانت الكحولات ثانوية أو ثالثية فإنه يجب الحد من استعمال الجواهر الممتصة للماء لأن إزالة الماء في مثل هذه الكحولات أمر سهل ويتسكون نتيجة لهذه الإزالة أوليفينات ويصبح تكوين مثل هذه الأوليفينات تفاعلاً جانبياً في حالة الكحولات الثانوية بينما يصبح هو التفاعل الرئيسي في حالة استخدام الكحولات الثالثية .

من هذا يتضح أنه من الأفضل عند تحضير هاليدات الألكيل الثانوية والثالثية أن يتبع التفاعل رقم (٢) مع تقبل الناتج المنخفض من هاليدات الألكيل الثالثية إذ لا حياة لنا في ذلك . من هذه المناقشة يتضح لنا جلياً أن التفاصيل التركيبية للمركب المراد تحضيره هي التي تحدد الطريقة المناسبة لهذا التحضير .

### إزالة الماء من الكحولات : Dehydration of alcohols

يمكن إزالة الماء من الكحول بطريقتين : في الطريقة الأولى يفقد جزيء الكحول جزيئاً واحداً من الماء يتكون من مجموعة الإيدروكسيل وذرة إيدروجين من على ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون المتصلة بمجموعة الأيدروكسيل وقد شرحت ميكانيكية هذا التفاعل آنفاً عند تحضير الأوليفينات من الكحولات .



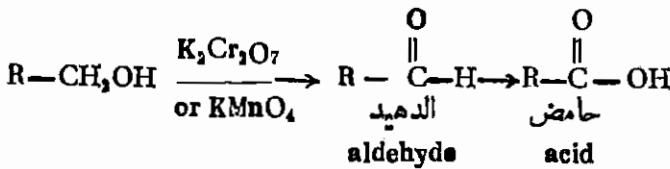
في هذا التفاعل يتم إزالة الماء من الكحول بتسخينه في وجود جوهر شديد الامتصاص للماء مثل حامض الكبريتيك المركز أو بإمرار بخار الكحول على أكسيد الومنيوم ساخن . وانزع الماء في الكحولات الثالثية أسهل منه في الكحولات الثانوية وهذه أسهل في الكحولات الأولوية .

أما الطريقة الأخرى في إزالة الماء من الكحول فتتضمن إزالة جزيء واحد من الماء من جزيئين من الكحول والناتج في هذه الحالة هو الإثير وسوف تناقش ميكانيكية مثل هذا التفاعل في باب الإثيرات .

### أكسدة الكحولات Oxidation of alcohols

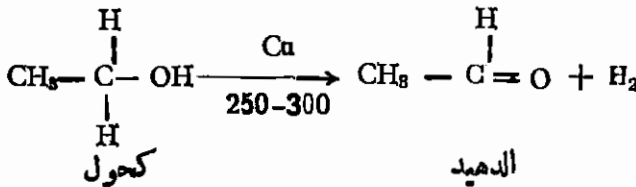
تبدأ أكسدة الكحولات الأولوية إلى الدهيدات ثم إلى أحماض كربوكسيلية بنفس عدد ذرات الكربون بينما تبدأ أكسدة الكحولات الثانوية إلى كيتونات . أما الكحولات الثالثية فإنها لا تأثر تحت نفس هذه الظروف، وإذا ما استخدمت ظروف أكسدة عنيفة فإنها تتكسر إلى نواتج أكسدة صغيرة . والكثير من الكحولات تبدأ أكسدة بواسطة حامض الكروميك في وجود

حامض الخليك أو باستعمال ثانى كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم .  
ولما كانت الإيدروكربونات المقابلة لانتأكسد بهذه المواد المؤكسدة وتحت نفس  
الظروف فإن هذا يعتبر دليلا قاطعا على أن وجود ذرة الاكسجين فى الكحولات  
يجعلها مستولة عن هذا التغير فى خواص الجزىء . وعلى هذا فلا تتأكسد إلاذرة  
الكربون المرتبطة بالمجموعة الإيدروكسيلية .

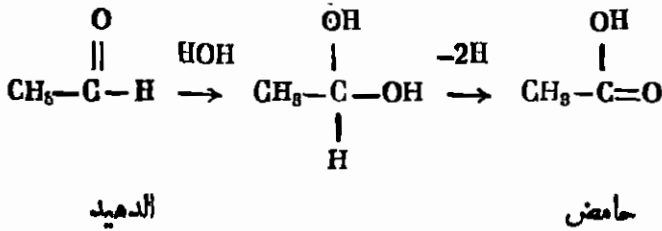


وللتغلب على تكوين الحامض الكربوكسيلي يمكن استعمال تيار فى غاز ثانى  
أكسيد الكربون بإمراره خلال خليط التفاعل ليحمل معه الألهيد الأشد  
تطائرا بمجرد تكوينه .

وكذلك يمكن تحضير الألهيدات والكحولات بسهولة وكفاءة عالية بأمرار  
بخار الكحول على نحاس ساخن عند درجة ٢٥٠ - ٣٠٠ ° وتم الأكسدة فى هذه  
التفاعلات عن طريق سلب ذرتين من الإيدروجين وليس عن طريق إضافة  
الاكسجين والجوهر المستخدم فى مثل هذه الحالة من النوع المستعمل للإيدروجين  
وليس معطيا للاكسجين :

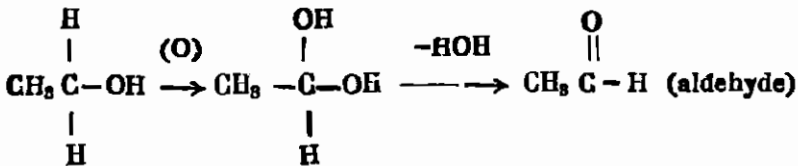


كما يمكن إعتبار تكوين الحامض من الألهيد ناشئ من تكوين إندرات  
غير ثابتة للألهيد بإضافة جزىء ماء ثم فقد ذرتى إيدروجين كالتالى :



ومما يجعل الخطوة الثانية للأكسدة والمؤدية إلى تكوين الحامض محتملة للغاية أن أكسدة الكحول إلى الدهيد ممكنة باستعمال أكسيد الفضة في حالة لا مائة بينما تحول الألدهيد إلى حامض باستعمال أكسيد الفضة لا تتم إلا في وجود الماء .

وكذلك يمكن اعتبار أكسدة الكحول الأولى تبدأ أولاً بإضافة الأكسجين إلى ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الإيدروكسيل بحيث تصبح هذه الذرة مرتبطة بمجموعة إيدروكسيل ومركب ثنائي الإيدروكسيل الناتج غير ثابت فينفقد جزيئاً من الماء ويتحول إلى الدهيد كالآتي :



كما سبق يتبين لنا أن الأكسدة تميز لنا بين الكحولات لأن الكحولات الأولية تتأكسد إلى أحماض يمكن تمييزها من الكيتونات الناتجة من أكسدة الكحولات الثانوية أما الكحولات الثالثية فلا تتأثر تحت نفس الظروف .