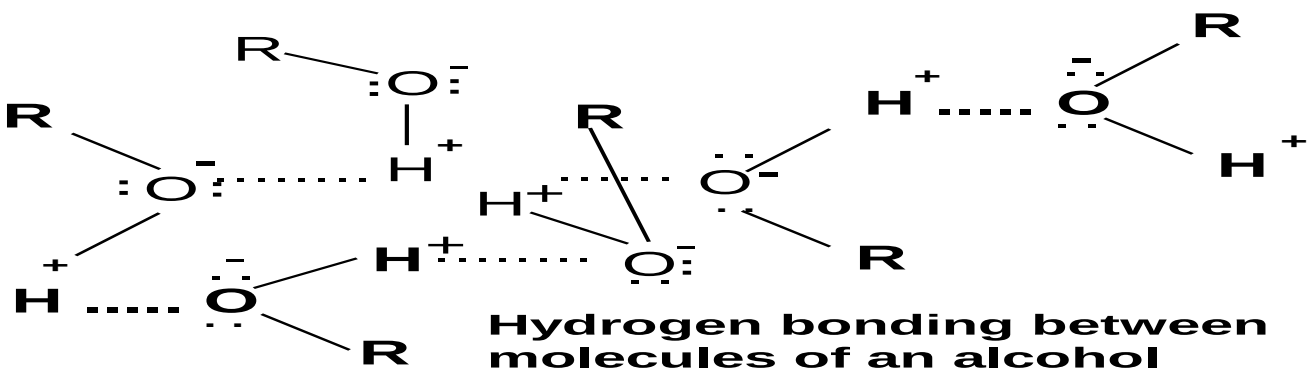
الكيمياء العضوية
Organic Chemistry

الخواص الطبيعية
Physical properties

- ١ـ الكحولات الأولى سوائل متطايرة ـ عديمة اللون ـ ذات طعم لاذع والأفراد الاعلى صلبة عديمة الرائحة.
- ٢ـ لها درجات غليان أعلى من الهيدروكربونات المشبعة المقابلة والاثيرات وذلك يرجع إلى قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية (داخلية وخارجية) بين هيدروجين أحد الجزيئات و أكسجين الجزئ الثاني كالتالي:



- الميثانول والايثانول والبروبانول تمتزج بالماء وكلما زادت السلسلة في الطول يقل الامتزاج بالماء حتى أن الأفراد العالية فى الوزن الجزيئى تكون شحيحة الذوبان فى الماء وذلك لكبر شق الالكيل مما يعمل على دفع الألكترونات على ذرة الاكسجين وهذا يقلل من قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية وبالتالي تقل قدرة الكحول على الامتزاج بالماء والأفراد الثلاثة الأولى تمتزج مع الماء بأى نسبة بسبب ظهور الروابط الهيدروجينية بصورة قوية.

- ٣- فى الكحولات كلما زاد طول السلسلة الكربونية كلما إرتفعت درجة الغليان وزادت الكثافة "الوزن النوعى" تدريجيا. الكحولات الأولية ذات درجات غليان أعلى من الكحولات الثانوية وهذه أعلى من الكحولات الثالثية. وذلك يرجع الى أن الكحولات الأولية لها قدرة اعلى من النوعين الآخرين على تكوين الروابط الهيدروجينية وذلك يعود الى أن مجاميع الألكيل دافعة للالكترونات إلى ذرة الاكسجين مما يقلل من قدرتها على تكوين هذه الروابط الهيدروجينية.

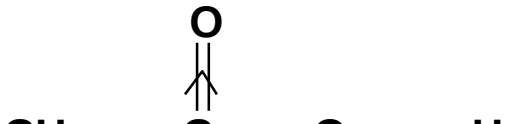
الخصائص الكيميائية
Chemical properties

- سبق أن ذكرنا أن الكحولات إما أن تكون مشتقات هيدروكسيلية للالكانات وذلك باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل (OH) أو قد تكون مشتقات ألكيلية للماء ’ حيث يحدث إستبدال بين ذرة هيدروجين في جزيء الماء بمجموعة ألكيلٌ (R) وعلي ذلك فإن الكحولات وتحديدا بعض الكحولات ناجحة إلي حد كبيرفي تكوين ما يسمي بالرابطة الهيدروجينية . وأهم مراكزالنشاط Center action في الكحولات الأليفاتية أحادية مجموعة الهيدروكسيل هي :

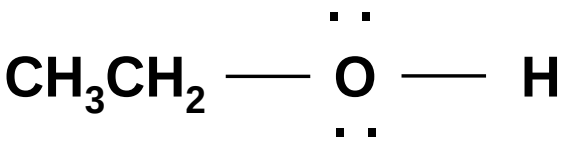
- ١ ـ الأصل الألكيلي (R) Alkyl radical
- ٢ ـ مجموعة الهيدروكسيل (OH) Hydroxyl group
- ٣ ـ أيون الهيدروجين (البروتون) الموجب الذي قد ينفصل عن مجموعة OH
- وإذا إنفصل أيون الهيدروجين (H^+) فإنه يتبقي شق الـAlkoxy النشط كيميائيا ـ والمحب للشحن الموجبة Nucleophile والشق المذكور يعبر عن صفة القاعدية ـ لقدرته علي منح الالكترونات أما H^+ فهو المعبرعن السلوك الحامضي للكحولات . وتعتبر الكحولات مثل الإيثانول وغيره أحماض ضعيفة إذا ما قورنت بحامض الخليك



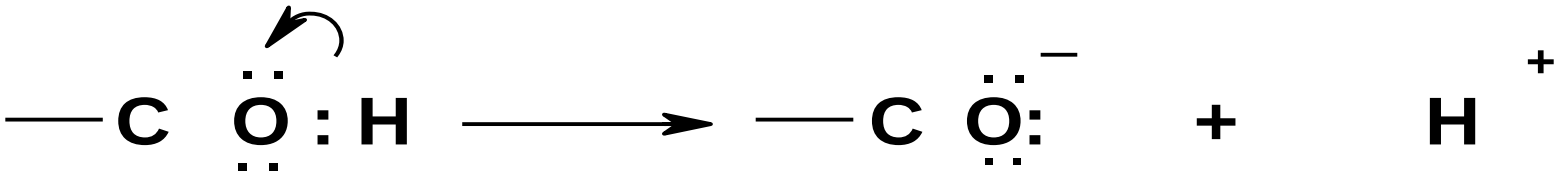
Ethanol
(Weaker acid)



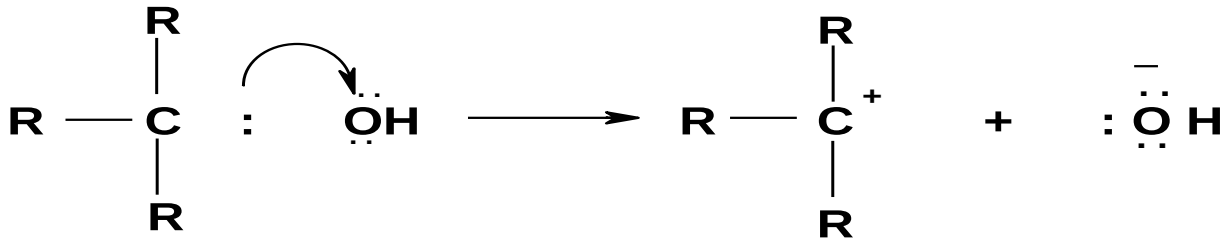
Acetic acid
(Stronger acid)



ومعروف أن الرابطة O – H عالية القطبية (الاستقطاب) ولكن مجاميع الألكيل بطبيعتها دافعة للألكترونات فكلما كبرت أو كثرت زادت كثافة الأكسجين الالكترونية مما يقلل من سحبه لالكترونات الهيدروجين ـ فتقل الخاصية الحامضية بالتالي للكحولات والعكس الصحيح ـ والحامض الكربوكسيلي به ذرة أكسجين ثانية ساحبة للألكترونات فتزداد الحامضية نظرا لسهولة إنفصال H^+ . ويحدث انفصال لـ H^+ في الكحولات :

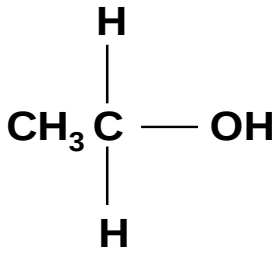


- وفي حالة وجود مجاميع دافعة للألكترونات يحدث إنفصال لمجموعة OH القاعدية التأثير:

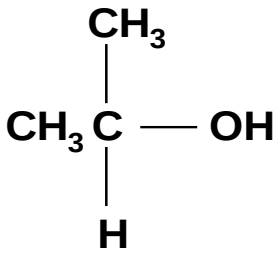


- ولأن مجموعة الكربونيل تمثل أحد المجاميع القوية في سحب الألكترونات ـ فمن اليسير تبعا لذلك إنفصال البروتون من مجموعة OH في الحامض علي عكس مجموعة الألكيل .

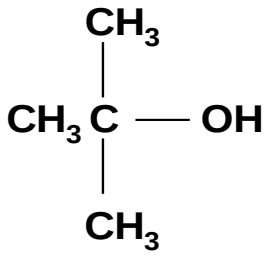
- وتترتب الكحولات تصاعديا حسب درجة حموضتها:
- Primary > Secondary > Tertiary
- أما من حيث درجة القاعدية فتكون العكس :
- Tertiary > Secondary > Primary
- ويتضح ذلك بالمثال :



أعلى فى حموضته
اقلها قاعدية



متوسط الحموضة
اوسطها قاعدية



ضعيف فى حموضته
أعلاها قاعدية

- حيث ان الكحول الثانوى والثالثى يحملان مجاميع R دافعة للالكترونات فإن ذلك يقلل من فرصة خروج أيون H^+ وبالتالى تقل حموضة الكحول الثانوى والثالثى عن الكحول الأولى. فالكحولات الأولية اكثر حموضة من الثانوية وهذه أكثر من الثالثية.(ويمكن القول كذلك أن قاعدية الكحولات الثانوية أعلى عنها فى الأولية الثالثية أعلى عنها فى الثانوية)
- ومن المهم جداً أن نتعرف على كيفية توزيع الكترونات المجموعة الفعالة فى الكحول وكيف تتوزع فاعليتها ونشاطها وتأثيرها التفاعلى. إن ذرة اكسجين الكحول تستقطب الرابطة C - O والرابطة O-H فى الكحول ذاته ، ومقدرة الاكسجين على سحب الكترونات الرابطة بينة وبين الهيدروجين يجعلها حاملة لجزء من شحنة موجبة ،

- **والتفاعلات العامة للكحولات**
- أولاً : تفاعلات الاستبدال لأيون (H+) مجموعة الهيدروكسيل :

١ ـ التفاعلات مع المعادن القلوية (صوديوم ، ليثيوم ، بوتاسيوم) وكذلك الماغنسيوم والألومنيوم والزنك (OH-)

٢ ـ تكوين الاستر :Ester formation

٣ ـ تكوين الايثيرات : Ethers Formation (R – O- R)

- ثانياُ : تفاعلات استبدال مجموعة الهيدروكسيل (OH-) فى الكحولات (السلوك القاعدى)

١ ـ التفاعل مع الهاليدات الغير عضوية مثل كلوريد الفوسفور وكلوريد الثيونيل

٢ ـ التفاعل مع هاليدات الهيدروجين (الأحماض الهالوجينية المركزة مثل HCl, HBr , HI

- ثالثاً: تفاعلات إزالة أو نزع الماء من الكحولات: Dehydration of alcohols
- رابعاً : أكسدة الكحولات : Oxidation
- خامساً : تحول الكحولات الأولية الى كحولات ثانوية :

- **أولاً: تفاعلات الاستبدال لأيون (H^+) مجموعة الهيدروكسيل -OH**

1- التفاعلات مع المعادن القلوية (صوديوم ، ليثيوم ، بوتاسيوم) وكذلك الماغنسيوم والألومنيوم والزنك وغيرها وتتكون أملاح هذه العناصر والتى تسمى الكوكسيدات Alkoxides وينفرد الهيدروجين كما انه يمكن أن تسمى هذه الأملاح بـ Alcoholates

$$2R\text{-}OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Sodium alkoxide}}{2RONa} + H_2$$

فمثلا إذا كان الكحول هو كحول الايثيل فإن:

$$2CH_3\text{-}CH_2OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Sodium ethoxide}}{2CH_3\text{-}CH_2ONa} + H_2$$

- **أولاً : تفاعلات الاستبدال لأيون (H^+) مجموعة الهيدروكسيل -OH**

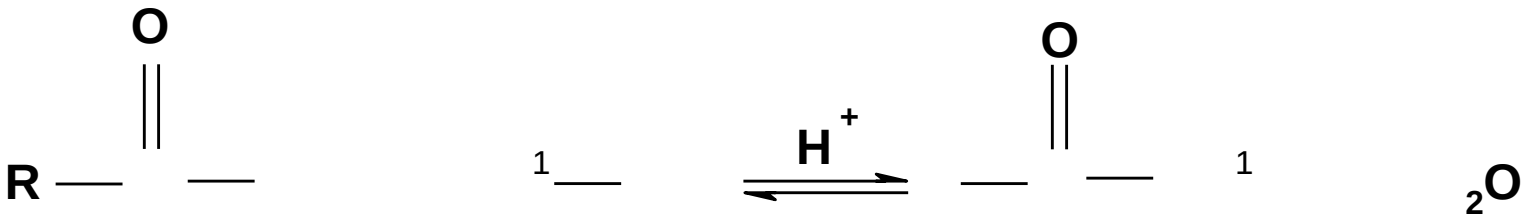
2- تكوين الاستر :Ester formation

الاستر هو ناتج تفاعل الحمض العضوى مع الكحول

تكوين الاسترات العضوية: Organic esters formation

وللاسترات العضوية طرق متعددة للتحضير سوف نتعرض لها فى حينها . وتعتبر طريقة التفاعل بين الحامض العضوى والكحول احدى الطرق الهامة لذلك . وتعرف بطريقة الاسترة Esterification تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية لتكوين الاسترات خلال ما يعرف بعملية الأسترة :

معادلة التفاعل العامة:



- **أولاً : تفاعلات الاستبدال لأيون (H^+) مجموعة الهيدروكسيل -OH**

- **3- تكوين الايثيرات : Ethers Formation (R – O- R)**

تتفاعل هاليدات الالكيل مع Alkoxides مكونة ايثيرات وتسمى هذه الطريقة بطريقة **(وليمسون)** : Williamson synthesis

- $R - O - Na + IR_1 \longrightarrow R - O - R_1 + NaI$

وفيها يحدث استبدال لذرة هيدروجين الكحولات أولا بذرة صوديوم مثلا ثم إستبدال الاخيرة بمجموعة ألكيل ـ (راجع تحضير الاثيرات).

- **ثانياُ : تفاعلات إزالة أو نزع الماء من الكحولات: Dehydration of alcohols**

تحدث ازالة الماء من الكحول إما بالأحماض المعدنية مثل H_2SO_4 المركز أو أحماض Lewis acids مثل Al_2O_3 ..الخ وتنتج الالكينات .

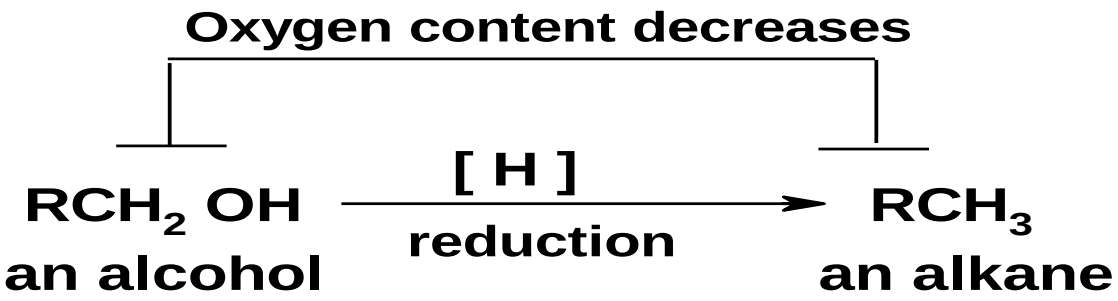
كما قد يتم نزع الماء بحامض الكبريتيك المركز من الكحولات علي درجة حرارة 140°C وتنتج الاثيرات :

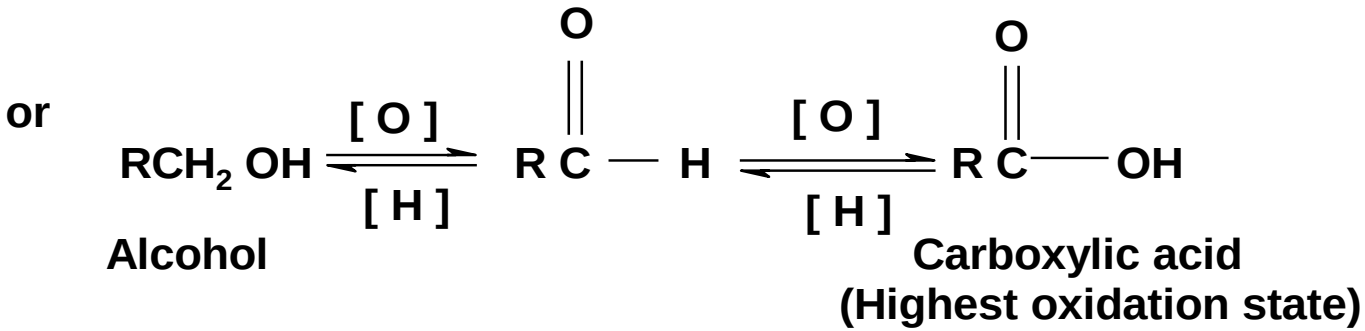
$$2\,CH_3CH_2OH \xrightarrow[140\ C]{H_2SO_4} C_2H_5.O.C_2H_5 + H_2O$$

Ethanol — Ether

- رابعاً : أكسدة الكحولات : Oxidation

بجانب ان تفاعلات الاكسدة فى الكحولات هى المقصودة إلا أن الكحولات يحدث لها أيضاً اختزال Reduction وتنتج الالكانات :

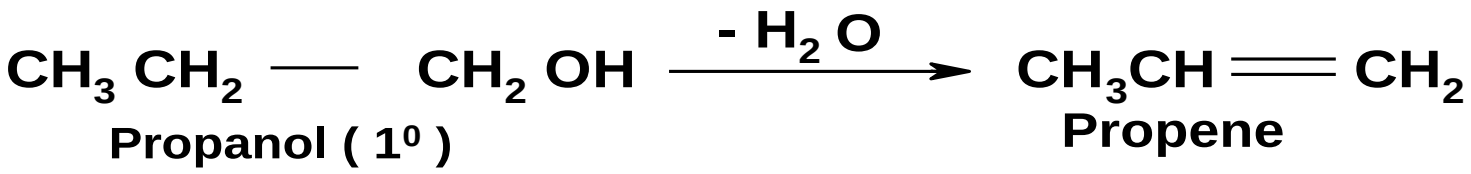


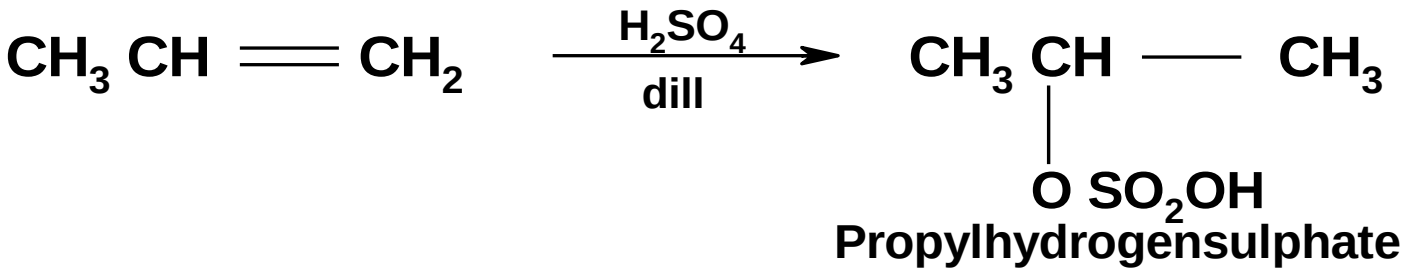


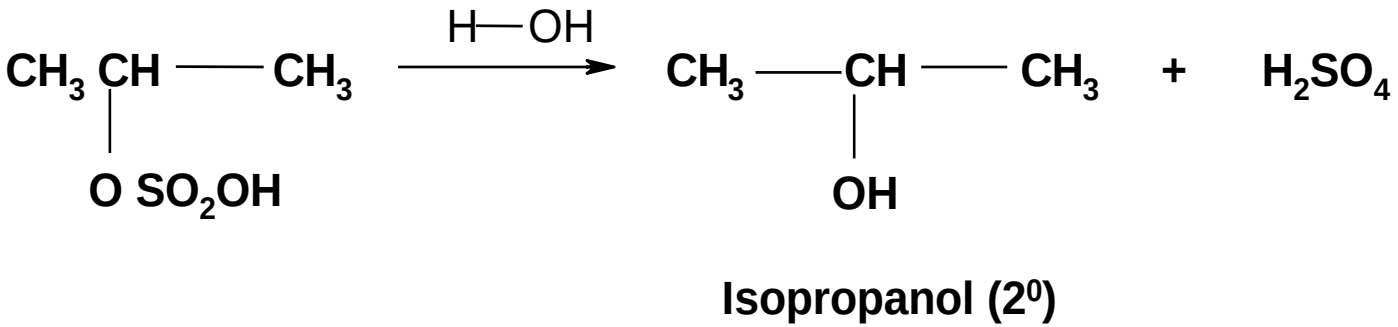
- **خامساً : تحول الكحولات الأولية الى كحولات ثانوية :**

Convert of primary alchols to secondary

بإزالة جزيء ماء من الكحول الأولى في وجود حامض الكبريتيك المركز والتسخين حتى 180°C يتكون الاوليفين والذي يعامل بحامض الكبرتيك المخفف فيما بعد ثم يحلل الناتج مائياً فتتم إزاحة مجموعة Bisulphate من كبريتات الكحول الهيدروجينية وتحل محلها مجموعة OH لأن الأخيرة أقدر على هذه الإزاحة :







$$CH_3CH_2-CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH=CH_2$$

Propanol (1^0) Propene

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[\text{dill}]{H_2SO_4} CH_3\underset{\displaystyle O\,SO_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Propylhydrogensulphate

$$CH_3\underset{\displaystyle O\,SO_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{H-OH} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2SO_4$$

Isopropanol (2^0)