محاضرات خاصة بالكحولات

الكحـولات Alcohols

الكحولات : هي مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) في جزيئاتها مرتبطة بمجموعة ألكيل (أليفاتية) وتعتبر مشتقة من الهيدروكربونات بإستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل.

ملاحظة: **الفينولات** أيضا تحتوي جزيئاتها علي مجموعة هيدروكسيل، لكن ترتبط إرتباط مباشر بحلقة أروماتية (سوف يتم دراستها في كورس الأروماتيـــــــة)

تسميـــــــــــة الكحولات :

1- **حسب نظام الأيوباك IUPC** :

يشتق الاسم باستبدال الحرف e من المقطع ane من اسم الألكان المقابل بالمقطع ol فمثلاً Methane تصبح Methanol، مع مراعاة تحديد موقع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المرتبطة بها بحيث يجب أن تأخذ أقل رقم ممكن.

تسمى مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون المرتبطة بها بمجموعة الكربينول Carbinol

2- **التسمية الشائعة** :

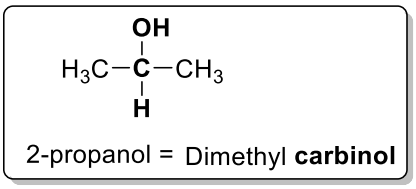
يتم تسمية مجموعة الألكيل أولاً ثم تتبع بكلمة alcohol.

في التسمية الشائعة اصطلح على أن يطلق اسم (أيزو) على شق الألكيل إذا كانت ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرتي كربون (كحولات ثانوية).

المركب	التسمية الشائعة (كحول + الكيلي)	تسمية الأيوباك (الكان + ول = الكانول)
CH_3-OH	كحول ميثيلي	ميثانول
CH_3-CH_2-OH	كحول إيثيلي	إيثانول
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	كحول بروبيلي	بروبانول
$H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	كحول أيزو بروبيلي	٢ – بروبانول
$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$	كحول أيزو بيوتيلي	٢ – بيوتانول

ملاحظة:

تسمى الكحولات أحياناً كمشتقات الكحول الميثيلي Methyl alcohol بحيث تكون مجموعات الألكيل مستبدلة على Methanol أو على مجموعة Carbinol كما يتضح من المثال التالي :-



تصنـــيـــــــف الكحولات :

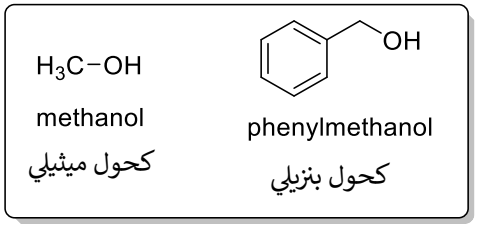
تصنف الكحولات وفقاً لما يلي:

1- حسب عدد مجوعات الهيدروكسيل : تنقسم إلى أحادية وثنائية وثلاثية
2- حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل : تنقسم إلى أولية وثانوية وثالثية
3- تصنف إلى كحولات أليفاتية و كحولات أروماتية

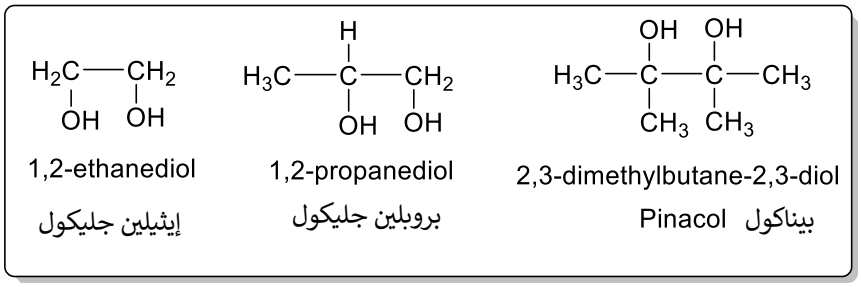
وسوف نتناول كلاً منها بالتفصيل ومع ذكر أمثلة لكلاً منها :

<u>أولا</u>: حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل

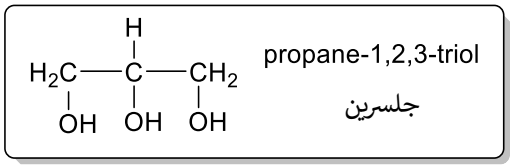
1- **أحادية الهيدروكسيل** : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها علي مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط.



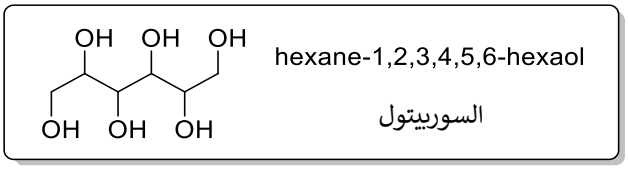
2- **ثنائيـــة الهيدروكسيل** : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل وتعرف بالاسم الشائع جليكول glycol ونظامياً دايول diol.



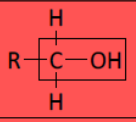
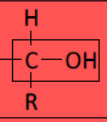
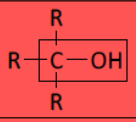
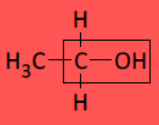
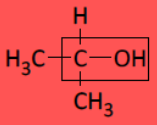
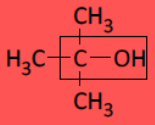
3- **ثلاثيـــة الهيدروكسيل** : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاث مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً ترايول Triol.



4- **عديدة الهيدروكسيل :** كحولات تحتوي علي أكثر من ثلاث مجموعات هيدروكسيل.



ثانيا: حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل (مجموعة الكاربينول) كالتالي :

	كحولات أولية	كحولات ثانوية	كحولات ثالثية
التعريف	كحولات تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفيه أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتي كربون وذرة هيدروچين واحدة	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون
الصيغة العامة			
مثال	 كحول إيثيلي إيثانول	 كحول بروبيلي ثانوي (كحول أيزو بروبيلي) ٢ – بروبانول	 كحول بيوتيلي ثالثي ٢ – ميثيل – ٢ – بروبانول

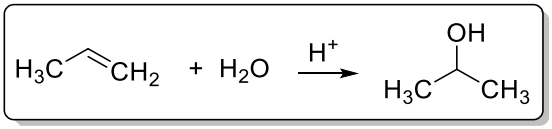
ثالثا: كحولات أليفاتيـــة وكحولات أروماتيـــة :

الكحولات الأليفاتيــة : هي التي لا تحتوي جزيئاتها علي حلقة أروماتية، (كحول إيثيلي)

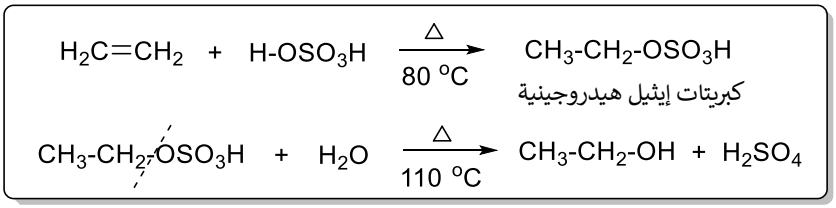
الكحولات الأروماتيـة : هي التي تحتوي جزيئاتها علي حلقة أروماتية مثل البنزين، (كحول بنزيلي)

الطرق العامة لتحضير الكحولات الاحادية

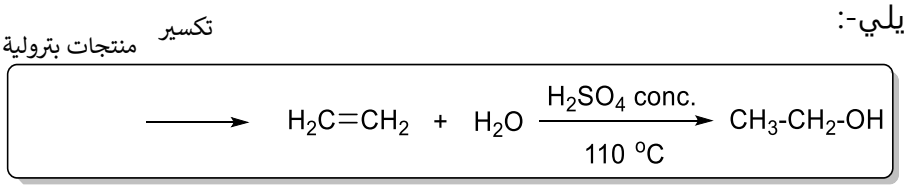
1- **إماهة (هيدرة) الألكينات :** يُضاف الماء للألكين في وسط حمضي، مع ملاحظة إتباع قاعدة ماركونيكوف. حيث يضاف حمض الكبريتيك المركز البارد للألكينات لتتكون كبريتات ألكيل هيدروجينية وبحسب قاعدة ماركينكوف التى تتعرض بعد ذلك للتحلل المائي لتعطي الكحولات .



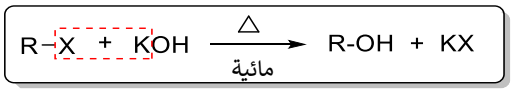
ملحوظه: الأيثين هو الألكين الوحيد الذي يعطي كحول أولي بالهيدرة الحفزية – أما بقية الألكينات فتعطي كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف)



ويحضر الإيثانول صناعياً بإماهة الإيثيلين المستمد من النفط الخام كما يلي-:



2- **من هالــيدات الألكـــيل :** يمكن تحضير الكحولات بتسخين هاليدات الألكيل التى يتكون شقها الألكيلي من الشق الألكيلي للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم، فتحل مجموعات الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.

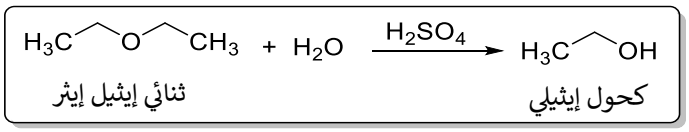


ترتيب الهالوجينات حسب سهولة انتزاعها من هاليد الألكيل كما يلي :

اليود > البروم > الكلور

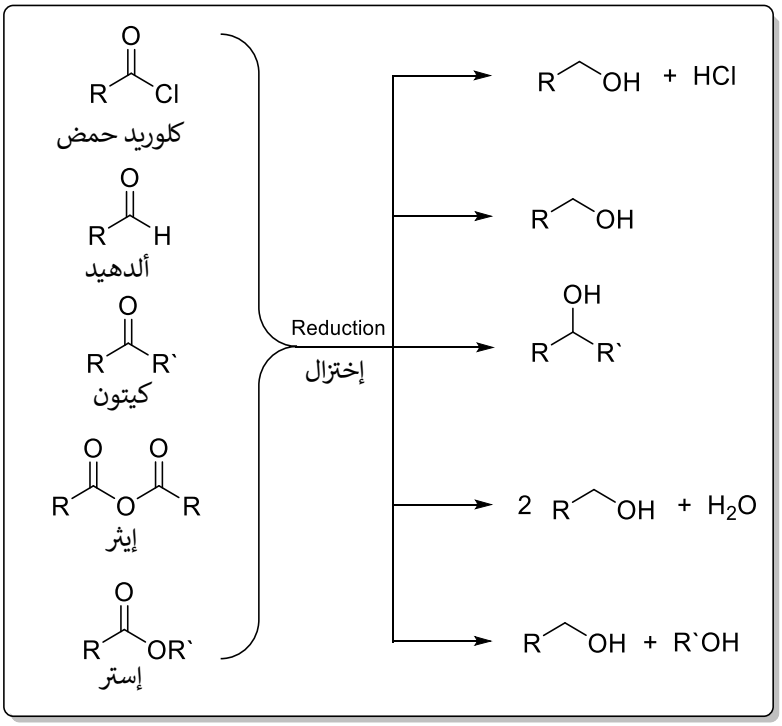
3- **هيدرة الأسترات بالقلويات :**

4- **تسخين الإثيرات مع حمض الكبريتيك** المخفف تحت ضغط مرتفع



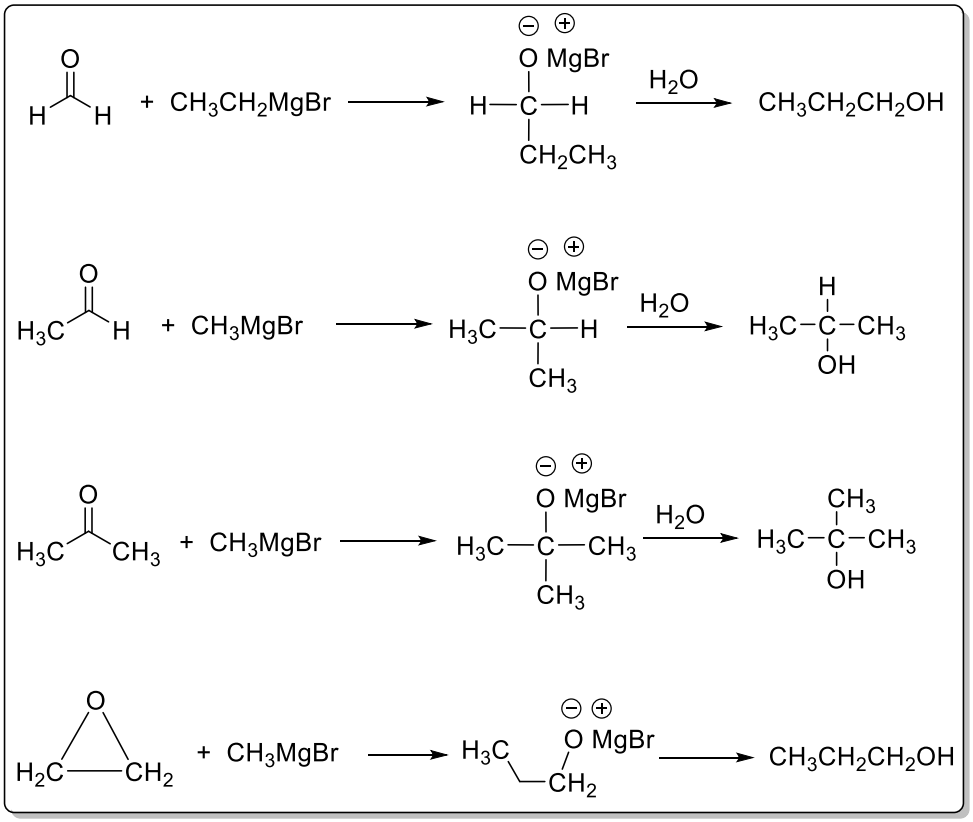
5- **إختزال المركبات المحتوية علي مجموعة كربونيل CO**.

يتم اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة هيدروكسيل حيث يضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات أو الكيتونات وكذلك الأحماض الكربوكسيلية وكلوريدات الأحماض والأنهيدريدات والاسترات، مكوناً كحولات أولية و كحولات ثانوية. ($NaBH_4$ or $LiAlH_4$)



6- إختزال الأحماض الكربوكسيلية :

7- تفاعل جرينارد : يتفاعل كاشف جرينارد RMgX مع مركبات الكربونيل والإيبوكسيدات والألكاينات الطرفية، حيث يمكن تحضير الكحولات الأولية والثانوية والثالثية وذلك باستخدام المتفاعلات المناسبة فمثلاً عند استخدام فورمالدهيد فأننا نحصل على كحول أولي ، ونحصل على كحول ثانوي إذا ما استخدمت اسيتالدهيد ، ويتكون كحول ثلثي إذ استخدم أسيتون كما يتضح من المعادلات التالية بالطرق الآتية :



الخواص الفيزيائيـــــة :

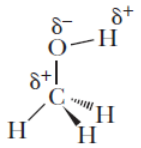
1- الحالة الفيزيائية :

المركبات الأولي : سوائل خفيفة – تمتزج بالماء امتزاجاً كاملاً

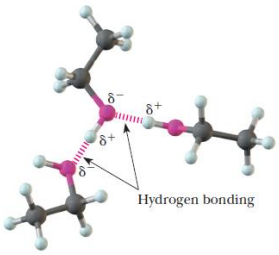
المركبات المتوسطة: زيتية القوائم – شحيحة الذوبان فى الماء

المركبات العليا: مواد صلبة ذات قوام شمعي – عديمة الذوبان فى الماء

2- **القطبيـــــــــة :** نظراً لوجود مجموعة OH القطبية فإن الكحولات مركبات قطبية حيث تتكون شحنة موجبة على ذرتي الهيدروجين والكربون وتتكون شحنة سالبة جزيئية على ذرة الأكسجين وذلك لأن الأكسجين له سالبية كهربية أعلى من الهيدروجين والكربون. وهذه القطبية هي السبب في تكوين الروابط الهيدروجينة بين جزئيات الكحولات.



3- درجة الغليـــــــــــــان : للكحولات درجة غليان مرتفعة مقارنة بدرجة غليان الهيدروكربونات المقابلة لها في الوزن الجزيئي (الألكانات والأيثرات وهاليدات الألكيل) وذلك لمقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها. فمثلاً درجة غليان الميثانول هي 65°C بينما الإيثان غاز.



هذه الرابطة الهيدروجينية عبارة عن تجاذب اليكتروستاتيكي يؤدي إلى تجمع الجزيئات لتكون جزيئات أكبر تحفظها سوياً . وترتفع نتيجة لذلك

درجات الغليان ، وتزيد الحاجة إلى طاقة أكبر لكسر هذا التجمع الذي لا يوجد مثله في الهيدروكربونات أو الايثرات .

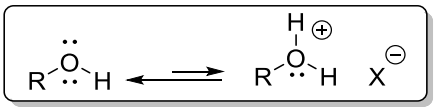
- تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وفي المتشكلات الكحولية تقل درجة الغليان بزيادة التفرع في السلسلة الهيدروكربونية حيث تعمل على إبعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفال وتضعف الروابط الهيدروجينية.

4- **الذوبانـــــــــية (الإمتزاجية) :** بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية مع جزئيات الماء فأن الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تذوب بأى كمية فى الماء مثل الميثانول والإيثانول والبروبانول وكحول الأليل ، وتقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الهيدركربونية لأنها تصبح أكثر شبهاً بالهيدركربونات. وكلما صغر حجم مجموعة الألكيل كلما زادت الذوبانية.

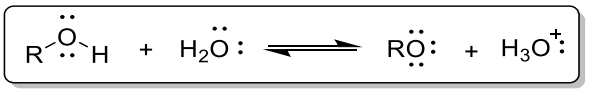
تزداد كل من درجة الغليان والذوبانية بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزئ أن يكونها.

5- **الحامضية والقاعدية للكحولات** : تسلك الكحولات سلوكاً مشابهاً لسلوك الماء من حيث الحمضية والقاعدية فهي تسلك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة.

- الكحولات كقواعد : تكتسب الكحولات البروتون بواسطة الأحماض القوية وتتكون ايونات ROH_2^+ - Oxonium



الكحولات كحوامض : تتفكك فى المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدرونيوم وأيون RO^- _ Alkoxide

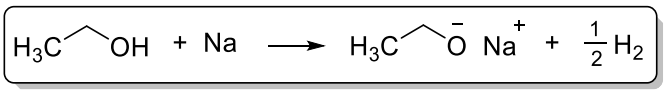


الخواص الكيميائيـــــة :

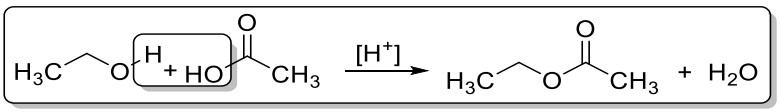
يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلي مايلي:

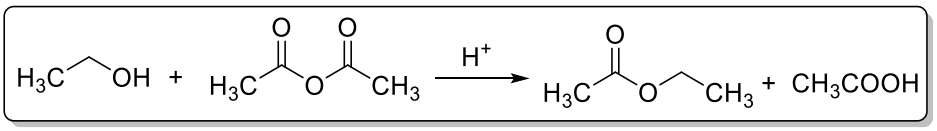
1- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

أ) تتفاعل الكحولات كحوامض مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم حيث تحل محل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل

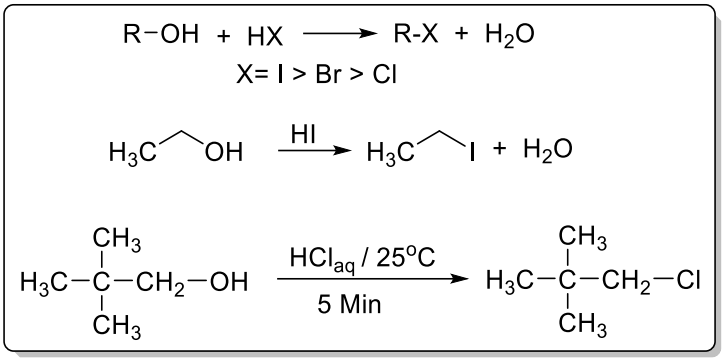


ب) **تكوين الإستر :** تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها (كلوريدات الأحماض او الأنهيدريدات) وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتيك المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي.





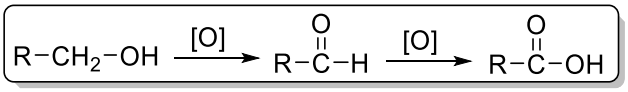
2- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل : تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX لتعطي هاليدات ألكيل R-X



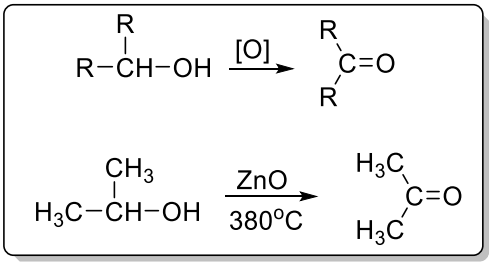
3- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول : تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثاني كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعا لنوع الكحول

ملحوظة : عندمت تتصل مجموعتي هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان مايفقد جزيء ماء ويتحول إلي مركب ثابت.

أ) **أكسـدة الكحولات الأوليـــــــة** : تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.

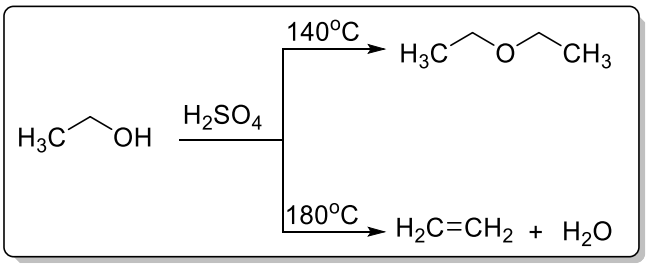


ب) **أكسدة الكحولات الثانويـــــة :** تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون. يمكن إستخدام أُكسيد الزنك ZnO أو هيبوكلورات الصوديوم NaOCl



ت) **أكسدة الكحولات الثالثية :** لا تتأكسد تحت الظروف العادية لأن أكسدتها تتطلب كسر رابطة C-C ويستخدم تفاعل التأكسد بكرومات البوتاسيوم للكشف عن نوعية الكحولات، حيث يتحول لون المحلول من أحمر – برتقالي إلى اللون الأخضر في حالة الكحولات الأولية والثنائية فقط ، ولا يتغير في حالة الكحولات الثالثية .

4- تفاعلات خاصة بجزيء الكحول كله : عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الكحول جزئ ماء ويعتمد ناتج التفاعل على درجة الحرارة، حيث ينزع حمض الكبريتيك جزي ماء من جزيئين من الكحول عند درجة حرارة 140^oC وينزع جزئ ماء من جزئ واحد من الكحول عند درجة حرارة 180^oC .



الكحولات ثنائية الهيدروكسيل

يعتبر الإيثيلين جليكول $OH-CH_2-CH_2-OH$ أبسط مركبات هذه المجموعة، ويدخل في إستخدامات عديدة منها:

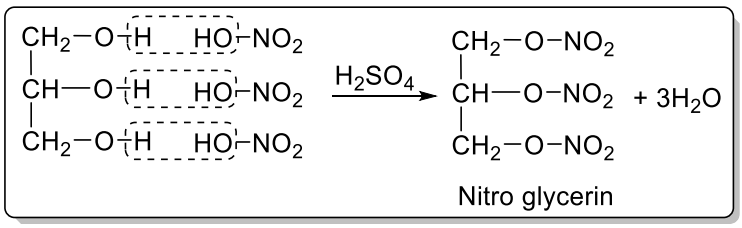
1- يستخدم في مبردات السيارات في المناطق الباردة كمادة مانعه للتجمد.
2- يستخدم في سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافه وأحبار الطباعة حيث يتميز بأنه ذو لزوجة عالية.
3- يحضر منه البولي إيثيلين جليكول (PEG) الذي يدخل في تحضير ألياف الداكرون وأفلام التصوير وأشرطة التسجيل.

البروبلين جليكول يدخل في مستحضرات مزيلات الدهون

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل

يعتبر الجلسرول أبسط مركبات هذه المجموعة، وله إستخدامات عديدة منها

1- يستخدم كمادة مرطبة للجلد في مستحضرات التجميل والكريمات
2- يدخل في صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونه والنعومة
3- يدخل في صناعة المتفجرات، حيث تجري علية عملية النيترة ليعطي النيتروجلسرين الذي يستخدم أيضا لتوسيع الشرايين في علاج الأزمات القلبية



مركبات عديدة الهيدروكسيل :

تعتبر الكربوهيدرات مواد ألدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أي أنها تحتوي علي أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب مجموعة كيتون مثل الجلوكوز أو الفركتوز $C_6H_{12}O_6$.