



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الرابعة/نظري/تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

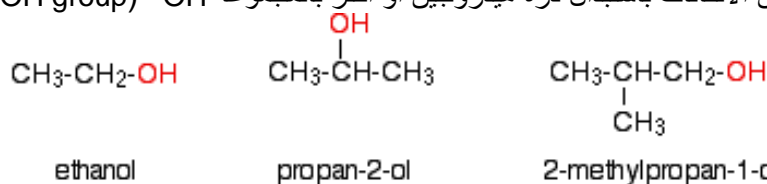
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



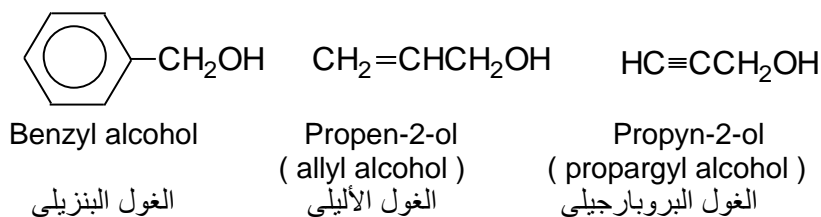
## الأغوال والإيترات Alcohols and Ethers

### 1. مقدمة

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



- يمكن لذرة الكربون أن تكون ذرة كربون مشبعة لمجموعة الكنيل أو مجموعة الكينيل (alkenyl or alkynyl group) ، أو أن تكون ذرة كربون مشبعة مرتبطة بالحلقة البنزينية كما في الأمثلة الآتية:

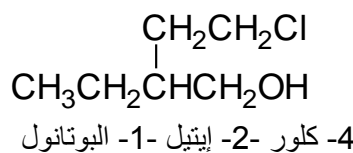
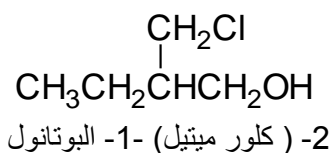
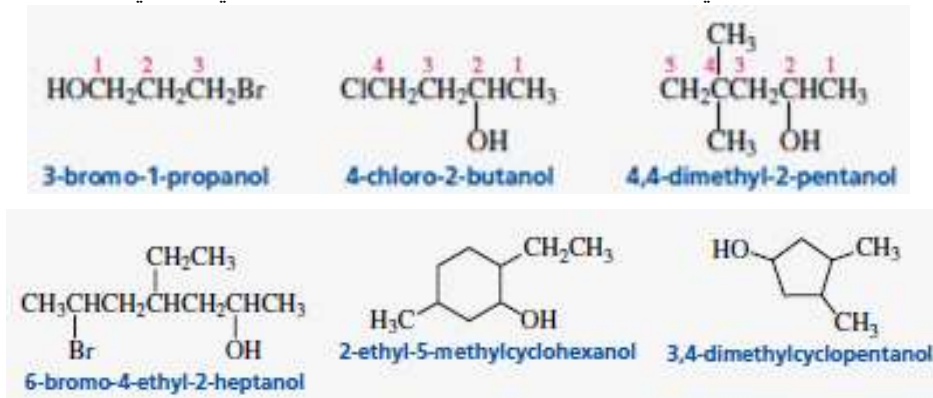


تدعى المركبات التي تملك زمرة هيدروكسيلية متصلة مباشرة بحلقة عطرية بالفينولات phenols .

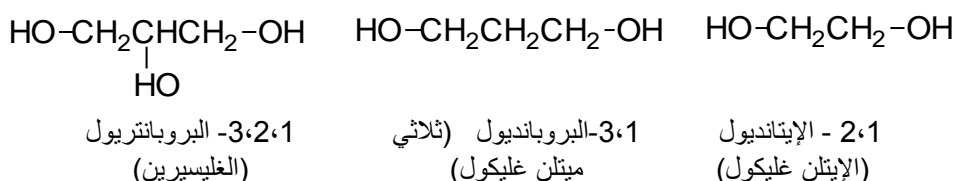
### 2. التسمية Nomenclature:

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 اسم الالكان alkane الموافق بعد حذف النهاية (-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 .

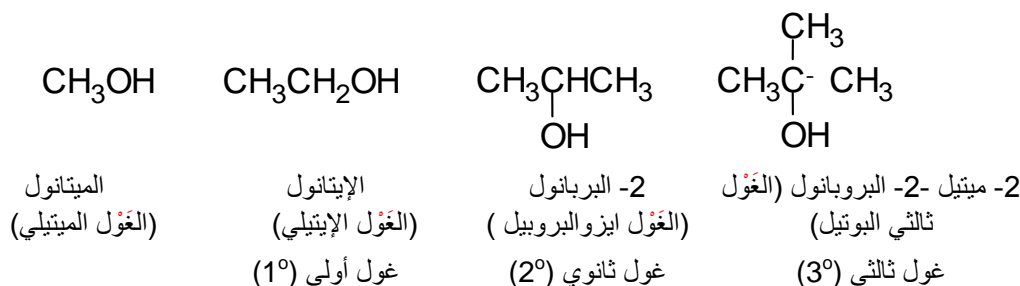


يعرف المركب العضوي الذي يحوي زمرة هيدروكسيل باسم ديول " diol " أو بالاسم الشائع غليكول .



### 3. الأنواع المختلفة للأغوال The different kinds of alcohols:

تصنف الأغوال وفق نمط ذرة الكربون المرتبطة بالزمرة الهيدروكسيلية (OH - ) ، فهي إما أن تكون أغوال أولوية (1°) ، أو أغوال ثانوية (2°) ، أو أغوال ثالثة (3°) كما في المركبات التالية :



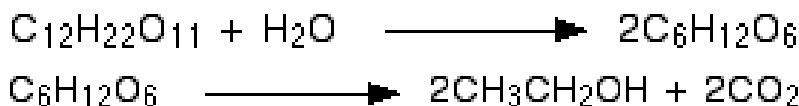
- **Methyl (C has 3 H's).**
- **Primary (1°) (C has two H's, one R).**
- **secondary (2°) (C has one H, two R's).**
- **tertiary (3°) (C has no H, 3 R's).**

## تحضير الأغوال :Preparation of Alchols

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

**يحضير الايتانول بعملية التخمير : Making ethanol by fermentation**

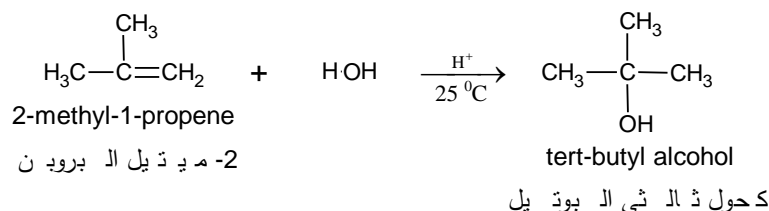
تستخدم هذه الطريقة لتحضير الايتانول فقط ولا تستخدم لتحضير أغوال أخرى، اذ يمكن استخدام المواد السكرية المتبقية من عملية تنقية السكر (الميلاس)، أو الناتجة من حلمة نشاء Starch الحبوب والبطاطا كمواد أولية . وتكون الخطوة الأولى في هذه العملية هو تحويل السكريات المعقدة complex carbohydrates إلى سكريات بسيطة ، والذي يملك كل منهما الصيغة الجزيئية  $C_6H_{12}O_6$  ، وبعد ذلك تقوم هذه الانزيمات بتحويل السكر إلى ايتانول وثنائي أكسيد الكربون، يمكن وصف هذه التغيرات بمعادلات كيميائية بسيطة، لكن التفاعلات البيوكيميائية هي أكثر تعقيداً بكثير :



يتم الحصول على مزيج يحتوي 12 - 14% من الايتانول، لأن التراكيز العالية تجعل إنزيمات الخميرة غير فعالة. يتم فصل الايتانول من المزيج بالتقطير المجزأ fractional distillation للحصول على الايتانول النقي 96% من الممكن التخلص من النسبة المتبقية من الماء 4% والحصول على الغول المطلق

### 1 - تفاعلات الضم Addition reactions

أ. ضم الماء إلى الألكينات (إمالة الألكينات Hydration of alkenes): تضم الألكينات الماء بوجود حمض الكبريت أو حمض الفوسفور، حيث يخضع تفاعل الضم إلى قاعدة ماركوفينكوف Markovnikov's Rule: مثال:



## 2 - تحضير الأغوال بتفاعلات التبادل substitution reactions

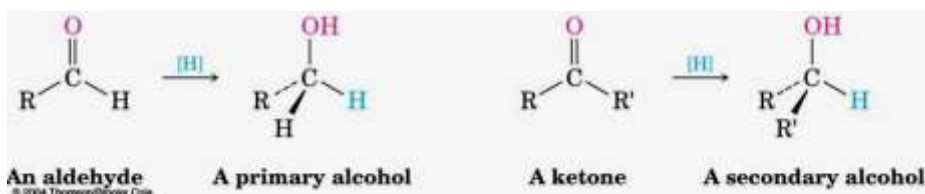
تتفاعل المشتقات الهالوجينية الألكيلية بسهولة مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم وتعطي جنباً إلى جنب الأغوال الموافقة (تفاعل تبادل) والألكينات الموافقة (تفاعل حذف) راجع بحث هاليدات الألكيل .

### 3- تحضير الأغوال بإرجاع مركبات الكربونيل

يؤدي إرجاع مركبات الكربونيل إلى الحصول على الأغوال الموافقة .

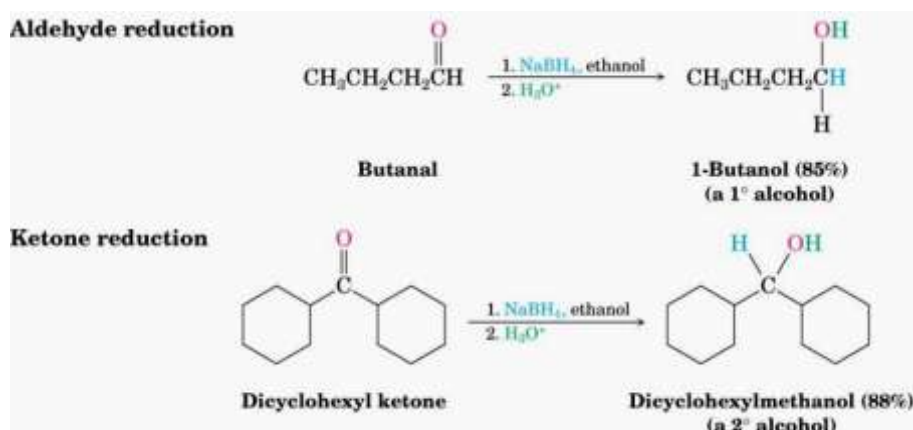
## 1- ارجاع الالدهيدات والكيتونات :Reduction of Aldehydes and Ketones

- يعطي ارجاع الالدهيدات أغوالاً أولية primary alcohols.
- يعطي ارجاع الكيتونات أغوالاً ثانوية secondary alcohols.

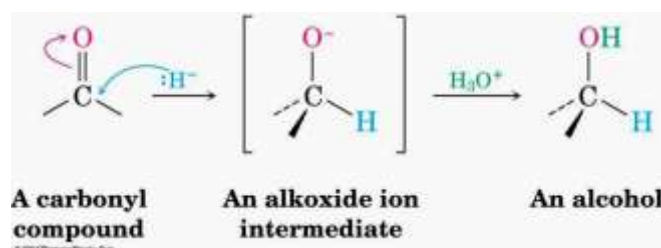


### • كواشف الارجاع Reduction Reagents:

- 1- الكاشف Sodium Borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) : وهو غير حساس للرطوبة، لكنه كاشف ضعيف لا يستطيع ارجاع المجموعات الوظيفية الشائعة الأخرى.
- 2- الكاشف هيدريد الليثيوم والألمنيوم Lithium aluminum hydride ( $\text{LiAlH}_4$ ): وهو أكثر قوة من  $\text{NaBH}_4$  ولكنه أقل نوعية وحساس جداً للماء. يتم في كلا الحالتين إضافة مكافئ من  $\text{H}^-$ .



آلية التفاعل Mechanism of Reduction: يتم في التفاعل إضافة أيون الهيدريد  $\text{H}^-$  إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل ( $\text{C}=\text{O}$ ) ويتشكل أيون الألكوكسيد الذي يقوم بتثبيت بروتون ويتشكل ناتج التفاعل.

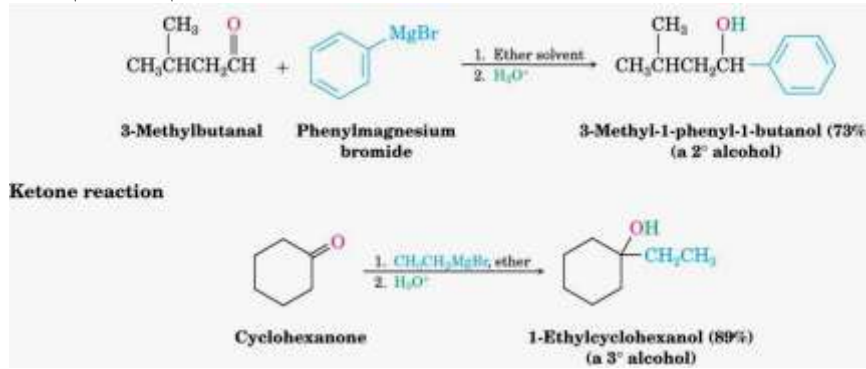
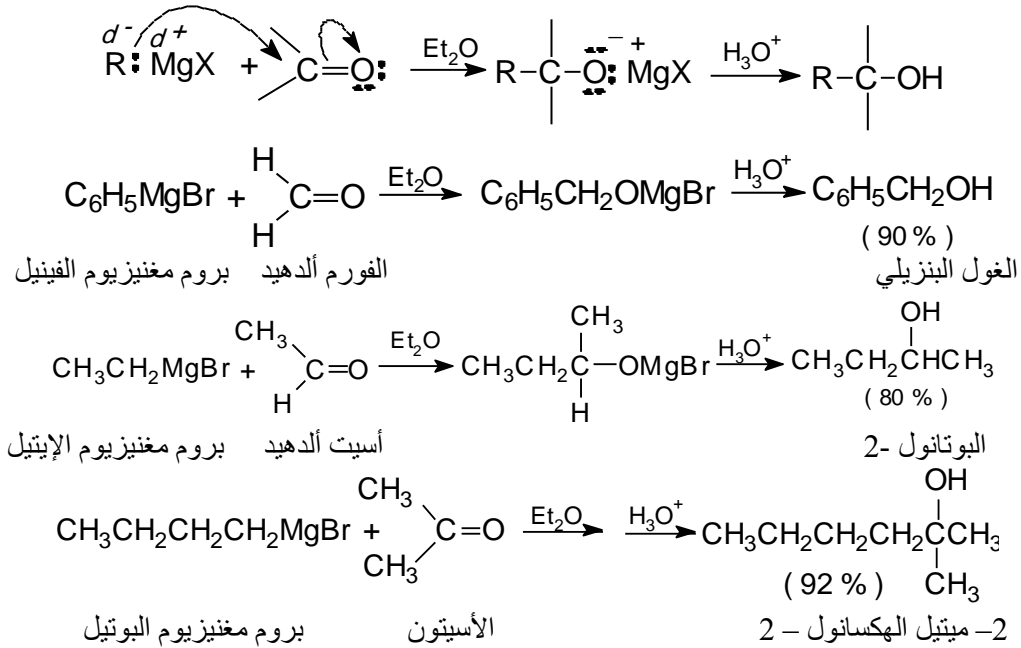


### 3- تحضير الأغوال بتفاعل مركبات الكربونيل مع كواشف غرينيار

#### Alcohols from Reaction of Carbonyl Compounds with Grignard Reagents

- تتفاعل هاليدات الألكيل والاريل والفينيل (Alkyl, aryl, and vinylic halides) مع المغنزيوم في وسط من الايتر الجاف أو رباعي هيدرو فوران tetrahydrofuran لإعطاء كواشف غرينيار Grignard ( $\text{RMgX}$ ) reagents.
- تتفاعل كواشف غرينيار مع مركبات الكربونيل في المرحلة التالية لإعطاء الأغوال.

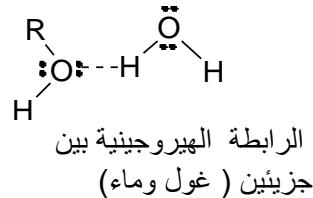
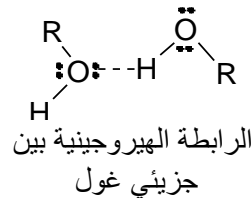
تكون الأغوال الناتجة من الفورم الدهيد أولية ، وثانوية من بقية الألدهيدات وثالثية من الكيتونات .



#### 4. خواص الأغوال الفيزيائية

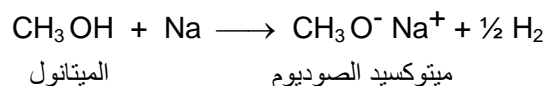
تستطيع جزيئات الأغوال بفضل احتوائها على زمرة الهيدروكسيل على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء ، لذا يمتزج الميثانول والإيثانول والبروبانول والغول ثلاثي البوتيل ومعظم الأغوال متعددة الزمرة الهيدروكسيلية بالماء ، هذا وتحلل بقية الأغوال في الماء قليلاً أو قد لا تتحلل فيه وذلك بحسب عدد ذرات الكربون ، من الممكن القول - بشكل عام - إن كل زمرة هيدروكسيلية تجعل ثلاث أو أربع ذرات كربون تتحلل بالماء .

تنصهر الأغوال وتغلي عند درجات حرارة أعلى بكثير من درجات انصهار وغيان الألكانات المقابلة والمركبات الأخرى المشابهة في الكتلة الجزيئية ، ويعود سبب ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأغوال.

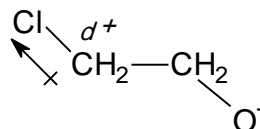


#### 5. حموضة الأغوال والأثر التحريضي

تكون ذرة الأكسجين في المجموعة الهيدروكسيلية مركزاً لشحنة سالبة واضحة لأن كهسليتها أعلى من كهسلية أي عنصر آخر ، باستثناء الفلور، مما يؤدي لأن تظهر ذرة هيدروجين الزمرة الهيدروكسيلية في الأغوال حموضة ضعيفة ، وهي تشبه تقريباً حموضة هيدروجين الماء . لهذا تتفاعل الأغوال مع الأسس القوية فقط ( كالمعادن القلوية وهيدريد الصوديوم ) محررة الهيدروجين .



تتناقص الحموضة النسبية للأغوال وفق الترتيب التالي : الأغوال الثالئية ( $pK_a$  الغول ثلاثي البوتيل : 19)، الأغوال الثانوية (  $pK_a$  2- البروبانول: 17.1)، الأغوال الأولية (  $pK_a$  1- البروبانول: 16)، الميثانول (  $pK_a$  15.5 ) .  
 إن حموضة الأغوال الهالوجينية (  $pK_a$  كلور الإيتانول : 14.3) أعلى من حموضة الأغوال المقابلة (  $pK_a$  الإيتانول : 15.9 ) ، ويعود السبب في هذا الاختلاف إلى التأثير التحريضي الذي تحدثه ذرة الكلور ( ذرة ذات كهربية عالية ) عبر الرابطة كلور - كربون ، والذي يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية موجبة  $\delta^+$  على هذا الكربون ، ستعمل هذه الشحنة على جذب الكتروني الرابطة C - O باتجاه الكربون المرتبط بالكلور ، فتصبح الرابطة C - O أكثر قطبية.



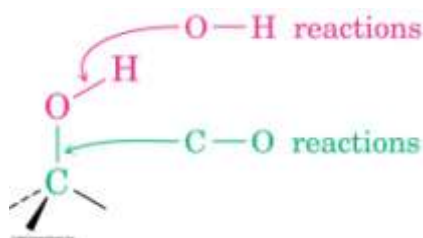
يتلشى فعل الأثر التحريضي في سلسلة كربونية مع تزايد عدد ذرات الكربون الفاصلة بين كربون الزمرة الهيدروكسيلية وكربون الهالوجين .

الغول	$CH_3CH_2OH$	$CF_3CH_2OH$	$(CH_3)_3CH_2OH$	$(CF_3)_3CH_2OH$
$pK_a$	15.9	12.4	19.0	5.4

## 6 . تفاعلات الأغوال

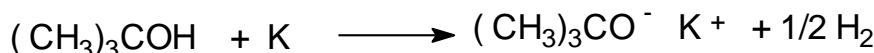
تصنف تفاعلات الأغوال في ثلاثة أنماط مختلفة هي :

- 1- تفاعلات الرابطة O - H .
- 2- تفاعلات الأكسدة .
- 3- تفاعلات الرابطة O - C .

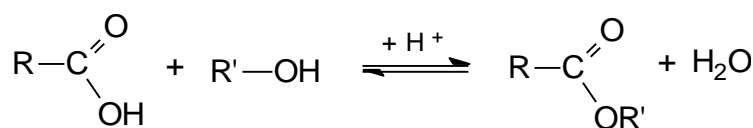


### 1-6 . تفاعلات الرابطة O - H .

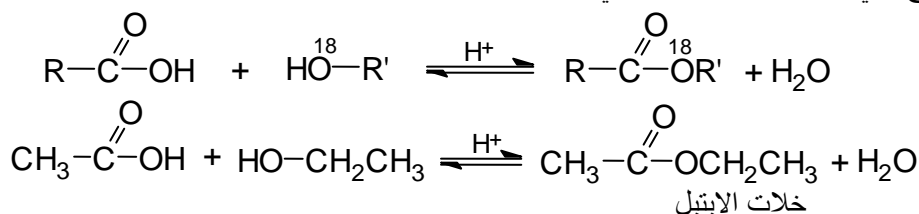
(أ) تتفاعل الأغوال مع المعادن القلوية (تفاعل حمض أساس) فتشكل الألكوكسيدات المقابلة وتحرر الهيدروجين. تعد الألكوكسيدات من الأسس القوية المستخدمة في الأوساط المائية ومن الكواشف النكليوفيلية الجيدة أيضاً



(ب) تتفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية بوجود حمض قوي كحفاز ، فتشكل الأستيرات المقابلة ويعرف هذا التفاعل باسم تفاعل الأسترة . وهو تفاعل عكوس ويتم وفق المعادلة العامة التالية :



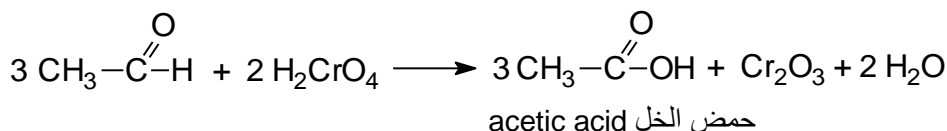
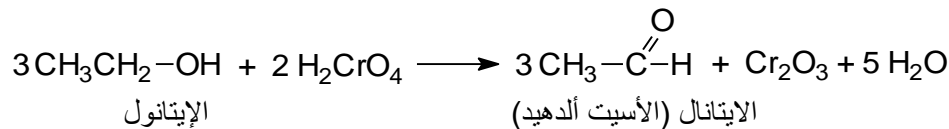
تتم إزاحة التوازن نحو اليمين باستخدام زيادة كبيرة من إحدى المواد المتفاعلة أو بإزاحة أحد المنتجات من خليط التفاعل ( وغالباً ما تتم إزاحة الماء بتقطيره تقطيراً أيزوتروبياً . كما تتواسط الحموض هذا التفاعل ( عادة حمض الكبريت المركز) . وتجري معظم تفاعلات أسترة الأغوال توضح الآلية المقترحة أن هيدروكسيل الماء الناتج يأتي من الحمض الكربوكسيلي وليس من الغول :



## 2-6. أكسدة الأغوال :OXIDATION OF ALCOHOLS

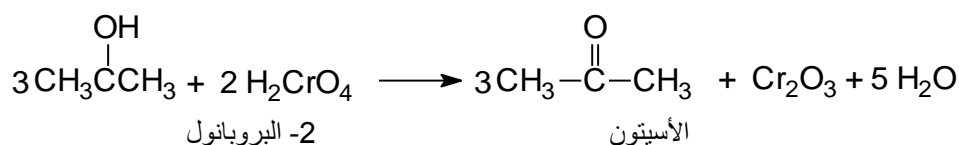
يستخدم في عملية الأكسدة محلول ثنائي كرومات الصوديوم او البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريت او مايعرف بالمزيج الكرومي ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

تتأكسد الأغوال الأولية إلى الدهيدات أو إلى أحماض كربوكسيلية حسب شروط التفاعل. في حالة تشكل الحموض الكربوكسيلية يتم أولاً تشكل الالدهيد ، الذي يتأكسد في مرحلة لاحقة إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق. عندما يراد الحصول على الالدهيد يتم استخدام زيادة من الغول وتقطير الالدهيد فور تشكله.



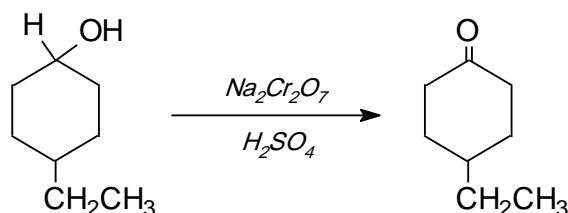
تغلي الألهيدات عادة عند درجات حرارة أقل من درجة غليان الأغوال المقابلة أو الحموض الكربوكسيلية التي تنتج عنها . لذا يمكن أن تفصل هذه المركبات من وسط التفاعل بالتقطير عند تشكيلها ، أي يمكن أن تحضر الألهيدات من الأغوال الأولية عند التقطير أول بأول .

**تتأكد الأغوال الثانوية متحولة إلى الكيتونات المقابلة ، وفق المعادلة العامة التالية:**



ييتوقف التفاعل عند مرحلة تشكل الكيتون ، فالكيتونات صعبة التأكسد حتى في شروط قاسية

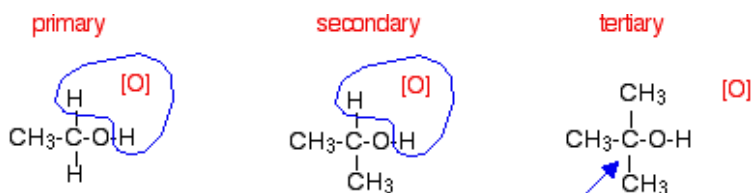
تستخدم تفاعلات أكسدة الأغوال صناعياً لتحضير الأدهيدات أو الحموض الكربوكسيلية أو الكينونات :



#### 4 - ایتیل حلقی الهکسانول

4 - ايتيل حلقى الهكسانون

**لاتتأكد الأغوال الثالثة** باستخدام محلول ثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريت. فإذا تفحصنا ماذا يحصل عند أكسدة الأغوال الأولية والثانوية نلاحظ بأن كاشف الأكسدة يطرد الهيدروجين من المجموعة OH group - والهيدروجين المرتبط بالكربون المرتبط مع المجموعة OH- ، وباعتبار أن الأغوال الثالثة لحتوي على هيدروجين مرتبط بذرة الكربون المرتبطة مع المجموعة OH-.



There is no hydrogen attached to this carbon for the oxygen to remove.

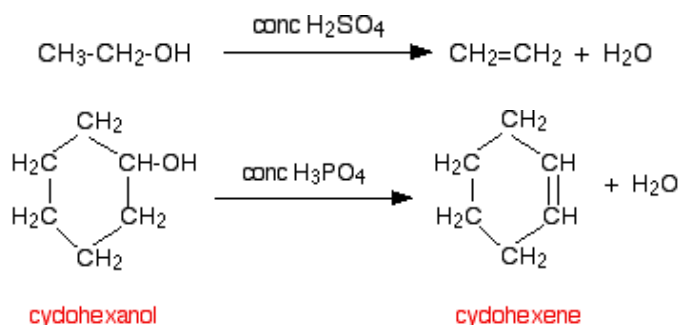


## 3-6. تفاعلات الرابطة C - O .

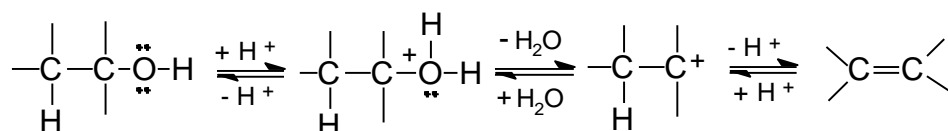
## 1-3-6. بلمهة الأغوال (نزع الماء من الأغوال) :THE DEHYDRATION OF ALCOHOLS

تفقد الأغوال جزيء ماء عند تسخينها بحضور الحموض القوية مثل حمض الكبريت المركز concentrated sulphuric acid أو حمض الفوسفور المركز (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) concentrated phosphoric (V) acid.

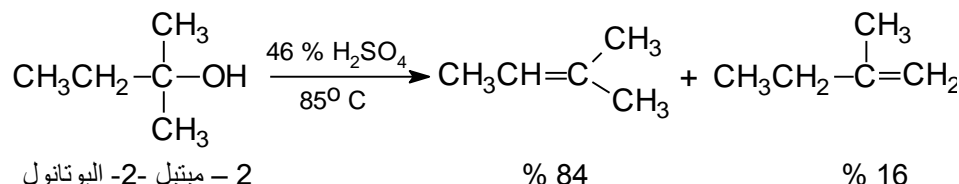
يفضل استخدام حمض الفوسفور في هذا التفاعل بدلاً من حمض الكبريت بسبب الخواص المؤكسدة لحمض الكبريت والتي تؤدي إلى تشكل بعض الشوائب بسبب أكسدة قسماً من الغول، وبنفس الوقت يرجع حمض الكبريت إلى ثنائي أكسيد الكبريت sulphur dioxide.



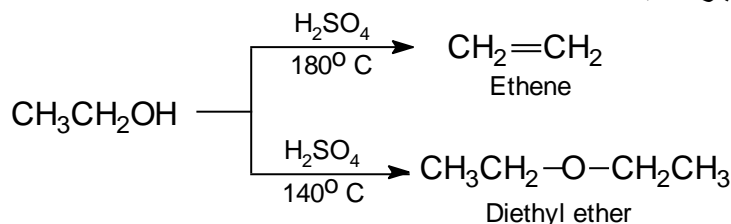
تفقد الأغوال جزيء ماء عند تسخينها مع الحموض القوية وتتشكل بنتيجة ذلك الألكينات ، وذلك وفق آلية الحذف E1 أو E2 ، حيث تتفاعل الأغوال وكأنها من أسس لويس فهي تستقبل البروتون ، ومن ثم يتحرر جزيء من الماء ، وبروتون من ذرة الكربون المجاور (تفاعل حذف ، بحث الهاليدات).



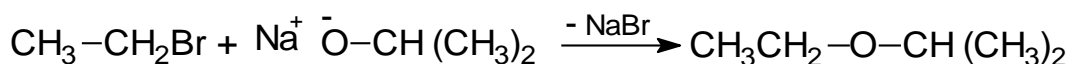
يحدث تفاعل نزع الماء من الأغوال بوجود حمض قوي بحيث يؤدي إلى الألكن الأكثر ثباتية (الألكن الأكثر تبادلاً) .



أما إذا عولج الغول بحمض الكبريت عند درجة حرارة أخفض من درجة الحرارة اللازمة لنزع الماء وكانت كمية الغول الموجودة كبيرة لوحظ تشكل الإيثر المقابل .



ويجب الإشارة بأن الإيثرات غير المتناظرة تحضر بسهولة بتفاعل ويليامسون



تمرين:

حضر ثنائي بوتيل الإيثر من الإيتن (الايثلين)

## 2-3-6. استبدال المجموعة -OH في الأغوال بالهالوجين

## REPLACING THE -OH GROUP IN ALCOHOLS BY A HALOGEN



**1-2-3-6. التفاعلات مع هاليدات الهيدروجين Reactions involving hydrogen halides:**

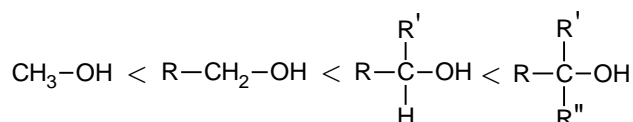
يؤدي تفاعل الأغوال مع هاليدات الهيدروجين إلى الحصول على هاليدات الألكيل، حيث يتم في هذا التفاعل استبدال زمرة الهيدروكسيل في الأغوال بذرة هالوجين، ولا يتم هذا التفاعل بشكل جيد إلا بوجود حمض قوي قد يكون هو نفسه هاليد الهيدروجين المستخدم أو يضاف للوسط حمض قوي مثل حمض الكبريت والتفاعل العام :



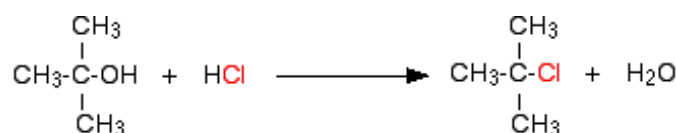
• تزداد فعالية الحموض الهالوجينية في هذا التفاعل وفق الترتيب التالي:



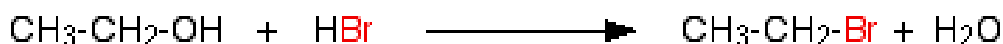
• كما تزداد فعالية الأغوال في تفاعل الاستبدال هذا وفق الترتيب التالي:

**(أ) التفاعل مع كلوريد الهيدروجين Reaction with hydrogen chloride:**

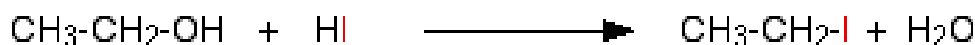
تتفاعل الأغوال الثلاثية Tertiary alcohols بسرعة مع حمض كلور الماء المركز concentrated hydrochloric acid بدرجة حرارة الغرفة ويتشكل هاليد الألكيل الثلاثي tertiary halogenoalkane ، بينما تتفاعل الأغوال الأولية والثانوية primary or secondary alcohols ببطء شديد.

**(ب) استبدال المجموعة -OH بالبروم Replacing -OH by bromine:**

يستخدم غالباً حمض الهيدروبروميك hydrobromic acid ، حيث يعالج عادة مزيج من بروميد الصوديوم أو البوتاسيوم مع حمض الكبريت المركز ، حيث يتشكل بروميد الهيدروجين hydrogen bromide الذي يتفاعل مع الغول، ثم يسخن المزيج لتقطير برومو الكان bromoalkane.

**(ج) استبدال المجموعة -OH باليود Replacing -OH by iodine:**

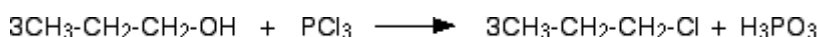
يتفاعل الغول في هذه الحالة مع مزيج من يوديد الصوديوم أو البوتاسيوم مع حمض الفوسفور المركز H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ، حيث يتشكل يوديد الهيدروجين hydrogen iodide الذي يتفاعل مع الغول ثم يتم فصل iodoalkane بالتقطير.



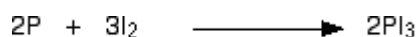
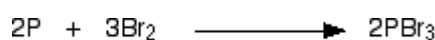
يستخدم حمض الفوسفور في هذا التفاعل بدلاً من حمض الكبريت لأن حمض الكبريت يؤكسد iodide ions إلى ليود الحر iodine ويتشكل hydrogen iodide بصعوبة.

**2-2-3-6. تفاعل الأغوال مع هاليدات الفوسفور Reacting alcohols with phosphorus halides:****(أ) التفاعل مع هاليدات الفوسفور الثلاثية مثل PCl<sub>3</sub>:**

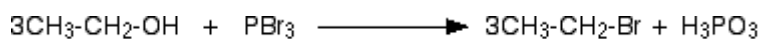
تتفاعل الأغوال مع phosphorus(III) chloride السائل :



\* تسخن الأغوال عادة مع مزيج من الفوسفور الأحمر والبروم أو اليود بدلاً من استخدام (PBr<sub>3</sub> or PI<sub>3</sub>)  
phosphorus(III) bromide or iodide. يتفاعل الفوسفور أولاً مع البروم أو اليود لإعطاء PBr<sub>3</sub> or PI<sub>3</sub>:



\*\* تتفاعل هاليدات الفوسفور الثلاثية في المرحلة الثانية مع البروم أو اليود لإعطاء هالو الكان halogenoalkane الموافق:



ب ( التفاعل مع هاليدات الفوسفور الخماسية PCl<sub>5</sub> Reaction with phosphorus(V) chloride )

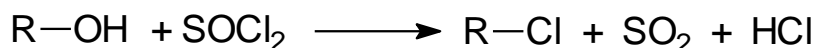
يتفاعل PCl<sub>5</sub> الصلب (phosphorus pentachloride) مع الأغوال بدرجة حرارة الغرفة معطياً ضباباً كثيفاً من غاز كلوريد الهيدروجين ، وتعد هذه الطريقة جيدة من أجل تحضير chloroalkanes على الرغم من أنه يعد اختباراً يستخدم للكشف عن المجموعة -OH (test for -OH groups) في الكيمياء العضوية. ينبغي قبل إجراء التفاعل التخلص من جميع المركبات التي تتفاعل مع PCl<sub>5</sub> مثل الحموض الكربوكسيلية carboxylic acids التي تحتوي على (-COOH group) ، وبالتالي تتفاعل معه لأنها تحتوي على -OH في المجموعة -COOH .



3-2-3-6. تفاعل الأغوال مع كلوريد الثيونيل (أكسيد ثنائي كلوريد الكبريت SOCl<sub>2</sub>) .

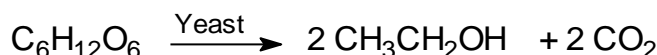
Reacting alcohols with sulphur dichloride oxide (thionyl chloride)

يملك يتفاعل كلوريد الثيونيل مع الأغوال بدرجة حرارة الغرفة لإعطاء chloroalkane وينتج عن التفاعل ثنائي أكسيد الكبريت Sulphur dioxide وكلوريد الهيدروجين hydrogen chloride ويجب الانتباه بسبب سمية كل منهما.

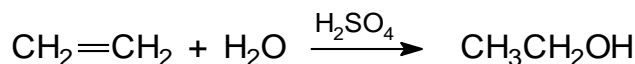


7 . بعض الأغوال المهمة

تُستخدم أغلب الأغوال ، والأغوال البسيطة الأخرى كمذيبات عضوية أو مركبات وسطية في بعض التفاعلات الكيميائية يحتل الإيثانول ( والمعروف باسم الغول أو الكحول ) موضعاً مهماً بين المركبات العضوية ، وهو ذو أهمية صناعية وصيدلانية ، كما يستهلك عالمياً بكميات كبيرة في المشروبات المختلفة ، وقد كان يحضر بالتخمير :

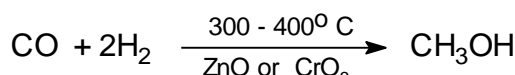


تصنع معظم الكميات المنتجة في العالم الآن من الإيثانول من تفاعل إمالة الإيتلن بوجود حمض كحافز :

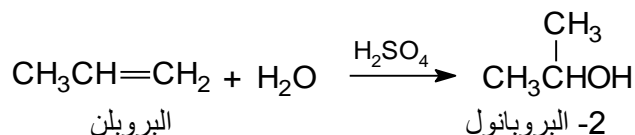


يتميز الغول الميتيلي ( الميتانول ) بأنه شديد السمية ، يؤثر في الجملة العصبية المركزية ويتلف الأعصاب ويحدث توتراً حاداً في سائل العمود الفقري وقروحاً في عصب الرؤية .

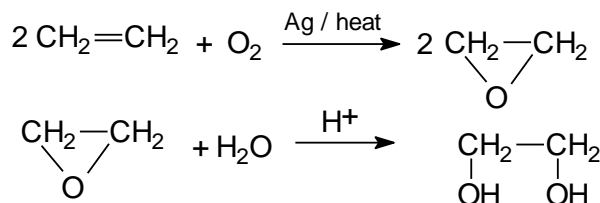
يستخدم الميتانول كمادة أولية في إنتاج مركبات عضوية أخرى متنوعة إضافة إلى استخدامه كمذيب ، ويحضر معظم الميتانول المنتج من غاز الاصطناع ( الهدرجة الواسطية لأحادي أكسيد الكربون ) .



يتصف الغول ايزو البروبيلي ( 2- البروبانول ) بأنه أكثر سمية من الميتانول أو الإيثانول ، ويستخدم كمذيب وكمائع تجمد ، ويستخدم كمادة أولية في صناعات عدة ، ويحضر من تفاعل إمالة البروبيلن في وسط حمضي .



كما يتميز الإيتلن غليكول ( 1،2- الإيتانديول) أيضاً بأنه سام ، ويحدث أضراراً كبيرة في الكلي ، ويستخدم بشكل أساسي كمادة تمنع التجمد وكمذيب ومادة مرطبة ، ويصنع من تفاعل إماهة أكسيد الإيتلن ، وأما هذا الأخير فهو يصنع بدءاً من الإيتلن الذي يتأكسد بسهولة .



ليس للغليسرين تأثيرات سمية ، وهو ذو طعم حلو ، ويستخدم كمذيب ومادة مرطبة ويستخدم في بعض المنتجات الصيدلانية وفي تصنيع ثلاثي نترات الغليسرين وفي تركيب الكريمات الجلدية .

## الايترات

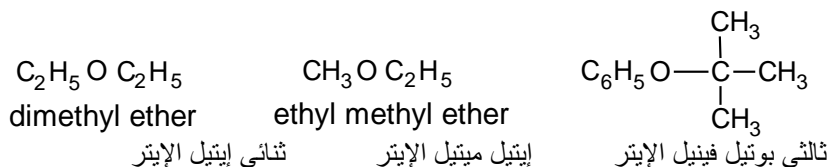
تشتق الإيترات نظرياً من الماء بعد استبدال مجموعتي ألكيل بذرتي هيدروجين ، فتكون الصيغة العامة للإيترات هي  $R - O - R'$ . ويعد الإيتير متناظراً كإيتير الميثيلي  $CH_3 - O - CH_3$  أو غير متناظر مثل إيتيل ميثيل إيتير  $CH_3 - O - C_2H_5$ .

تشبه الإيتيرات هندسياً كلاً من الأغوال والماء . ولا تملك أية اعتبارات ترابطية خاصة ، تزداد مع ذلك زاوية الرابطة مع ذرة الأكسجين المركزية كلما ازداد حجم المجموعات الألكيلية R .

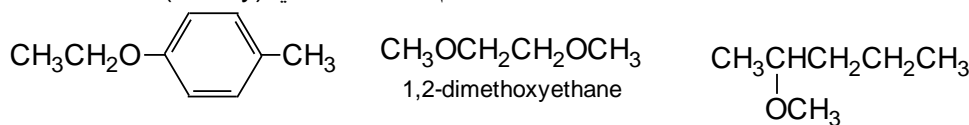
من المناسب الآن أن نذكر أن هناك مشتقات عضوية لبيروكسيد الهيدروجين ، وفوق الأكاسيد العضوية ROOR وهيدرو فوق الأكاسيد العضوية ROOH لا تفصل ، لأنها في معظم الأحيان مركبات غير ثابتة وقابلة للانفجار ، ومع ذلك تستخدم هذه المركبات كمركبات وسطية مهمة في تفاعلات الأكسدة والاحتراق والبلورة .

## تسمية الايترات

تشتق التسمية الشائعة للايترات من أسماء الجذور الأكليلية المرتبطة بذرة الأكسجين مضافاً إليها كلمة ايتر.

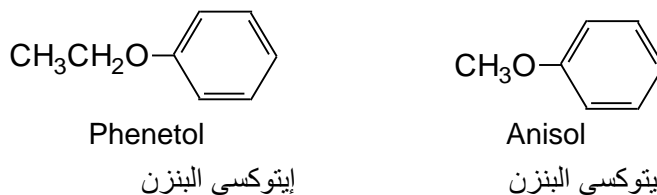


تتم تسمية الإيترات المعقدة التي تتكون من سلاسل متفرعة وفق طريقة الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية ( IUPAC ) ، حيث تختار أطول سلسلة كربونية وتعتبر كأساس للمركب وتسبق باسم البادئة الكوكسي (alkoxy) الموافقة للجذر ( - RO )



2- میتوکسی البنٹان      1،2- ثنائی میتوکسی الإیتان      1- ایٹوکسی- 4 - میتیل البنزن

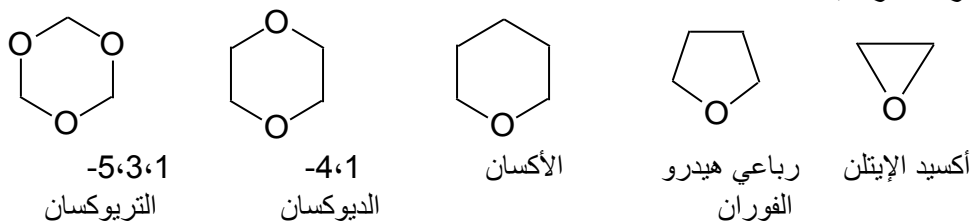
ببعض الإيترات أسماء شائعة ، مازالت تستخدم حتى الآن مثل ميتوكسي البنزن الذي يسمى انيزول وإيتوكسي البنزن الذي يسمى فينيتول



عندما يرتبط الأكسجين بذرتي كربون مرتبطتين معاً في سلسلة كربونية مفتوحة أو حلقة، يعرف الإيتر الحلقي ثلاثي الرؤوس بالاسم العام "أبيوكسيد أو أكسيران" وتمثل هذه الايترات أهمية خاصة لأنها مشتقة من الأوليفينات المقابلة.



من الممكن أن تكون الإيترات حلقية لأن الأكسجين ثنائي الترابط ، وتصنف الإيترات الحلقية ضمن المركبات الحلقية غير المتجانسة ، ويعرف أكثرها بأسماء شائعة :



### . خواص الإيترات واستخداماتها

تتميز الإيترات بدرجات غليان منخفضة بسبب قطبيتها الضعيفة وعدم إمكانيتها تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، وبالتالي فإن درجات غليان الإيترات تصبح متقاربة مع درجات غليان الألكانات المماثلة لها بالأوزان الجزيئية ، وأخفض بكثير من درجات غليان الأغوال المماثلة ( الجدول الآتي ) .

تتصف الإيترات بأنها قليلة الانحلال في الماء وقل كثافة منه وتذيب المواد الدهنية ومعظم المركبات العضوية ، ولهذا تستخدم كمذيبات جيدة في الاستخدامات الصناعية والمخبرية وخاصة في عمليات الاستخلاص .

تبدو الحدود الدنيا من الإيترات سوائل في درجات الحرارة العادية ، وهي عديمة اللون وسهلة التطاير عدا ثنائي ميثيل الإيتر وإيثيل ميثيل الإيتر فهي غازات في درجات الحرارة العادية . تبدو من جهة أخرى الحدود العليا من الإيترات الأليفاتية مثل  $C_{17}H_{35}OC_{17}H_{35}$  مركبات صلبة، أما الإيترات العطرية فغالباً ما تكون صلبة.

يعرف ثنائي إيثيل الإيتر بالاسم الشائع ( الإيتر ) وهو من أهم حدود هذه السلسلة وهو قابل للتطاير بشكل سريع ، وتشتعل أبخرته بتماس اللهب ، ويشكل مزيجاً متفجراً مع الهواء . يتأكسد الإيتر عندما يتعرض للهواء مدة طويلة ، فيشكل فوق أكسيد الإيتر وهو سائل زيتي كثيف ، ينفجر تلقائياً عند التبخير ، لذا يحوي الإيتر التجاري  $Et_2O$  كميات قليلة من الغول الإيثيلي وأثراً من الماء ، وذلك لمنع تشكل فوق الأكسيد المقابل .

يعتبر ثنائي إيثيل الإيتر  $Et_2O$  ورباعي هيدروفران والديوكسان-4,1 و 2,1 - ثنائي متوكسي الإيثان من أكثر الإيترات استخداماً.

الجدول بعض الخواص الفيزيائية للإيترات

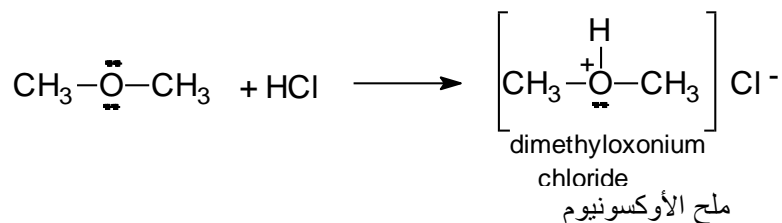
الإيتر	درجة الانصهار (س)	درجة الغليان (س)	الكثافة $d^{20}$
ثنائي ميثيل الإيتر	- 140	25 -	0.66
ثنائي إيثيل الإيتر	- 116	35	0.714
إيثيل ميثيل الإيتر	-	8	0.725
إيثيل بروبيل الإيتر	- 79	63.6	0.739
ثنائي بروبيل الإيتر	- 122	91.0	0.741
ثنائي إيزوبروبيل الإيتر	- 86	68.0	0.74
ثنائي فينيل الإيتر	27	259	1.07
أكسيد الإيثيلين	- 113	10.7	0.878
رباعي هيدروالفوران	- 108	66	0.889
الديوكسان	11	101.0	1.035

### . تفاعلات الإيترات

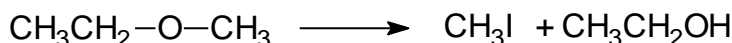
تتفاعل الإيترات مع عدد محدود جداً من الكواشف . غير أن وجود الأكسجين في بنية الإيترات يجعلها ذات خواص أساسية ، وبالتالي يمكن أن تتفاعل مع الحموض القوية مثل  $HBr$  و  $HI$  في درجات الحرارة العالية نسبياً .

تتمتع الإيترات بصفة أساسية نظراً لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الأكسجين . تعد الإيترات الأليفاتية البسيطة أكثر أساسية من الأغوال بسبب احتواء جزيئاتها على مجموعتين الكيليتين تتمتعان بتأثير تحريضي مانح ( + ) ، لذلك تعد الإيترات الأليفاتية أكثر أساسية من الإيترات العطرية بسبب مشاركة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الأكسجين في الإيترات العطرية في الترافق مع الالكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية ، وبالتالي فإن قدرتها على تثبيت البروتون تكون أقل مما هي عليه في الإيترات الأليفاتية .

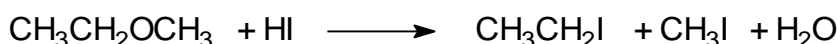
تعطي الإيترات الأليفاتية تحت تأثير الحموض أملاح ثنائي الكيل أوكسونيوم.



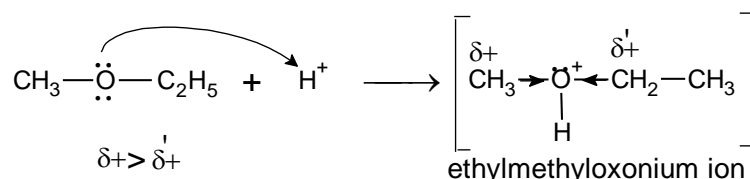
يؤدي تأثير الحمض HI المركز على الإيترات الأليفاتية البسيطة إلى تشكيل الغول وهاليد الالكان ، وذلك عبر تشكيل ملح الأوكسونيوم ، نلاحظ في حالة الإيترات غير المتناظرة أن هاليد الالكيل دوماً من الجذر الألكيلي الأصغر والغول من الجذر الأكبر



عند إجراء التفاعل في شروط قاسية ، مثلاً تسخين الإيتر بوجود زيادة من الحمض HI ، فإنه يتم تشكل جزيئين من هاليدات الالكيل حسب المعادلة :

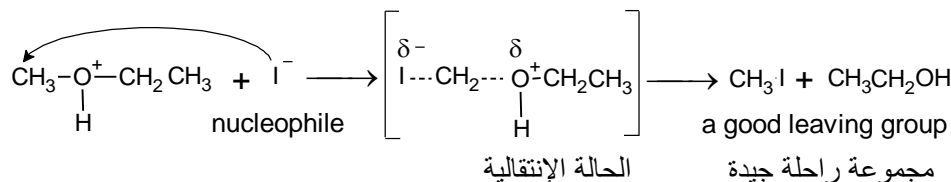


يبدأ التفاعل ببرتنة ذرة الأكسجين في الإيتر مشكلاً أملاح ثنائي الكيل أوكسونيوم



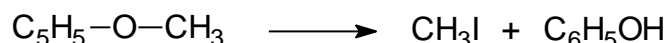
تزداد الشحنة الموجبة الجزئية على ذرات الكربون المرتبطة بالأكسجين ، وبالتالي تزداد فعالية المركز الالكتروفيلي الذي يخضع بسهولة لهجوم الكاشف النكليوفيلي ( شاردة اليوديد Iodide ion ) ، كما تسمح برتنة ذرة الأكسجين في الإيتر بتحويل الزمرة الراحلة الضعيفة ( - RO ) إلى زمرة راحلة جيدة هي جزيء الغول المعتدل ( ROH ) .

يهاجم النيوكليوفيل ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية والحاملة للشحنة الموجبة الأكبر (ذرة كربون مجموعة الميثيل ) ، لذلك يتشكل بنتيجة التفاعل يود الميثان وليس يود الإيتان .



يتحول الغول المتشكل (الغول الايتيلي) عند استخدام زيادة من الحمض HI إلى يود الايتان وفق تفاعل تبادل نكليوفيلي S<sub>N</sub>2

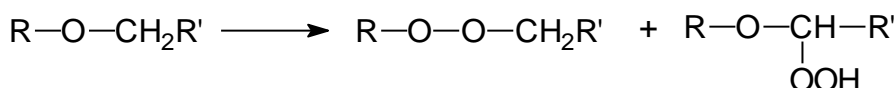
يؤدي انقسام الرابطة الإيترية في الإيترات غير المتناظرة ، التي يكون فيها أحد الجذرين عطرياً إلى تشكل هاليد الالكان والفينول الموافق:



الفينول

تشبه آلية التفاعل هنا آلية التفاعل السابق باستخدام الإيترات الأليفاتية البسيطة ، إلا أنه لا يتم استبدال لاحق للمجموعة -OH في الفينول بذرة يود للحصول على يود البنزن ، وذلك نتيجة لقوة الرابطة بين الأكسجين وذرة الكربون في الحلقة العطرية (نتيجة مشاركة الزوج الالكتروني الحر على الأكسجين في الطنين مع الالكترونات π في الحلقة العطرية ) .

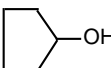
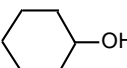
تتأثر الإيترات بالأكسجين ، وهي حساسة لوجوده ، حيث تتحول معظم الإيترات عند تركها عرضة للهواء الجوي إلى مركبات غير ثابتة ( بآلية الجذور الحرة ) تعرف بفوق الأكاسيد peroxides ( فوق الأكاسيد ) ، كما يمكن أن تعطي أيضاً هيدرو فوق أكاسيد hydroperoxides .



تعتبر مركبات فوق الأكاسيد وهيدرو فوق الأكاسيد مركبات غير ثابتة وقابلة للانفجار ، ومن الضروري الكشف عن هذه المركبات في الإيترات البسيطة . ( يتم الكشف عن فوق الأكاسيد بأخذ عينة من الإيتز ويضاف إليها محلول يود البوتاسيوم ، ففي حالة وجود مركبات فوق الأكاسيد يتأكسد اليود في يود البوتاسيوم إلى اليود الحر  $I_2$  الذي يلون المحلول بلون بني . يتم الكشف عن اليود المتشكل بإضافة مطبوخ النشاء إلى العينة الذي يعطي بتفاعله مع اليود لوناً أزرق ) . يتم التخلص من مركبات فوق الأكاسيد من الإيترات وذلك بمعالجة الإيترات بقلوي أو بالمرجعات مثل سلفيت الصوديوم  $Na_2SO_3$  أو كبريتات الحديد  $FeSO_4$  .

يتميز الإيتز الإيتيلي التجاري بأنه أكثر الإيترات استخداماً في المختبر . وتضاف إليه كمية صغيرة من الغول الإيتيلي وأثار ( قليلاً ) من الماء ، وذلك لتنشيط عملية الأكسدة ولتجنب تشكل فوق الأكاسيد فيه .

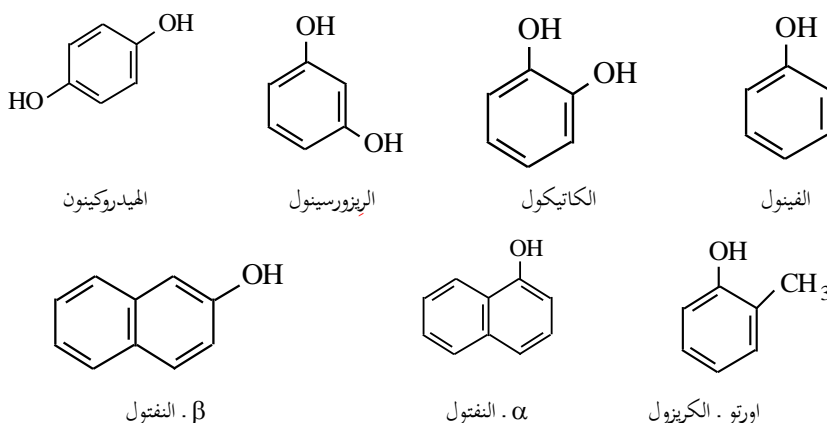
### الخواص الفيزيائية لبعض الأغوال

الصيغة	الاسم	mp (°C)	bp (°C)	$d^{20}$ g / ml	الانحلالية في الماء (g / 100 ml H <sub>2</sub> O)
CH <sub>3</sub> OH	Methanol	-97	64.7	0.792	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Ethanol	-117	78.3	0.789	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Propyl alcohol	-126	97.2	0.804	∞
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	Isopropyl alcohol	-88	82.3	0.786	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Butyl alcohol	-90	117.7	0.810	8.3
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH	Isobutyl alcohol	-108	108.0	0.802	10.0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	sec-Butyl alcohol	-114	99.5	0.808	26.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	tret-Butyl alcohol	25	82.5	0.789	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Pentyl alcohol	-78.5	138.0	0.817	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	Hexyl alcohol	-52	156.5	0.819	2.4
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	Heptyl alcohol	-34	176	0.822	0.6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	Octyl alcohol	-15	195	0.825	0.2
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH	Nonyl alcohol	-5.5	212	0.827	0.05
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> OH	Decyl alcohol	6	228	0.829	-
CH <sub>2</sub> = CHCH <sub>2</sub> OH	Allyl alcohol	-129	97	0.855	-
	Cyclopentanol	-19	140	0.949	-
	Cyclohexanol	24	161.5	0.962	3.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	Benzyl alcohol	-15	205	1.046	4
CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	Ethylene glycol	-12.6	197	1.113	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	Propylene glycol	-59	187	1.040	∞
CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Trimethylene glycol	-30	215	1.060	∞

تشكل المجموعة -SH روابط هيدروجينية ضعيفة جداً ولذلك تكون درجة غليان الماء H<sub>2</sub>O ( 100°س ) أعلى من درجة غليان كبريت الهيدروجين H<sub>2</sub>S ( -61°س ) ، وتكون درجة غليان الأغوال ( الميثانول : 66°س ) أعلى من درجات غليان التيولات ( الميثانتيول CH<sub>3</sub>-SH : 6°س ) ، كذلك درجة غليان فلور الهيدروجين HF ( 19.5°س ) أعلى من درجة غليان HCl ( -85°س ) .

## الفينولات PHENOLS

الفينولات فهي مركبات عطرية ترتبط فيها زمرة هيدروكسيلية ( أو أكثر ) مباشرة بالحلقة العطرية ، ويدعى أبسط حد في هذه الطائفة من المركبات بالفينول وفيما يلي صيغ بعض الفينولات وأسمائها الشائعة ( بحث المركبات العطرية )



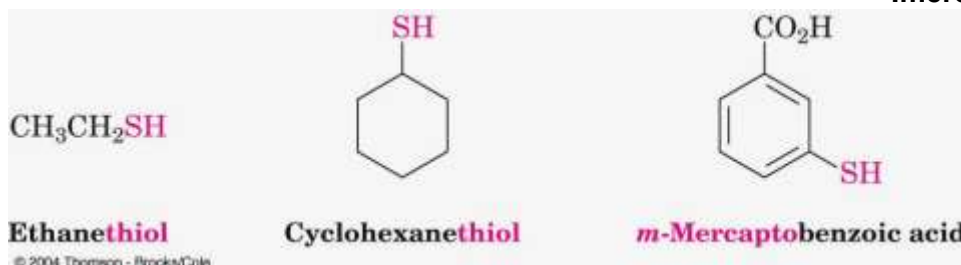
## التيلولات والسلفيدات

### مقدمة :

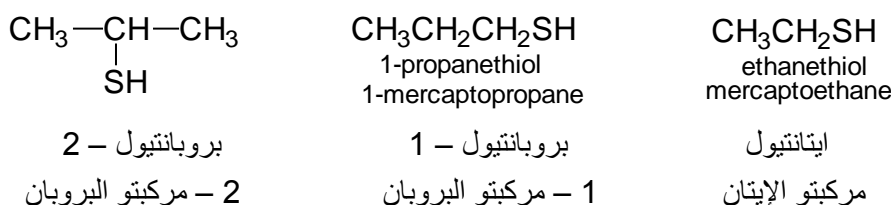
يقع الكبريت (  $1s^2, 2s^2, 2p^4, 3s^2, 3p^6, 3d^0$  ) مباشرة بعد الأكسجين (  $1s^2, 2s^2, 2p^4$  ) في المجموعة السادسة من جدول التصنيف الدوري للعناصر، فمن الطبيعي أن تكون كيمياء هذين العنصرين متشابهة في بعض الأحيان ، ومختلفة في أحيانٍ أخرى لأن ذرة الكبريت أكبر من ذرة الأكسجين وأقل كهروسلبية منها وتملك المدار d الفارغ .

## التيلولات Thiols

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



أي تسمى التيلولات وفق التسمية المنهجية بإضافة الحزمة أو المقطع تيول thiol إلى اسم الفحم الهيدروجيني الموافق أو باستخدام البادئة مركبتو mercapto متبوعة باسم الفحم الهيدروجيني الموافق ، ويشار إلى موقع المجموعة -SH برقم ذرة الكربون المرتبطة بها .



بدل المقطع تيول Thio في اسم مركب ما على أن ذرة كبريت حلت مكان الأكسجين في المركب العضوي، وتدعى التيلولات في نمط التسمية الشائعة مركبتانات ، حيث يذكر اسم الجذر الألكيلي متبوعاً بكلمة مركبتان :





تسمى التيولات العطرية البسيطة بالتيوفينولات ، فالمركب  $C_6H_5SH$  يسمى التيوفينول thiophenol .

### . الخواص الفيزيائية للتيولات

تتصف التيولات الدنيا بأنها مركبات سائلة ذات رائحة كريهة ، ويمكن تمييزها من خلال رائحتها ولو كانت بكميات قليلة جداً ، لذلك يضاف إيزو أميل مركبتان بكميات قليلة إلى الغاز المنزلي للكشف عن تسرب الغاز .

تملك التيولات درجات غليان منخفضة ، إذا ما قورنت بدرجات غليان الأغوال الموافقة ، ويعود السبب في ذلك إلى عدم وجود روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها (باعتبار أن الكبريت أقل كهروسلبية من الأكسجين فإن التيولات أقل قدرة على تشكيل روابط هيدروجينية من الأغوال ) ، ولهذا السبب أيضا تكون أقل انحلالاً من الأغوال .

### . الفعالية الكيميائية عند التيولات

تعتبر الرابطة S - H في التيولات أكثر قابلية للاستقطاب من الرابطة O - H في الأغوال ، على الرغم من أن ذرة الأكسجين أكثر كهروسلبية من ذرة الكبريت ، وبالتالي فإن التيولات أكثر حمضية من الأغوال الموافقة ، وذلك لأن ذرة الكبريت أكبر حجماً من ذرة الأكسجين ، فهي تتمكن بسهولة أكبر من حمل الشحنة السالبة الناتجة . يبين الجدول التالي قيم الـ  $pK_a$  لبعض التيولات والأغوال.

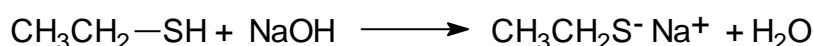
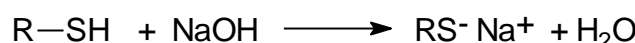
الجدول : قيم الـ  $pK_a$  لبعض التيولات والأغوال .

المركب	$CH_3CH_2OH$	$CH_3CH_2SH$	$C_6H_5SH$	$C_6H_5OH$
$pK_a$	15.9	10.5	6.5	10.0

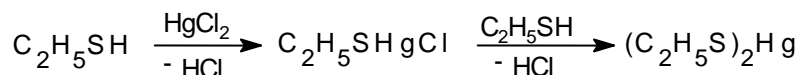
يظهر بوضوح عند مقارنة قيم الـ  $pK_a$  للتيولات والأغوال الموافقة بأن التيولات هي الأكثر حموضة . وعلى الرغم من أن التيولات أقل أساسية من الأغوال ، إلا أنها مع ذلك نكليوفيلات قوية ، وبخاصة أملاحها القلوية مثل إيتان تيولات الصوديوم  $CH_3CH_2SNa$  ، فشاردة إيتان تيولات  $CH_3CH_2S^-$  أقوى كنكليوفيل من شاردة إيتوكسيد الصوديوم  $CH_3CH_2O^-$

### أ - الصفة الحمضية للتيولات

تسلك التيولات سلوك الحموض الحقيقية ، فهي أكثر حموضة من الأغوال ، حتى إنها أكثر حموضة من الماء ، لذلك فهي تتفاعل مع محاليل القلويات ( NaOH, KOH ) وتشكل الأملاح الموافقة .



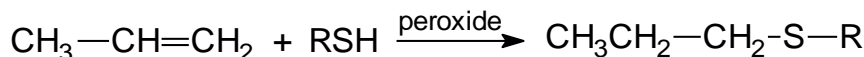
كما تشكل التيولات أملاحاً غير منحلة مع بعض المعادن الثقيلة ( Hg, Pb ):



### ب - تفاعلات الضم عند التيولات

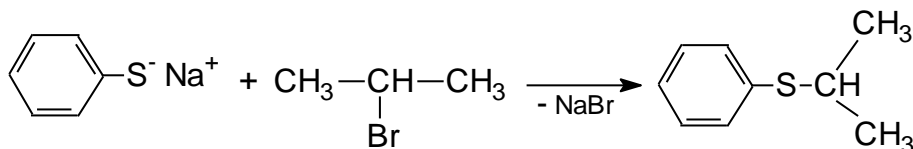
تتضم التيولات إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكيونات مشكلة تيو اسيتالات thioacetals وتيو كيتالات tioketals ، على الترتيب .

تتشكل الجذور الحرة  $RS^\cdot$  بسهولة من التيولات ، ولذا تضاف إلى الالكينات في تفاعل ضم عبر آلية الجذور الحرة بشكل جيد وسهل وتعطي السلفيدات ( تيو الايترات ) .



### ج - التبادل مع المشتقات الهالوجينية

تتفاعل التيولات مع المشتقات الهالوجينية وفق التبادل  $S_N$  وتعطي تيو الإيترات الموافقة (السلفيدات) .

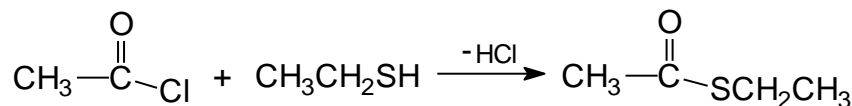


ثيو فئات الصوديوم

2 - فينيل ثيو البروبان

## د - التفاعل مع مركبات كلوريد الحموض

تتفاعل الثيولات أو أملاحها مع مركبات كلور الحموض مشكلة ثيو الإسترات



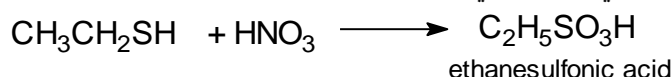
## هـ - الأكسدة

تتم أكسدة الثيولات على ذرة الكبريت فيها وذلك بخلاف الأغوال التي تتم فيها الأكسدة على ذرة الكربون ، وتؤدي أكسدتها اللطيفة بالكواشف المؤكسدة الضعيفة (  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{I}_2$  ) إلى تشكل ثنائي السلفيدات المقابلة ، بينما تعمل المؤكسدات الأقوى مثل  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  على تحويل ثنائي السلفيد إلى حمض السلفونيك .



diethyldisulfide

ثنائي إيثيل ثنائي سلفيد

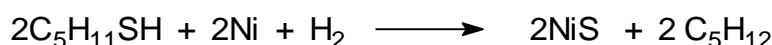


ethanesulfonic acid

حمض إيثيل السلفونيك

## و - الإرجاع

ترجع الثيولات بالهيدروجين بوجود نيكل رينية إلى الفحوم الهيدروجينية الموافقة :



ولهذا التفاعل أهمية صناعية كبيرة في عمليات معالجة النفط لإزالة الثيولات والمركبات الكبريتية الأخرى من قطرات الفحوم الهيدروجينية .

## السلفيدات ( ثيو الإيترات )

تتميز السلفيدات بأنها المركبات الكبريتية المقابلة للإيترات ، ويطلق عليها اسم ثيو الايترات ولها الصيغة العامة  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$  ، وتعتبر كمشتقات لكبريت الهيدروجين استبدلت فيه ذرتا الهيدروجين بجذري الكيلين أو أريلين .

## . تسمية السلفيدات

تسمى السلفيدات بحسب نمط IUPAC باستخدام العائدة الكيل ثيو متبوعة باسم الفحم الهيدروجين الموافق للجذر الأطوال ، ويشار إلى موقع مجموعة الألكيل ثيو برقم يحدد موقعها في سلسلة الفحم الهيدروجيني ، كما يمكن تسميتها كالإيترات باستبدال كلمة **السلفيد** بكلمة **الايتر** ، وتوضح الأمثلة التالية ذلك :



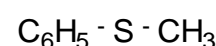
1 - ( إيثيل ثيو ) البروبان

( إيثيل برويل السلفيد )



( إيثيل ثيو ) الإيتان

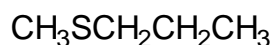
( ثنائي إيثيل السلفيد )



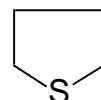
( فينيل ثيو ) البنزن

( ثنائي فينيل السلفيد )

تعد هذه المركبات أيضاً كبريت هيدروجين ثنائية الألكيل ، ويكون الاسم في هذه الحالة مركب كبريت متبوعاً باسم الجذرين الألكيلين . كما تستعمل البادئة ثيا thia في المركبات الحلقية غير المتجانسة :



كبريت الميثيل والبروبيل



ثيا حلقى البنتان

### الخواص الفيزيائية للسلفيدات

تتصف السلفيدات بأنها مركبات سائلة ، وتملك درجات غليان قريبة من درجات غليان التيولات المماثلة لها بالوزن الجزيئي ، فمثلاً يغلي الإيثان ثيول  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  بالدرجة 37° س ويغلي كبريت ثنائي الميثيل  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  عند الدرجة 38° س . السلفيدات لا تنحل في الماء ولكنها تنحل في الكحولات والإيترات بشكل جيد ، وتملك رائحة تشبه رائحة الإيترات .

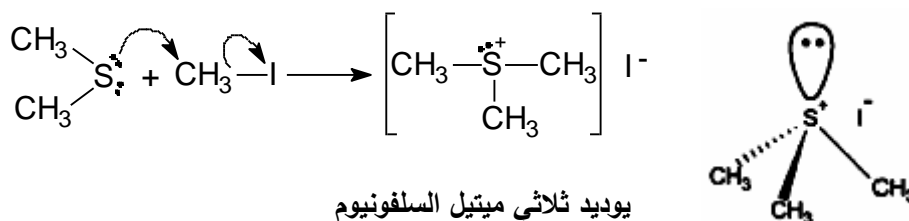
### 11 - 2 - 3 . الفعالية الكيميائية عند السلفيدات

تنتمي السلفيدات إلى أسس لويس الضعيفة ، ولكنها تعتبر كواشف نيوكليوفيلية قوية ، فهي قادرة على تشكيل أملاح ثابتة مع الشوارد المعدنية وخاصة الزئبق :



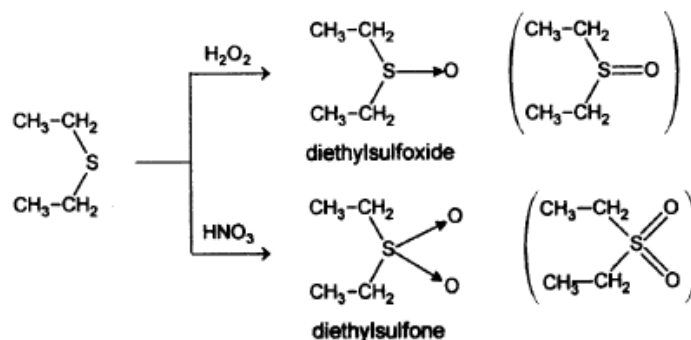
أ - تشكيل أملاح السلفونيوم

تشكل السلفيدات مع المشتقات الهالوجينية أملاح السلفونيوم ثلاثية الألكيل وفق الآلية  $\text{S}_\text{N}2$  ، وهي على الأغلب مركبات صلبة ، أكثر ثباتاً واستقراراً من أملاح الأوكسونيوم .



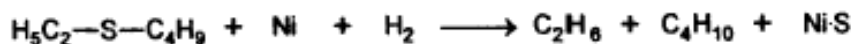
ب - الأكسدة

تؤدي أكسدة السلفيدات إلى الحصول على نواتج مختلفة تبعاً للعامل المؤكسد المستخدم وكميته . تعطي الأكسدة المعتدلة للسلفيدات باستخدام الماء الأكسجين السلفوكسيدات sulfoxides ، أما الأكسدة القوية باستخدام حمض الآزوت فتؤدي إلى الحصول على السلفونات sulfones :



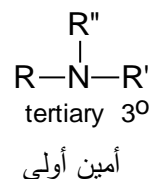
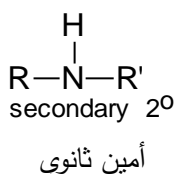
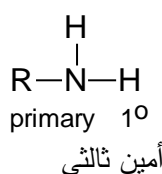
ج - الإرجاع

يعطي إرجاع السلفيدات بالهيدروجين بوجود نيكل رينية إلى الفحوم الهيدروجينية الموافقة :

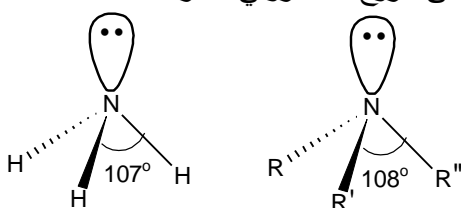


## الأمينات

تشتق الأمينات من النشادر بعد إبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بجذر الكيلي أو أريلي أو أكثر ، وتصنف الأمينات إلى أولية وثانوية وثالثية ، وذلك تبعاً لعدد المتبادلات المرتبطة مباشرة بذرة الآزوت .



تشبه ذرة الآزوت في معظم الأمينات ذرة الآزوت في النشادر ، وتملك تهجيناً قريباً من التهجين  $sp^3$  الرباعي الوجوه ، على الرغم من وجود ثلاث روابط مشتركة فقط في هذه الجزيئات ، أي أن الشكل الفراغي للنشادر ( أو للأمينات ) يكافئ رباعي وجوه منتظم تشغل ذرة الآزوت مركزه ، وتشغل ذرات الهيدروجين الثلاث أو (المجموعات الألكيلية) رؤوسه الباقية ، أما الرأس الرابع فيشغله المدار الحاي على الزوج الإلكتروني الحر

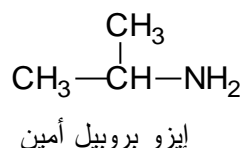
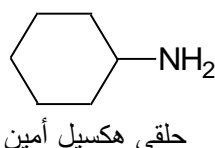
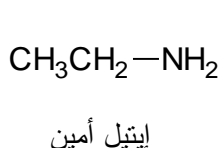


تكون الرابطة N-H في الأمينات الأولية والثانوية قطبية ، إلا أنها أقل قطبية من الرابطة O-H في الأغوال ، كما أن وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الآزوت يمنحها صفتين هما الصفة الأساسية والصفة المحبة للنوى ( الصفة النكليوفيلية ).

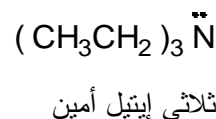
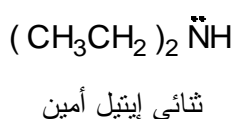
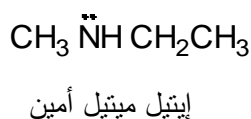
يشارك الزوج الإلكتروني الحر لذرة الآزوت في حالة المركبات العطرية بحادثة الطنين مع الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية (بحث البنزن ) ، مما يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية في الحلقة العطرية ، وبالتالي فإن المجموعة  $-NH_2$  تنشط تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروليفية وتوجه المتبادلات اللاحقة إلى المواقع أورثو و بارا .

### 10 - 1. تسمية الأمينات

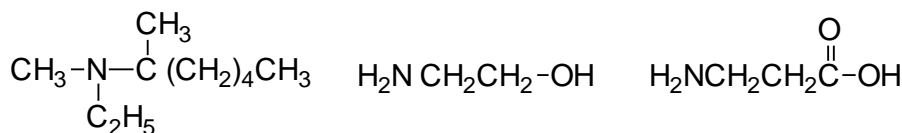
تسمى الأمينات الأليفاتية بذكر أسماء الجذور الألكيلية المرتبطة بذرة الآزوت متبوعة بكلمة أمين amine أو بذكر اسم السلسلة أو الحلقة المرتبطة بذرة الآزوت متبوعة بكلمة أمين :



تسمى الأمينات أحادية وثنائية التبادل ( الأمينات الثانوية والثالثية ) بطريقة مماثلة ، وعندما يرتبط جدران ألكيليان متشابهان أو أكثر بذرة الآزوت فيسبق اسم الجذر بمقطع ثنائي ( di ) أو ثلاثي ( tri )



نلجأ إلى التسمية المنهجية إذا كان الأمين أكثر تعقيداً ، حيث تستخدم البادئة أمينو amino متبوعة باسم الفهم الهيدروجيني الموافق ، عندما ترتبط ذرة الآزوت مباشرة بجذر الكيلي ، عندها يذكر اسم هذا الجذر مسبقاً بالحرف -N- ومتبوعاً بالمقطع أمينو .



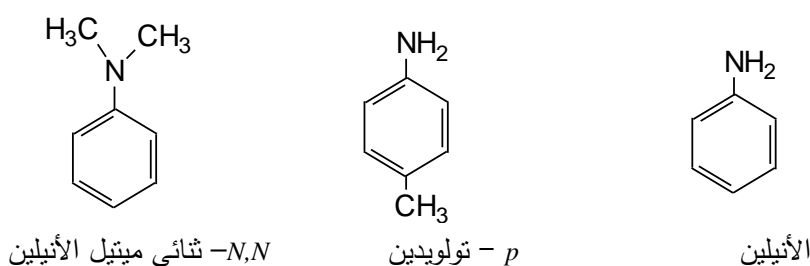
3- أمينو حمض البروبانويك 2 - أمينو الإيتانول 2- (N- إيتيل -N- ميتيل) أمينو الهبتان

تسمى أملاح الأمونيوم باسم المجموعات الألكيلية المبدلة في شاردة الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$  ، وتدعى مركبات الأمونيوم التي استبدلنا فيها مجموعات ألكيلية بذرات الهيدروجين جميعها بأملاح الأمونيوم الرباعية



رباعي ميتيل كلور الأمونيوم ميتيل ثلاثي إيتيل يود الأمونيوم

تسمى الأمينات العطرية التي تكون فيها زمرة الأمينو مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية كمشتقات لأبسط الأمينات العطرية أنيلين aniline ، وتسمى بعض الأمينات العطرية بأسماء خاصة مثل أمينو تولوين والذي يسمى تولويدين toluidine .

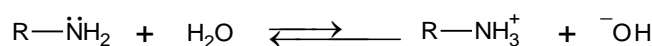


## 10 - 2 . خواص الأمينات

تشبه الأمينات الأليفاتية البسيطة النشادر ، ويمكن أن نميز في الأمينات الأولية والثانوية الروابط الهيدروجينية ( $\text{N}-\text{H} \dots \text{N} \dots$  ) ، ولكنها أضعف من الروابط الهيدروجينية التي تقابلها في الأغوال ( $\text{O}-\text{H} \dots$  ) فالأزوت أقل كهربية من الأكسجين . من المتوقع إذن أن تكون درجات غليان الأمينات أقل من درجة غليان الأغوال المقابلة ، ولكنها أعلى من درجات غليان الألكانات ذات الكتلة الجزيئية القريبة . أما الأمينات الثالثية ، حيث لا يوجد روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، فإن لها درجة غليان أعلى بقليل من درجات غليان الهيدروكربونات المقابلة ، ولكنها أقل من درجة غليان الأمينات الثانوية والأولية ذات الكتلة الجزيئية ذاتها

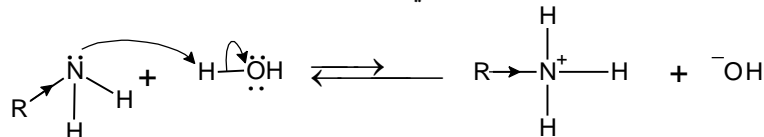
## 10 - 4 . أساسية الأمينات

تمتزج الأمينات التي تحوي خمس ذرات من الكربون أو أقل - مثل النشادر - في الماء ، وتكون محاليلها قلوية التفاعل ، كما تتحلل الأمينات في الحموض المخففة ، فتشكل أملاح الأمونيوم الذوابة . ويتعبّر آخر الأمينات أسس ضعيفة ، وهي أكثر أساسية من الماء ، ولكنها أقل أساسية بكثير من شوارد الهيدروكسيد وشوارد الألكوكسيد والكريبانونات يعبر عن قوة الأساس بقيمة  $pK_b$  ، فكلما كانت قيمة  $pK_b$  صغيرة كان المركب أكثر أساسية .

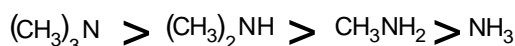


$$K_b = \frac{[\text{R}-\text{NH}_3^+][\ddot{\text{O}}\text{H}^-]}{[\text{R}-\text{NH}_2]} ; pK_b = -\log K_b$$

تزداد أساسية الأمينات الأليفاتية بالنسبة للنشادر كلما ارتفعت الكثافة الإلكترونية على الآزوت ، لذلك يكون الأمين الأولي أكثر أساسية من النشادر ، والأمين الثانوي أكثر أساسية من الأمين الأولي في المحاليل المائية ، ويعود سبب ذلك إلى ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة الآزوت ، فتزداد الكثافة الإلكترونية عليه وبالرغم من ذلك تكون الأمينات الثالثية أقل أساسية من الأمينات الأولية والثانوية في **المحاليل المائية فقط** . كما يفسر ذلك على أساس الفعل التحريضي الدافع للإلكترونات للمجموعة الألكيلية ، فالمجموعة الألكيلية تدفع الإلكترونات ، وبالتالي فهي تثبت شاردة الكيل أمونيوم الذي ينتج بتفاعل حمض - أساس ، لذا فهي تعمل على إنقاص الشحنة الموجبة .



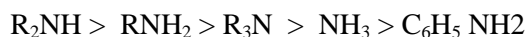
وبذلك ترتب الأمينات بحسب ازدياد أساسيتها في الطور الغازي كما يلي :



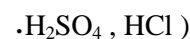
يشير هذا الشذوذ الواضح إلى أنه في المحاليل المائية تكون شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الأولية والثانوية بالحلمهة أكثر ثباتاً من شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الثالثية نتيجة لتشكيل الروابط الهيدروجينية بين ذرات الهيدروجين فيها وجزيئات الماء . فشاردة الأمونيوم المتشكلة من الأمين الثالثي  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$  تملك ذرة هيدروجين واحدة ، وبالتالي تستطيع تشكيل رابطة هيدروجينية واحدة مع جزيئات الماء ، في حين نجد أن شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الأولية والثانوية تحتوي على ثلاث ذرات هيدروجين أو ذرتين على الترتيب ، وبالتالي تستطيع تشكيل ثلاث روابط هيدروجينية أو رابطتين على الترتيب ، وهذا يجعل الأمينات الثالثية أقل أساسية من الأمينات الأولية والثانوية في المحاليل المائية .

تعتبر الأمينات العطرية أقل أساسية من الأمينات الأليفاتية ، وذلك نتيجة مشاركة الزوج الإلكتروني الحر على الآزوت في الطنين مع الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية .

أي ترتب الأمينات بحسب ازدياد أساسيتها في المحاليل المائية كما يلي :



تظهر أساسية الأمينات من الناحية العملية بتغييرها لون المشعرات وبتشكيلها أملاح مع الحموض المعدنية مثل (



**تمرين :**

اكتب صيغ هذه الاملاح مع الانيلين وثنائي ميثيل أمين



مكتبة  
A to Z