

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

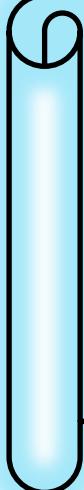
السنة : الثالثة



٩

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الرابعة/نظري/تنزيل دكتور



{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat A to Z : Facebook Group

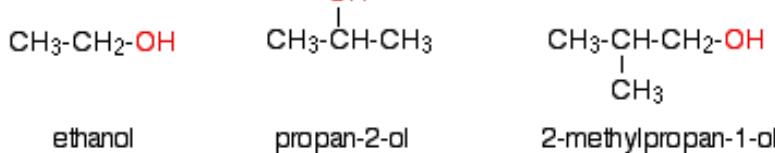
كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

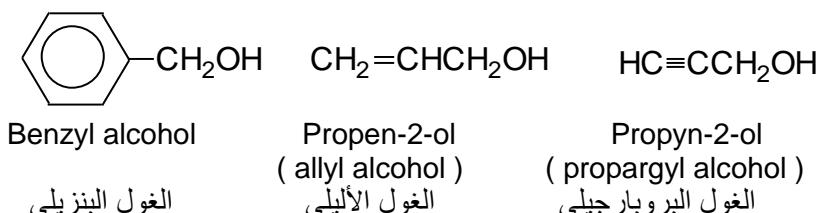


الأغوال والإيترات Alcohols and Ethers**1. مقدمة**

تعد الأغوال مركبات مشتقة من الألkanات باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بالمجموعة $-OH$ group على سبيل المثال :



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

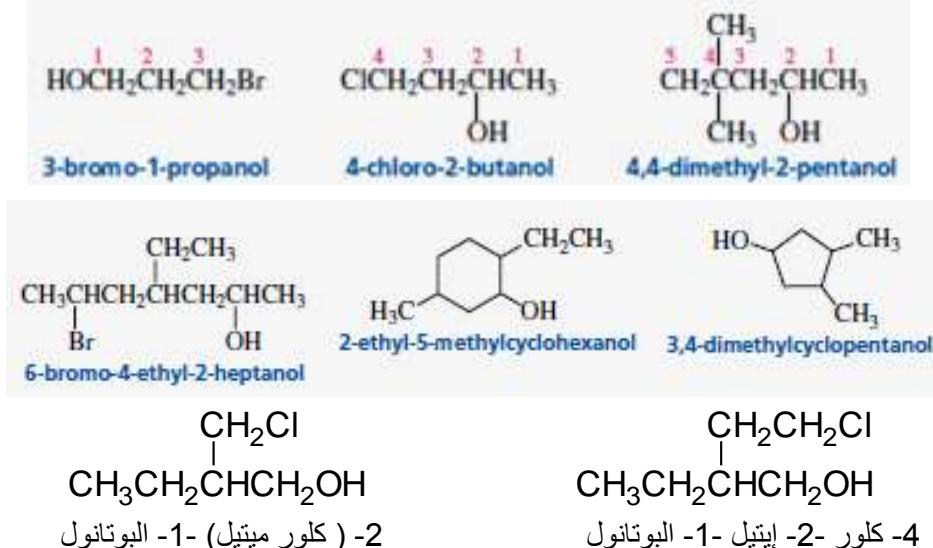


تدعى المركبات التي تملك ذرة هيدروكسيلية متصلة مباشرة بحلقة عطرية بالفينولات phenols .

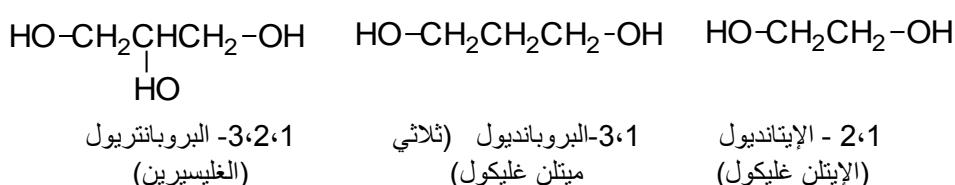
2. التسمية :Nomenclature

قواعد IUPAC في تسمية الأغوال : IUPAC Rules for Naming Alcohols

- يتم اختيار أطول سلسلة كربونية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل hydroxyl group وتحتاج بمثابة السلسلة الأم.
- يشتق اسم السلسلة الأم من اسم الـ **الاكان** alkane الموافق بعد حذف النهاية (-e) واستبدالها بالقطع ول (-ol).
- ترقم ذرات الكربون في السلسلة من الطرف الأقرب إلى مجموعة الهيدروكسيل hydroxyl group .
- ترقم المتبادلات طبقاً لمواضعها في السلسلة وترتباً المتبادلات وفقاً للترتيب الهجائي اللاتيني alphabetical order .

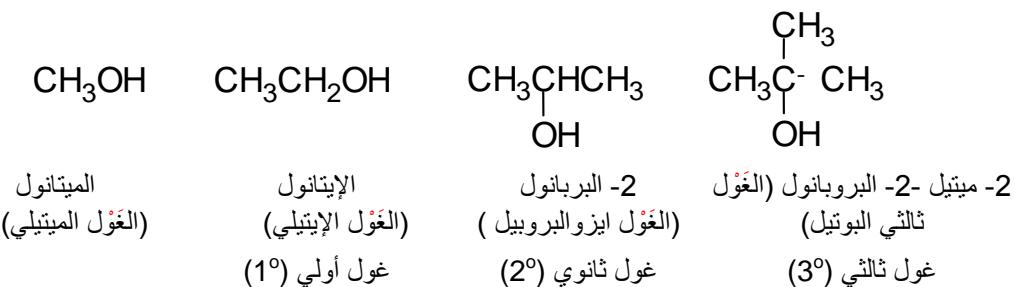


يعرف المركب العضوي الذي يحوي زمرة هيدروكسيل باسم **ديول diol** " أو بالاسم الشائع **غликول** .



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 ثالثية (3°) كما في المركبات التالية :



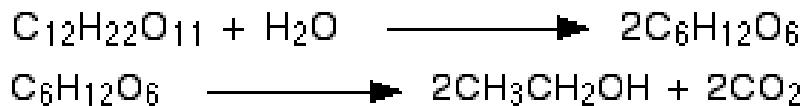
- Methyl (C has 3 H's).
- Primary (1°) (C has two H's, one R).
- secondary (2°) (C has one H, two R's).
- tertiary (3°) (C has no H, 3 R's).

تحضير الأغوال :Preparation of Alcohols

تحضر الأغوال بطرق عدة باستخدام تفاعلات الضم addition reaction والتبادل substitution reaction وإضافة إلى الطرق الخاصة المستخدمة لتحضير الأغوال الدنيا reduction reaction.

تحضير الإيتانول بعملية التخمر : Making ethanol by fermentation

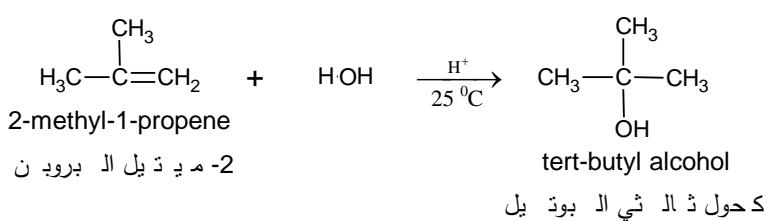
تستخدم هذه الطريقة لتحضير الإيتانول فقط ولا تستخدم لتحضير أغوال أخرى، إذ يمكن استخدام المواد السكرية المتبقية من عملية تنقية السكر (الميلاس)، أو الناتجة من حلمة نشاء Starch الحبوب والبطاطا كمواد أولية. وتكون الخطوة الأولى في هذه العملية هو تحويل السكريات المعقدة complex carbohydrates إلى سكريات بسيطة ، والذي يملك كل منها الصيغة الجزيئية $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، وبعد ذلك تقوم هذه الإنزيمات بتحويل السكر إلى إيتانول وثنائي أكسيد الكربون، يمكن وصف هذه التغيرات بمعادلات كيميائية بسيطة، لكن التفاعلات البيوكيمائية هي أكثر تعقيداً بكثير :



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

1 - تفاعلات الضم Addition reactions

أ. ضم الماء إلى الألكنات (إمامه الألكنات Hydration of alkenes) : تضم الألكنات 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

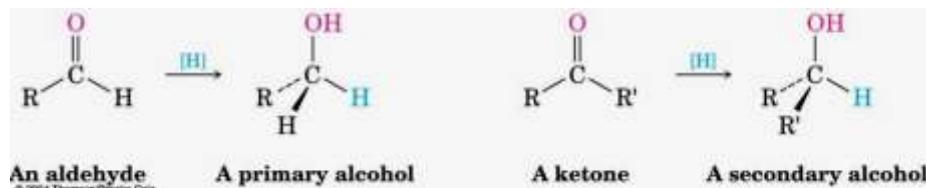
تفاعل المشتقات الهالوجينية الألكيلية بسهولة مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم وتعطي جنباً إلى جنب الأغوال المواقفة (تفاعل تبادل) والألكنات المواقفة (تفاعل حذف) . راجع بحث هاليدات الألكيل .

3- تحضير الأغوال بارجاع مركبات الكربونيل from Reduction of Carbonyl Compounds

يؤدي إرجاع مركبات الكربونيل إلى الحصول على الأغوال المواقفة .

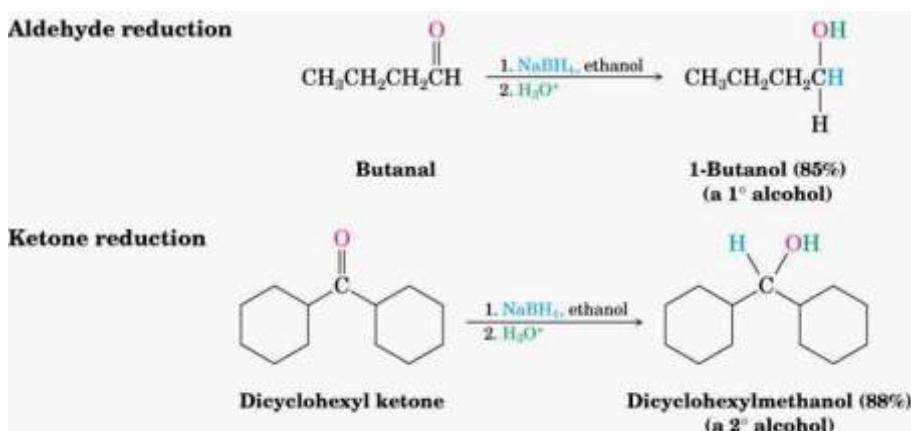
1- ارجاع الألدهيدات والكيتونات Reduction of Aldehydes and Ketones

- يعطي ارجاع الألدهيدات أغوالاً أولية .primary alcohols
- يعطي ارجاع الكيتونات أغوالاً ثانية .secondary alcohols

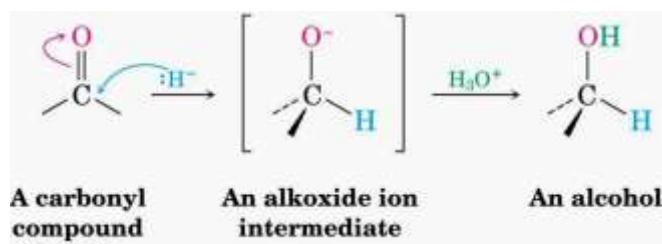


• كواشف الارجاع :Reduction Reagents

- الكافش NaBH_4 (Sodium Borohydride) : وهو غير حساس للرطوبة، لكنه كاشف ضعيف لا يستطيع ارجاع المجموعات الوظيفية الشائعة الأخرى.
- الكافش هيدريد الليثيوم والألمانيوم LiAlH_4 (Lithium aluminum hydride): وهو أكثر قوة من NaBH_4 ولكنه أقل نوعية وحساس جداً للماء. يتم في كلا الحالتين إضافة مكافئ من " H^- ".



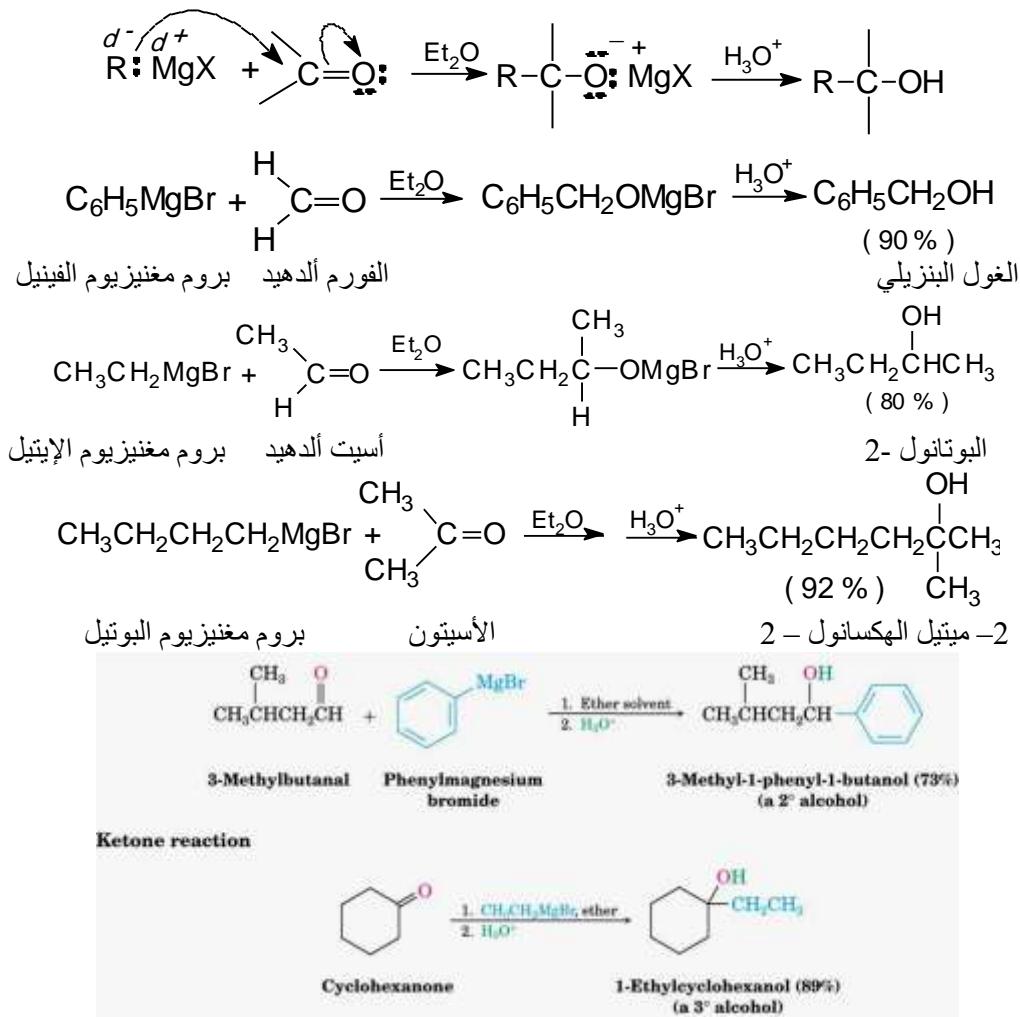
آلية التفاعل Mechanism of Reduction: يتم في التفاعل إضافة أيون الهيدрид " H^- " إلى ذرة كربون مجموعه الكربونيل (C=O) ويتشكل أيون الألكوكسيde ion الذي يقوم بتثبيت بروتون ويتشكل ناتج التفاعل.



3- تحضير الأغوال بتفاعل مركبات الكربونيل مع كواشف غرينيلار

Alcohols from Reaction of Carbonyl Compounds with Grignard Reagents

- تفاعل هاليدات الألکيل والارييل والفينيل (Alkyl, aryl, and vinylic halides) مع المغنزيوم في وسط من الايتر الجاف أو رباعي هيدروفوران tetrahydrofuran لإعطاء كواشف غرينيلار (RMgX) reagents.
- تفاعل كواشف غرينيلار 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

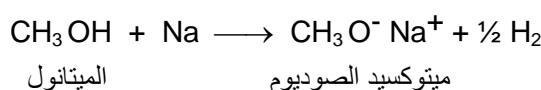
تستطيع جزيئات الأغوال بفضل احتوائها على زمرة الهيدروكسيل على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء ، لذا يمتزج الميتانول والإيتانول والبروبانول والغول ثالثي البوتيل ومعظم الأغوال متعددة الزمرة الهيدروكسيلية بالماء ، هذا وتحل بقية الأغوال في الماء قليلاً أو قد لا تحل فيه وذلك بحسب عدد ذرات الكربون ، من الممكن القول - إن كل زمرة هيدروكسيلية تجعل ثالث أو أربع ذرات كربون تتحل بالماء .

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

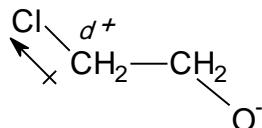


5. حموضة الأغوال والأثر التحربي

تكون ذرة الأكسجين في المجموعة الهيدروكسيلية مركزاً لشحنة سالبة واضحة لأن كهرسلبيتها أعلى من كهرسلبية 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 الفلوية وهيدريد الصوديوم) محررة الهيدروجين .



تناقص الحموضة النسبية للأغوال وفق الترتيب التالي : الأغوال الثالثية (pK_a) الغول ثالثي البوتيل (19)، الأغوال الثانوية (pK_a) 2-البروبانول (17.1)، الأغوال الأولية (pK_a) 1-البروبانول (16)، الميتانول (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 التحربي الذي تحدثه ذرة الكلور (ذرة ذات كهرسلبية عالية) عبر الرابطة كلور - كربون ، والذي يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية موجبة δ^+ على هذا الكربون ، ستعمل هذه الشحنة على جذب الكتروني الرابطة C – باتجاه الكربون المرتبط بالكلور، فتصبح الرابطة O – C أكثر قطبية.



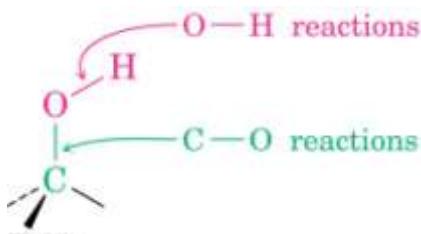
يتلاشى فعل الأثر التحربي في سلسلة كربونية مع تزايد عدد ذرات الكربون الفاصلة بين كربون الزمرة الهيدروكسيلية وكربون الهالوجين .

	الغول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CF}_3)_3\text{CH}_2\text{OH}$
pK_a	15.9	12.4	19.0	5.4	

6 . تفاعلات الأغوال

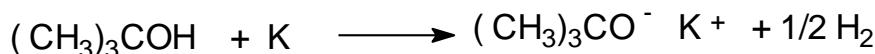
تصنف تفاعلات الأغوال في ثلاثة أنماط مختلفة هي :

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

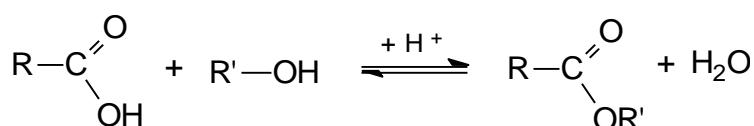


1-1. تفاعلات الرابطة H – O

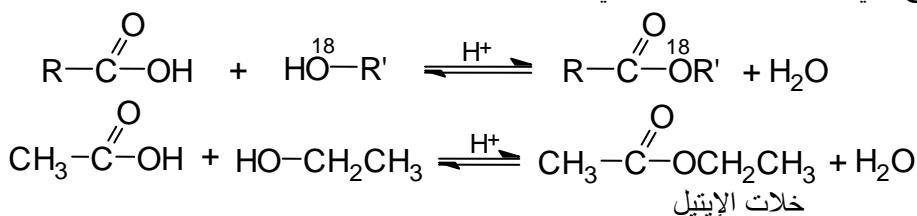
(أ) تفاعل الأغوال مع المعادن القلوية (تفاعل حمض أساس) فتشكل الألكوكسيدات المقابلة وتحرر الهيدروجين. تعد الألكوكسيدات من الأسس القوية المستخدمة في الأوساط المائية ومن الكوافير النكليوفيلية الجيدة أيضاً



(ب) تفاعل 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 :



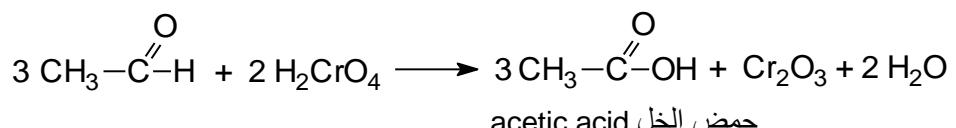
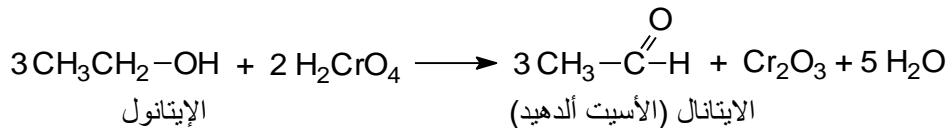
تتم إزاحة التوازن نحو اليمين باستخدام زيادة كبيرة من إحدى المواد المتفاعلة أو بازاحة أحد المنتجات من خليط التفاعل (و غالباً ما تتم إزاحة الماء بتقطيره تقطيراً أيزوتروبياً . كما تتوسط الحموض هذا التفاعل (عادة حمض الكبريت المركز) . وتجري معظم تفاعلات أسترة الأغوال توضيح الآلية المقترحة أن هيدروكسيل الماء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



٦-٢. أكسدة الأغوال :OXIDATION OF ALCOHOLS

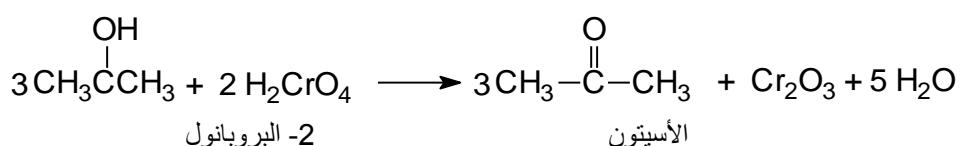
يستخدم في عملية الأكسدة محلول ثائي كرومات الصوديوم او البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريت او مايعرف بالمزيج الكرومي ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ or $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$).

تاكيد الأغوال الأولية إلى الدهيدات أو إلى أحماض كربوكسيلية حسب شروط التفاعل. في حالة تشكيل الحمض الكربوكسيلي يتم أولاً تشكيل الالدحيد ، الذي يتأكسد في مرحلة لاحقة إلى الحمض الكربوكسيلي الموقّف. عندما يراد الحصول على الالدحيد يتم استخدام زيادة من الغول وتنقير الالدحيد فور تشكيله.



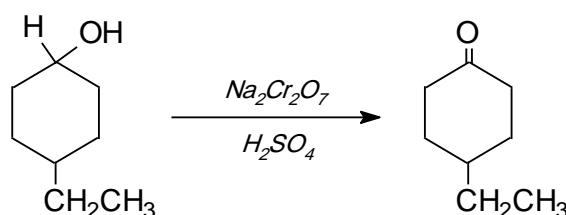
تغلي الألدهيدات عادة عند درجات حرارة أقل من درجة غليان الأغوال المقابلة أو الحموض الكربوكسيلية التي تنتج عنها . لذا يمكن أن تفصل هذه المركبات من وسط التفاعل بال نقطير عند تشكلاها ، أي يمكن أن تحضر الألدهيدات من الأغوال الأولية عند النقطير أول بأول .

تتأكّد الأعوّال الثانوية متّحّلة إلى الكيتوّنات المقابلة ، وفق المعادلة العامة التالية:



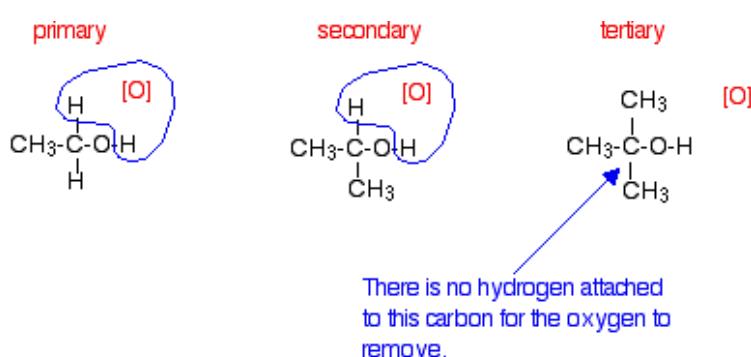
يتواءل التفاعل عند مرحلة تشكيل الكيتون ، فالكتيونات صعبة التأكسد حتى في شروط قاسية

تستخدم تفاعلات أكسدة الأغوال صناعياً لتحضير الألدهيدات أو الحمض الكربوكسيلي أو الكيتونات:



٤ - ايتيل حلقي، الهكسانون ٤ - ايتيل حلقي، الهكسانول

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

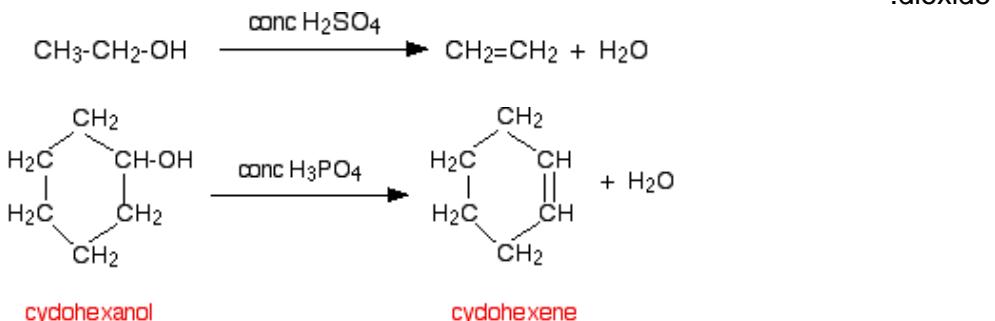


٣-٦. تفاعلات الرابطة C - O

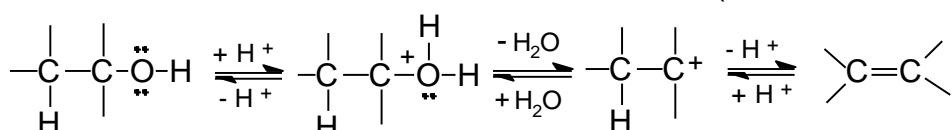
6-3-1. بلمهة الأغوال (نزع الماء من الأغوال) :THE DEHYDRATION OF ALCOHOLS

تفقد الأغوال جزيء ماء عند تسخينها بحضور الحموض القوية مثل حمض الكبريت المركز أو حمض الفوسفور المركز (H_3PO_4) (V) acid.

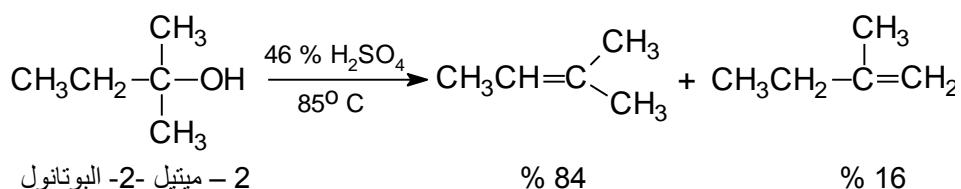
يفضل استخدام حمض الفوسفور في هذا التفاعل بدلاً من حمض الكبريت بسبب الخواص المؤكسدة لحمض الكبريت والتي تؤدي إلى تشكيل بعض الشوائب بسبب أكسدة قسمًا من الغول، وبنفس الوقت يرجع حمض الكبريت إلى ثانوي أكسيد الكبريت Sulphur dioxide .



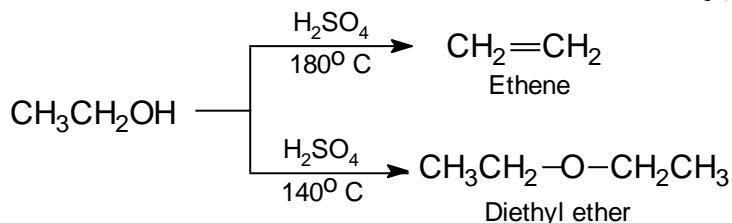
تفقد الأغوال جزيء ماء عند تسخينها مع الحموض القوية وتشكل بنتيجة ذلك الألkanات ، وذلك وفق آلية الحذف E1 أو E2 ، حيث تتفاعل الأغوال وكأنها من أسس لويس فهي تستقبل البروتون ، ومن ثم يتحرر جزيء من الماء ، وبروتون من ذرة الكربون المجاور (تفاعل حذف ، بحث الهايليدات).



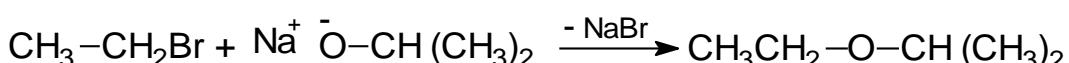
يحدث تفاعل نزع الماء من الأغوال بوجود حمض قوي بحيث يؤدي إلى الألken الأكثر ثباتية (الألken الأكثر تبادلاً).



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



ويجب الاشارة بأن الايترات غير المتناظرة تحضر بسهولة بتفاعل ويليامسون



تمرين

حضر شائىء، يوتيل الابتدا من الابتدا (الابتدا)

٦-٣-٢. 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

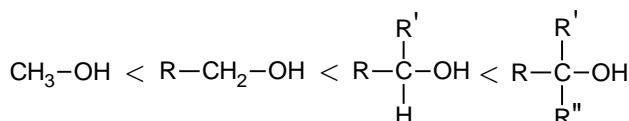
يؤدي تفاعل الأغوال مع هاليدات الهيدروجين إلى الحصول على هاليدات الألكيل، حيث يتم في هذا التفاعل استبدال زمرة الهيدروكسيل في الأغوال بذرة هالوجين، ولا يتم هذا التفاعل بشكل جيد إلا بوجود حمض قوي قد يكون هو نفسه هاليد الهيدروجين المستخدم أو يضاف للوسط حمض قوي مثل حمض الكبريت والتفاعل العام :



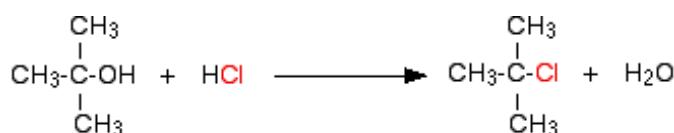
- تزداد فعالية الحموض الهالوجينية في هذا التفاعل وفق الترتيب التالي:



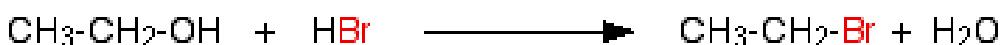
- كما تزداد فعالية الأغوال في تفاعل الاستبدال هذا وفق الترتيب التالي:

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

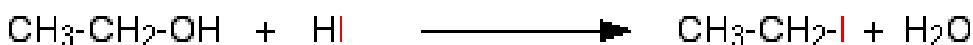
تفاعل الأغوال الثالثية Tertiary alcohols بسرعة مع حمض كلور الماء المركز concentrated hydrochloric acid ، بينما تتفاعل الأغوال الأولية والثانوية primary or secondary alcohols بدرجة حرارة الغرفة ويتشكل هاليد الألكيل الثالثي tertiary halogenoalkane ، بينما تتفاعل الأغوال الأولية والثانوية primary or secondary 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 لنقطير بروموم الكان .bromoalkane

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

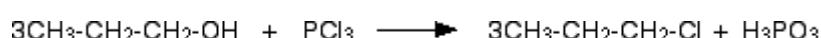
يتفاعل الغول في هذه الحالة مع مزيج من يوديد الصوديوم أو البوتاسيوم مع حمض الفوسفور المركز H3PO4 ، حيث يتشكل يوديد الهيدروجين hydrogen iodide الذي يتفاعل مع الغول ثم يتم فصل iodoalkane بال نقطير.



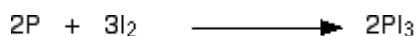
يستخدم حمض الفوسفور في هذا التفاعل بدلاً من حمض الكبريت لأن حمض الكبريت يوكسد iodide ions إلى لιود الحر ويتشكل hydrogen iodide iodine بصعوبة.

2-2-3-6. تفاعل الأغوال مع هاليدات الفوسفور :Reacting alcohols with phosphorus halides**(أ) التفاعل مع هاليدات الفوسفور الثالثية مثل PCl₃**

تفاعل الأغوال مع phosphorus(III) chloride السائل :



* تسخن الأغوال عادة مع مزيج من الفوسفور الأحمر والبروم أو اليود بدلاً من استخدام $(\text{PBr}_3 \text{ or } \text{PI}_3)$. يتفاعل الفوسفور أولاً مع البروم أو اليود لإعطاء phosphorus(III) bromide or iodide



** تفاعل هاليدات الفوسفور الثلاثية في المرحلة الثانية مع البروم أو اليود لإعطاء هالو الكان halogenoalkane الموفق:



ب) التفاعل مع هاليدات الفوسفور الخامسة : Reaction with phosphorus(V) chloride, PCl_5

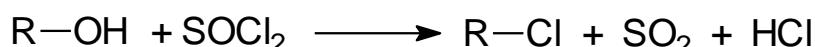
يتفاعل PCl_5 الصلب (phosphorus pentachloride) مع الأغوال بدرجة حرارة الغرفة معطياً ضباباً كثيفاً من غاز كلوريد الهيدروجين ، وتعد هذه الطريقة جيدة من أجل تحضير chloroalkanes على الرغم من أنه يعد اختباراً يستخدم للكشف عن المجموعة $-\text{OH}$ (test for -OH groups) في الكيمياء العضوية. ينبغي قبل اجراء التفاعل التخلص من جميع المركبات التي تتفاعل مع PCl_5 مثل الحموض الكربوكسيلي carboxylic acids التي تحتوي على (-COOH group) ، وبالتالي تتفاعل معه لأنها تحتوي على $-\text{OH}$ في المجموعة -COOH .



3-2-3. تفاعل الأغوال مع كلوريد التيونيل (أكسيد ثانوي كلوريد الكبريت SOCl_2)

Reacting alcohols with sulphur dichloride oxide (thionyl chloride)

يملك يتفاعل كلوريد التيونيل مع الأغوال بدرجة حرارة الغرفة لإعطاء chloroalkane وينتج عن التفاعل ثانوي أكسيد الكبريت SO_2 وكلوريد الهيدروجين HCl و يجب الانتباه بسبب سمية كل منها . Sulphur dioxide

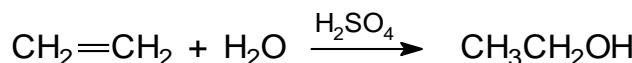


7 . بعض الأغوال المهمة

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

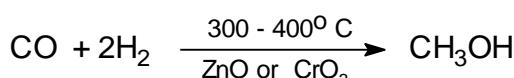


تصنع معظم الكميات المنتجة في العالم الآن من الإيتانول من تفاعل إماهة الإيتلن بوجود حمض كحفاز :

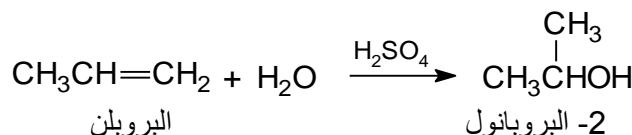


يتميز الغول الميتيلي (الميتانول) بأنه شديد السمية ، يؤثر في الجملة العصبية المركزية ويختلف الأعصاب يحدث توترًا حاداً في سائل العمود الفقري وقروهاً في عصب الرؤية .

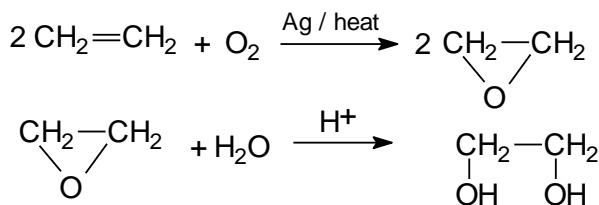
يستخدم الميتانول كمادة أولية في إنتاج مركبات عضوية أخرى متنوعة إضافة إلى استخدامه كمذيب ، ويحضر معظم الميتانول المنتج من غاز الاصطناع (الهرجة الوساطية لأحادي أكسيد الكربون) .



يتصف الغول ايزو البروبيلي (2- البروبانول) بأنه أكثر سمية من الميتانول أو الإيتانول ، ويستخدم كمذيب وكمانع تجمد ، ويستخدم كمادة أولية في صناعات عدة ، ويحضر من تفاعل إماهة البروبان في وسط حمضي .



كما يتميز الإيتلن غليوكول (2،1-إيتانديول) أيضاً بأنه سام ، ويحدث أضراراً كبيرة في الكلي ، ويستخدم بشكل أساسى كمادة تمنع التجمد وكذبب وكمادة مرطبة ، ويصنع من تفاعل إمahaه أكسيد الإيتلن ، وأما هذا الأخير فهو يصنع بدءاً من الإيتلن الذي يتآكسد بسهولة .



ليس للغليسرين تأثيرات سمية ، وهو ذو طعم حلو ، ويستخدم كذبب وكمادة مرطبة ويستخدم في بعض المنتجات الصيدلانية وفي تصنيع ثلاثة نترات الغليسرين وفي تركيب الكريمات الجلدية .

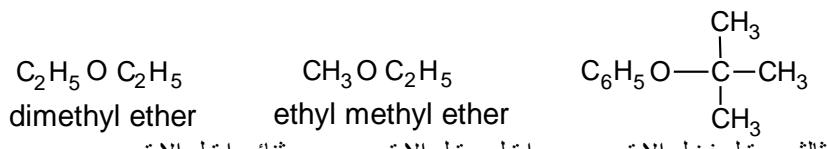
الإيترات

تشتق الإيترات نظرياً من الماء بعد استبدال مجموعتي الأكيل بذرتي هيدروجين ، ف تكون الصيغة العامة للإيترات هي $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$. وبعد الإيتير متلازماً كالإيتير الميتيلى $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ أو غير متلازماً مثل إيتيل ميتييل إيتير $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$.

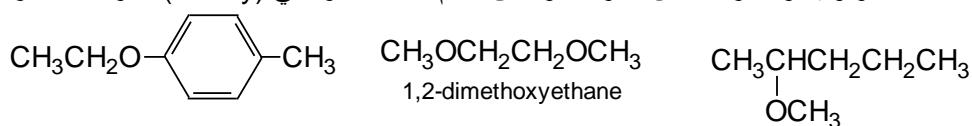
تشتت الإيترات هندسياً كلاً من الأغوال والماء . ولا تملك أية اعتبارات ترابطية خاصة ، تزداد مع ذلك زاوية الرابطة مع ذرة الأكسجين المركزية كلما ازداد حجم المجموعات الألكيلية R . من المناسب الآن أن نذكر أن هناك مشتقات عضوية لبيروكسيد الهيدروجين ، وفوق الأكسيد العضوية ROOR وهي وفوق الأكسيد العضوية ROOH لا تفصل ، لأنها في معظم الأحيان مركبات غير ثابتة وقابلة للانفجار ، ومع ذلك تستخدم هذه المركبات كمركبات وسطية مهمة في تفاعلات الأكسدة والاحتراق والبلمرة .

تسمية الإيترات

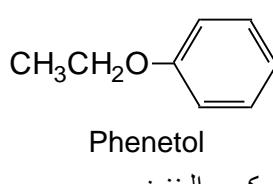
تشتق التسمية الشائعة للإيترات من أسماء الجذور الألكيلية المرتبطة بذرة الأكسجين مضافاً إليها كلمة إيتير.



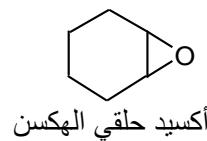
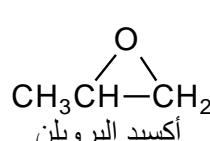
تتم تسمية الإيترات المعقدة التي تتكون من سلاسل متفرعة وفق طريقة الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) ، حيث تختار أطول سلسلة كربونية وتعتبر أساساً للمركب وتسبق باسم البادئة الكوكسي (alkoxy) الموافقة للجزر ($\text{RO}-$)



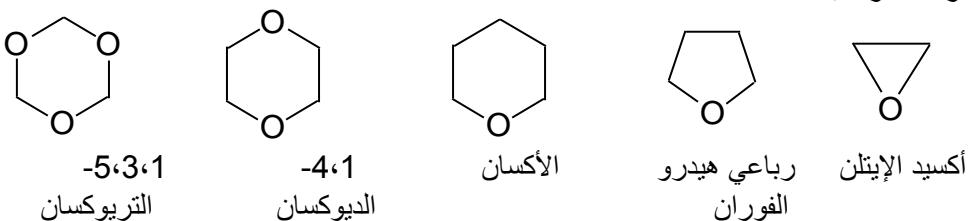
تملك بعض الإيترات أسماء شائعة ، مازالت تستخدم حتى الآن مثل ميتووكسي البنزن الذي يسمى انيزول وإيتوكسي البنزن الذي يسمى فينيتول



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



من الممكن أن تكون الإيترات حلقة لأن الأكسجين ثالثي الترابط ، وتصنف الإيترات الحلقة ضمن المركبات الحلقية غير المتاجنة ، ويعرف أكثرها بأسماء شائعة :



خواص الإيترات واستخداماتها

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

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

تبعد الحدود الدنيا من الإيترات سوائل في درجات الحرارة العادية ، وهي عديمة اللون وسهلة التطابير عدا ثالثي ميتيل الإيتير وايتيل ميتيل الإيتير فهي غازات في درجات الحرارة العادية . تبعد 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 ثالثي إيتيل الإيتير بالاسم الشائع (الإيتير) وهو من أهم حدود هذه السلسلة وهو قابل للتطابير بشكل سريع ، وتشتعل أبخرته بتamas اللهب ، ويشكل مزيجاً متقدراً مع الهواء . يتآكسد الإيتير عندما يتعرض للهواء مدة طويلة ، فيشكل فوق أكسيد الإيتير وهو سائل زيتوي كثيف ، ينفجر تلقائياً عند التبخير ، لذا يحوي الإيتير التجاري Et_2O كميات قليلة من الغول الإيتيلي وأناراً من الماء ، وذلك لمنع تشكيل فوق الأكسيد المقابل .

يعتبر ثالثي إيتيل الإيتير Et_2O ورباعي هيدروفوران والديوكسان-1،4،1 و 2 - ثالثي متوكسي الإيتان من أكثر الإيترات استخداماً.

الجدول بعض الخواص الفيزيائية للإيترات

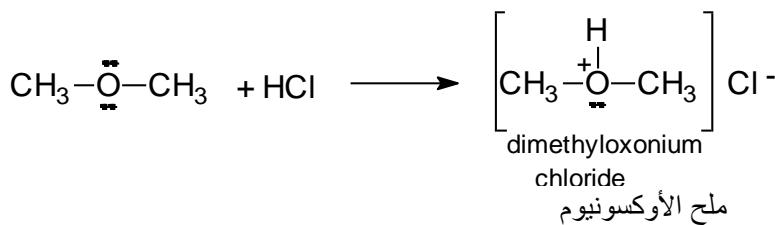
الإيتير	درجة الانصهار (س)	درجة الغليان (س)	الثافة d^{20}
ثنائي ميتيل الإيتير	- 140	- 25	0.66
ثنائي إيتيل الإيتير	- 116	- 35	0.714
إيتيل ميتيل الإيتير	-	- 8	0.725
إيتيل بروبيل الإيتير	- 79	- 63.6	0.739
ثنائي بروبيل الإيتير	- 122	- 91.0	0.741
ثنائي إيزوبروبيل الإيتير	- 86	- 68.0	0.74
ثنائي فينيل الإيتير	- 27	- 259	1.07
أكسيد الإيثان	- 113	- 10.7	0.878
رباعي هيدروفوران	- 108	- 66	0.889
الديوكسان	- 11	- 101.0	1.035

تفاعلات الإيترات .

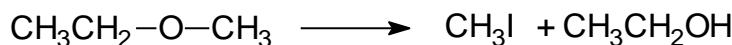
تفاعل الإيترات مع عدد محدود جداً من الكواشف . غير أن وجود الأكسجين في بنية الإيترات يجعلها ذات خواص أساسية ، وبالتالي يمكن أن تتفاعل مع الحموض القوية مثل HBr و HI في درجات الحرارة العالية نسبياً .

تتمنع 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 تنتهي بتأثير تحربي مانح (+) ، لذلك تعد الإيترات الأليفاتية أكثر أساسية من الإيترات العطرية بسبب مشاركة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الأكسجين في الإيترات العطرية في الترافق مع الألكترونات π في الحلقة العطرية ، وبالتالي فإن قدرتها على تثبيت البروتون تكون أقل مما هي عليه في الإيترات الأليفاتية .

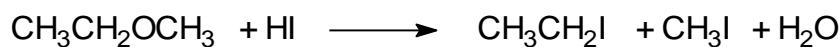
تعطي الإيترات الأليفاتية تحت تأثير الحموض أملاح ثالثي الكيل أوكسونيوم .



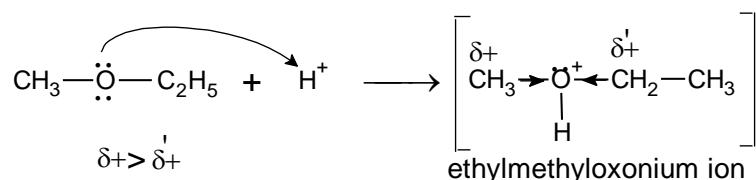
يؤدي تأثير الحمض HCl على الإيترات الأليفاتية البسيطة إلى تشكيل الغول وهاليد الألكان ، وذلك عبر تشكيل ملح الأوكسونيوم ، نلاحظ في حالة الإيترات غير المتاظرة أن هاليد الألكيل دوماً من الجذر الألكيلي الأصغر والغول من الجذر الأكبر



عند إجراء التفاعل في شروط قاسية ، مثلاً تسخين الإيتير بوجود زيادة من الحمض HCl ، فإنه يتم تشكيل جزيئين من هاليدات الألكيل حسب المعادلة :

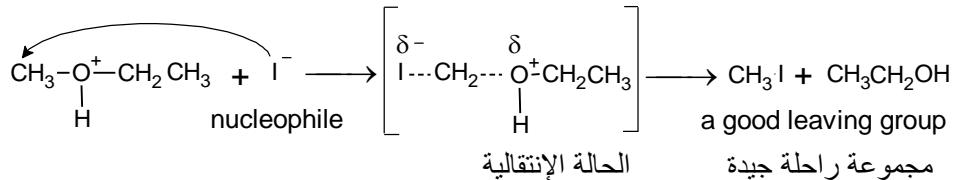


يبدأ التفاعل ببرتنة ذرة الأكسجين في الإيتير مشكلاً أملاح ثانوي ألكيل أوكسونيوم



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

يهاجم النيوكليلوفيل ذرة الكربون الأقل إعفافه فراغية والحاملة للشحنة الموجبة الأكبر (ذرة كربون مجموعة الميتيل) ، لذلك يتشكل نتيجة التفاعل يود الميتان وليس يود الإيتان .



يتحول الغول المتشكل (الغول الإيتيلي) عند استخدام زيادة من الحمض HCl إلى يود الإيتان وفق تفاعل تبادل نكليوفيلي $\text{S}_{\text{N}}2$

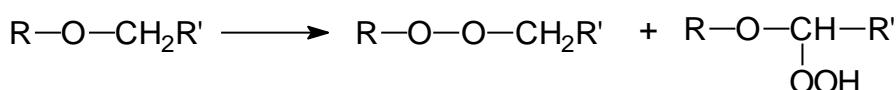
يؤدي انقسام الرابطة الإيتيرية في الإيترات غير المتاظرة ، التي يكون فيها أحد الجذرين عطرياً إلى تشكيل هاليد الألكان والفينول المواتق:



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 الجنور الحرارة) تعرف ب فوق الأكسيد peroxides (فوق الأكسيد) ، كما يمكن أن تعطي أيضاً هيدرو فوق أكسيد hydroperoxides .



تعتبر مركبات فوق الأكسيد وهيدرو فوق الأكسيد مركبات غير ثابتة وقابلة للانفجار ، ومن الضروري الكشف عن هذه المركبات في الإيترات البسيطة . (يتم الكشف عن فوق الأكسيد بأخذ عينة من الإيتير ويضاف إليها محلول يود البوتاسيوم ، ففي حالة وجود مركبات فوق الأكسيد يتآكسد اليود في يود البوتاسيوم إلى اليود الحر I_2 الذي يلون محلول بلونبني . يتم الكشف عن اليود المتشكل بالإضافة مطبوخ النشاء إلى العينة الذي يعطي بتفاعل مع اليود لوناً أزرق) . يتم التخلص من مركبات فوق الأكسيد من الإيترات وذلك بمعالجه الإيتيرات بقلوي أو بالمرجعات مثل سلفيت الصوديوم Na_2SO_3 أو كبريتات الحديد $FeSO_4$.

يتميز الإيتير الإيتيلي التجاري بأنه أكثر الإيترات استخداماً في المختبر . وتتصف إليه كمية صغيرة من الغول الإيتيلي وأثار (قليلاً) من الماء ، وذلك لتنبيط عملية الأكسدة ولتجنب تشكيل فوق الأكسيد فيه .

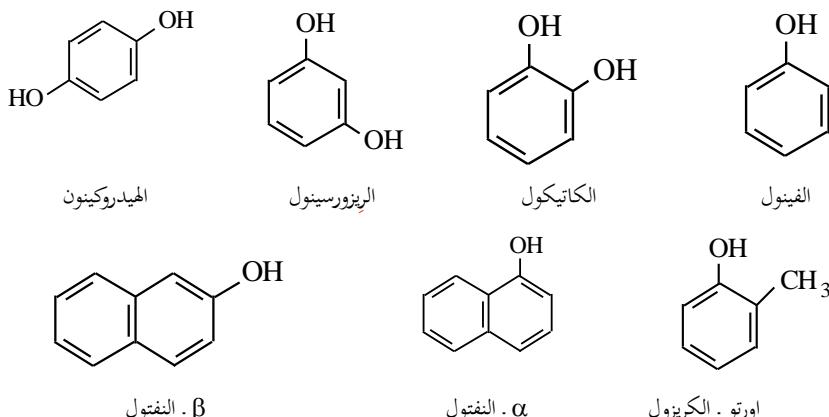
الخواص الفيزيائية لبعض الأغوال

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

تشكل المجموعة SH - روابط هيدروجينية ضعيفة جداً ولذلك تكون درجة غليان الماء H_2O (100 °S) أعلى من درجة غليان كبريت الهيدروجين H_2S (-61 °S) ، وتكون درجة غليان الأغوال (الميتانول : 66 °S) أعلى من درجات غليان التيولات (الميتانثiol : CH₃-SH : 6 °S) ، كذلك درجة غليان فلور الهيدروجين HF (19.5 °S) أعلى من درجة غليان HCl (-85 °S) .

الفينولات PHENOLS

الفينولات وهي 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)



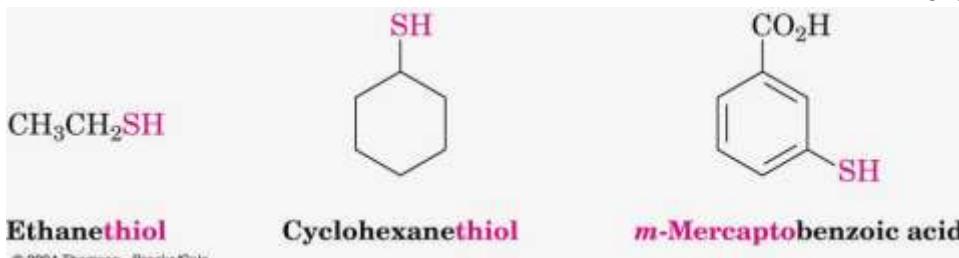
التيلولات والسلفیدات

مقدمة :

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

التيلولات Thiols

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



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

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ 1\text{-propanethiol} \\ 1\text{-mercaptopropane} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} \\ \text{ethanethiol} \\ \text{mercaptoethane} \end{array}$
بروبانтиول - 2	بروبانтиول - 1	إيتانثiol
2 - مركبتو البروبان	1 - مركبتو البروبان	مركبتو الإيتان

يدل المقطع تيو Thio في اسم مركب ما على أن ذرة كبريت حل محل الأكسجين في المركب العضوي، وتدعى التيلولات في نمط التسمية الشائعة مركبات ، حيث يذكر اسم الجذر الألكيلي متبعاً بكلمة مركبتنان :



تسمى التيولات العطرية البسيطة بالتيوفينولات ، فالمركب C_6H_5SH يسمى التيوفينول .

الخواص الفيزيائية للتيولات

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

تملك التيولات درجات غليان منخفضة ، إذا ما قورنت بدرجات غليان الأغوال المعاقة ، ويعود السبب في ذلك إلى عدم وجود روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها (باعتبار أن الكبريت أقل كهرسلبية 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 $H - S$ في التيولات أكثر قابلية للاستقطاب من الرابطة $H - O$ في الأغوال ، على الرغم من أن ذرة الأكسجين أكثر كهرسلبية من ذرة الكبريت ، وبالتالي فإن التيولات أكثر حمضية من الأغوال المعاقة ، 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 .

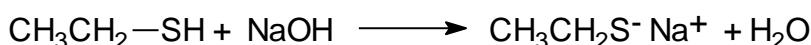
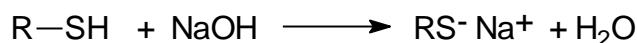
الجدول : قيم الـ pK_a لبعض التيولات والأغوال .

المركب	CH_3CH_2OH	CH_3CH_2SH	C_6H_5SH	C_6H_5OH
pK_a	15.9	10.5	6.5	10.0

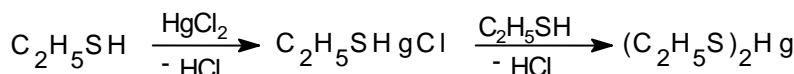
يظهر بوضوح عند مقارنة قيم الـ pK_a للتنيولات والأغوال المعاقة بأن التنيولات هي الأكثر حموضة . وعلى الرغم من أن التنيولات أقل أساسية من الأغوال ، إلا أنها مع ذلك نكليوفيلات قوية ، وبخاصة أملاحها القلوية مثل إيثان تيولات الصوديوم $CH_3CH_2S Na$ ، فشاردة إيثان تيولات $CH_3CH_2S^-$ أقوى نكليوفيل من شاردة إيتوكسيد الصوديوم OCH_3CH_2O .

أ - الصفة الحمضية للتيولات

تسلك التنيولات سلوك الحموض الحقيقي ، فهي أكثر حموضة من الأغوال ، حتى إنها أكثر حموضة من الماء ، لذلك فهي تتفاعل مع محليل القلوبيات ($NaOH, KOH$) وتشكل الأملاح المعاقة .



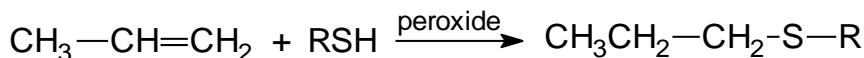
كما تشكل التنيولات أملاحاً غير منحلة مع بعض المعادن الثقيلة (Hg, Pb) :



ب - تفاعلات الضم عند التنيولات

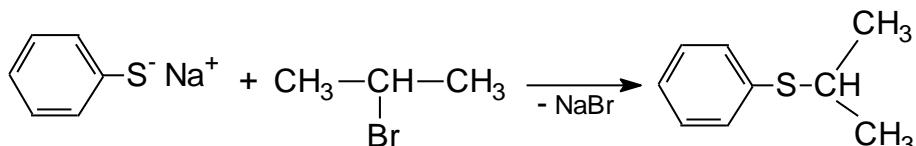
تضمن التنيولات إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات مشكلة تيو اسيتالات thioacetals وتيوكيتالات tioketales ، على الترتيب .

تشكل الجذور الحرة RS^- بسهولة من التنيولات ، ولذا تضاف إلى الالكتنات في تفاعل ضم عبر آلية الجذور الحرة بشكل جيد وسهل وتعطي السلفيدات (تيو الإيترات) .



ج - التبادل مع المشتقفات الهايوجينية

تفاعل التنيولات مع المشتقفات الهايوجينية وفق التبادل S_N وتعطي تيو الإيترات المعاقة (السلفيدات) .

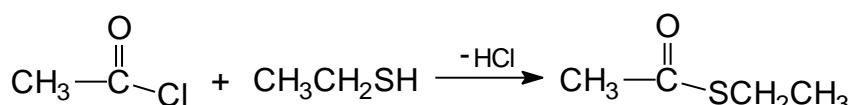


تيو فنات الصوديوم

2 - فينيل تيو البروبان

د - التفاعل مع مركبات كلوريد المحموض

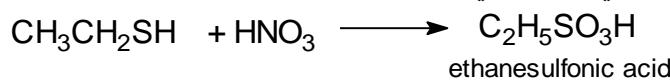
تفاعل التيولات أو أملاحها مع مركبات كلور المحموض مشكلة تيو الإسترات

**ه - الأكسدة**

تم أكسدة التيولات على ذرة الكبريت فيها وذلك بخلاف الأغوال التي تتم فيها الأكسدة على ذرة الكربون ، وتؤدي أكسدتها اللطيفة بالكواشف المؤكسدة الضعيفة (I₂, H₂O₂, O₂, HOCl, HNO₃, KMnO₄) إلى تشكيل ثائي السلفيدات المقابلة ، بينما تعمل المؤكسدات الأقوى مثل HNO₃ على تحويل ثائي السلفيد إلى حمض السلفونيك .



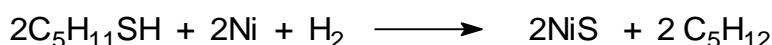
ثنائي إيتيل ثائي سلفيد



حمض إيتيل السلفونيك

و - الإرجاع

ترجع التيولات بالهيdroجين بوجود نيكل رينية إلى الفحوم الهيدروجينية الموافقة :



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

السلفيدات (تيو الإيترات)

تتميز السلفيدات بأنها المركبات الكبريتية المقابلة للايترات ، ويطلق عليها اسم تيو الإيترات ولها الصيغة العامة S - R - ، وتعتبر كمشتقات لكبريت الهيدروجين استبدلت فيه ذرتا الهيدروجين بجزري الكيليين أو أريليين .

تسمية السلفيدات .

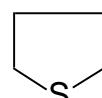
تسمى السلفيدات بحسب نمط IUPAC باستخدام العائدة الكيل تيو متبوعة باسم الفحم الهيدروجين الموافق للجذر الأطوال ، ويشار إلى موقع مجموعة الألكيل تيو برقم يحدد موقعها في سلسلة الفحم الهيدروجيني ، كما يمكن تسميتها كإيترات باستبدال كلمة السلفيد بكلمة الإيتير ، وتوضح الأمثلة التالية ذلك :

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$
1 - (إيتيل تيو) البروبان	(إيتيل تيو) الإيتان	(فينيل تيو) البنزن
(إيتيل بروبيل السلفيد)	(ثنائي إيتيل السلفيد)	(ثنائي فينيل السلفيد)

تعد هذه المركبات أيضاً كباريت هيدروجين ثنائية الألكيل ، ويكون الاسم في هذه الحالة مركب كباريت متبعاً باسم الجذرین الألكيليين . كما تستعمل البادئة تيا thia في المركبات الحلقية غير المتجانسة :



كباريت الميتييل والبروبيل



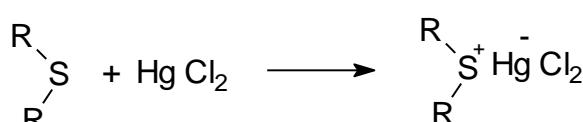
تيا حلقي البنantan

الخواص الفيزيائية للسلفیدات

تنصف السلفیدات بأنها مركبات سائلة ، وتملك درجات غليان قريبة من درجات غليان التيوولات المماثلة لها بالوزن الجزيئي ، فمثلاً يغلي الإيتان تيول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ بالدرجة 37°C ويفغلي كباريت ثنائي الميتييل $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ عند الدرجة 38°C . السلفیدات لا تتحل في الماء ولكنها تحمل في الكحولات والإيترات بشكل جيد ، وتملك رائحة تشبه رائحة الإيترات .

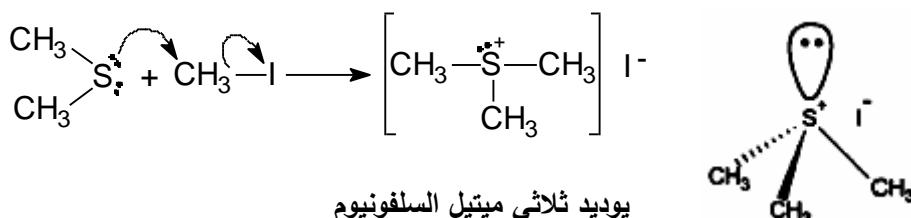
٣ - ٢ - ١١ . الفعالية الكيميائية عند السلفیدات

تنتمي السلفیدات إلى أنس لويس الضعيفة ، ولكنها تعتبر كواشف نيوكليفيلية قوية ، فهي قادرة على تشكيل أملاح ثابتة مع الشوارد المعدنية وخاصة الرزباق :



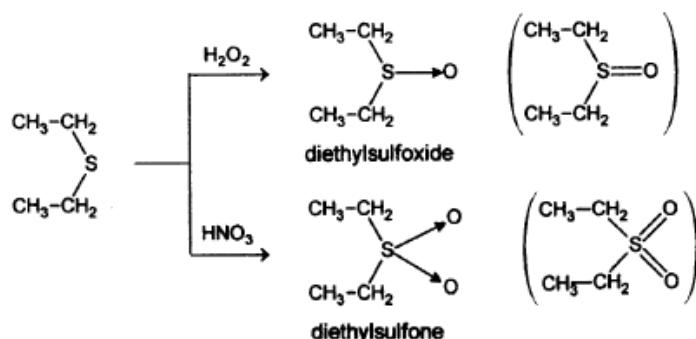
أ - تشكيل أملاح السلفونيوم

تشكل السلفیدات 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 .



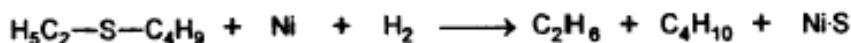
ب - الأكسدة

تؤدي أكسدة السلفیدات إلى الحصول على نواتج مختلفة تبعاً للعامل المؤكسد المستخدم وكميته . تعطي الأكسدة المعتدلة للسلفیدات باستخدام الماء الأكسجين السلفوكسیدات sulfoxides ، أما الأكسدة القوية باستخدام حمض الأزوت فتؤدي إلى الحصول على السلفونات sulfones :



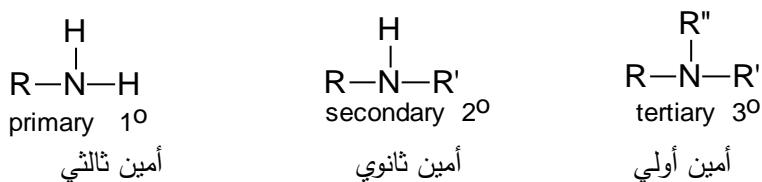
ج - الإرجاع

يعطي إرجاع السلفیدات بالهيدروجين بوجود نيكل ربعة إلى الفحوم الهيدروجينية الموافقة :

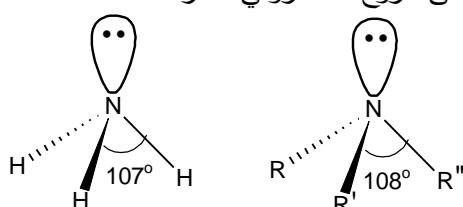


الأمينات

تشق الأمينات من النشار بعد إيدال ذرة هيدروجين أو أكثر بجزر الكيلي أو أريلي أو أكثر ، وتصنف الأمينات إلى أولية وثانوية وثالثية ، وذلك تبعاً لعدد المتبادلات المرتبطة مباشرة بذرة الآزوت .



تشبه ذرة الأزوت في معظم الأمينات ذرة الأزوت في النشادر، وتملك تهجينًا قريباً من التهجين SP^3 الرباعي الوجه ، على الرغم من وجود ثلث روابط مشتركة فقط في هذه الجزيئات ، أي أن الشكل الفراغي للنشادر (أو للأمينات) يكافئ رباعي وجوه منتظم تشغله ذرة الأزوت مركزة ، وتشغل ذرات الهيدروجين الثلاث أو (المجموعات الأكيلية) رؤوسه الباقية ، أما الرأس الرابع فيشغل المدار الحاوي على الزوج الإلكتروني الحر

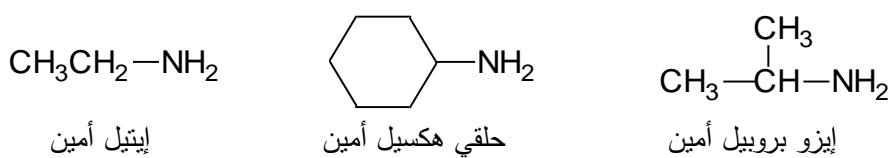


تكون الرابطة $H-N$ في الأمينات الأولية والثانوية قطبية ، إلا أنها أقل قطبية من الرابطة $H-O$ في الأغوال ، كما أن وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الأزوت يمنحها صفتين هما الصفة الأساسية والصفة المحبة للنوى (الصفة النكليوفيلية) .

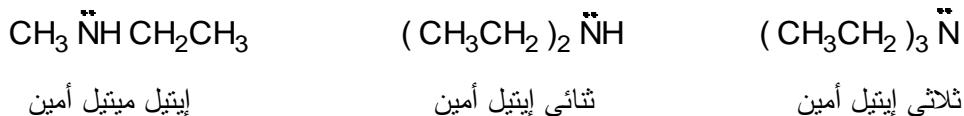
يشارك الزوج الإلكتروني الحر لذرة الأزوت في حالة المركبات العطرية بحادثة الطنين مع الالكترونات π في الحلقة العطرية (بحث البنزن) ، مما يؤدي إلى زيادة الكثافة الالكترونية في الحلقة العطرية ، وبالتالي فإن المجموعة NH_2 تنشط تفاعلات التبادل العطرية الالكتروروفيلية وتوجه المتبدلات اللاحقة إلى المواقع أورتو و بارا .

١ - ١٠ تسمية الأمينات

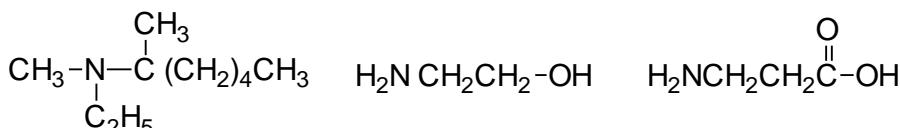
تسمى الأمينات الأليفاتية ذكر أسماء الجذور الأكيلية المرتبطة بذرة الآزوت متبوعة بكلمة أمين amine أو ذكر اسم السلسلة أو الحلقه المرتبطة بذرة الآزوت متبوعة بكلمة أمين :



تسمى الأمينات أحادية وثنائية التبادل (الأمينات الثانوية والثالثية) بطريقة مماثلة، وعندما يرتبط جذر الكيليان متباهاً أو أكثر بذرة الأزوت فيسبق اسم الجذر بمقطع ثانٍ (di) أو ثالثٍ (tri)



نلجم إلى التسمية المنهجية إذا كان الأمين أكثر تعقيداً، حيث تستخدم البادئة أمينو amino متبوعة باسم الفحم الهيدروجيني الموافق، عندما ترتبط ذرة الأزوت مباشرة بجزر الكيلي، عندها يذكر اسم هذا الجذر مسبوقاً بالحرف N- ومتبوعاً بالمقطع أمينو .

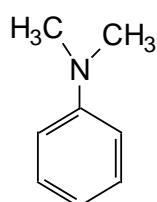


3- أمينو حمض البروبانويك 2- أمينو الإيتانول 2- (N-إيتيل-N-ميتيل) أمينو الهبتان

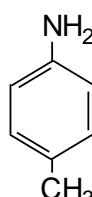
تسمى أملاح الأمونيوم باسم المجموعات الألكيلية المبدلة في شارة الأمونيوم NH_4^+ ، وتدعى مركبات الأمونيوم التي استبدلنا فيها مجموعات الألكيلية بذرات الهيدروجين جميعها بأملاح الأمونيوم الرباعية



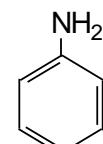
تسمى الأمينات العطرية التي تكون فيها زمرة الأمينو مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية كمشتقات لأبسط الأمينات العطرية أنيلين ، وتسمى بعض الأمينات العطرية بأسماء خاصة مثل أمينو تولوين والذي يسمى تولuidine . toluidine



-N,N-ثنائي ميتيل الأنيلين



p - تولuidين



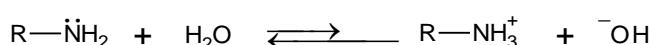
أنيلين

2 - 2 . خواص الأمينات

تشبه الأمينات الأليفاتية البسيطة النشادر ، ويمكن أن تميز في الأمينات الأولية والثانوية الروابط الهيدروجينية H - N - ... ، ولكنها أضعف من الروابط الهيدروجينية التي تقابلها في الأغوال (O - H) فالآزوت أقل كهرسلبية 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

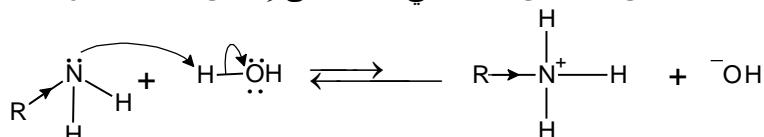
4 - 4 . أساسية الأمينات

تمتاز الأمينات التي تحوي خمس ذرات من الكربون أو أقل - مثل النشادر - في الماء ، وتكون محاليلها قلوية التفاعل ، كما تتحل الأمينات في الحموض المخففة ، فتشكل أملاح الأمونيوم الذوبة . وبتعبير آخر الأمينات أساس ضعيفة ، وهي أكثر أساسية من الماء ، ولكنها أقل أساسية بكثير من شوارد الهيدروكسيد وشوارد الألوكسيد والكريانيونات يعبر عن قوة الأساس بقيمة pK_b ، فكلما كانت قيمة pK_b صغيرة كان المركب أكثر أساسية .



$$K_b = \frac{[\text{R}-\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{R}-\text{NH}_2]} ; \quad pK_b = -\log K_b$$

تزداد أساسية الأمينيات الأليفاتية بالنسبة للشادر كلما ارتفعت الكثافة الإلكترونية على الآزوت ، لذلك يكون الأمين الأولي أكثر أساسية من النشادر ، والأمين الثانيي 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 الأمينيات الثالثية أقل أساسية من الأمينيات الأولية والثانوية في المحاليل المائية فقط . كما يفسر ذلك على أساس الفعل التحريري الدافع للإلكترونات للمجموعة الألكيلية ، فالمجموعة الألكيلية تدفع الإلكترونات ، وبالتالي فهي تثبت شاردة الكيل أمونيوم الذي ينتج بتفاعل حمض - أساس ، لذا فهي تعمل على إنفاس الشحنة الموجبة .



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



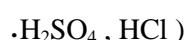
يشير هذا الشذوذ الواضح إلى أنه في المحاليل المائية تكون شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الأولية والثانوية بالحملة أكثر ثباتاً من شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الثالثية نتيجة لتشكل الروابط الهيدروجينية بين ذرات الهيدروجين فيها وجزيئات الماء . فشاردة الأمونيوم المتشكلة من الأمين الثالثي NH_3^+ (CH₃)₃N 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 ثلاثة ذرات هيدروجين أو ذرتين على الترتيب ، وبالتالي تستطيع تشكيل ثلاثة 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 π في الحلقة العطرية .

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



تطهر أساسية الأمينات من الناحية العملية بتغييرها لون المشعرات وبتشكيلها أملاح مع الحموض المعدنية مثل)



تمرين :

اكتب صيغ هذه الأملاح مع الانيلين وثنائي ميتيل أمين



A to Z مكتبة