



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء عضوية ٢

المحاضرة : الثانية / نظري /

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

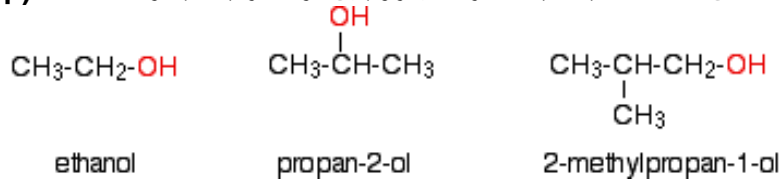
11

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

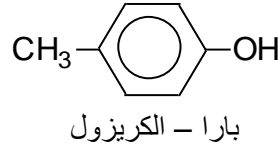
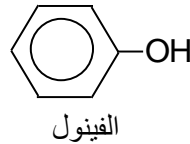
## الأغوال والإيترات Alcohols and Ethers

### 1. مقدمة

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



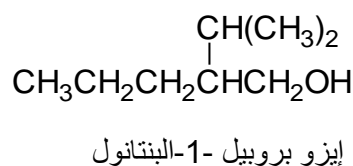
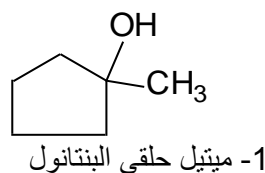
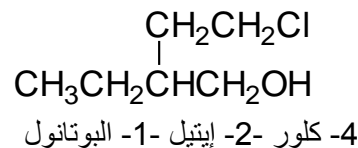
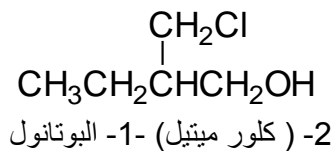
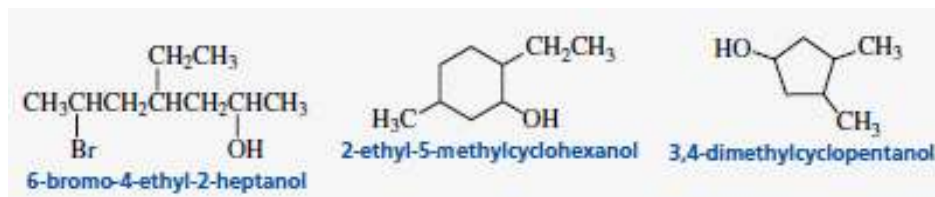
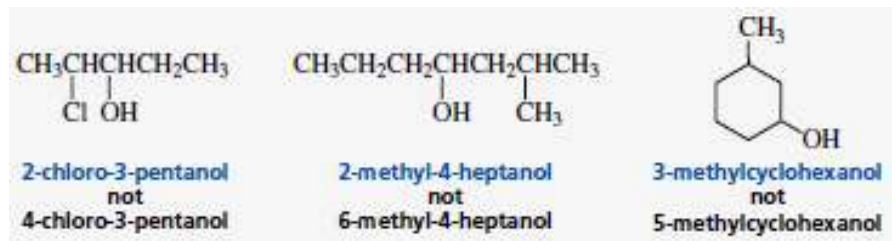
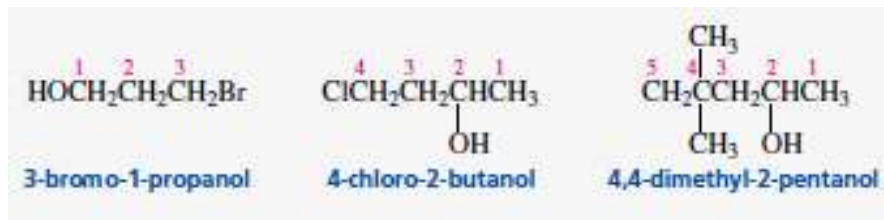
تدعى المركبات التي تملك زمرة هيدروكسيلية متصلة مباشرة بحلقة عطرية بالفينولات phenols .



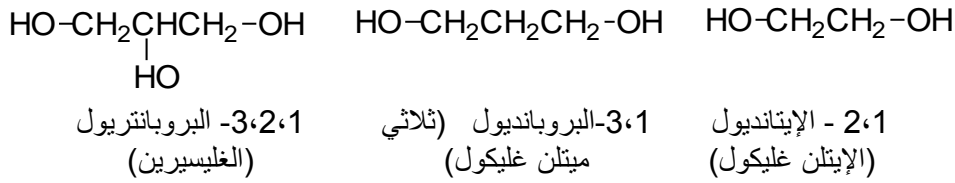
### 2. التسمية Nomenclature:

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 -ol (-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 .

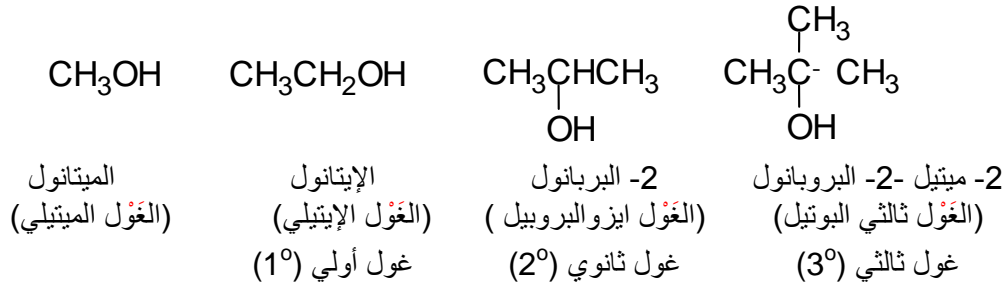


- كما تسمى أحياناً الأغوال بأسماء شائعة تشتق من اسم المجموعة الألكيلية على أن يسبق ذلك كلمة **غول** .  
يعرف المركب العضوي الذي يحوي زمرتي هيدروكسيل باسم ديول " diol " أو بالاسم الشائع غليكول .



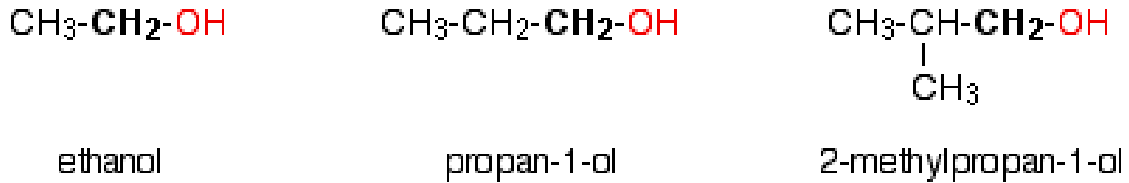
### 3. الأنواع المختلفة للأغوال :The different kinds of alcohols

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



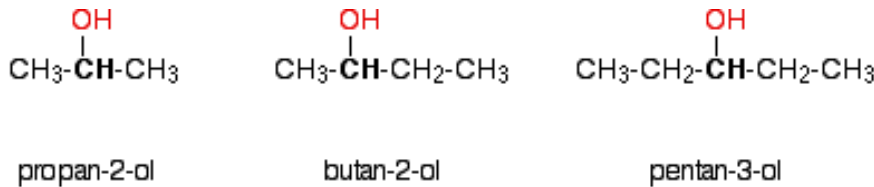
#### 1-3. الأغوال الأولية primary alcohols:

- نلاحظ في الأغوال الأولية primary (1°) alcohol وجود مجموعة الكيل alkyl group واحدة ترتبط بالمجموعة  $\text{CH}_2$  (CH2 group) الحاملة لـ -OH group .
- يوجد استثناء في حالة الميتانول  $\text{CH}_3\text{OH}$  ، الذي يعد غولاً أولياً على الرغم من عدم وجود مجموعة الكيل مرتبطة مع ذرة الكربون الحاملة لـ -OH group .



#### 2-3. الأغوال الثانوية Secondary alcohols:

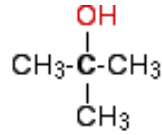
- نلاحظ في الأغوال الثانوية secondary (2°) alcohol وجود مجموعتي الكيل two alkyl group مرتبطتين بذرة الكربون الحاملة لـ -OH group .



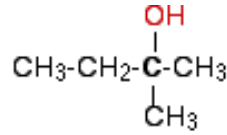
أمثلة :Examples

#### 3-3. الأغوال الثالثية Tertiary alcohols:

- نلاحظ في الأغوال الثالثية tertiary (3°) alcohol وجود ثلاث مجموعات الكيل alkyl group Three مرتبطة بذرة الكربون الحاملة لـ -OH group .



2-methylpropan-2-ol



2-methylbutan-2-ol

### أمثلة Examples:

### تحضير الأغوال Preparation of Alcohols

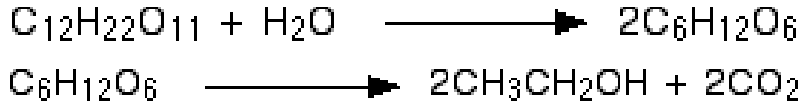
تحضر الأغوال بطرائق عدة باستخدام تفاعلات الضم addition reaction والتبادل substitution reaction والإرجاع reduction reaction إضافة إلى الطرائق الخاصة المستخدمة لتحضير الأغوال الدنيا.

### يحضير الايتانول بعملية التخمر Making ethanol by fermentation :

تستخدم هذه الطريقة لتحضير الايتانول فقط ولا تستخدم لتحضير أغوال اخرى، اذ يمكن استخدام المواد السكرية المتبقية من عملية تنقية السكر (الميلاس)، أو الناتجة من حلمة نشاء Starch الحبوب والبطاطا كموا أولية . وتكون الخطوة الأولى في هذه العملية هو تحويل السكريات المعقدة complex carbohydrates إلى سكريات بسيطة .

تقوم أنزيمات الخميرة في المرحلة الأولى بتحويل السكريات carbohydrates مثل maltose or sucrose إلى سكريات أبسط مثل glucose and fructose والذي يملك كل منهما الصيغة الجزيئية  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ، وبعد ذلك تقوم هذه الانزيمات بتفكيك السكر وتحويله إلى ايتانول وثنائي أكسيد الكربون.

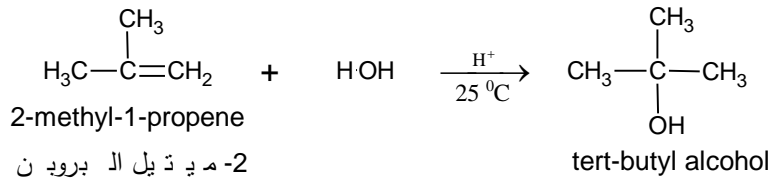
يمكن وصف هذه التغيرات بمعادلات كيميائية بسيطة، لكن التفاعلات البيوكيميائية هي أكثر تعقيداً بكثير :



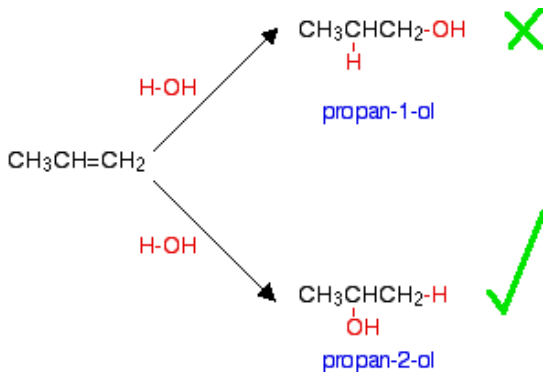
يتم الحصول على مزيج يحتوي 12 - 14% من الايتانول، لأن التراكيز العالية تجعل إنزيمات الخميرة غير فعالة يتم فصل الايتانول من المزيج بالتقطير المجزأ fractional distillation للحصول على الايتانول النقي 96% من الممكن التخلص من النسبة المتبقية من الماء 4% والحصول على الغول المطلق

### 1 - تفاعلات الضم Addition reactions

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



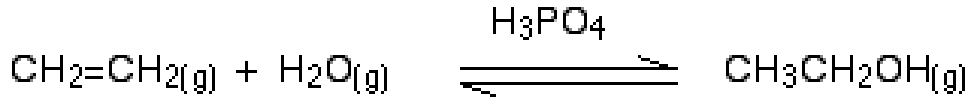
يخضع تفاعل الضم لقاعدة ماركوفينكوف لذلك تعطي تفاعلات إماهة الألكينات أغوال ثانوية أو ثالثية، باستثناء الايتيلين الذي يعطي غولاً أولياً.



على سبيل المثال عند استخدام البروبين propene,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  في تحضير الاغوال يمكن من حيث المبدأ أن يتشكل نوعين مختلفين من الأغوال:

ولكن عملياً يتم الحصول على غول واحد هو propan-2-ol.

- يحضر الايتانول بتفاعل الايتن ethene مع بخار الماء بحضور وسيط من أكسيد السيليكون الصلب solid silicon dioxide المغطى بحمض الفوسفور phosphoric(V) acid والتفاعل عكوس:

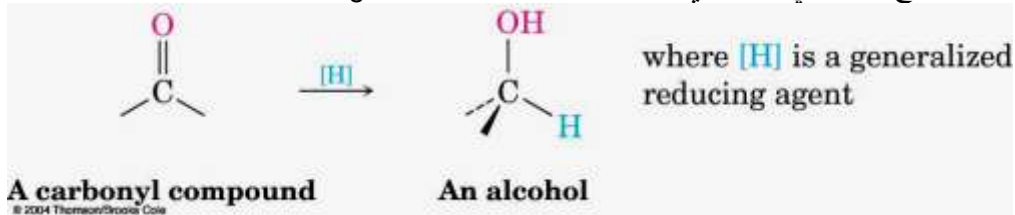


## 2 - تفاعلات التبادل substitution reactions

- 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 2 :

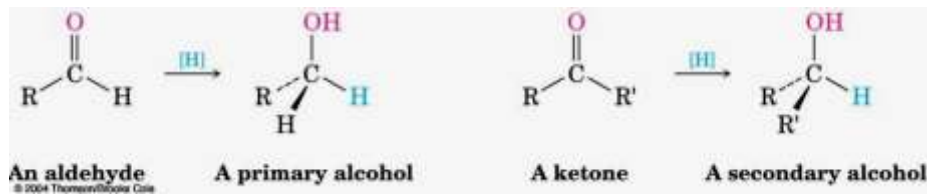
## 3- تحضير الأغوال بإرجاع مركبات الكربونيل from Reduction of Carbonyl Compounds

- يؤدي إرجاع مركبات الكربونيل إلى الحصول على الأغوال الموافقة .
- يتم في تفاعلات الإرجاع الكيميائي العضوي organic reduction reactions إضافة مكافئ من  $\text{H}_2$  إلى الجزيء.



## 1- إرجاع الالدهيدات والكتونات Reduction of Aldehydes and Ketones

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

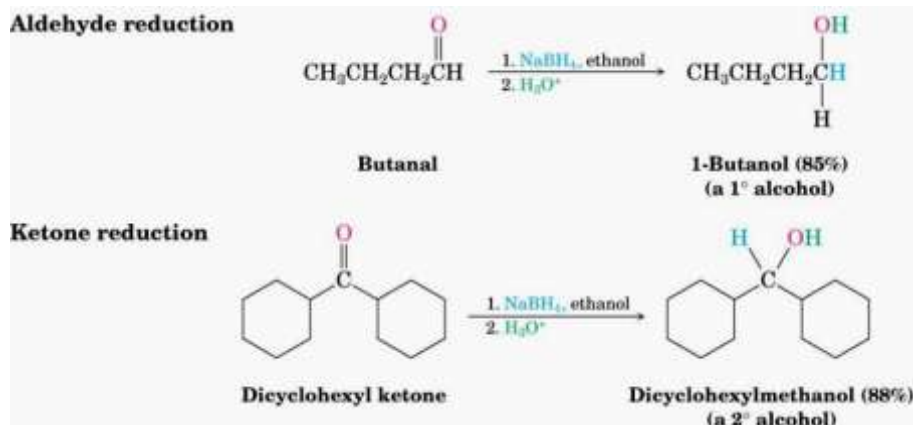


## • كواشف الإرجاع Reduction Reagents

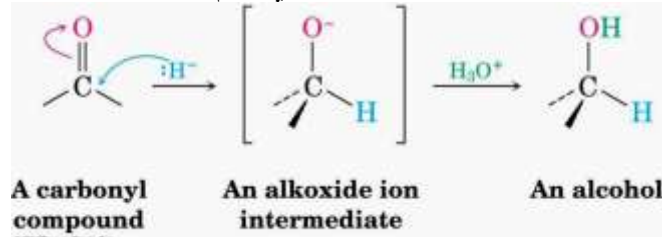
- 1- الكاشف Sodium Borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) : وهو غير حساس للرطوبة، لكنه كاشف ضعيف لا يستطيع إرجاع المجموعات الوظيفية الشائعة الأخرى.

- 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 شاردة الهيدريد " $\text{H}^-$ ".



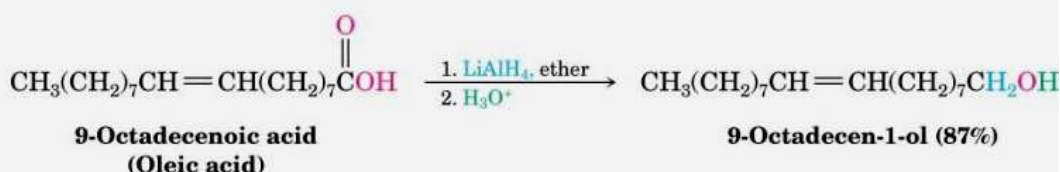
**آلية التفاعل Mechanism of Reduction:** يتم في التفاعل إضافة أيون الهيدريد "H<sup>-</sup>" إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل (C=O) ويتشكل أيون الألكوكسيد الذي يقوم بتثبيت بروتون ويتشكل ناتج التفاعل.



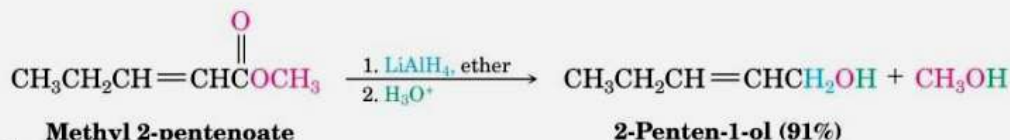
## 2- ارجاع الحموض الكربوكسيلية والاسترات : Reduction of Carboxylic Acids and Esters

- يعطي ارجاع الحموض الكربوكسيلية والاسترات أغوالاً أولية primary alcohols.
- يستخدم في عملية الارجاع LiAlH<sub>4</sub> لأن NaBH<sub>4</sub> غير فعال.

### Carboxylic acid reduction



### Ester reduction



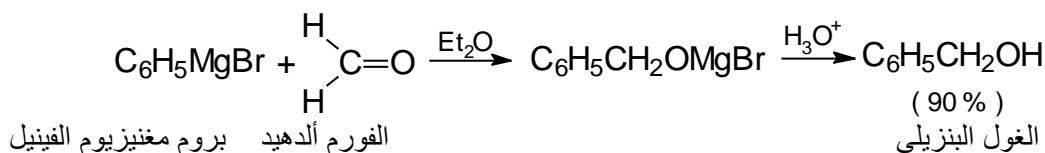
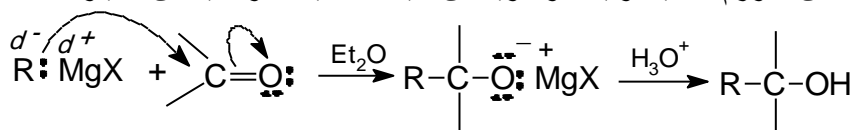
© 2004 Thomson/Brooks Cole

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

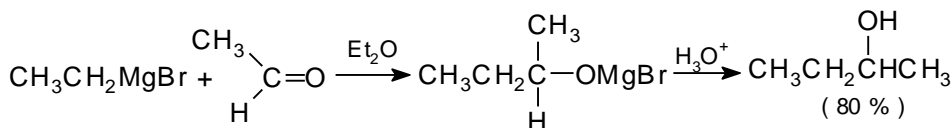
### Alcohols from Reaction of Carbonyl Compounds with Grignard Reagents

- تتفاعل هاليدات الألكيل والاريل والفينيل (Alkyl, aryl, and vinylic halides) مع المغنيزيوم في وسط من الايتر الجاف أو رباعي هيدروفوران tetrahydrofuran لإعطاء كواشف غرينيار Grignard reagents (RMgX).
- تتفاعل كواشف غرينيار مع مركبات الكربونيل في المرحلة التالية لإعطاء الأغوال.

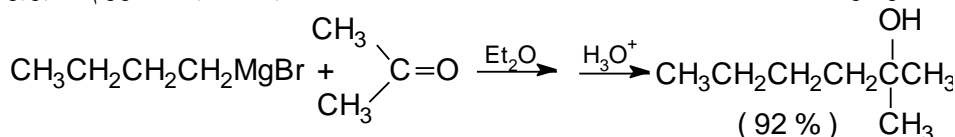
تكون الأغوال الناتجة من الفورم الدهيد أولية ، وثانوية من بقية الألهيدات وثالثية من الكيتونات .



بروم مغنيزيوم الفينيل



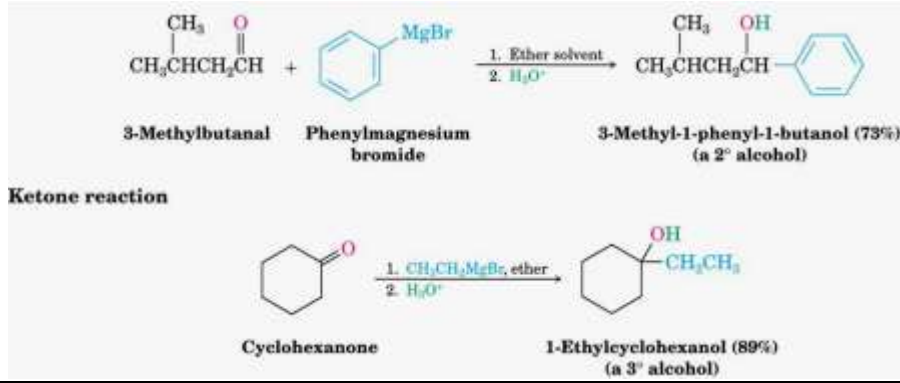
بروم مغنيزيوم الإيثيل



بروم مغنيزيوم البوتيل

الأسيتون

2-ميتيل الهكسانول



#### 4. خواص الأغوال الفيزيائية

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

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

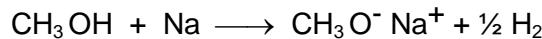


#### الخواص الفيزيائية لبعض الأغوال

الصيغة	الاسم	mp (°C)	bp (°C)	d <sup>20</sup> g / ml	الانحلالية (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
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	∞

#### 5. حموضة الأغوال والأثر التحريضي

تكون ذرة الأكسجين في المجموعة الهيدروكسيلية مركزاً لشحنة سالبة واضحة لأن كهسليبيتها أعلى من كهسلبية 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 .



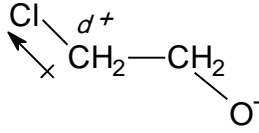
الميثانول

ميتوكسيد الصوديوم

تتناقص الحموضة النسبية للأغوال وفق الترتيب التالي : الأغوال الثالثية (pKa العول ثلثي البوتيل :19)، الأغوال الثانوية

( pKa 2-البروبانول:17.1)، الأغوال الأولية ( pKa 1-البروبانول:16)، ( pKa الميثانول : 15.5 ) .

إن حموضة الأغوال الهالوجينية ( pKa كلور الإيتانول :14.3) أعلى من حموضة الأغوال المقابلة ( pKa الإيتانول : 15.9) ، ويعود السبب في هذا الاختلاف إلى التأثير التحريضي الذي تحدثه ذرة الكلور ( ذرة ذات كهربية عالية ) ، والذي يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية موجبة δ+ على هذا الكربون ، ستعمل هذه الشحنة على جذب الكروني الرابطة C - C باتجاه الكربون المرتبط بالكلور، فتصبح الرابطة C - O أكثر قطبية.



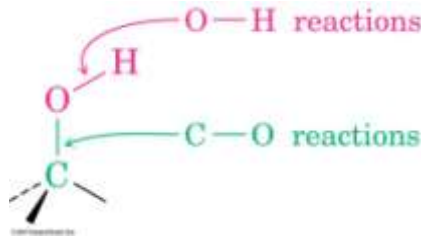
يتلاشى فعل الأثر التحريضي في سلسلة كربونية مع تزايد عدد ذرات الكربون الفاصلة بين كربون الزمرة الهيدروكسيلية وكربون الهالوجين .

الغول	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
pKa	15.9	12.4	19.0	5.4

## 6 . تفاعلات الأغوال

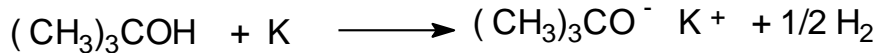
تصنف تفاعلات الأغوال في ثلاثة أنماط مختلفة هي :

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

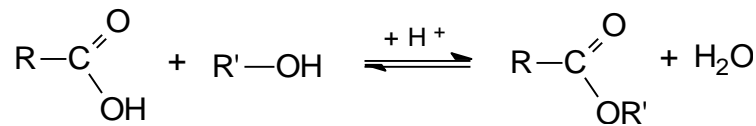


### 1-6 . تفاعلات الرابطة O - H .

(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

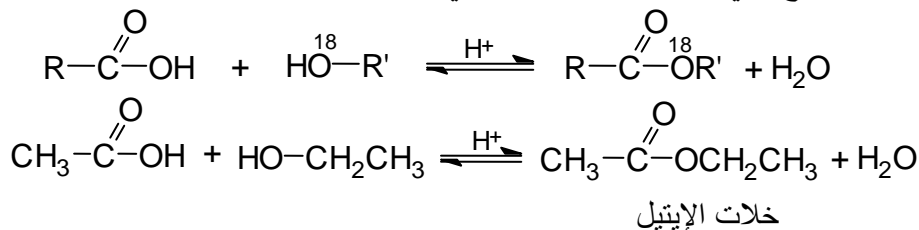


(ب) تتفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية بوجود حمض قوي كحفاز ، فتشكل الأستيرات المقابلة ويعرف هذا التفاعل باسم **تفاعل الأسترة** . وهو تفاعل عكوس ويتم وفق المعادلة العامة التالية :



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

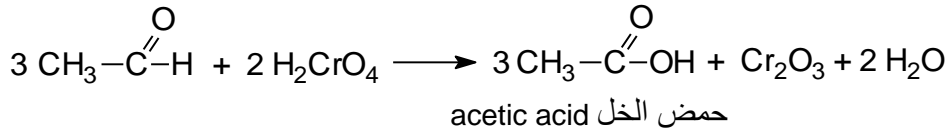
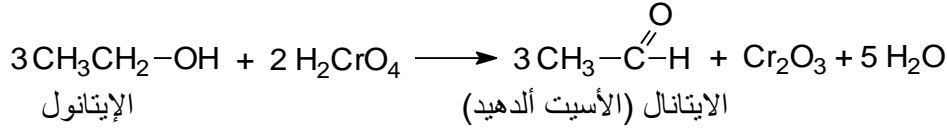
تتواسط الحموض هذا التفاعل ( عادة حمض الكبريت المركز) . وتجري معظم تفاعلات أسترة الأغوال توضح الآلية المقترحة أن هيدروكسيل الماء الناتج يأتي من الحمض الكربوكسيلي وليس من الغول :



## 2-6 . أكسدة الأغوال OXIDATION OF ALCOHOLS

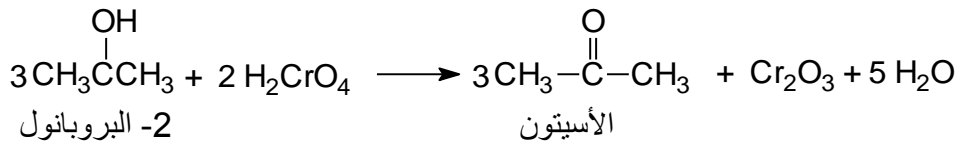
يستخدم في عملية الأكسدة محلول ثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريت أو ما يعرف بالمزيج الكرومي ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). يستخدم هذا التفاعل للحصول على الالدهيدات  $\text{aldehydes}$  والكيوتونات  $\text{ketones}$  والحموض الكربوكسيلية  $\text{carboxylic acids}$ ، كما يستخدم للتمييز بين الأغوال الأولية والثانوية من جهة وبين الأغوال الثالثية (primary, secondary and tertiary alcohols).

تتأكسد الأغوال الأولية إلى الالدهيدات 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 (التقطر أول بأول).



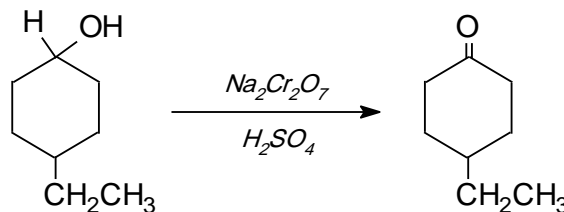
تغلي الالدهيدات عادة عند درجات حرارة أقل من درجة غليان الأغوال المقابلة أو الحموض الكربوكسيلية التي تنتج عنها. لذا يمكن أن تفصل هذه المركبات من وسط التفاعل بالتقطير عند تشكلها.

تتأكسد الأغوال الثانوية متحولة إلى الكيوتونات المقابلة، وفق المعادلة العامة التالية:



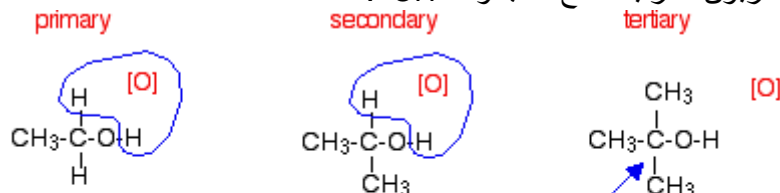
يتوقف التفاعل عند مرحلة تشكل الكيوتون، فالكيوتونات صعبة التأكسد حتى في شروط قاسية

تستخدم تفاعلات أكسدة الأغوال صناعياً لتحضير الالدهيدات أو الحموض الكربوكسيلية أو الكيوتونات:



4 - إيتيل حلقي الهكسانون 4 - إيتيل حلقي الهكسانول

**لاتتأكسد الأغوال الثالثية** 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 الثالثية لتحتوي على هيدروجين مرتبط بذرة الكربون المرتبطة مع المجموعة -OH.

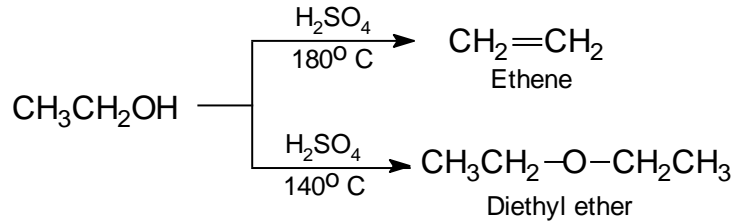


There is no hydrogen attached to this carbon for the oxygen to remove.

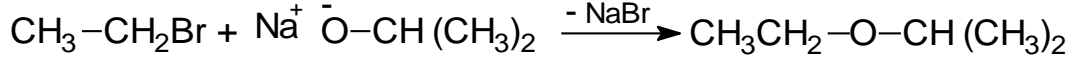
3-6. تفاعلات الرابطة C-O.

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





ويجب الاشارة بأن الإيترات غير المتناظرة تحضر بسهولة بسهولة بتفاعل ويليامسون

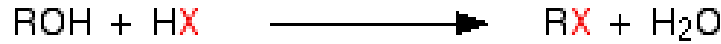


### 2.3-6. استبدال المجموعة -OH في الأغوال بالهالوجين

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

#### 1.2-3-6. التفاعلات مع هاليدات الهيدروجين Reactions involving hydrogen halides

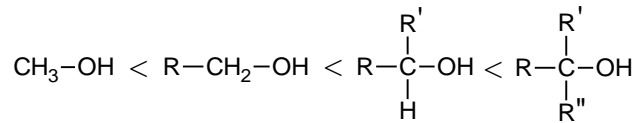
يؤدي تفاعل الاغوال مع هاليدات الهيدروجين إلى الحصول على هاليدات الألكيل، حيث يتم في هذا التفاعل استبدال زمرة الهيدروكسيل في الأغوال بذرة هالوجين، ولا يتم هذا التفاعل بشكل جيد إلا بوجود حمض قوي قد يكون هو نفسه هاليد الهيدروجين المستخدم أو يضاف للوسط حمض قوي مثل حمض الكبريت والتفاعل العام:



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

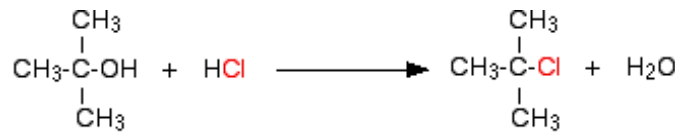


• كما تزداد فعالية الأغوال في تفاعل الاستبدال هذا وفق الترتيب التالي:



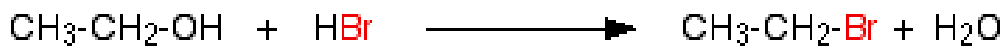
#### (أ) التفاعل مع كلوريد الهيدروجين Reaction with hydrogen chloride

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



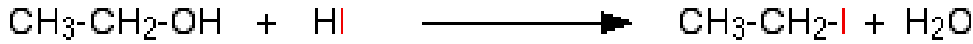
#### (ب) استبدال المجموعة -OH بالبروم Replacing -OH by bromine

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 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  $H_3PO_4$  ، 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.

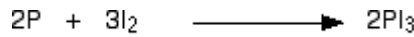
### 2-2-3-6. تفاعل الأغوال مع هاليدات الفوسفور Reacting alcohols with phosphorus halides:

أ ( التفاعل مع هاليدات الفوسفور الثلاثية مثل  $PCl_3$  )

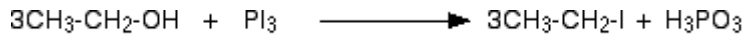
تتفاعل الأغوال مع phosphorus(III) chloride السائل :



\* تسخن الأغوال عادة مع مزيج من الفوسفور الأحمر والبروم أو اليود بدلاً من استخدام  $(PBr_3$  or  $PI_3)$  phosphorus(III) bromide or iodide. يتفاعل الفوسفور أولاً مع البروم أو اليود لإعطاء  $PBr_3$  or  $PI_3$ :



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



### ب ( التفاعل مع هاليدات الفوسفور الخماسية $PCl_5$ phosphorus(V) chloride, Reaction with phosphorus(V) chloride, $PCl_5$ )

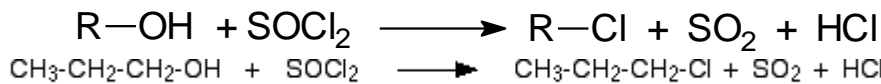
يتفاعل  $PCl_5$  الصلب (phosphorus pentachloride) مع الأغوال بدرجة حرارة الغرفة معطياً ضباباً كثيفاً من غاز كلوريد الهيدروجين ، وتعد هذه الطريقة جيدة من أجل تحضير chloroalkanes على الرغم من أنه يعد اختباراً يستخدم للكشف عن المجموعة -OH (test for -OH groups) في الكيمياء العضوية. ينبغي قبل إجراء التفاعل التخلص من جميع المركبات التي تتفاعل مع  $PCl_5$  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 ( أو أكسيد ثنائي كلوريد الكبريت $SOCl_2$ ) .

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.

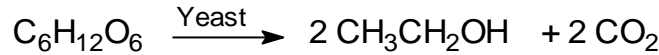


### 7 . بعض الأغوال المهمة

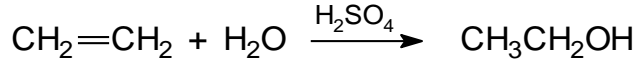
تُستخدم أغلب الأغوال ، والأغوال البسيطة الأخرى كمذيبات عضوية أو مركبات وسطية في بعض التفاعلات الكيميائية

يحتل الإيتانول ( 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 ، والتخمير هو تفاعل كيميائي حيوي ، يتضمن تفاعل تخمر المواد السكرية والنشوية وتحويلها إلى الإيتانول بخطوتين ، ويتوسط كل خطوة

منهما بعض الأنزيمات . تتحول المركبات متعددة السكريد (الكربوهيدرات) في الخطوة الأولى إلى سكريات أحادية، وأما في الخطوة الثانية فيتم تحول السكر إلى الإيتانول و CO<sub>2</sub>

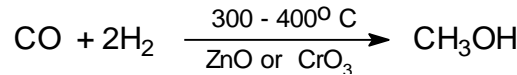


تصنع معظم الكميات المنتجة في العالم الآن من الإيتانول من تفاعل إماهة الإيتلن بوجود حمض كحفاز :

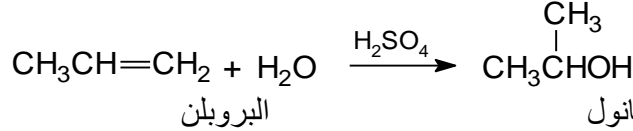


يتميز الغول الميتيلي ( الميتانول ) بأنه شديد السمية ، يؤثر في الجملة العصبية المركزية ويتلف الأعصاب ويحدث توتراً حاداً في سائل العمود الفقري وقروحاً في عصب الرؤية .

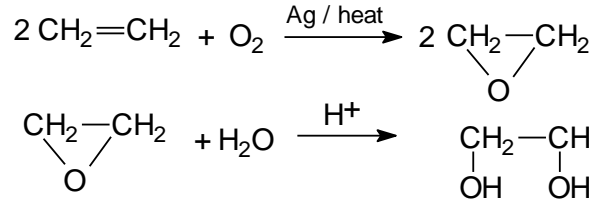
يستخدم الميتانول كمادة أولية في إنتاج مركبات عضوية أخرى متنوعة إضافة إلى استخدامه كمذيب ، ويحضر معظم الميتانول المنتج من غاز الاصطناع ( الهدرجة الواسطية لأحادي أكسيد الكربون ) .



يتصف الغول ايزو البروبيلي ( 2- البروبانول ) بأنه أكثر سمية من الميتانول أو الايتانول ، ويستخدم كمذيب وكمانع تجمد ، ويستخدم كمادة أولية في صناعات عدة ، ويحضر من تفاعل إماهة البروبلن 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 للجليسرين تأثيرات سمية ، وهو ذو طعم حلو ، ويستخدم كمذيب ومادة مرطبة ويستخدم في بعض المنتجات الصيدلانية وفي تصنيع ثلاثي نترات الجليسرين وفي تركيب الكريمات الجلدية .

### الإيترات

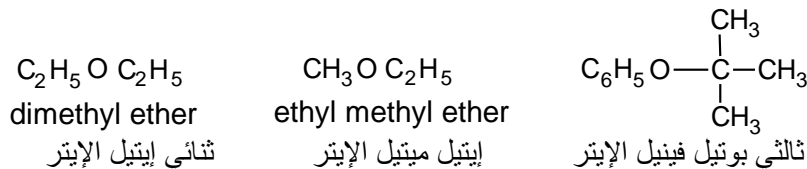
تشتق الإيترات نظرياً من الماء بعد استبدال مجموعتي ألكيل بذرتي هيدروجين ، فتكون الصيغة العامة للإيترات هي R - O - R' . وبعد الإيتر متناظراً كالإيتر الميتيلي CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>3</sub> أو غير متناظر مثل إيتيل ميتيل إيتر CH<sub>3</sub> - O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> .

تشبه 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 .

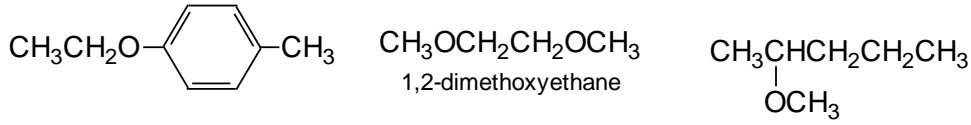
من المناسب الآن أن نذكر أن هناك مشتقات عضوية لبيروكسيد الهيدروجين ، وفوق الأكاسيد العضوية ROOR و هيدروفوق الأكاسيد العضوية ROOH لا تفصل ، لأنها في معظم الأحيان مركبات غير ثابتة وقابلة للانفجار ، ومع ذلك تستخدم هذه المركبات كمركبات وسطية مهمة في تفاعلات الأكسدة والاحتراق والبلمرة .

### تسمية الإيترات

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

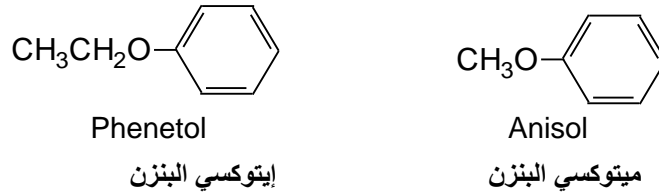


تتم تسمية الإيترات المعقدة التي تتكون من سلاسل متفرعة وفق طريقة الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية ( IUPAC )، حيث تختار أطول سلسلة كربونية وتعتبر كأساس للمركب وتسبق باسم البادئة الكوكسي (alkoxy) الموافقة للجذر ( - RO )



2- ميتوكسي البنتان      1،2- ثنائي ميتوكسي الإيثان      1- إيتوكسي- 4 - ميتيل البنزن

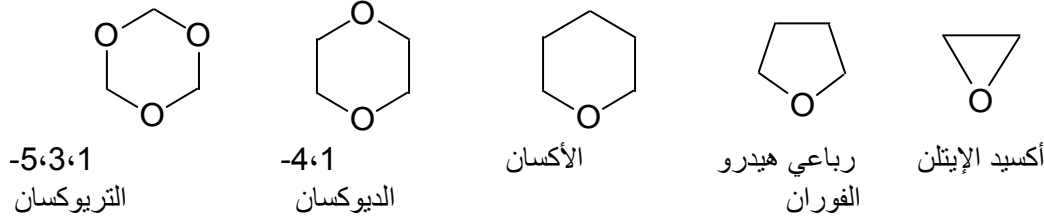
تملك بعض الإيترات أسماء شائعة ، مازالت تستخدم حتى الآن مثل ميتوكسي البنزن الذي يسمى انيزول وإيتوكسي البنزن الذي يسمى فينيتول



عندما يرتبط الأكسجين بذرتي كربون مرتبطتين معاً في سلسلة كربونية مفتوحة أو حلقية، يعرف الإيتر الحلقي ثلاثي الرؤوس بالاسم العام "إيبوكسيد أو أكسيران" وتمثل هذه الإيترات 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 المماكية ( 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 ميتيل الإيتر وإيتيل ميتيل 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 إيتيل 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 الإيتيلي وأثاراً من الماء ، وذلك لمنع تشكل فوق الأكسيد المقابل .

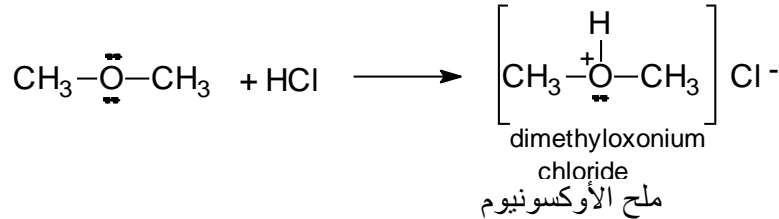
يعتبر ثنائي إيتيل الإيتر  $Et_2O$  ورباعي هيدروفوران والديوكسان-1،4 و 2،1 - ثنائي متوكسي الإيثان من أكثر الإيترات استخداماً.

الجدول بعض الخواص الفيزيائية للإيترات

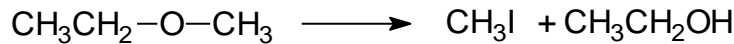
الإيتر	درجة الانصهار (س)	درجة الغليان (س)	الكثافة d <sup>20</sup>
ثنائي ميثيل الإيتر	- 140	- 25	0.66
ثنائي إيثيل الإيتر	- 116	35	0.714
إيثيل ميثيل الإيتر	-	8	0.725
إيثيل بروبييل الإيتر	- 79	63.6	0.739
ثنائي بروبييل الإيتر	- 122	91.0	0.741
ثنائي ايزوبروبييل الإيتر	- 86	68.0	0.74
ثنائي فينيل الإيتر	27	259	1.07
أكسيد الإيتلن	- 113	10.7	0.878
رباعي هيدرو الفوران	- 108	66	0.889
الديوكسان	11	101.0	1.035

### . تفاعلات الإيترات

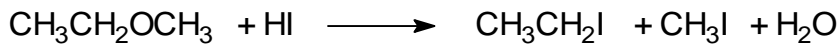
تتفاعل الإيترات مع عدد محدود جداً من الكواشف . غير أن وجود الأكسجين في بنية الإيترات يجعلها ذات خواص أساسية ، وبالتالي يمكن أن تتفاعل مع الحموض القوية مثل HBr و HI في درجات الحرارة العالية نسبياً . تتمتع الإيترات بصفة أساسية نظراً لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الأكسجين . تعد الإيترات الأليفاتية البسيطة أكثر أساسية من الأغوال بسبب احتواء جزيئاتها على مجموعتين الكيليتين تتمتعان بتأثير تحريضي مانح (+ I) ، لذلك تعد الإيترات الأليفاتية أكثر أساسية من الإيترات العطرية بسبب مشاركة الزوج الالكتروني الحر على ذرة الأكسجين في الإيترات العطرية في الترافق مع الالكترونات 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 ثنائي الكيل أوكسونيوم.



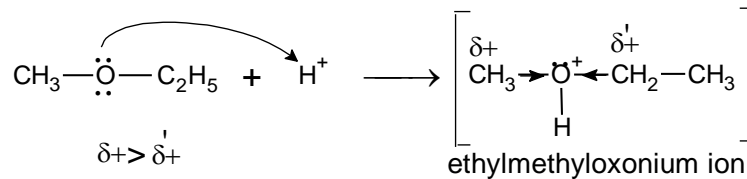
يؤدي تأثير الحمض HI المركز على الإيترات الأليفاتية البسيطة إلى تشكيل الغول وهاليد الالكان ، وذلك عبر تشكيل ملح الأوكسونيوم ، نلاحظ في حالة الإيترات غير المتناظرة أن هاليد الالكيل دوماً من الجذر الألكيلي الأصغر والغول من الجذر الأكبر .



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

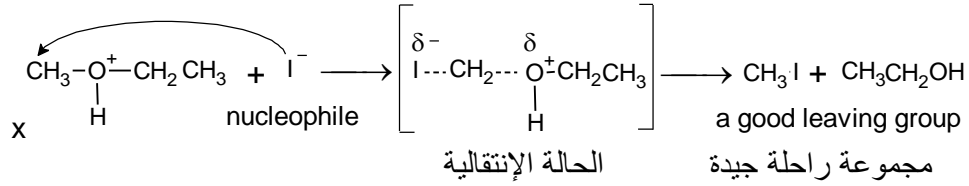


يبدأ التفاعل ببرتنة ذرة الأكسجين في الإيتر مشكلاً أملاح ثنائي ألكيل أوكسونيوم



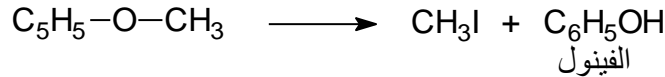
تزداد الشحنة الموجبة الجزئية على ذرات الكربون المرتبطة بالأكسجين ، وبالتالي تزداد فعالية المركز الالكتروفيلي الذي يخضع بسهولة لهجوم الكاشف النكليوفيلي ( شاردة اليوديد Iodide ion ) ، كما تسمح برتنة ذرة الأكسجين في الإيتر بتحويل الزمرة الراحلة الضعيفة ( RO - ) إلى زمرة راحلة جيدة هي جزيء الغول المعتدل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

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



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

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



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 الإلكتروني الحر على الأكسجين في الطنين مع الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية) .

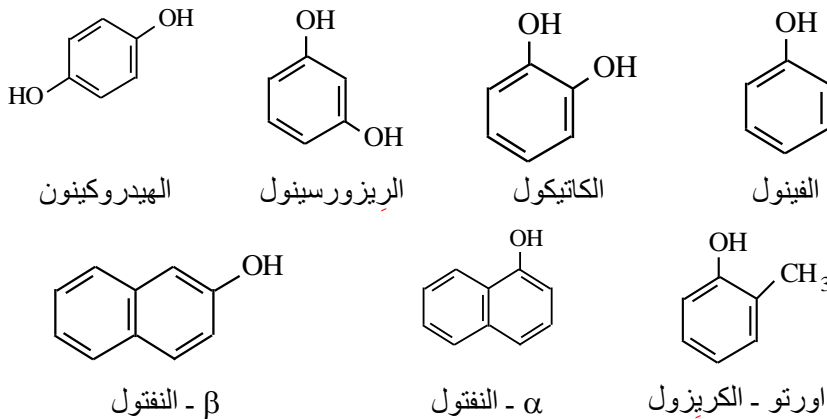
تتأثر الإيترات بالأكسجين ، وهي حساسة لوجوده ، حيث تتحول معظم الإيترات عند تركها عرضة للهواء الجوي إلى مركبات غير ثابتة (بألية الجذور الحرة) تعرف بفوق الأكاسيد peroxides (فوق الأكاسيد) ، كما يمكن أن تعطي أيضاً هيدرو فوق أكاسيد hydroperoxides .

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 الإيتر ويضاف إليها محلول يود البوتاسيوم ، ففي حالة وجود مركبات فوق الأكاسيد يتأكسد اليود في يود البوتاسيوم إلى اليود الحر  $\text{I}_2$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  أو كبريتات الحديد  $\text{FeSO}_4$  .

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

### 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)



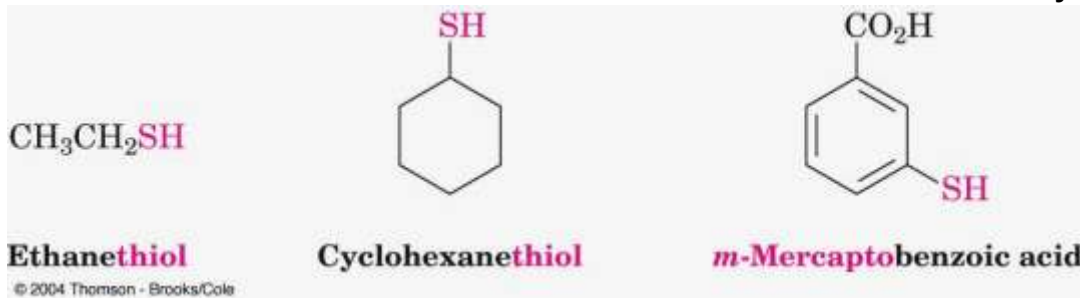
## التبولات والسلفيدات

### مقدمة :

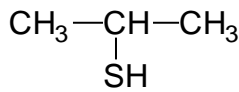
يقع الكبريت (  $1s^2, 2s^2, 2p^4, 3s^2, 3p^6, 3d^0$  ) مباشرة بعد الأكسجين (  $1s^2, 2s^2, 2p^4$  ) في المجموعة السادسة من جدول التصنيف الدوري للعناصر، فمن الطبيعي أن تكون كيمياء هذين العنصرين متشابهة في بعض الأحيان ، ومختلفة في أحيانٍ أخرى لأن ذرة الكبريت أكبر من ذرة الأكسجين وأقل كهرسلبية منها وتملك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

### التبولات Thiols :

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

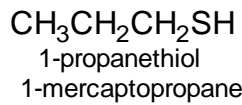


أي تسمى التبولات وفق التسمية المنهجية بإضافة الحزمة أو المقطع تيول thiol إلى اسم الفحم الهيدروجيني الموافق أو باستخدام البادئة مركبتو mercapto متبوعة باسم الفحم الهيدروجيني الموافق ، ويشار إلى موقع المجموعة -SH برقم ذرة الكربون المرتبطة بها .



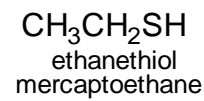
بروبانتيول - 2

2 - مركبتو البروبان



بروبانتيول - 1

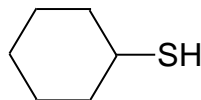
1 - مركبتو البروبان



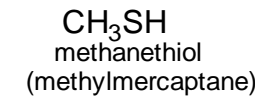
إيتانتيول

مركبتو الإيتان

يدل المقطع ثيو Thio في اسم مركب ما على أن ذرة كبريت حلت مكان الأكسجين في المركب العضوي، وتدعى التبولات في نمط التسمية الشائعة مركبتانات ، حيث يذكر اسم الجذر الألكيلي متبوعاً بكلمة مركبتان ، ويوصي الاتحاد الدولي باستبعاد هذه التسمية .



حلقي الهكسانتيول ( حلقي هكسيل المركبتان )



الميثانتيول ( ميثيل المركبتان )

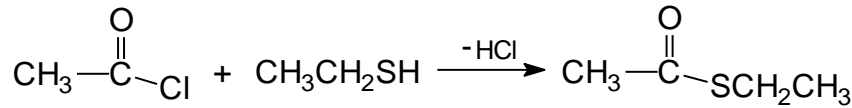
تسمى التبولات العطرية البسيطة بالتيوفينولات ، فالمركب  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  يسمى التيوفينول thiophenol .

### الخواص الفيزيائية للتبولات .

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

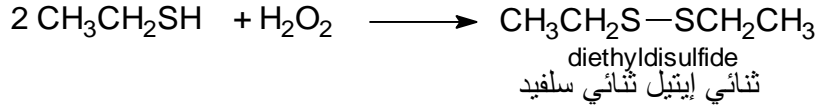
تملك التبولات درجات غليان منخفضة ، إذا ما قورنت بدرجات غليان الأغوال الموافقة ، ويعود السبب في ذلك إلى عدم وجود روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها (باعتبار أن الكبريت أقل كهرسلبية من الأكسجين فإن التبولات أقل قدرة على تشكيل روابط هيدروجينية من الأغوال ) ، ولهذا السبب أيضاً تكون أقل انحلالاً من الأغوال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



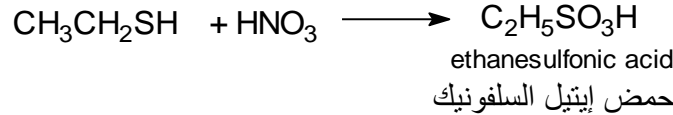


#### هـ - الأكسدة

تتم أكسدة التبولات 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 .

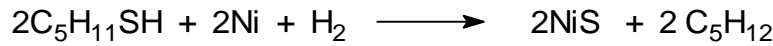


X112



#### و - الإرجاع

ترجع التبولات بالهيدروجين بوجود نيكل رينية إلى الفحم الهيدروجينية الموافقة :



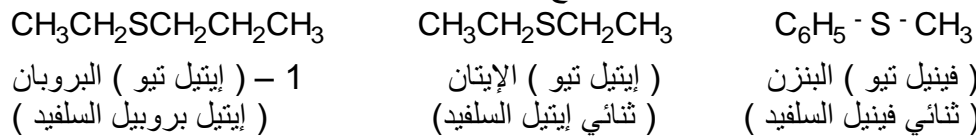
ولهذا التفاعل أهمية صناعية كبيرة في عمليات معالجة النفط لإزالة التبولات والمركبات الكبريتية الأخرى من قطفات الفحم الهيدروجينية .

#### السلفيدات ( تيو الإيترات )

تتميز السلفيدات بأنها المركبات الكبريتية المقابلة للإيترات ، ويطلق عليها اسم تيو الإيترات ولها الصيغة العامة R - S ، وتعتبر كمشتقات لكبريت الهيدروجين استبدلت فيه ذرتا الهيدروجين بجذري الكيلين أو أربيلين .

#### 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 **الايتر** ، وتوضح الأمثلة التالية ذلك :



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 :

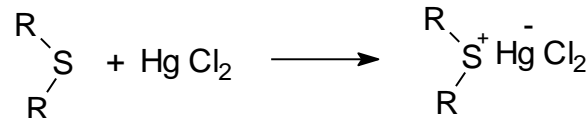


#### الخواص الفيزيائية للسلفيدات

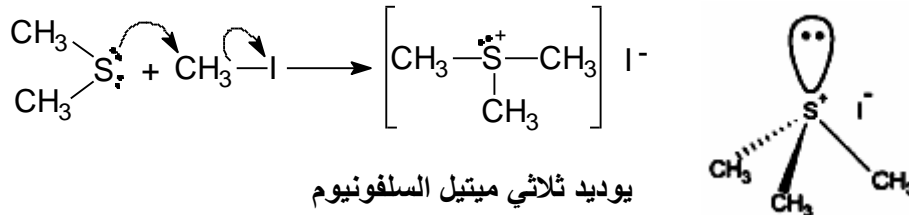
تتصف السلفيدات بأنها مركبات سائلة ، وتملك درجات غليان قريبة من درجات غليان التبولات المماثلة لها بالوزن الجزيئي ، فمثلاً يغلي الإيتان تبول  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  بالدرجة  $37^\circ\text{C}$  س ويغلي كبريت ثنائي الميثيل  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  عند الدرجة  $38^\circ\text{C}$  س . السلفيدات لا تتحلل في الماء ولكنها تتحلل 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 :

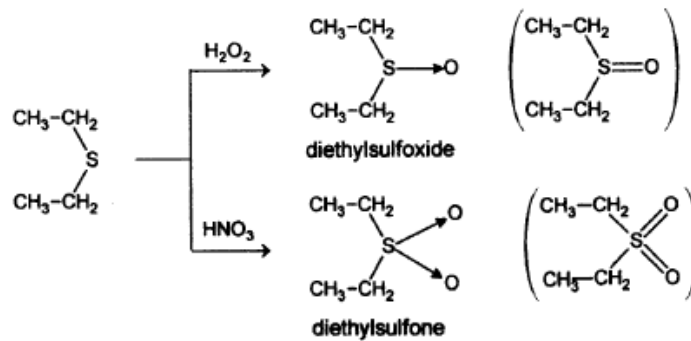


أ - تشكيل أملاح السلفونيوم : تشكل السلفيدات مع المشتقات الهالوجينية أملاح السلفونيوم ثلاثية الألكيل وفق الآلية  $\text{S}_{\text{N}}2$  ، وهي على الأغلب مركبات صلبة ، أكثر ثباتاً واستقراراً من أملاح الأوكسونيوم .

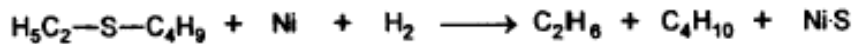


ب - الأكسدة :

تؤدي أكسدة السلفيدات إلى الحصول على نواتج مختلفة تبعاً للعامل المؤكسد المستخدم وكميته . تعطي الأكسدة المعتدلة للسلفيدات باستخدام الماء الأوكسجين السلفوكسيدات  $\text{sulfoxides}$  ، أما الأكسدة القوية باستخدام حمض الأزوت فتؤدي إلى الحصول على السلفونات  $\text{sulfones}$  :

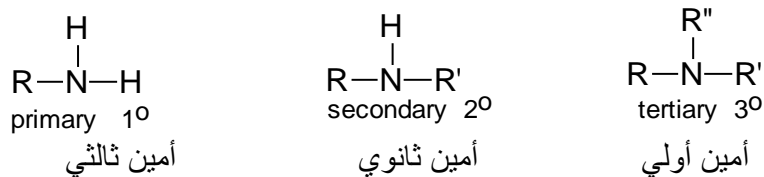


ج - الإرجاع : يعطي إرجاع السلفيدات بالهيدروجين بوجود نيكيل رينية إلى الفوم الهيدروجينية الموافقة :

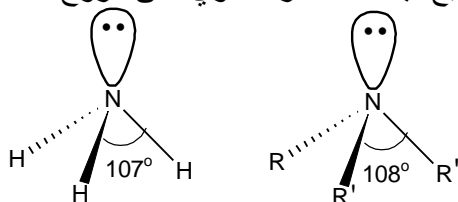


### الأمينات

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



تشبه ذرة الأزوت في معظم الأمينات ذرة الأزوت في النشادر، وتملك تهجيناً قريباً من  $\text{sp}^3$  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 الأزوت مركزه ، وتشغل ذرات الهيدروجين الثلاث أو (المجموعات الألكيلية) رؤوسه الباقية ، أما الرأس الرابع فيشغله المدار الحاوي على الزوج الإلكتروني الحر

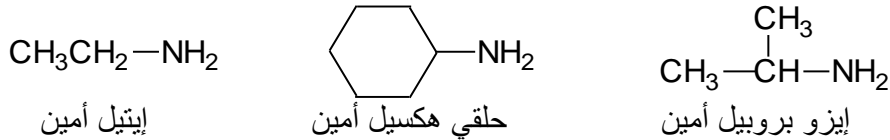


تكون الرابطة N - H في الأمينات الأولية والثانوية قطبية ، إلا أنها أقل قطبية من الرابطة O - H في الأغوال ، كما أن وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الأزوت يمنحها صفتين هما الصفة الأساسية والصفة المحبة للنوى (الصفة النكليوفيلية).

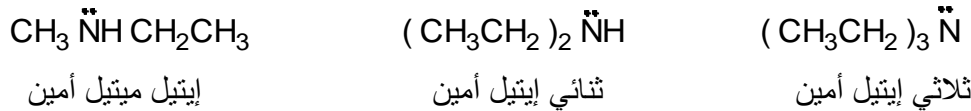
يشارك الزوج الإلكتروني الحر لذرة الأزوت في حالة المركبات العطرية بحادثة الطنين مع الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية (بحث البنزن ) ، مما يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية في الحلقة العطرية ، وبالتالي فإن المجموعة - NH<sub>2</sub> تنشط تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية وتوجه المتبادلات اللاحقة إلى المواقع أورنو و بارا .

## 10 - 1. تسمية الأمينات

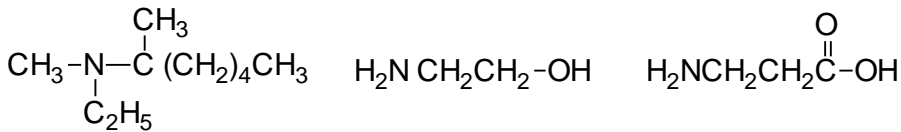
تسمى الأمينات الأليفاتية بذكر أسماء الجذور الألكيلية المرتبطة بذرة الأزوت متبوعة بكلمة أمين amine أو بذكر اسم السلسلة أو الحلقة المرتبطة بذرة الأزوت متبوعة بكلمة أمين :



تسمى الأمينات أحادية وثنائية التبادل ( الأمينات الثانوية والثالثية ) بطريقة مماثلة ، وعندما يرتبط جذران ألكيليان متشابهان أو أكثر بذرة الأزوت 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 الفحم الهيدروجيني الموافق ، عندما ترتبط ذرة الأزوت مباشرة بجذر الكيلي ، عندها يذكر اسم هذا الجذر مسبوفاً بالحرف -N ومتبوعاً بالمقطع أمينو .

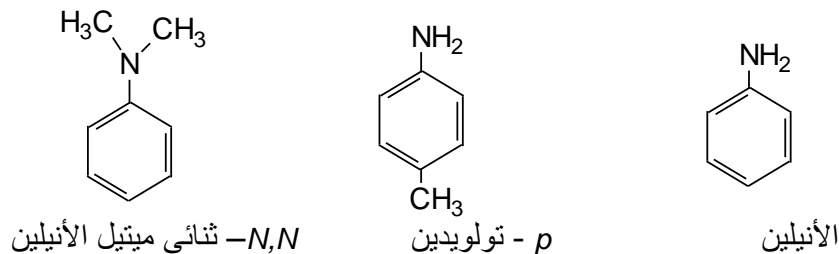


3- أمينو حمض البروبانويك      2 - أمينو الإيتانول      2- (N- إيتيل -N- ميثيل) أمينو الهبتان

تسمى أملاح الأمونيوم باسم المجموعات الألكيلية المبدلة في شاردة الأمونيوم NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ، وتدعى مركبات الأمونيوم التي استبدلنا فيها مجموعات ألكيلية بذرات الهيدروجين جميعها بأملاح الأمونيوم الرباعية



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 .



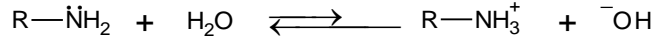
## 10 - 2 . خواص الأمينات

تشبه الأمينات الأليفاتية البسيطة النشادر ، ويمكن أن نميز في الأمينات الأولية والثانوية الروابط الهيدروجينية ( N - H ... N ) ، ولكنها أضعف من الروابط الهيدروجينية التي تقابلها في الأغوال ( O - H ... ) 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 - 3 . أساسية الأمينات

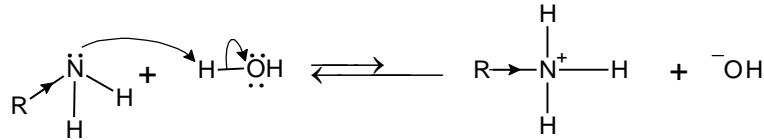
تمتزج الأمينات التي تحوي خمس ذرات من الكربون أو أقل - مثل النشادر- في الماء ، وتكون محاليلها قلووية التفاعل ، كما تتحلل الأمينات في الحموض المخففة ، فتشكل أملاح الأمونيوم الذوابة . وبتعبير آخر الأمينات أسس ضعيفة ، وهي أكثر أساسية من الماء ، ولكنها أقل أساسية بكثير من شوارد الهيدروكسيد وشوارد الألكوكسيد والكريباتيونات

يعبر عن قوة الأساس بقيمة  $pK_b$  ، فكلما كانت قيمة  $pK_b$  صغيرة كان المركب أكثر أساسية .

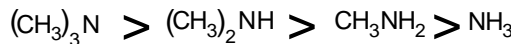


$$K_b = \frac{[R-NH_3^+][OH^-]}{[R-NH_2]} ; pK_b = -\log K_b$$

تزداد أساسية الأمينات الأليفاتية بالنسبة للنشادر كلما ارتفعت الكثافة الإلكترونية على الأزوت ، 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 الأزوت ، 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 .



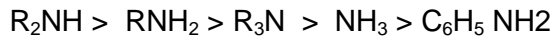
وبذلك ترتب الأمينات بحسب ازدياد أساسيتها في الطور الغازي كما يلي :



يشير هذا الشذوذ الواضح إلى أنه في المحاليل المائية تكون شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الأولية والثانوية بالحلمة 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  $(CH_3)_3NH^+$  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 الأزوت 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 (  $H_2SO_4$  ,  $HCl$  )

#### تمرين :

اكتب صيغ هذه الاملاح مع الانيلين وثنائي ميثيل أمين