

## المحتوى الثالث

### الأغوال والإيترات

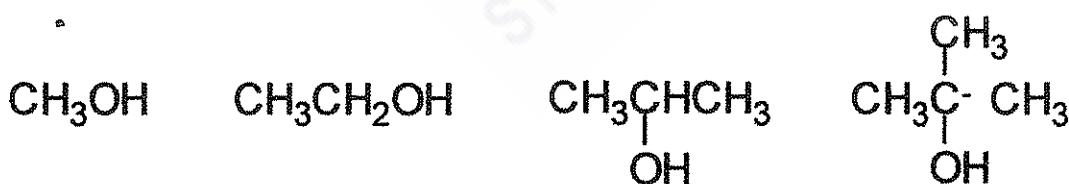
#### ١-٨. مقدمة

يعرف المركب العضوي الذي يحوي الزمرة الهيدروكسيلية (-OH) المرتبطة بذرة كربون مشبعة باسم الغول (الكحول)، وتعد الأغوال مشتقات هيدروكسيلية للفحوم الهيدروجينية أو مشتقات ألكيلية للماء. إذا استبدلنا مجموعة ألكيلية بذرة هيدروجين واحدة في جزيء الماء يتشكل الغول (R-OH)، وإذا استبدلنا ذرتين هيدروجين جزيء الماء فالناتج يكون من الإيترات (R-O-R').

يكون التهجين في ذرة كربون الزمرة الوظيفية من النمط  $SP^3$ . وأما تهجين ذرة الأكسجين فهو ذاته الموجود في أكسجين الماء. وهذا يكون طول الرابطة O-H في الغول مساوياً تماماً طول الرابطة H-O في الماء.

تمتلك الأغوال حموضة ضعيفة جداً ( $pK_a = 15.5 - 19.0$ )، وتشبه تقريباً حموضة هيدروجين الماء ( $pK_a = 15.7$ ).

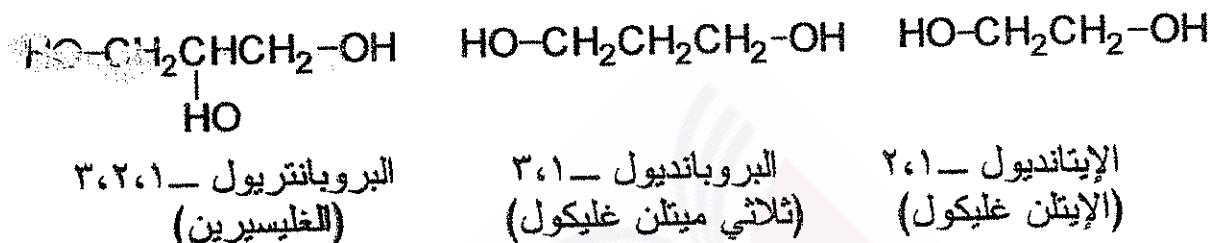
تصنف الأغوال وفق نمط ذرة الكربون المرتبطة بالزمرة الهيدروكسيلية (-OH)، فهي إما أن تكون أغوال أولوية ( $1^\circ$ )، أو أغوال ثانوية ( $2^\circ$ )، أو أغوال ثالثية ( $3^\circ$ ) كما في المركبات التالية:



الغول ثالثي البوتيل (الغول الإيتيلي)  
غول أولي ( $1^\circ$ )  
غول ثانوي ( $2^\circ$ )  
غول ثالثي ( $3^\circ$ )

كما تسمى أحياناً الأغوال بأسماء شائعة تستق من اسم المجموعة الألكيلية على أن يسبق ذلك كلمة غول .

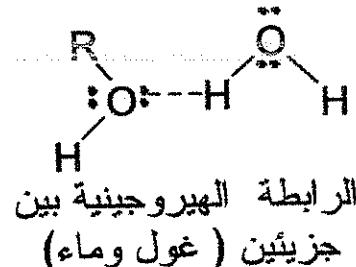
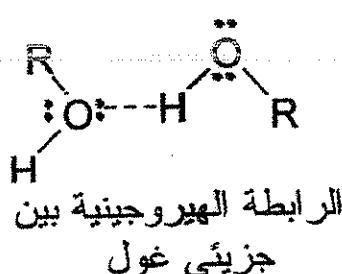
يعرف المركب العضوي الذي يحوي زمرة هيدروكسيل باسم ديوال " diol " أو بالاسم الشائع غليوكول .



### ٨ - ٣ . خواص الأغوال الفيزيائية

تستطيع جزيئات الأغوال بفضل احتواها على زمرة الهيدروكسيل على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء (الفقرة ١ - ١٣ - ٣ ) ، لذا يمترج الميتابول والإيتانول والبروبانول والغول ثالثي البوتيل ومعظم الأغوال متعددة الزمرة الهيدروكسيلية بالماء ، هذا وتحل بقية الأغوال في الماء قليلاً أو قد لا تتحل فيه وذلك بحسب عدد ذرات الكربون ( الجدول ٨ - ١ ) . من الممكن القول - بشكل عام - إن كل زمرة هيدروكسيلية تجعل ثلاثة أو أربع ذرات كربون تتحل بالماء .

تتصهر الأغوال وتغلي عند درجات حرارة أعلى بكثير من درجات انصهار وغليان الألكانات المقابلة والمركبات الأخرى المشابهة في الكثافة الجزيئية ( انظر الجداول ١-٨ و ٢-٢ و ٢-٦ و ١-٨ ) ، ويعود سبب ذلك إلى وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الأغوال ( ١ - ١٤ - ٣ ) :



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



Benzyl alcohol

الغول البنزيلي



Propen-2-ol  
( allyl alcohol )

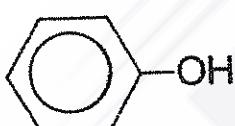
الغول الأليلي



Propyn-2-ol  
( propargyl alcohol )

الغول البروبارجيلى

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



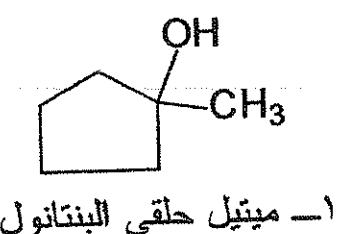
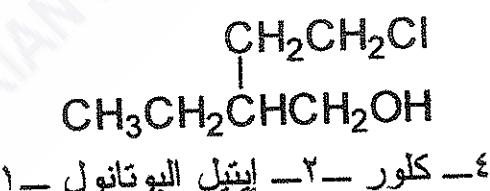
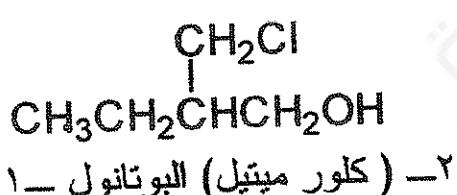
الفينول



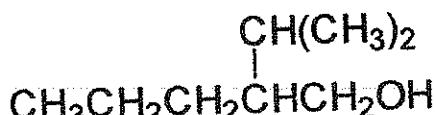
بارا - الكريزول

## ٢ - ٨ . تسمية الأغوال

يسمى الغول وفق التسمية النظامية (التسمية المنهجية) بحيث يعطى اسم الألkan المقابل ( له العدد نفسه من ذرات الكربون ) متبوعاً بالقطع " ol " وينبغي بالطبع تحديد رقم ذرة الكربون التي تحمل المجموعة الهيدروكسيلية عندما يكون ذلك ضرورياً .



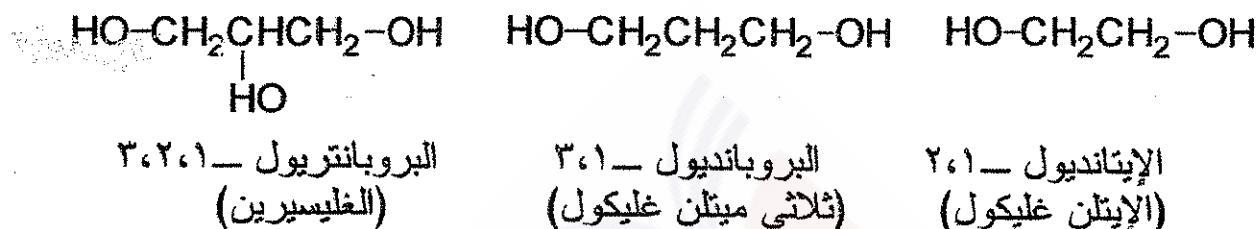
١ - ميتيل حلقي البوتanol



٢ - إيزو بروبييل البوتanol - ١

كما تسمى أحياناً الأغوال بأسماء شائعة تستق من اسم المجموعة الألكيلية على أن يسبق ذلك كلمة غول .

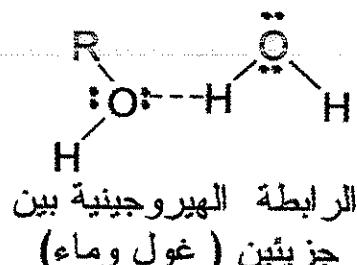
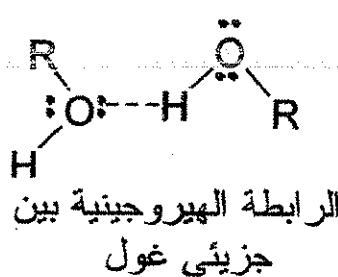
يعرف المركب العضوي الذي يحوي زمرة هيدروكسيل باسم ديوال " diol " أو بالاسم الشائع غليكول .



### ٨ - ٣ . خواص الأغوال الفيزيائية

تستطيع جزيئات الأغوال بفضل احتوائها على زمرة الهيدروكسيل على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء (الفقرة ١ - ١٣ - ٣ ) ، لذا يمترج 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 ( الجدول ٨ - ١ ) . من الممكن القول - بشكل عام - إن كل زمرة هيدروكسيلية تجعل ثلاثة أو أربع ذرات كربون تحل بالماء .

تتصهر الأغوال وتغلي عند درجات حرارة أعلى بكثير من درجات انصهار وغليان الأكانت المقابلة والمركبات الأخرى المشابهة في الكثافة الجزيئية ( انظر الجداول ١ - ٨ و ٢ - ٢ و ٢ - ٦ و ١ - ٨ ) ، ويعود سبب ذلك إلى وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الأغوال ( ١ - ١٤ - ٣ ) .



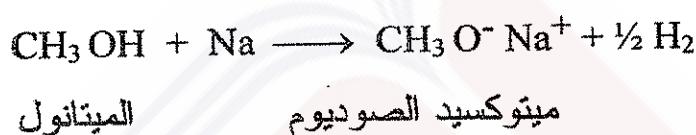
**الجدول ( ٨ - ١ ) الخواص الفيزيائية لبعض الأغوال**

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

تشكل المجموعة -SH - روابط هيدروجينية ضعيفة جداً ولذلك تكون درجة غليان الماء H<sub>2</sub>O ( ١٠٠ °س ) أعلى من درجة غليان كبريت الهيدروجين H<sub>2</sub>S ( -٦١ °س ) ، وتكون درجة غليان الأغوال ( الميتانول : ٦٦ °س ) أعلى من درجات غليان النترولات ( الميتانثiol : CH<sub>3</sub> - SH : ٦ °س ) ، كذلك درجة غليان فلور الهيدروجين HF ( ١٩,٥ °س ) أعلى من درجة غليان HCl ( -٨٥ °س ) .

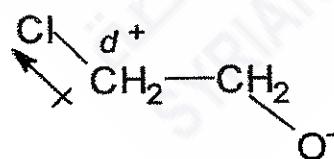
#### ٤ - ٤ . حموضة الأغوال والأثر التحربي

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



تنقص الحموضة النسبية للأغوال وفق الترتيب التالي : الأغوال الثالثية ( الغول ثالثي البوتيل : ١٩ ) ، الأغوال الثانوية (  $pK_a$  البروبانول - ٢ : ١٧,١ ) ، الأغوال الأولية (  $pK_a$  البروبانول - ١ : ١٦ ) ، الميتانول (  $pK_a$  ١٥,٥ ) .

إن حموضة الأغوال الهايوجينية (  $pK_a$  كلور الإيتانول : ١٤,٣ ) أعلى من حموضة الأغوال المقابلة (  $pK_a$  الإيتانول : ١٥,٩ ) ، 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  $\delta^+$  على هذا الكربون ، ستعمل هذه الشحنة على جذب الكتروني الرابطة C-C باتجاه الكربون المرتبط بالكلور ، فتصبح الرابطة C-O أكثر قطبية.



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

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

## ٨ - ٦ . تفاعلات الأغوال

تصنف تفاعلات الأغوال في ثلاثة أنماط مختلفة ، هي :

١ - تفاعلات الرابطة  $O-H$  .

٢ - تفاعلات الأكسدة .

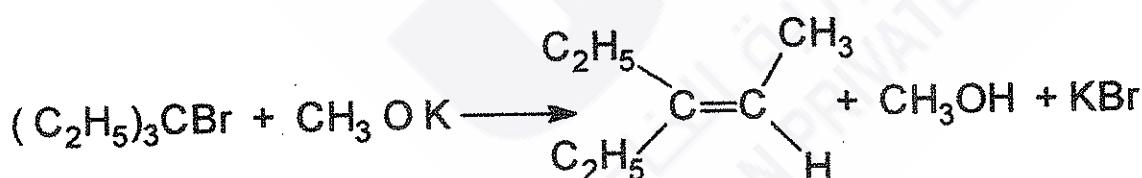
٣ - تفاعلات الرابطة  $O-C$  .

### ٨ - ٦ - ١ . تفاعلات الرابطة $O-H$ .

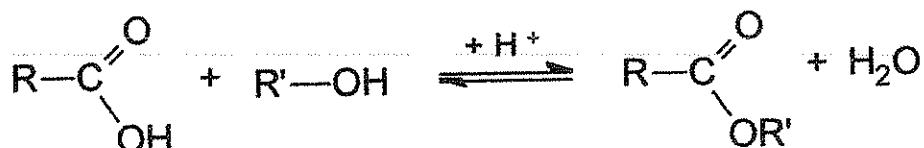
تتفاعل الأغوال مع المعادن الفلوية ( تفاعل حمض أساس ) فتشكل الألكوكسيدات المقابلة وتحرر الهيدروجين . تعد الألكوكسيدات من الأسس القوية المستخدمة في الأوساط المائية ومن الكواشف النكليوفيلية الجيدة أيضاً



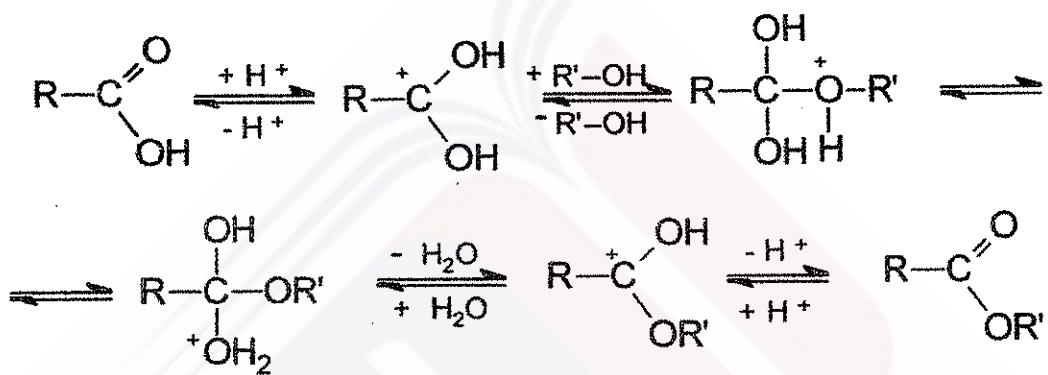
يعد التفاعل الأخير من التفاعلات النكليوفيلية  $S_N2$  النموذجية ، ويتم بشكل جيد مع المشتقات الهالوجينية الميتيلية ، ويستخدم كثيراً لتحضير الإستيرات (تفاعل ولیامسون) ، وأما مع المشتقات الهالوجينية التي تمتلك هيدروجين - بیتا، فيتشكل مشتقات ناتجة عن الحذف .



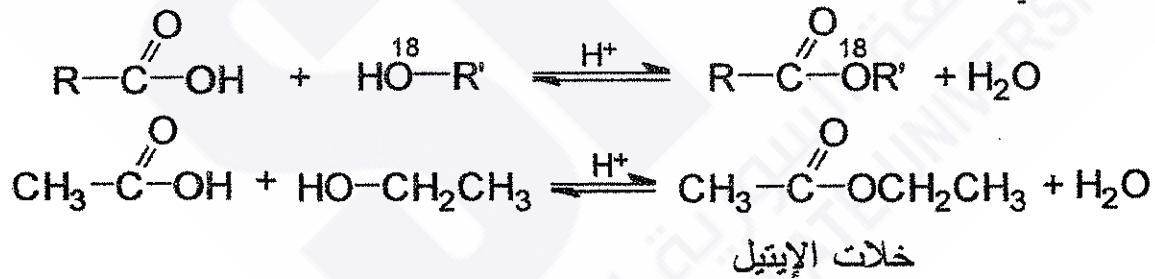
تفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيلية بوجود حمض قوي كحفاز ، فتشكل الأستيرات المقابلة ويعرف هذا التفاعل باسم تفاعل الأسترة . وهو تفاعل عكوس ويتم وفق المعادلة العامة التالية :



تم إزاحة التوازن نحو اليمين باستخدام زيادة كبيرة من إحدى المواد المتفاعلة أو بإزاحة أحد المنتجات من خليط التفاعل ( وغالباً ما تتم إزاحة الماء بقطيره تقريباً أيزوتروبياً . كما تتوسط الحموض هذا التفاعل ( عادة حمض الكبريت المركز أو حمض ٤ - توليل السلفونيك ) . وتجري معظم تفاعلات أسترة الأغوال بالآلية الضم - حذف ، وفق المخطط العام التالي :

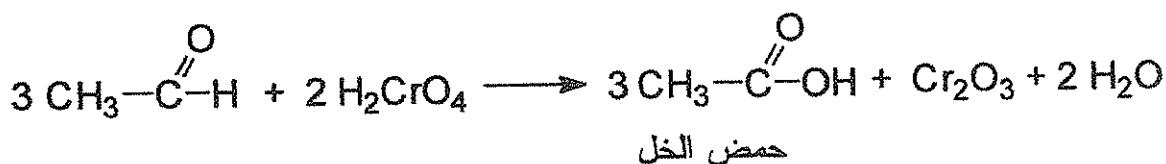
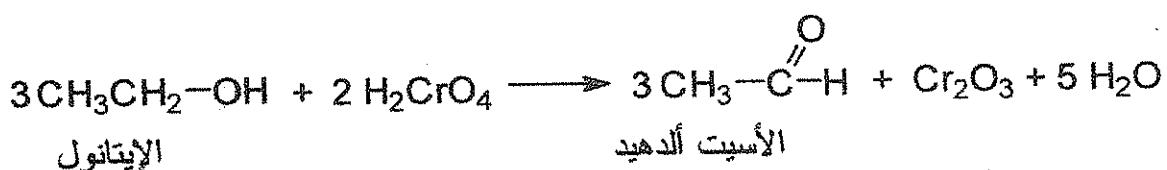


توضح الآلية المقترحة أن هيدروكسيل الماء الناتج يأتي من الحمض الكربوكسيلي وليس من الغول :



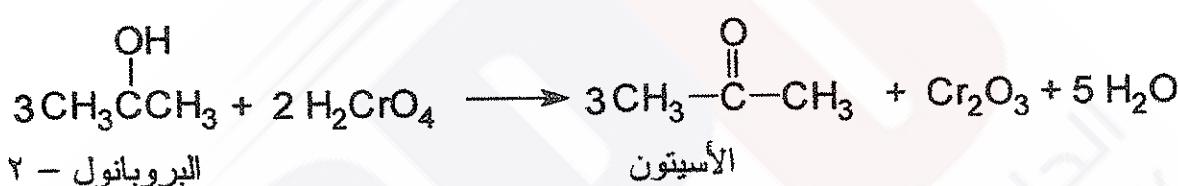
### ١ - ٥ - ٢ . أكسدة الأغوال

من الممكن أكسدة الأغوال الأولية والثانوية بسهولة بواسطة العوامل المؤكسدة الشائعة مثل محلول فوق منغنات البوتاسيوم ( $KMnO_4$ ) أو حمض الكروم ( $H_2CrO_4$ ) ، بينما لا تتأكسد الأغوال الثالثية في هذه الشروط . تتحول الأغوال الأولية بالأكسدة إلى الألدهيدات التي تتأكسد بدورها ، إذا بقيت في وسط التفاعل . فتحتول إلى الحموض الكربوكسيلية .



تغلي الألديهيدات 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 بالقطير عند تشكيلها .

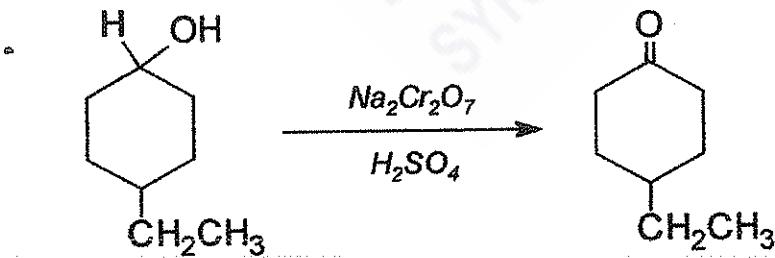
تنكسد الأغوال الثانوية متحولة إلى الكيتونات المقابلة ، وفق المعادلة العامة  
التالية:



يتوقف التفاعل عند مرحلة شكل الكيتون ، فالكيتونات صعبة التأكسد حتى في شروط قاسية ونتم بفصم الروابط كربون - كربون .

أما الأغوال الثالثية فلا تنكسد ( أو يمكن أكسستها في شروط قاسية جداً مع فصم الروابط كربون - كربون فيها ) .

تستخدم تفاعلات أكسدة الأغوال صناعياً لتحضير الألديهيدات أو الحموض الكربوكسيلية أو الكيتونات :



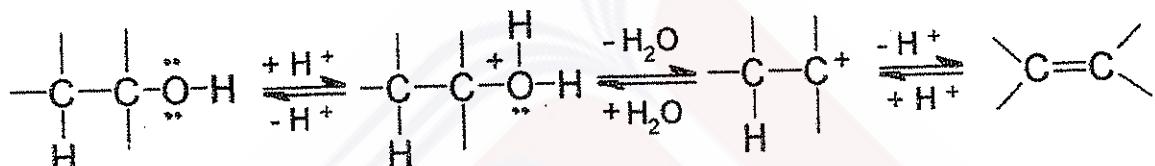
٤ - إينيل حلقي الهاكسانول

٤ - إينيل حلقي الهاكسانول

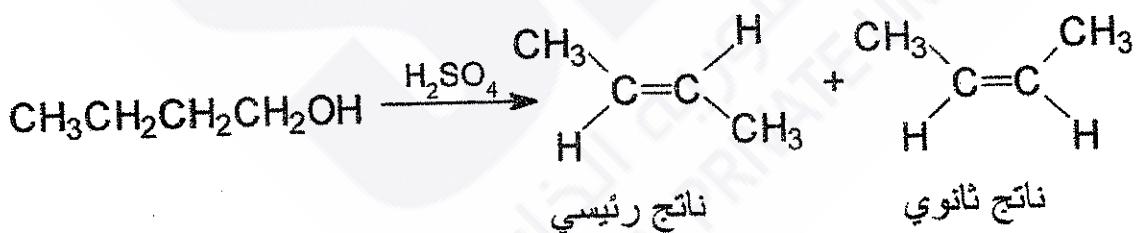
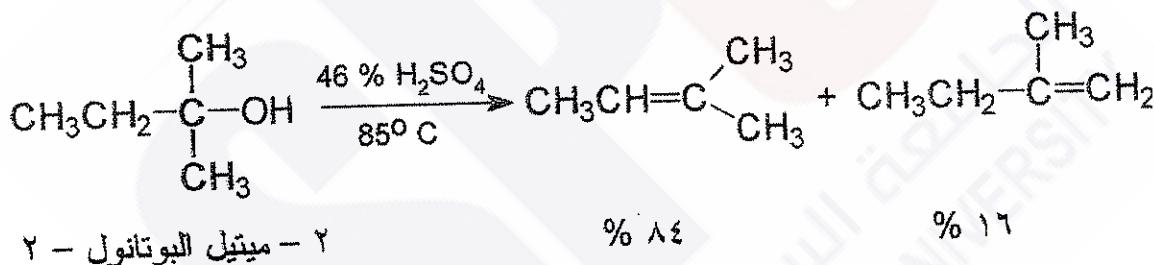
### ١ - ٥ - ٣ . تفاعلات الرابطة C-O

#### أ - نزع الماء من الأغوال (بلمهة الأغوال)

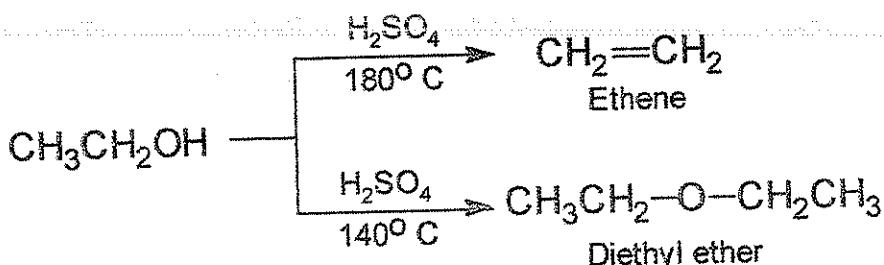
تفقد الأغوال جزيء ماء عند تسخينها مع الحموض القوية وتشكل بنتيجة ذلك الألkanات ، وذلك وفق آلية الحذف E1 أو E2 ، حيث تتفاعل الأغوال وكأنها من أنس لويس فهي تستقبل البروتون ، ومن ثم يتحرر جزيء من الماء ، وبروتون من ذرة الكربون المجاور (تفاعل حذف ، الفقرة ٦ - ٤ - ٤).



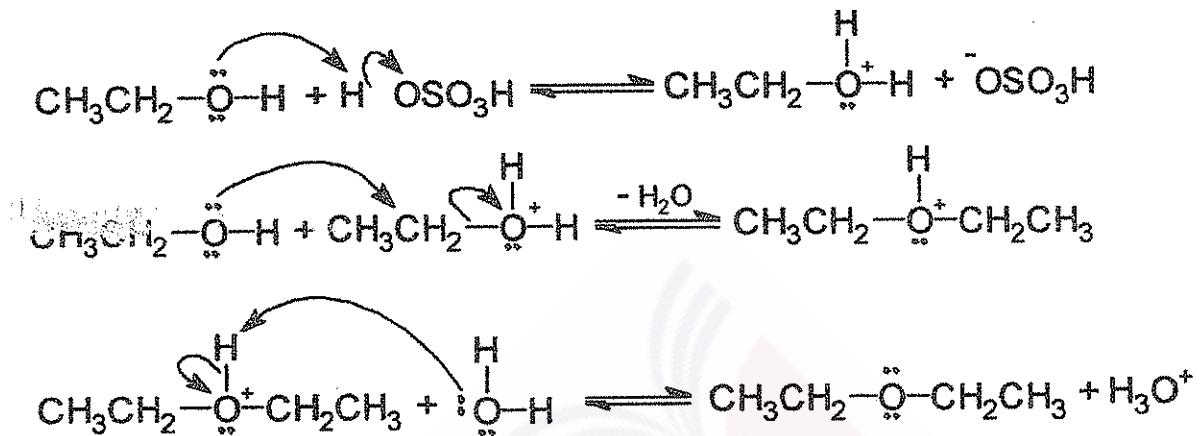
يحدث تفاعل نزع الماء من الأغوال بوجود حمض قوي بحيث يؤدي إلى الألken الأكثر ثباتية (الألken الأكثر تبادلاً).



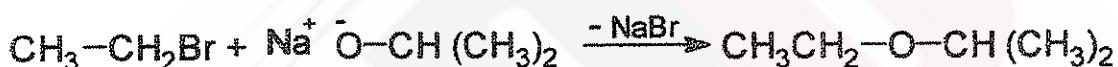
أما إذا عولج الغول بحمض الكبريت عند درجة حرارة أخفض من درجة الحرارة اللازمة لنزع الماء وكانت كمية الغول الموجودة كبيرة لوحظ تشكل الإيتير المقابل.



تجري تفاعلات شكل الإيترات بآلية الاستبدال النكليوفيلي وذلك بعد بررنة الغول المتفاعل ، وذلك وفق المخطط العام التالي :



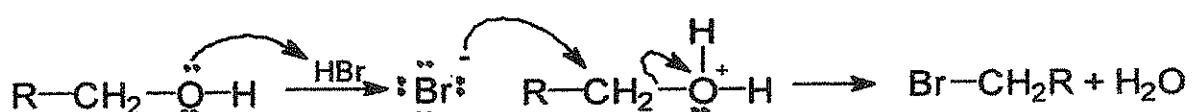
تقيد التفاعلات السابقة في تحضير الإيترات المتاظرة ، أما الإيترات غير المتاظرة فتحضر بسهولة بتفاعل ويلامسون ( الفقرة ٦ - ٨ - ٢ ) .



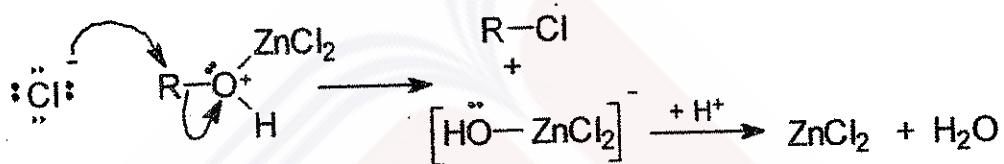
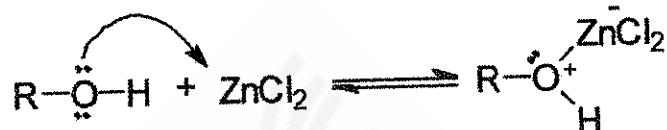
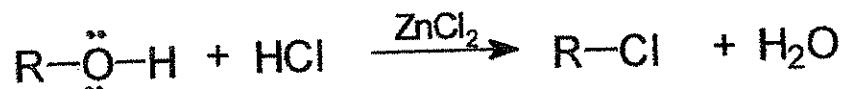
### بـ تشكيل المشتقات الهالوجينية من الأغوال

تنافع الأغوال وفق آلية الاستبدال النكليوفيلي مع  $\text{HCl}$  /  $\text{ZnCl}_2$  أو  $\text{HBr}$  أو باستخدام كلور النيونيل  $\text{SOCl}_2$  أو مشتقات الفوسفور الهالوجينية  $\text{PX}_3$  أو  $\text{PX}_5$ . وتتحول إلى المشتقات الهالوجينية الموافقة .

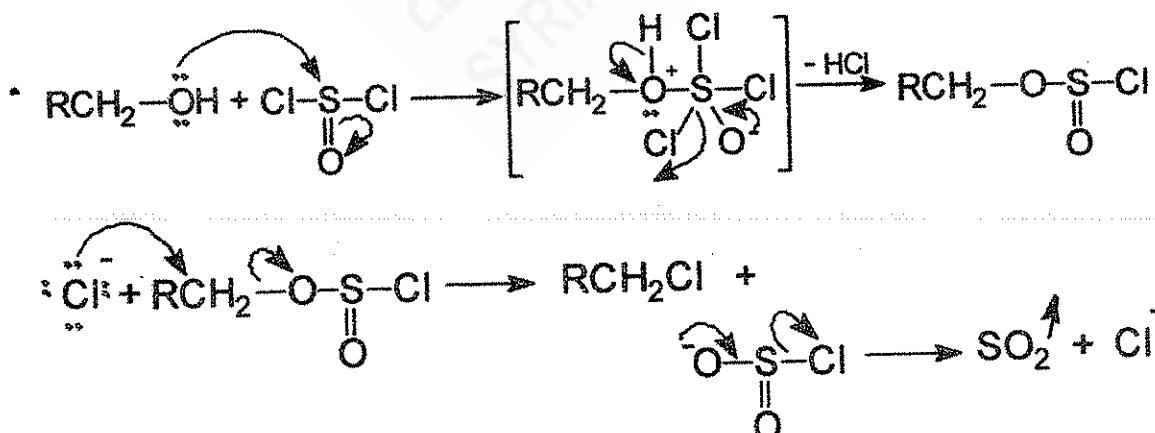
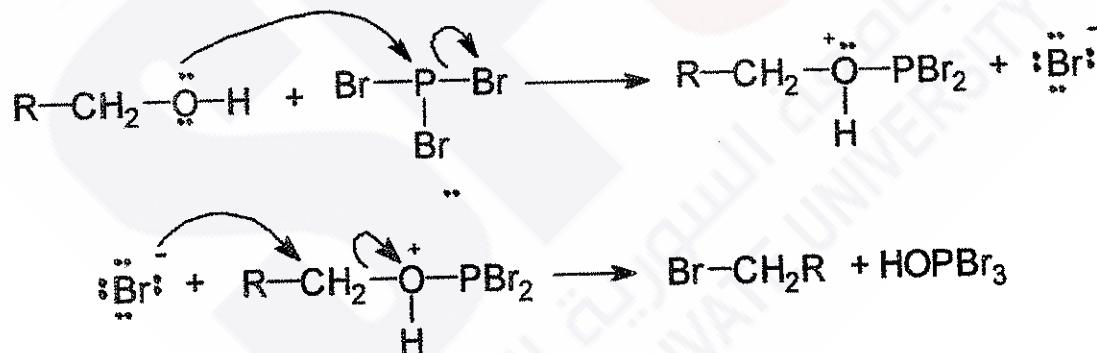
بعد بروم الهيدروجين من الكواشف الجيدة التي تستخدم في تحويل الأغوال إلى بروم الألكانات . حيث يبرر الغول في البداية بواسطة  $\text{HBr}$  ، وبذلك تصبح الزمرة الهيدروكسيلية مجموعة راحلة جيدة (  $\text{H}_2\text{O}$  ) ، وتم خطوة التبادل وفق آنجلاب التشكيل إذا كان الغول المتفاعل فعالاً ضوئياً :



لا يؤثر حمض كلور الماء وحده في الأغوال ، ولهذا يضاف للوسط كلور الزنك ( حمض لويس ) كوسيلط ( حفاز ) كي يحدث التبادل المطلوب :



ويحدث تفاعل هاليدات الفوسفور وكلور النيونيل مع الأغوال وفق ما يلي :



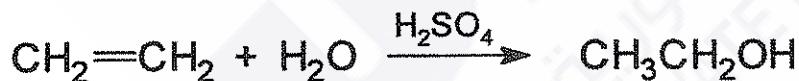
## ٨ - ٦ . بعض الأغوال المهمة

تُستخدم أغلب الأغوال ( الجدول ٨ - ١ ) ، والأغوال البسيطة الأخرى كمنبيات عضوية أو مركبات وسطية في بعض التفاعلات الكيميائية .

يحتل الإيتانول ( والمعروف 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 ، والتخمير هو تفاعل كيميائي حيوي ، يتضمن تفاعل تخمر المواد السكرية والنشوية وتحولها إلى الإيتانول بخطوتين ، ويتوسط كل خطوة منها بعض الأنزيمات . تتحول المركبات متعددة السكاريد ( الكربوهيدرات ) في الخطوة الأولى إلى سكريات أحادية ، وأما في الخطوة الثانية فيتم تحول السكر إلى الإيتانول وثنائي أكسيد الكربون :



تصنع معظم الكميات المنتجة في العالم الآن من الإيتانول من تفاعل إمالة الإيثان بوجود حمض كحاز :

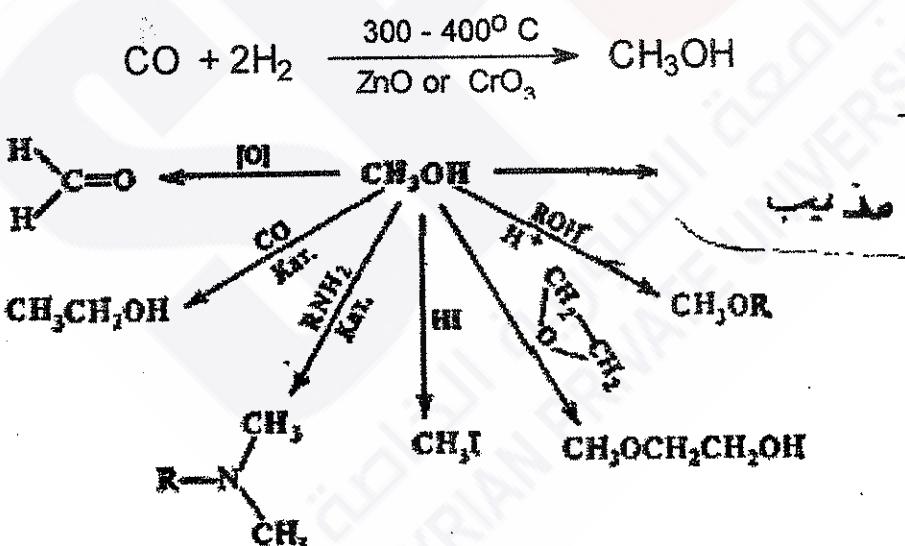


لا يحتوي الإيتانول الناتج بعد التقطر أكثر من ٩٥% من الإيتانول . لا تجدي عملية تقطره مجدداً للحصول على الغول المطلق ، لأنه يشكل مع الماء بهذه النسبة مزيجاً إيزوتوريبياً ( ٧٨,١°س ) ، ويدعى الغول اللامعائي ( غول ٩٥% ) بالغول المطلق . يمكن الحصول على هذا الأخير من الغول بعد امتصاص كمية الماء الموجودة فيه بوساطة المواد التي تتزعز الماء كالكلس الحي  $\text{CaO}$  مثلاً . يتم الحصول على الغول المطلق في الصناعة بتقطير الغول في وجود مكون ثالث كالبنزن مثلاً ، حيث يشكل الغول والماء والبنزن

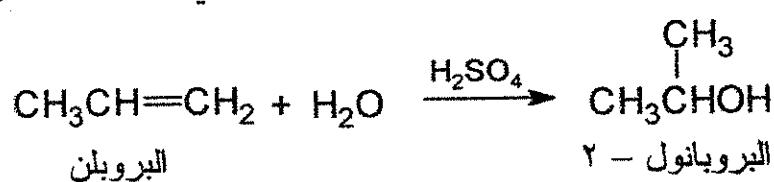
تحت الضغط الجوي العادي مزيجاً ازيوتروبياً يحوي ٧,٤ % ماء و ١٨,٥ % إيتانول و ٧٤,١ % بنزن ، ويغلي هذا المزيج عند الدرجة ٦٤,٩ °س . إذا أضيفت الكمية المناسبة من البنزن إلى الغول ذي التركيز ٩٥ % ، ثم قطر الناتج في برج التقطير ، فإن الماء ينفصل بسهولة مع المزيج الأزيوتروبي عند الدرجة ٦٤,٩ °س ويفصل الإيتانول ١٠٠ % ( ٨٧,٣ °س ) بعد ذلك في أسفل عمود التقطير .

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

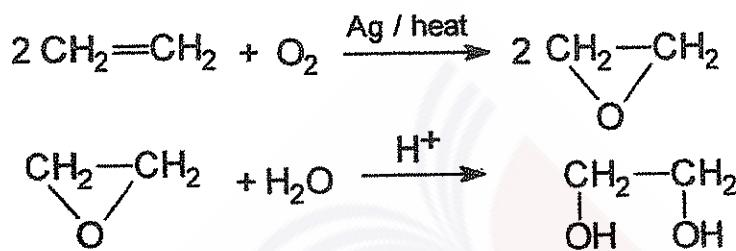
يستخدم الميتانول كمادة أولية في إنتاج مركبات عضوية أخرى متعددة إضافة إلى استخدامه كمذيب ، ويحضر معظم الميتانول المنتج من غاز الاصطناع ( الهرجة الوساطية لأحادي أكسيد الكربون ) .



يتصف الغول ايزو البروبيل ( البروبانول - ٢ ) بأنه أكثر سمية من الميتانول أو الإيتانول ، ويستخدم كمذيب وكمانع تجمد ، ويستخدم كمادة أولية في صناعات عده ، ويحضر من تفاعل إماهة البروبلن في وسط حمضي .



كما يتميز الإيثان غليوكول (الإيتانديول - ١، ٢) أيضاً بأنه سام ، ويحدث أضراراً كبيرة في الكلى ، ويستخدم بشكل أساسى كمادة تمنع التجمد وكمذيب وكمادة مرطبة ، ويصنع من تفاعل إماهة أكسيد الإيثان ، وأما هذا الأخير فهو يصنع بدءاً من الإيثان الذي يتأكسد بسهولة .



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

## ٧ - ٨ . الإيترات

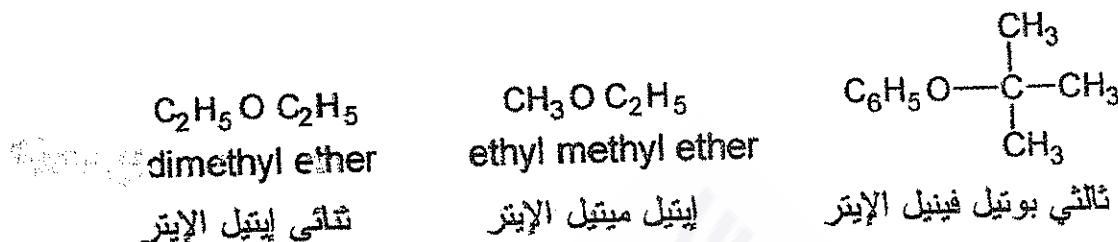
تشق الإيترات نظرياً من الماء بعد استبدال مجموعة الكيل بذرتي هيدروجين ، فتكون الصيغة العامة للإيترات هي  $\text{R}'-\text{O}-\text{R}$ . وبعد الإيتر متلازماً بالإيتير المينيلي  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$  أو غير متلازماً مثل إيتيل ميتيل إيتير  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ .

تشبه الإيترات هندسياً كلّاً من الأغوال والماء . ولا تملك آلية اعتبارات ترابطية خاصة ، تزداد مع ذلك زاوية الرابطة مع ذرة الأكسجين المركزية كلما ازداد حجم المجموعات الألكيلية  $\text{R}$  .

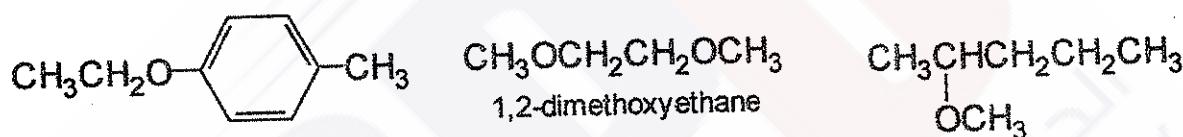
من المناسب الآن أن نذكر أن هناك مشتقات عضوية لبيروكسيد الهيدروجين ، وفوق الأكسيد العضوية  $\text{ROOR}$  وهيدرو فوق الأكسيد العضوية  $\text{ROOH}$  لا تحصل ، لأنها في معظم الأحيان مركبات غير ثابتة وقابلة للانفجار ، ومع ذلك تستخدم هذه المركبات كمركبات وسطية مهمة في تفاعلات الأكسدة والاحتراق والبلمرة .

## ٨ - ٨ . تسمية الإيترات

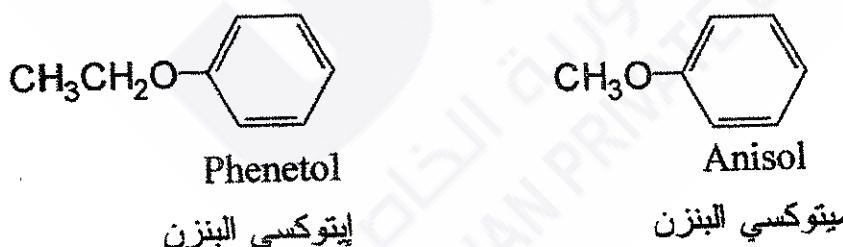
تشتق التسمية الشائعة للإيترات من أسماء الجذور الألكيلية المرتبطة بذرء الأكسجين مضافاً إليها كلمة إيتر .



تم تسمية الإيترات المعقّدة التي تتكون من سلسلة متفرعة وفق طريقة الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) ، حيث تختار أطول سلسلة كربونية وتعتبر أساس المركب وتسبق باسم البادئة الكوكسي (alkoxy) الموافقة للجزر (RO - )



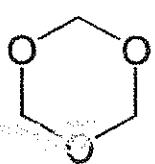
٢ - ميتوкси البنزان     ١،٢ - ثانوي ميتوкси الإيتان     ١ - إيتوكسي - ٤ - ميقيل البنزن  
تملك بعض الإيترات أسماء شائعة ، مازالت تستخدم حتى الآن مثل ميتوкси البنزن الذي يسمى أنيزول وإيتوكسي البنزن الذي يسمى فينيلول



عندما يرتبط الأكسجين بذرئي كربون مرتبطين معاً في سلسلة كربونية مفتوحة أو حلقة، يعرف الإيتير الحلقي ثالثي الرؤوس بالاسم العام "أبيوكسيد أو أكسيران" وتمثل هذه الإيترات أهمية خاصة لأنها مشتقة من الأوليفنات المقابلة .

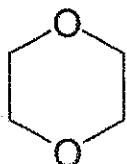


من الممكن أن تكون الإيترات حلقة لأن الأكسجين شائي للترابط ، وتصنف الإيترات الحلقة ضمن المركبات الحلقة غير المتتجانسة ، ويعرف أكثرها بأسماء شائعة :



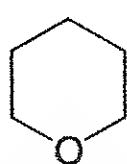
-٥،٣،١

الтриوكسان



-٤،١

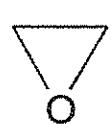
الديوكسان



الأكسان



أكسيد الإيثلن رباعي هيدرو الفوران



## ٨ - ٩ . 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 الألkanات المماثلة لها بالأوزان الجزيئية ، وأخفض بكثير من درجات غليان الأغوال المماكبة ( الجدول ٢-٢ و ١-٨ ) .

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

تبعد الحدود الدنيا من الإيترات سوائل في درجات الحرارة العادي ، وهي عديمة اللون وسهلة التطاير عدا ثنائي ميتيل الإيتير وايتيل ميتيل الإيتير فهي غازات في درجات الحرارة العادي . 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 ثنائي إيتيل الإيتير بالاسم الشائع ( الإيتير ) وهو من أهم حدود هذه السلسلة وهو قابل للتطاير بشكل سريع ، وتشتعل أبخرته بتناس اللهب ، ويشكل مزيجاً متقدراً مع الهواء . يتآكسد الإيتير عندما يتعرض للهواء مدة طويلة ، فيشكل فوق أكسيد الإيتير وهو سائل زيتوي كثيف ، ينفجر تقائياً عند التبخير ، لذا

يحتوي الإيتير التجاري  $Et_2O$  كميات قليلة من الغول الإيتيلي وآثاراً من الماء ، وذلك لمنع تشكل فوق الأكسيد المقابل .

يعتبر ثائي إيتيل الإيتير  $Et_2O$  ورباعي هيدروفوران والديوكسان - ١ ، ٤ و ٢،١ - ثائي متوكسي الإيتان من أكثر الإيترات استخداماً.

الجدول ( ٢ - ٨ ) بعض الخواص الفيزيائية للإيترات

الإيتير	درجة الاصغر (س)	درجة العطيل (س)	الكتلية (م)
ثنائي ميتيل الإيتير	- ١٤٠	- ٢٥	٠,٦٦
ثنائي إيتيل الإيتير	- ١١٦	- ٣٥	٠,٧١٤
إيتيل ميتيل الإيتير	-	- ٨	٠,٧٢٥
إيتيل بروبيل الإيتير	- ٧٩	- ٦٣,٦	٠,٧٣٩
ثنائي بروبيل الإيتير	- ١٢٢	- ٩١,٠	٠,٧٤١
ثنائي إيزوبروبيل الإيتير	- ٨٦	- ٦٨,٠	٠,٧٤
ثنائي فينيل الإيتير	- ٢٧	- ٢٥٩	١,٠٧
أكسيد الإيتلن	- ١١٣	- ١٠,٧	٠,٨٧٨
رباعي هيدروفوران	- ١٠٨	- ٦٦	٠,٨٨٩
الديوكسان	- ١١	- ١٠١,٠	١,٠٣٥

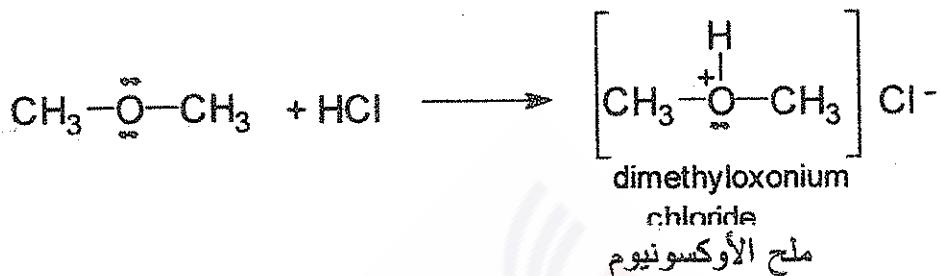
## ٨ - ١٠ . تفاعلات الإيترات

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  $HCl$  في درجات الحرارة العالية نسبياً .

تتمتع الإيترات بصفة أساسية نظراً لوجود أزواج الكترونية حرّة على ذرة الأكسجين . تعد الإيترات الأليفاتية البسيطة أكثر أساسية من الأغوال بسبب احتواء جزيئاتها على مجموعتين الكيلينتين تتمتعان بتأثير تحريري 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

الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية ، وبالتالي فإن قدرتها على تثبيت البروتون تكون أقل مما هي عليه في الإيترات الأليفاتية .

تعطي الإيترات الأليفاتية تحت تأثير الحموض أملاح ثانوي الكيل أوكسونيوم.



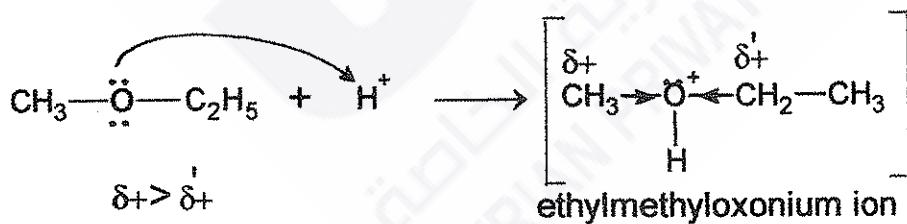
يؤدي تأثير الحمض HI إلى تشكيل الغول وهاليد الألكان ، وذلك عبر تشكيل ملح الأوكسونيوم ، نلاحظ في حالة الإيترات غير المتاظرة أن هاليد الألكيل دوماً من الجذر الأكيلي الأصغر والغول من الجذر الأكبر .



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

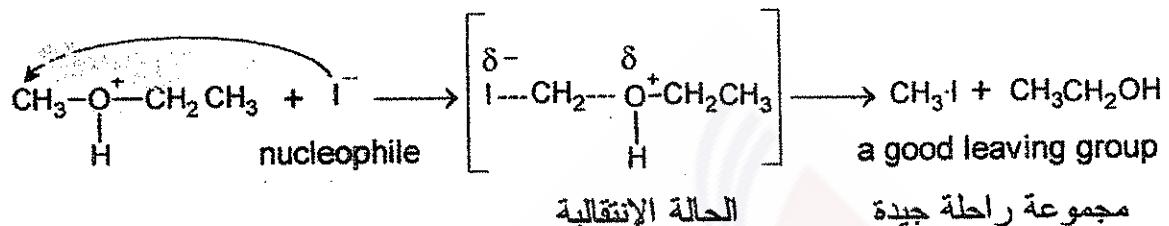


يبدأ التفاعل ببرقعة ذرة الأكسجين في الإيتر مشكلاً أملاح ثانوي الكيل أوكسونيوم



تردد الشحنة الموجبة الجزئية على ذرات الكربون المرتبطة بالأكسجين ، وبالتالي ترداد فعالية المركز الإلكتروفيلي الذي يخضع بسهولة لهجوم الكافش الكليفيلي ( شاردة اليوبيد Iodide ion ) ، كما تسمح برقة ذرة الأكسجين في الإيتر بتحويل الزمرة الراحلة الضعيفة ( - RO ) إلى زمرة راحلة جيدة هي جزيء الغول المعتمد ( ROH ) .

يهاجم النيوكاليفيل ذرة الكربون الأقل إعاقه فراغية والحاملة للشحنة الموجبة الأكبر (ذرة كربون مجموعة الميثيل ) ، لذلك يتشكل بنتيجة التفاعل يود الميتان وليس يود الإيتان .



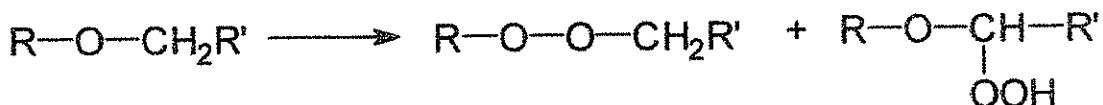
يتحول الغول المتشكل (الغول الإيتيلي) عند استخدام زيادة من الحمض III إلى يود الإيتان وفق تفاعل تبادل نكليوفيلاي  $\text{S}_{\text{N}}2$  .

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



تشبه آلية التفاعل هنا آلية التفاعل السابق باستخدام الإيترات الأليفاتية البسيطة ، إلا أنه لا يتم استبدال لاحق للمجموعة  $\text{OH}$ - 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 (بآلية الجنور الحرة ) تعرف ب فوق الأكسيد peroxides ( فوق الأكسيد ) ، كما يمكن أن تعطي أيضا هيدرو فوق أكسيد hydroperoxides .

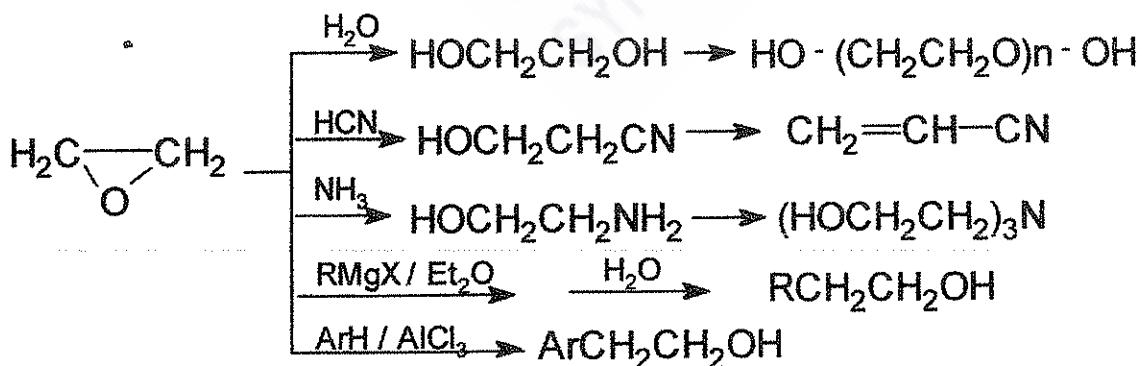


تعتبر مركبات فوق الأكسيد وهيدرو فوق الأكسيد مركبات غير ثابتة وقابلة للانفجار ، ومن الضروري الكشف عن هذه المركبات في الإيترات البسيطة .  
 ( يتم الكشف عن فوق الأكسيد بأخذ عينة من الإيتير ويضاف إليها محلول يود البوتاسيوم ، ففي حالة وجود مركبات فوق الأكسيد يتآكسد اليود في يود البوتاسيوم إلى اليود الحر 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

يتميز الإيتير الإيتيلي التجاري بأنه أكثر الإيترات استخداماً في المختبر . وتضاف إليه كمية صغيرة من الغول الإيتيلي وأثار ( قليلاً ) من الماء ، وذلك لتثبيط عملية الأكسدة ولتجنب تشكيل فوق الأكسيد فيه ، أما الإيتير المطلق فتضاده إليه مادة مضادة للأكسدة هي ثنائية إيتيل تيوكربات الصوديوم  $(CH_3CH_2)_2NCS_2Na$  ويرتبط في أوعية عائمة .

#### ١١ - ٨ . تفاعلات الإيبوكسيدات

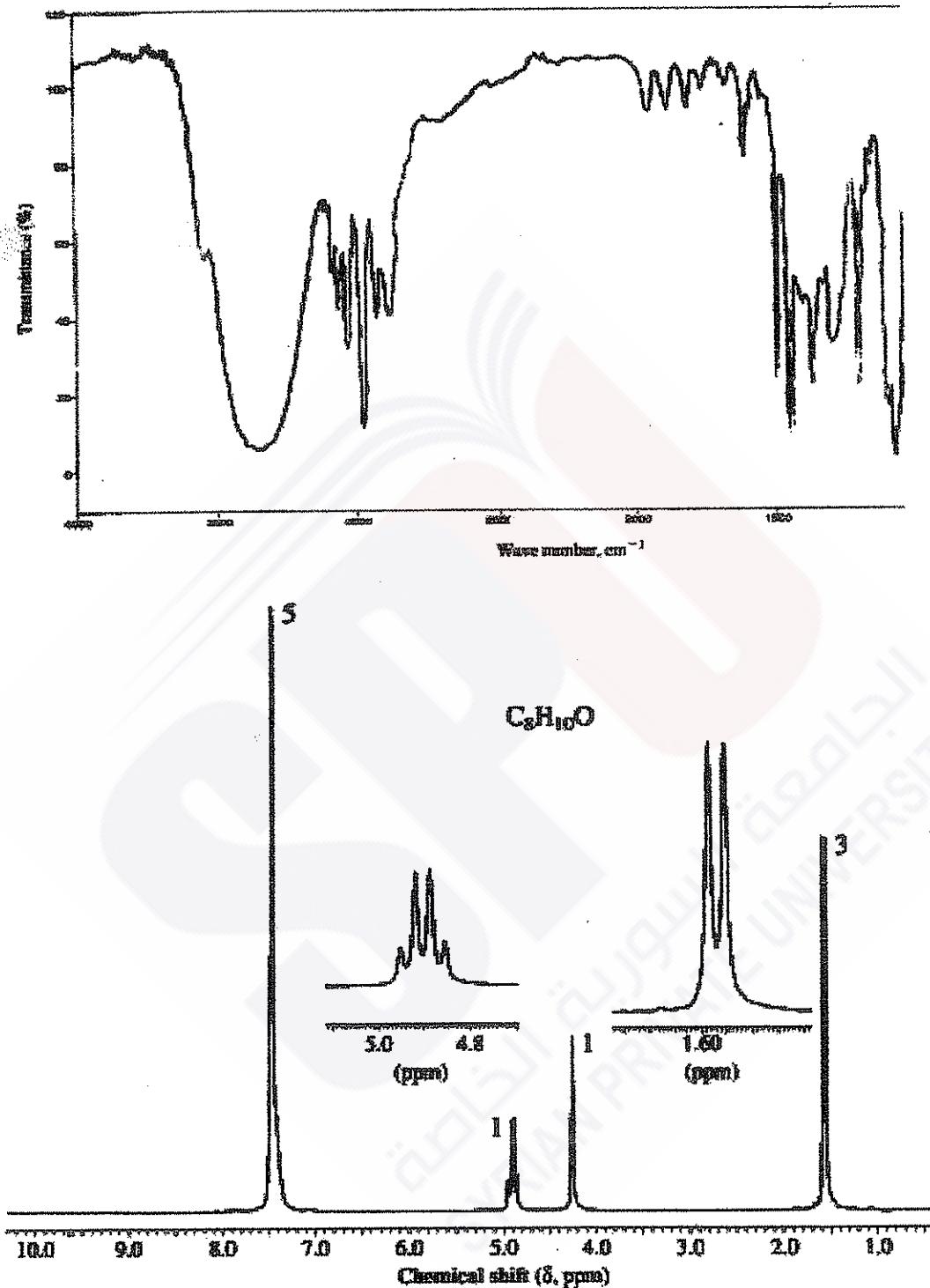
تتميز الإيبوكسيدات بأنها شديدة الفعالية الكيماوية ، وذلك على عكس الإيترات العادية . فالإيبوكسيدات تتفاعل مع الحمض بسرعة . ومع كثير من الأسس . ويعود سبب هذه الفعالية الشديدة إلى التوتر الموجود في الحلقة ، التي تفتح بسرعة تحت تأثير كثير من الكواشف .



## أسئلة وتمارين

- ١ - اكتب الصيغة البنوية لكل من المركبات التالية :
  - ١) ٣ - بروم - ٢ - ميتيل الهكسانول - ١ ب) ٣ - ميتيل البنتانول - ٣
  - ج-) ثالثي بوتكسيد البوتاسيوم .
  - د-) ٢ - ميتيل حلقي الهكسانول
  - ه-) ثالثي حلقي هكسيل الإيتير .
  - و-) ٣ - إيتوكسي البروبانول - ١
- ٢ - اكتب الصيغ البنوية لجميع المماكبات البنوية التي توافق الصيغة الجزيئية  $C_5H_{12}O$  وأعط اسمًا لكل مماكب وفق التسمية المنهجية والتسمية الشائعة .
- ٣ - اشرح الأسباب التي تجعل درجات غليان الأغوال أعلى من درجات غليان الألkanات والإيترات ذات الكثافة الجزيئية المشابهة .
- ٤ - مركب عضوي مجهول كتلته الجزيئية تساوي ٥٦ ويحتوي ٨٥,٦% كربون و ٤,٤% هيدروجين ، أوجد الصيغة المجملة لهذا المركب و اكتب جميع الصيغ البنوية الممكنة ، ما الصيغة الحقيقية لهذا المركب إذا علمت أنه يتفاعل مع الماء بوجود حمض الكبريت ويعطي مركباً يتآكسد بحمض الكروم ويتحول إلى مركب كيتوني ، أضف إلى ذلك أن هذا المركب يتفاعل مع مطحول مسخن من فوق منغنات المركز في وسط قلوي وعند تحميص ناتج هذا التفاعل يعطي حمض الخل فقط ، ووضح إجابتك بالمعادلات اللازمة.
- ٥ - رتب الإيترات التالية بحسب تزايد أساسيتها وعلل السبب .  
ثالثي إيتيل الإيتير ، إيتيل فنيل الإيتير ، إيتيل متيل الإيتير .
- ٦ - اكتب معادلة التفاعل الجاري بين إيتوكسي البنزن والحمض H<sub>2</sub> ، ثم اكتب آلية التفاعل . وبين لماذا لا يتشكل يود البنزن تحت تأثير H<sub>2</sub> في هذا التفاعل .
- ٧ - حضر من البوتاني - ١ المركبات التالية ( مستخدماً ما تراه مناسباً من الكواشف اللاعضوية ) :
  - أ) البوتني - ١ ، ب) البوتانيول - ٢ ، ج) البوتانون - ٢ ، د) ٢ - بروم البوتان
  - ه-) ثالثي ن - بوتيل الإيتير (بطريقتين) ، و) ن - بوتيل ثانوي بوتيل الإيتير (٣ طرائق)

٨- استنتج الصيغة البنوية للمركب  $C_8H_{10}O$  في ضوء معطياته الطيفية التالية:



٩- اقترح اختباراً كيماوياً بسيطاً يمكنُ من التمييز بين أزواج المركبات التالية :

- أ) حلقي الهاكسانول و حلقي الهاكسن .
- ب) حلقي الهاكسانول و حلقي الهاكسان .
- ج ) البروبانول - ١ و - ٢ - ميتيل البروبانول - ٢ .



## الفصل الثاني

### البنزن والمركبات العطرية

#### ١ - مقدمة

في عام ١٨٢٥ تمكن العالم فارادي ( Michael Faraday ) لأول مرة من فصل مركب جديد من زيت الإضاءة عرف فيما بعد بالبنزن ( Benzene ) ، والذي تبين أنه يملك الصيغة  $C_6H_6$  وهو عبارة عن فحم هيدروجيني سائل قابل للنطاف درجة غليانه  $80,1^\circ S$  ( قريبة جداً من درجة غليان حلقي الهكسان  $C_6H_{12} 80,7^\circ S$  ) وهو أبسط حد في طائفة كبيرة جداً من المركبات تعرف تحت اسم المركبات العطرية ( الأرنات ) ، والتي نجد بينها كثيراً من المواد ذات الأصل النباتي أو الحيواني ، ويصنف بعضها باسم المركبات الحلقية غير المتتجانسة<sup>١</sup> العطرية ، ومركبات أخرى فصلت أثناء عمليات الاصطناع المختلفة.

تتميز هذه المركبات بأنها تميل إلى الدخول في تفاعلات التبادل دون تفاعلات الضم بالرغم من أنها تحوي عدة مراكز غير مشبعة ، هذا وقد وصفت في ذلك الوقت بأنها عطرية ، لأن معظمها يبدي رائحة طيبة مميزة ، أما الآن فإن تعبير الصفات العطرية يعني مجموعة من الخواص الفيزيائية والكيميائية المميزة ، وليس لها علاقة اطلاقاً برائحة هذه المركبات .

لقد كانت مشكلة بنية البنزن بالنسبة للكيميائي القرن التاسع عشر من المشاكل المعقدة والغامضة فعلاً ، إذ تُظهر الصيغة الجزيئية  $C_6H_6$  نسبة عالية من

<sup>١</sup> المركبات الحلقية غير المتتجانسة هي المركبات التي استبدلت فيها ذرة مغيرة للكربون بإحدى ذرات ( أو أكثر ) الحلقة الكربونية .

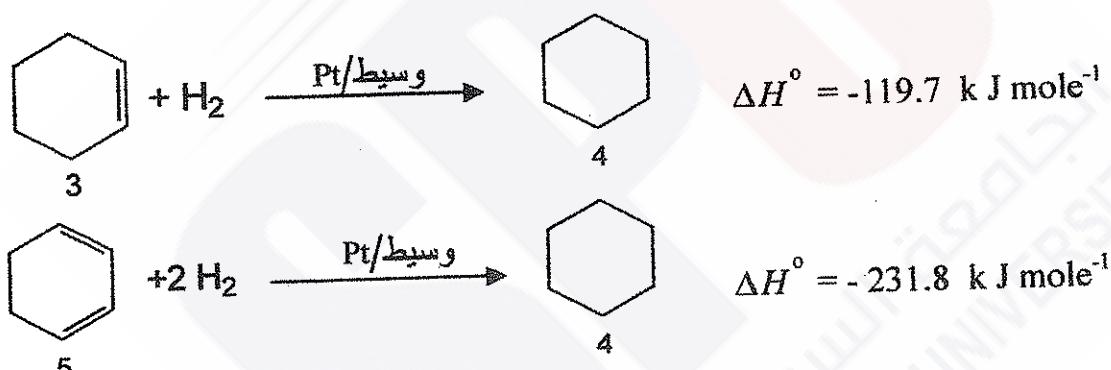
دلت الدراسات والقياسات المطياافية بواسطة الأشعة السينية أن لجزيء البنزن "فعلاً" شكل سداسي منتظم ، وأن جميع الروابط كربون – كربون فيه متساوية الطول تماماً (٤٠ أبيكومتر)، وهي قيمة وسطى بين طول الرابطة C-C الأحادية الهجينة  $sp^2$  (١٤٨ بيكومتر) وطول الرابطة C=C الثانية (١٣٣ بيكومتر) .

أي يمكن أن نفهم صيغتي كيكوليه للبنزن (١) و (٢) على أساس الطنين ، فهما لا تمثلان جزيئين مختلفين منفصلين في وضع التوازن ، بل هما أقرب ما يمكن أن نتوصل إليه ضمن حدود المعلومات التي بين أيدينا حول الصيغ البنوية وقواعد التكافؤ التقليدية .

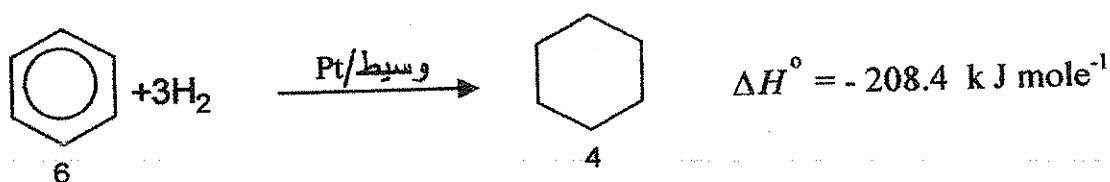
إن صيغة الجزيء الحقيقية هي صيغة هجينة لهاتين الصيغتين ، ولهذا عندما نضع صيغتي كيكوليه على طرفي سهم ذي رأسين ، يعني ذلك أن الروابط الأحادية في الصيغة (١) هي روابط ثنائية في الصيغة (٢) ، وأن الروابط الثنائية في (١) هي روابط أحادية في (٢) . فإذا مزجنا (١) و (٢) أي إذا كوّنا منهما هجينـا ، فإنـا نجد أنـ الروابـط كـربـون – كـربـون فيـ البنـزن لـيـسـتـ أحـادـيةـ وـلـيـسـتـ ثـانـيـةـ أـيـضاـ وـإـنـماـ تـكـوـنـ مـتـسـاوـيـةـ تـقـعـ بـيـنـ هـذـهـ وـتـلـكـ . ولـهـذـاـ تـمـثـلـ الصـيـغـةـ الـهـجـيـنـةـ بـرـسـمـ دـائـرـةـ دـاخـلـ الشـكـلـ السـدـاسـيـ الـمـنـظـمـ (ـالـصـيـغـةـ ٦ـ)ـ ،ـ إـلـاـ أـنـ الـحـاجـةـ تـبـرـزـ فـيـ كـثـيرـ مـنـ الـأـحـيـانـ لـبـيـانـ عـدـدـ إـلـكـتـرـوـنـاتـ pـ ،ـ وـلـهـذـاـ الـهـدـفـ تـعـتمـدـ إـحدـىـ صـيـغـ كـيكـولـيـهـ لـأـنـ عـدـدـ إـلـكـتـرـوـنـاتـ فـيـهاـ وـاـضـحـ .ـ تـفـرـضـ نـظـرـيـةـ طـنـنـ أـيـضاـ أـنـ الصـيـغـةـ الـهـجـيـنـةـ تـكـوـنـ أـكـثـرـ ثـبـاتـ بـكـثـيرـ مـنـ أـيـةـ صـيـغـةـ طـنـنـيـةـ مـنـفـرـدةـ إـذـاـ مـاـ كـانـ لـهـ وـجـودـ فـعـلـيـ .ـ

من الممكن تقدير الثباتية النسبية للبنزن تجريبياً عند مقارنة حرارة هدرجة مع قيمة حرارة هدرجة حلقي الهكساتريين الافتراضي . يُعرف الفرق بين طاقة الجزيء الحقيقي وقيمة الطاقة المفترضة لأفضل بنية طنننية باسم طاقة الطنين .

لقد رأينا في الفقرة (٤-٤) أن حرارة الدرجة  $\Delta H^\circ$  يمكن أن تكون مقياساً لثباتية الجزيء النسبية . تطلق عند درجة الرابطة الثانية  $C=C$  في حلقي الهكسن (٣) كمية من الحرارة تساوي ١١٩,٧ ك جول مول<sup>-١</sup> عندما يتحول إلى حلقي الهكسان (٤) . في ضوء ذلك يمكن أن نتوقع أن تكون  $\Delta H^\circ$  لتفاعل درجة حلقي الهكساديين - ٣،١ (٥) ضعف هذه القيمة أي ٢٣١,٨ ك جول مول<sup>-١</sup> ، إلا أن التجربة ثبتت أنها تساوي ٢٣١,٨ ك جول مول<sup>-١</sup> ، وهي قريبة جداً من القيمة المتوقعة بالحساب . ومع ذلك يمكن أن نعمل هذا الفرق على أساس أن المركبات التي تحتوي روابط ثنائية متراقة تكون عادة ذات ثباتية أعلى نسبياً من المركبات التي تحتوي روابط ثنائية غير متراقة ( انظر الفقرة (٥-٣) ) .



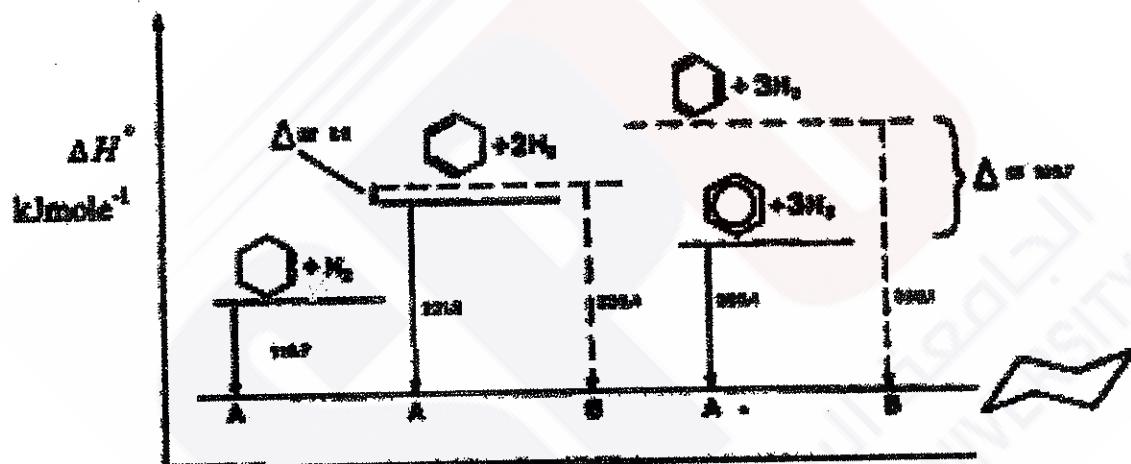
إذا تابعنا التحليل في الاتجاه نفسه ، وانتقلنا إلى البنزن ، بعد أن نعد نظرياً حلقي الهكساتريين - ٥،٣،١ ( ١ أو ٢ ) ، ينبغي أن تكون حرارة درجة الروابط الثنائية الثلاث في صيغة كيكوليه تساوي  $3 \times 119.7 = 359.1$  ك جول مول<sup>-١</sup> ، إلا أن حرارة درجة البنزن (٦) الفعلية تساوي ٢٠٨,٤ ك جول مول<sup>-١</sup> ، أي أنها أقل من القيمة المتوقعة بـ ١٥٠,٧ ك جول مول<sup>-١</sup> :



يُظهر الشكل ( ٩ - ١ ) ، الذي يحوي النتائج السابقة ، بوضوح أن جزيء

البنزن أكثر ثباتاً من حلقي الهاكساتريين الافتراضي بمقدار  $150,7$  ك جول مول<sup>-1</sup> ، ويدل انتشار كمية من الحرارة أقل مما هو متوقع عند درجة البنزن على أنه يحتوي من الطاقة أقل مما يجب وفق الصيغة غير المشبعة الافتراضية ، أي أن البنزن أكثر ثباتاً (أقل فعالية) من حلقي الهاكساتريين الافتراضي بـ  $150,7$  ك جول مول<sup>-1</sup> .

تدل الدراسات والقياسات التجريبية الخاصة بحرارة احتراق البنزن وحلقي الهاكساتريين على أن المركب الأول أكثر ثباتاً من حلقي الهاكساتريين الافتراضي بمقدار يساوي أيضاً  $150,7$  ك جول مول<sup>-1</sup> .



الشكل ( ٩ - ١ ) حرارة درجة حلقي الهاكسن وحلقي الهاكساتريين والبنزن  
( A : قيم مقاسة تجريبياً ، B : قيم محسوبة )

يعرف الفرق بين قيمة حرارة الدرجة الحقيقة المنتشرة وقيمة حرارة الدرجة المحسوبة على أساس صيغة كيكوليه باسم طاقة الطنين

من الممكن فهم ثبات البنزن غير المتوقع وسلوكه الكيميائي في ضوء المعلومات التي يقدمها لنا الميكانيك الكوانتي ، وهذه المعلومات تسمح لنا أن نفهم الروابط في الجزيئات على أساس نظرية الطنين ونظرية المدارات الجزيئية .

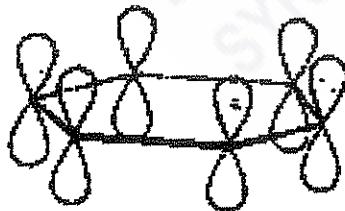
توصل العالم الألماني هيكل E. Hückel عام ١٩٣١ إلى بعض الاستنتاجات

التي تبين أن المركبات الحلقية ذات الروابط الثنائية هي مركبات عطرية إذا توافرت فيها جميع الخواص التالية :

- أن يكون الجزيء مستوياً ، ليسح بحدوث التداخل الحلي للمدارات  $p$  .
  - وأن تكون جميع المدارات الرابطة مملوءة بصورة كاملة .
  - وأن يكون عدد إلكترونات  $\pi$  يساوي  $4n + 2$  ، حيث أن  $n = 1, 2, 3, \dots$
- واستناداً لهذه القاعدة نجد أن المركبات الحلقية التي تحوي 6 ، 10 ، 14 ، 18 ، 22 إلكتروناً من النمط  $\pi$  يجب أن يكون لها طاقة طنين (طاقة عدم التوضع)، ويعني ذلك أنها عطرية كالبنزن ومشتقاته والنفتالين والأنتارسن والنفتاسن (أو البيرين).

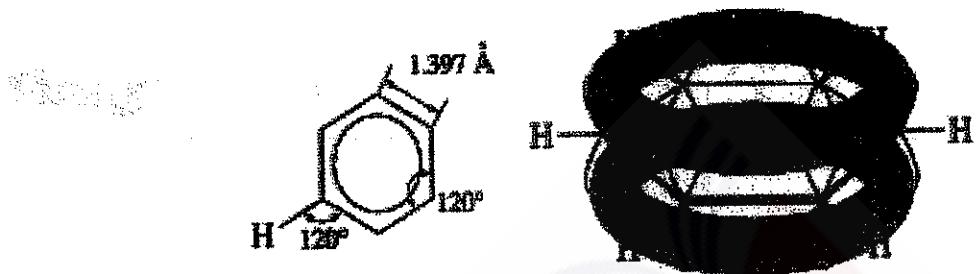
### ٩ - ٣ . المدارات الجزيئية في البنزن

تحوي البنية المستوية لجزيء البنزن بوجود التهجين  $sp^2$  ، إلى جانب المدارات الذرية  $p$  في ذرات الكربون الست التي تشكل مع مستوى الحلقة زوايا قائمة . تتصل كل ذرة كربون في جزيء البنزن بثلاث ذرات أخرى ( ذرتا كربون وذرة هيدروجين ) ، ويكون هذا الارتباط مع الكربون المجاور من النوع  $sp^2$  ، وأما الزوايا  $C-C-C$  فتساوي  $120^\circ$  ، وتكون جميعها بالطبع في المستوى نفسه ، وترتبط كل ذرة كربون بذرة الهيدروجين من تداخل المدار  $sp^2$  مع المدار  $1s$  ( رابطة  $\sigma$  ) . تتوافق هذه المعطيات مع متطلبات التاظر في المضلع المنظم ، ويبقى لكل ذرة كربون إلكترون واحد في المدار  $p$  ، وتكون هذه المدارات الستة عمودية على مستوى الهيكل السادسدي المنظم .



من المنطقي أن نقبل بأن التداخل بين المدارات  $p$  الخاصة بذرات الكربون

٢،١ و ٣،٤ و ٤،٥ أو بين ٦،١ و ٥،٤ و ٣،٢ يؤدي إلى صيغتين متطابقتين مع صيغتي كيكوليه (١) و (٢). وعلى أن تكون النتيجة النهائية لعملية التداخل عبارة عن سحابة إلكترونية حقيقة تقع فوق مستوى الحلقة وأسفله.

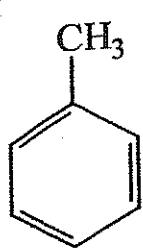


يسbib توزع الإلكترونات  $p$  الستة على ذرات كربون الحلقة أن تكون أطوال الروابط كربون - كربون في جزيء البنزن متساوية معاً، ويعني ذلك بالطبع أن البنزن بعد مطلعاً سداسياً منتظاماً، وتكون الروابط فيه ذات قيمة وسطي تقريباً بين أطوال الروابط الأحادية وأطوال الروابط الثنائية.

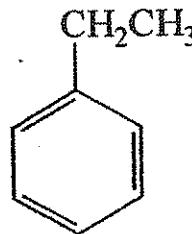
سنستخدم في كتابنا هذا الصيغتين (١) و (٢) لتمثيل البنزن وهما مما اقترحه كيكوليه، وسنستخدم أيضاً الصيغة (٦). في الحقيقة نجد أن الشكل السداسي المنتظم الذي يحوي ثلات روابط ثنائية تتراوب مع ثلات روابط أحادية، يفسر تفاعلات ضم تحدث أحياناً وفي شروط خاصة في المركبات العطرية، منها كمثل المركبات الأوليفينية. أما الصيغة (٦) فهي توضح لنا أن هذه الروابط الثنائية ليست متمرزة وهي وبالتالي تفسر لنا كثيراً من خواص المركبات العطرية.

#### ٩ - ٤ . مشتقات البنزن

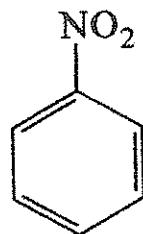
يعرف كثير من مشتقات البنزن بأسماء تشير إلى المجموعات المرتبطة بالحلقة العطرية مع الكلمة "بنزن"، وليس هناك ضرورة لتحديد موقع المجموعة على الحلقة المتاضرة في المشتقات الأحادية.



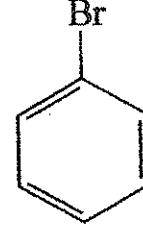
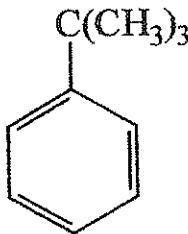
التولوين



إيتيل البنزن

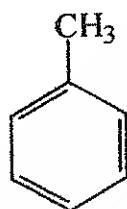


نترو البنزن

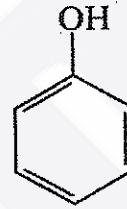


بروم البنزن

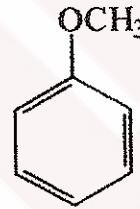
يعرف عدد من مشتقات البنزن الأحادية بأسماء شائعة خاصة ، ولكنها معتمدة وفق قواعد التسمية النظامية ، ولهذا من الضروري معرفتها جيداً ، بالرغم من أنها أصبحت تصنف منذ عام ١٩٧٨ في مجلة الخلاصات الكيميائية CA وفق نمط جديد في التسمية ( وهذا الاسم موضوع بين قوسين ) .



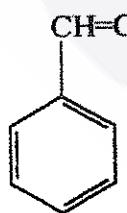
التولوين  
(إيتيل البنزن)



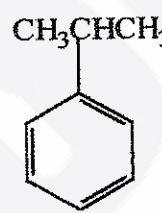
الفينول  
(الفينول)



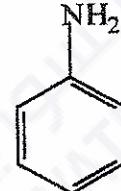
الأنيزول  
(ميتوкси البنزن)



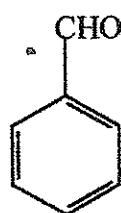
الستيرن  
(إيتيل البنزن)



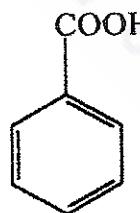
الكيون  
(١- ميتيلى إيتيل البنزن)



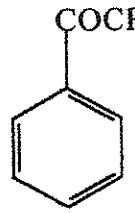
الأنيلين  
(البنزن أمين)



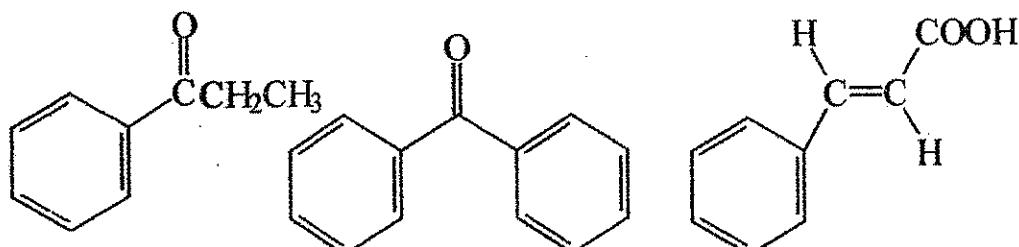
البنزن ألدهيد  
(البنزن ألدريد)



حمض البنزوئيك  
(حمض البنزوئيك)



الأسيتوفينون  
(١- فينيل الإيتانون)



البروبوفينون

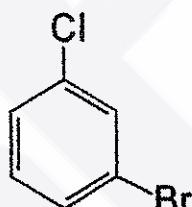
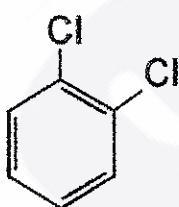
البنزوفينون

حمض السيناميك

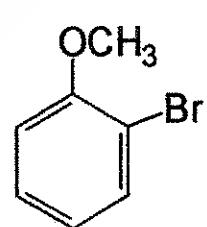
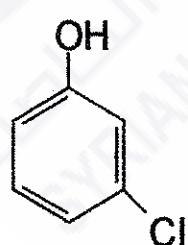
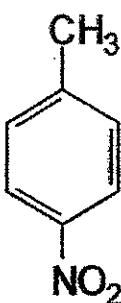
٣- فينيل حمض البروبنويك (ثنائي فينيل الميتانون) (١- فينيل البروبانون) [E]]

تدعى المجموعة إذن باسم مجموعة فينيل ، ويرمز لها أحياناً بـ :  
، كما يستخدم الرمز  $\text{Ar}$  للدلالة على أية مجموعة عطرية .

تسمى المماكبات الناتجة عند استبدال مجموعتين في حلقة بنزينية بذرت  
هيدروجين بالبواقي الإغريقية أورتو (-o-) وميتا (-m-) وبارا (-p-) وذلك  
لوصف العلاقة بين هذه المماكبات .



بارا - يود نترو البنزن      ميتا - بروم كلور البنزن      اورتو - ثانوي كلور البنزن

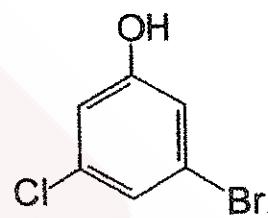
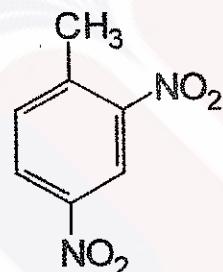
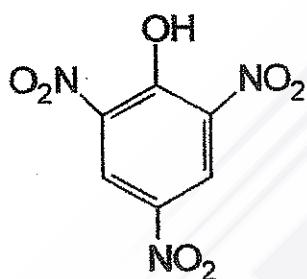


اورتو - بروم الأنثروين      ميتا - كلور الفينول      بارا - ثانوي التولوين

يدعى ايتينيل البنزن بالاسم الشائع الستيرن وهو يستخدم بصورة واسعة في الصناعة البلاستيكية ، كما تسمى المجموعة  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$  بالمجموعة البنزيلية وهكذا يدعى  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  الغول البنزيلي .

يوجد الفينول عندما يحوي كمية قليلة من الماء في الحالة السائلة عند الدرجة العادبة من الحرارة ، وهو يعرف في علم تركيب الأدوية تحت اسم حمض الكاربوليک ، ويستخدم الفينول حالياً كمادة أولية في صناعة البلاستيك بعد أن استخدم قديماً بصورة واسعة كمادة مطهرة ومعقمة .

تتبع الطريقة العددية في تسمية الحلقات التي استبدل فيها أكثر من  $n$  جزيء هيدروجين ، وبحيث أن يكون الترقيم بالجهة التي تعطي المتبدلات أصغر الأرقام ، وتوضح الأمثلة التالية هذه الطريقة .



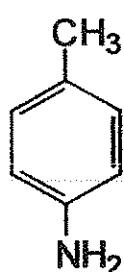
٢ - بروم - ٥ - كلور

٤،٢

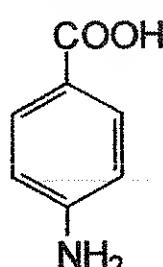
الفينول (حمض البيكريك)

الفينول

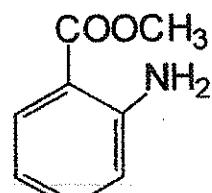
يعرف مشتق البنزن الأميني باسم الأنيلين ، ويسمى المركب الأميني الذي يواافق التولون باسم التولويدين ، ويعد هذا الأخير مع الأنيلين من المركبات الأولية المهمة في صناعة الأصبغة والاصطناع العضوي . يدعى كل من مماكبي حمض البنزويك الأميني : المماكب بارا والمماكب أورتو باسم حمض الأنترانيليك ، وهما من المركبات الوسطية الهامة من الناحية البيوكيميائية . أضف إلى ذلك أنترانيلات الميتيل الذي يعد كمكون رئيس في رائحة العنبر الطبيعية ، ويستخدم صناعياً لإعطاء نكهته ورائحته .



بارا - التولويدين



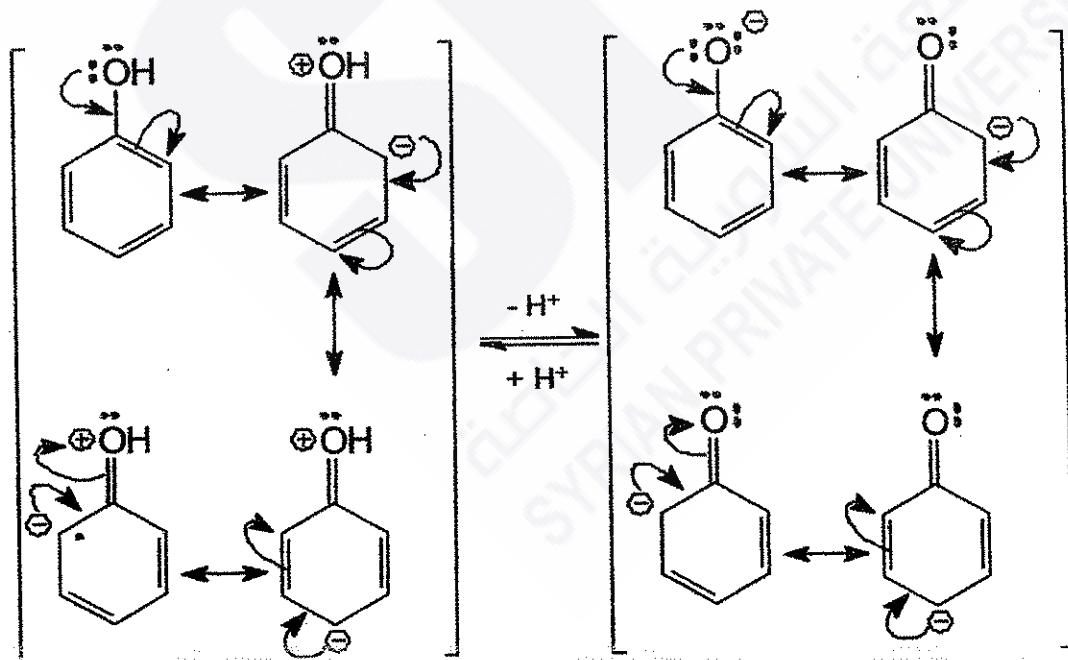
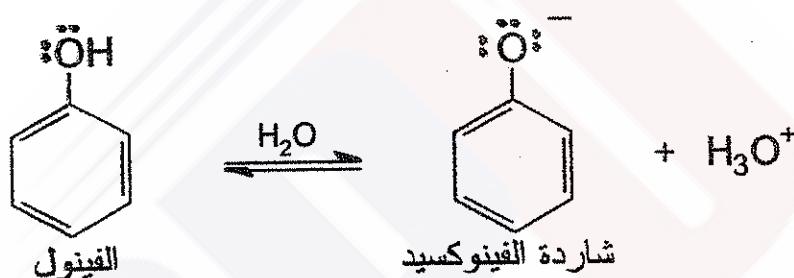
بارا - أمينو حمض البنزويك



أنترانيلات الميتيل

## ٩ - ٥ . الطنين في مشتقات البنzen

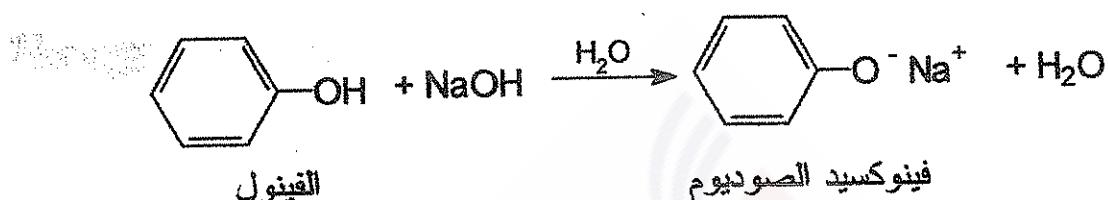
تُظهر بعض مشتقات البنزن بسبب الطنين بعض الخواص غير المتوقعة ، نرى من الضروري الإشارة إليها . يلاحظ الطنين في جزء الفينول بين زوج الإلكترونات الارابط لذرة الإكسجين والحلقة البنزنية ، ويبين الشكل ( ٢-٩ ) الصيغ الطنينية الممكنة للفينول . عندما يتشرد هذا المركب العطري معطياً شاردة الفينوكسيد ، تستطيع الحلقة البنزنية في هذه الشاردة المعاهمة في تحمل الشحنة السالبة الناتجة عن رحيل البروتون .



الشكل ( ٢ - ٩ ) الأشكال الطنينية للفينول وشاردة الفينوكسيد

تسبب الأشكال الطنينية لجزيء الفينول وشاردته نوعاً من الثبات ، ولكنها تجعل الشاردة أكثر ثباتاً ، لأن الشحنة السالبة الناتجة بعد رحيل البروتون تتوزع

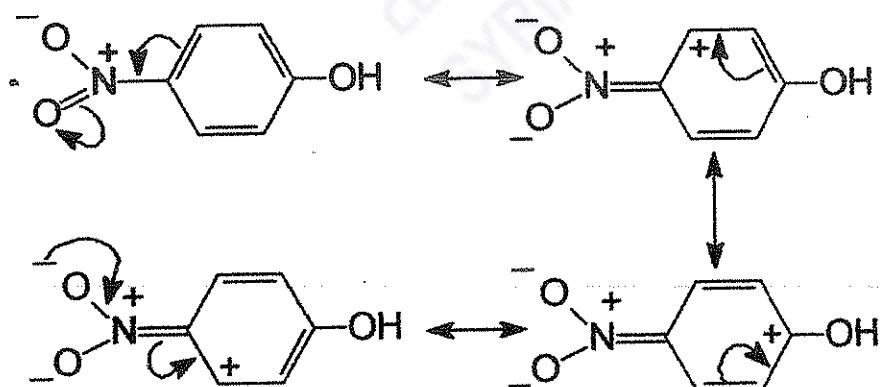
على كامل الحلقة دون الحاجة إلى طاقة مقابلة لفصل الشحنة ، وبذلك يعد الفينول حمضاً يتأثر بسهولة مع المحاليل المائية للقلويات وتعطي فينوكسیدات المعادن القلوية الموافقة ، غير أن هذه الحموضة غير كافية لأن يتفاعل مع بيكربونات الصوديوم .



إذا أردنا أن نقارن حموضة الفينول مع حموضة حلقي الهكسانول ، فمن المتوقع أن يجعل الطنين في الحلقة العطرية شاردة الفينوكسید أكثر ثباتاً واستقراراً من الفينول ذاته ( وطبعاً لا يلاحظ هذا الطنين في حلقي الهكسانول والشاردة المقابلة ) . ولذلك يبدي الفينول حموضة أعلى من حلقي الهكسانول :



تشير صيغة الشكل ( ٩ - ٢ ) إلى أن توزع الشحنة السالبة على الحلقة البنزنية في حالة الشاردة أهم من توزع الشحنة في الفينول الحر ، ولذا تعمل المجموعات المرتبطة بالحلقة البنزنية التي تستطيع زيادة ثباتية وجود الشحنة السالبة ، على زيادة ثباتية شاردة الفينول بالنسبة للفينول الموافق ، ويصبح هذا الفينول - وبالتالي - أكثر حموضة ، وعكس ذلك صحيح .

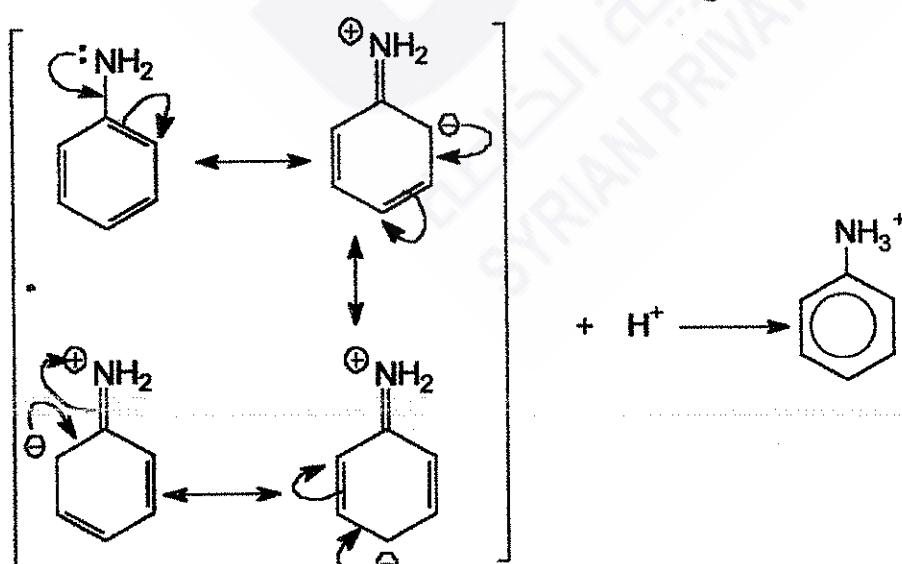


يحتوي الجدول ( ٩ - ١ ) قيم  $pK_a$  بعض الفينولات المبدلة ، من الواضح أن وجود مجموعة تعطي الإلكترونات ( مجموعة الميثيل مثلاً ) إلى حلقة الفينول يخفض حموضة الفينول المقابل ، بينما يعمل وجود المجموعات الساحبة للإلكترونات ( مجموعة النترو مثلاً ) على رفع الحموضة .

الجدول ( ٩ - ١ ) حموضة بعض الفينولات

الحموضة	المادة
٠,٣٨	٦,٤,٢ - ثلاثي نترو الفينول
٤,٠٠	٤,٢ - ثنائي نترو الفينول
٧,١٤	بارا - نترو الفينول
٨,٣٩	ميتا - نترو الفينول
٩,١١	ميتا - بروم الفينول
١٠,٠٠	الفينول
١٠,٢٦	بارا - ميتيل الفينول
١٠,٢١	بارا - ميتووكسي الفينول

تلاحظ ظاهرة الطنين أيضاً في مشتقات الأنيلين ، حيث يحدث ذلك بين زوج إلكترونات الآزوت والحلقة البنزنية ( الشكل ٩ - ٣ ) . من المعلوم أن الأنيلين والمركبات الأمينية عموماً تصنف ضمن أنسس لويس ، وهي تتفاعل مع الحموض مشكلة الأملاح المقابلة .



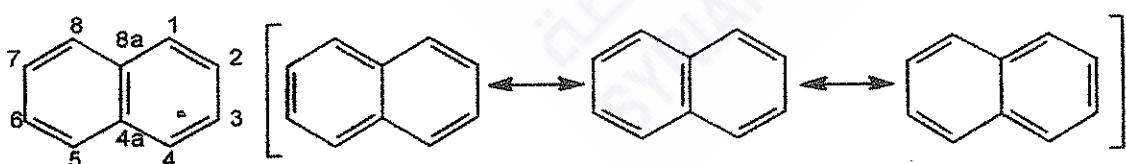
الشكل ( ٩ - ٣ ) الأشكال الطينية في الأنيلين

بالرغم من أن الطنين يجعل من الفينول أكثر حموضة من حلقي الهكسانول ، إلا أنه يجعل الأنيلين ( $pK_b = 9,37$ ) أقل قلوية من حلقي الهكسيل أمين ( $pK_b = 3,34$ ) ، ويفسر ذلك في أن عدم التوضع الإلكتروني في الأنيلين يجعل وصول البروتون إلى زوج الإلكترونات الآزوت أكثر صعوبة مما هي الحال في آزوت الأمينات الأليفاتية ، كما يعمل الطنين على ثبيت الشكل الحر من الأسان ، لأن التفاعل مع الحمض سيفقد الجملة زوج الإلكترونات الارابط . وهكذا فالطنين مع ازاحة التوازن في معادلة الشكل (٣ - ٩) إلى اليسار .

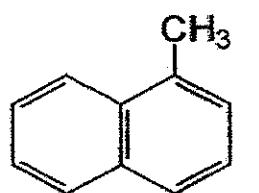
تعمل المجموعات المرتبطة بالحلقة العطرية الساحبة للاكترونات (مجموعة النترو مثلاً) على تخفيض قلوية الأمينات العطرية ، وهكذا تكون قلوية بارا - نترو الأنيلين ( $pK_b = 13$ ) أقل من قلوية الأنيلين ذاته .

## ٩ - ٦ . المركبات العطرية متعددة الحلقة

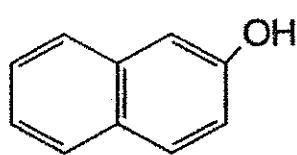
يعد النفثالين  $C_{10}H_8$  أبسط حد في البنى الحلقة العطرية المتكافئة ، وهو يفصل من القطارة المستخلصة من قطران الفحم الحجري ، ويوجد أيضاً بكميات صغيرة في بعض الأنواع من النفط ، وإن كان لا يفصل منه بكميات تجارية (لا يصنف ثالثي الفينيل ومشتقاته مع المركبات المتكافئة الحلقات ، حيث ترتبط الحلقات بعضها مع البعض رأساً لرأس ، وهي تعالج من الناحية الكيماوية وكأنها مشتقات للبنزن ) .



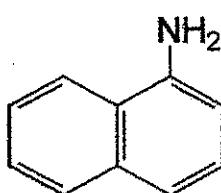
من الواضح جداً مدى العلاقة بين النفثالين والبنزن ، حيث تُظهر الأشكال السابقة وجود ثلاث صيغ كيكوليه للنفثالين ، وهو ذو ثباتية طنين أكبر من البنزن . توضح الأمثلة التالية الطريقة العددية المتبعة في تسمية مشتقات النفثالين :



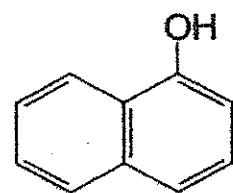
$\alpha$  - ميتييل النفتالين  
 $\beta$  - ميتييل النفتالين



$\alpha$  - النفتول  
 $\beta$  - النفتول



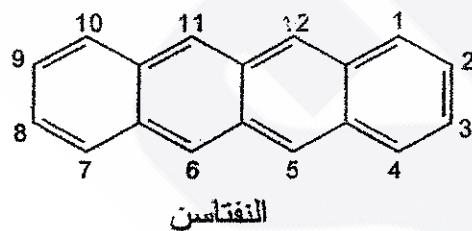
$\alpha$  - نفتيل أمين  
 $\beta$  - نفتيل أمين



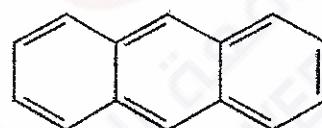
$\alpha$  - النفتول  
 $\beta$  - النفتول

ويعد النفتالين والمركبات ذات الحلقات المتراكبة الأخرى أكثر فعالية من البنزن . تتكون نواتج استبدال النفتالين بسرعة كبيرة ، وستستخدم بعض مشتقات النفتالين الهيدروكسيلية والأمينية كمواد أولية في صناعة الأصبغة ( ولقد توقف استخدام  $\beta$  - نفتيل أمين نهائياً لأنه من المواد المسرطنة ) .

من الممكن أن تتكاثف أكثر من حلقتين في مستوى واحد وعلى استقامة واحدة مثل الأنتراسن والنفتاسن ( التتراسن ) والبنتاسن ( خمس حلقات عطرية ) .

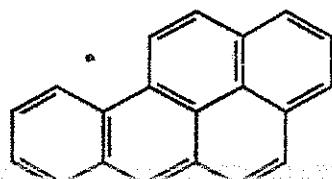


النفتاسن

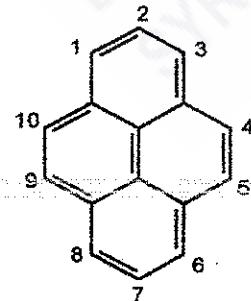


الأنتراسن

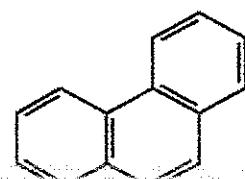
هناك نوع آخر من المركبات العطرية ، تتكاثف فيه الحلقات ليس على استقامة واحدة ، وإنما تتكاثف في جميع الاتجاهات مثل الفينانترن والبيرن و  $4,3-$  بنزالبيرن ( بنز [a] البيرن ) .



بنز [a] البيرن



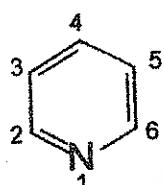
البيرن



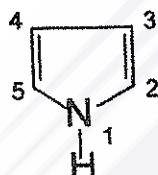
الفينانترن

## ٧ - ٩ . المركبات الحلقة غير المتتجانسة العطرية

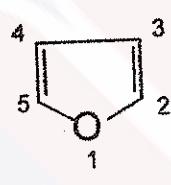
تعرف المركبات الحلقة العطرية التي استبدلت فيها ذرة مغایرة (O، N، S) بإحدى ذرات (أو أكثر) الحلقة الكربونية باسم المركبات الحلقة غير المتتجانسة ، وهي قد تكون لا عطرية (مشبعة) أو عطرية ، هذا ويصنف البيريدين والبيرول والفوران والتيفون ضمن المركبات الحلقة غير المتتجانسة العطرية والتي يمكن تصنيفها في نمطين مختلفين : الحلقات ذات الخاتم السادس والحلقات ذات الخاتم الخامس .



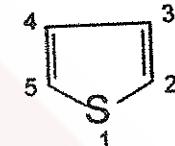
البيريدين



البيرول

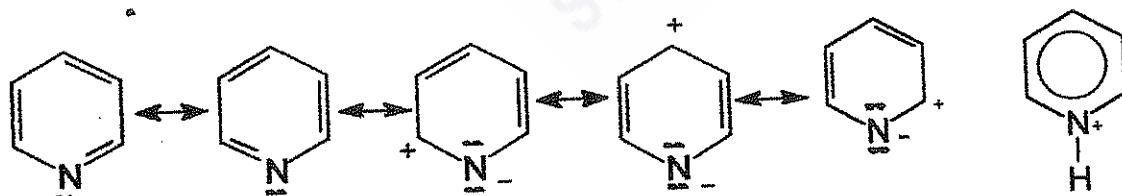


الفوران



التيفون

يمكن أن يدرس البيريدين مثلاً للنمط الأول من هذه المركبات ، ويمكن اعتبار أن جزيء هذا المركب قد تشكل بعد استبدال ذرة آزوت واحدة من السلسلة الكربونية في البنزن بذرة كربون . يمثل البيريدين عادة كالبنزن بإحدى صيغتي كيكوليه ، علماً أن الاختلاف الكبير في كهرسلبية الآزوت والكربون ، والطنين ، يؤديان إلى توضع شحنة سالبة جزئية على الآزوت وشحنة جزئية موجبة على الكربون . وهكذا نجد عدة أشكال طينية مهمة للبيريدين ، وتقدر طاقة الطنين في البيريدين بحوالي  $110 \text{ kJ/mol}$  .



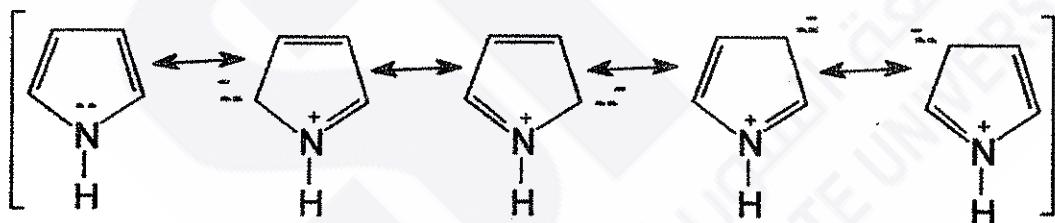
البيريدين

شاردة البيريدينيوم

يكون جزيء البيريدين مسلياً ، ويحتوي ثلاثة أزواج من الإلكترونات  $\pi$  وزوج إلكترونات الأزوت الارابطي  $sp^2$  الذي يتوضع في مستوى الحلقة . من الممكن برتنة البيريدين بسهولة ، فتشكل شاردة البيريدنيوم التي تبقى مع ذلك ذات صفات عطرية .

يشغل زوج الإلكترونات الحر الارابط المدار  $sp^2$  في ذرة آزوت البيريدين ، ولذا نجده أقل جاهزية للترابط من زوج الإلكترونات  $sp^3$  لذرة آزوت الأمينات الأليفاتية .

يعد البيرول مثلاً نموذجاً للحلقات غير المتتجانسة العطرية خماسية الحد ، ويمكن كتابة صيغة واحدة غير مشحونة ، وعدد من الأشكال الطينية المشحونة للبيرول . وهناك كثير من المركبات ذات الحلقات غير المتتجانسة الخماسية التي تشبه البيرول مثل الفوران والتيفون .

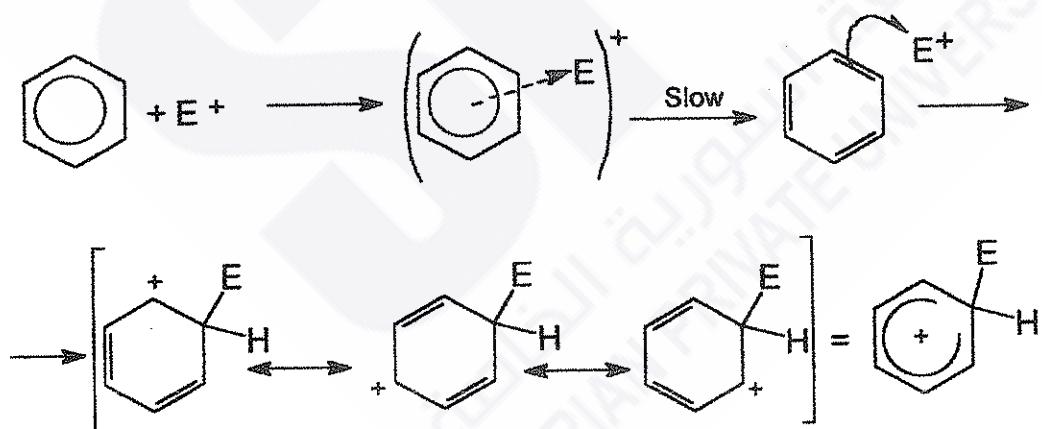


#### ٨-٩ . فعالية البنزن وآلية التبادل العطرية الالكتروفيلية

إن احتواء الحلقة البنزنية على إلكترونات  $\pi$  الستة المكشوفة غير المتوضعة يجعلها مركزاً مفضلاً لهجوم الكواشف الالكتروفيلية ( $E^+$ ) . وهكذا يدخل البنزن وجميع المركبات العطرية في تفاعلات كثيرة ومتعددة تشارك جميعها في أنها تحافظ على الصفة العطرية لهذه المركبات وتكون هذه التفاعلات من نمط تفاعلات التبادل الالكتروفيلي ، أي يتم استبدال ذرة ( أو مجموعة ) بنزه هيدروجين من الحلقة . لا تدخل الحلقة البنزنية تفاعل الضم التي تتميز بها الالكتنات ( لأنه يؤدي إلى تحطيم الصفة العطرية ) .

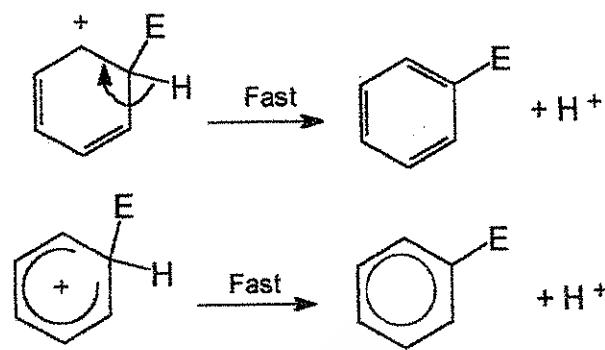
يتم التبادل الإلكتروني بخطوتين أساسيتين : الأولى تشكيل شاردة الأرينيوم ( المعقد سيكما ٥ ) وذلك عبر شكل ( المعقد  $\pi$  ) والثانية انفصال البروتون من المعقد .

في الخطوة الأولى يقوم الكاشف الإلكتروفيلي  $E^+$  بالهجوم على الغمام الإلكترونية للنواة العطرية بنهاية التأثير الكهربائي الساكن منكلاً اتحاداً انتقالياً ضعيفاً يطلق عليه اسم المعقد  $\pi$  ( يتشكل هذا المعقد بسرعة ) ، ثم لا يلبث الكاشف ( الإلكتروفيل ) أن يأخذ زوجاً إلكترونياً من النواة العطرية لتشكيل رابطة  $\sigma$  بينه وبين إحدى نرات الكربون في البنزن ( بخطوة بطيئة وهي المحددة لسرعة التفاعل ) الشكل ( ٩ - ٤ ) . يرافق ذلك تحول إحدى نرات الكربون من حالة التهجين  $sp^2$  إلى التهجين  $sp^3$  وتختل بذلك الصفة العطرية وتتوزع الإلكترونات  $\pi$  الأربع المتبقية على خمس نرات كربون في النواة العطرية وتشكل بذلك شاردة الأرينيوم ( المعقد ٥ )

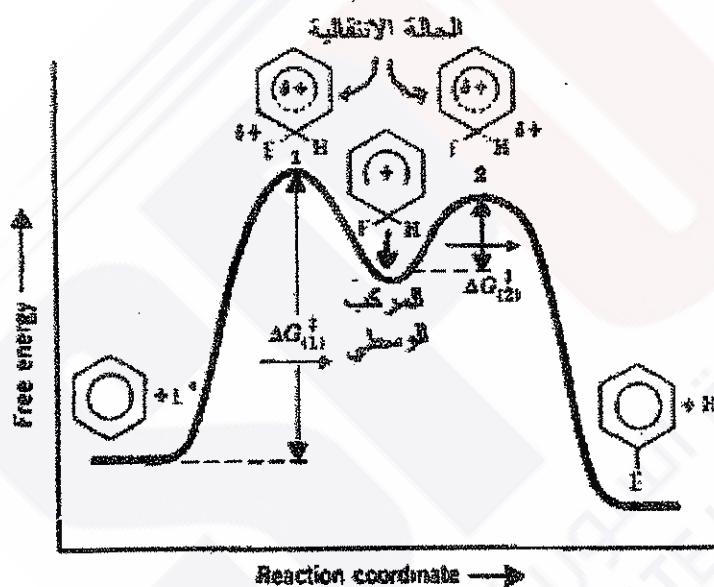


شاردة الأرينيوم ( Arenium ion or  $\sigma$  complex )

غير أن الإخلال بالصفة العطرية غير مربح طالياً ولذلك فإن بنية شاردة الأرينيوم تكون قليلة الثباتية ولذلك وبخطوة سريعة ( الخطوة الثانية ) يخرج بروتون نرة الكربون المرتبطة بالإلكتروفيل ( حذف الإلكتروفيل ) وهذا ما يؤدي وبالتالي إلى عودة الصفة العطرية .



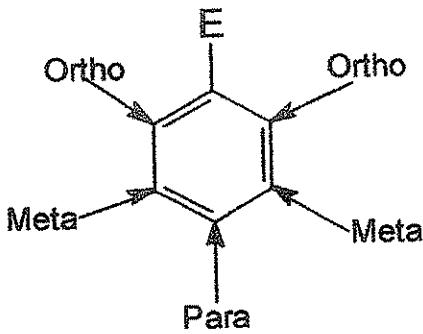
ويبين الشكل (٩ - ٤) منحني الطاقة لتفاعل التبادل الإلكتروفيلي في البنزén حيث خطوة ضم الإلكتروفيل (الخطوة الأولى) هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل الإجمالي.



الشكل (٩ - ٤) منحني الطاقة لتفاعل التبادل الإلكتروفيلي عند البنزén .

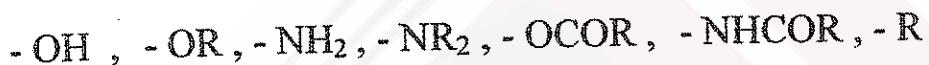
### ٩ - ٩ . تأثير المتبادلات : التوجيهية والتشيطية .

يمكن لتفاعل التبادل الإلكتروفيلي على الحفارة العطرية أن يستمر في معظم الأحيان ليشمل أكثر من ذرة هيدروجين واحدة في الجزيء ، وتشكل ثلاثة متماكبات مختلفة ( أورتو - ، ميتا - ، بارا - ) من مشتقات البنزén ثنائية التبادل ، إلا أن النتائج التجريبية لمختلف تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية أثبتت أن نسبة المماكبات المختلفة الناتجة لا تكون عادة واحدة في تفاعل ما ، بل تتوقف على طبيعة المتبادل الذي أدخل مسبقاً ( E ) .



تصنف الزمر (E) المرتبطة بالحلقة العطرية من حيث تأثيراتها التوجيهية والتشيطية في تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفильية في ثلاث مجموعات مختلفة :

١ - مجموعة موجهة إلى أورتو - وبارا - ونشطة :



٢ - مجموعة موجهة إلى مينا - ومثبتة :



٣ - مجموعة موجهة إلى أورتو - وبارا - ومثبتة : F , -Cl , -Br , -I

#### ٩-٩ - ١ . المجموعات الموجهة إلى أورتو - وبارا - والمنشطة

مجموعات هذا الصنف هي زمر مانحة للإلكترونات إما بالفعل التحريري (أكيلات البنز) وإما بالفعل الطيني (ذلك الزمر التي تحوي على الأقل زوجاً حراً على الذرة المرتبطة بالحلقة البنزنية) أي تزيد الكثافة الإلكترونية في الحلقة وتؤدي وبالتالي إلى جعل اقتراب الكاشف الإلكتروفيلي الثاني أكثر سهولة وتفاعل أكثر سرعة وتسمى بالمجموعات المنشطة ، إضافةً إلى أن الفعل المانح للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على الموضع أورتو - وبارا - أو إلى ظهور شحنات سالبة على نفس الموضع ، كما هو موضح في الأشكال الطينية للفينول وشاردة الفينوكسيد (الفقرة ٩ - ٥ و الشكل ٢-٩) .

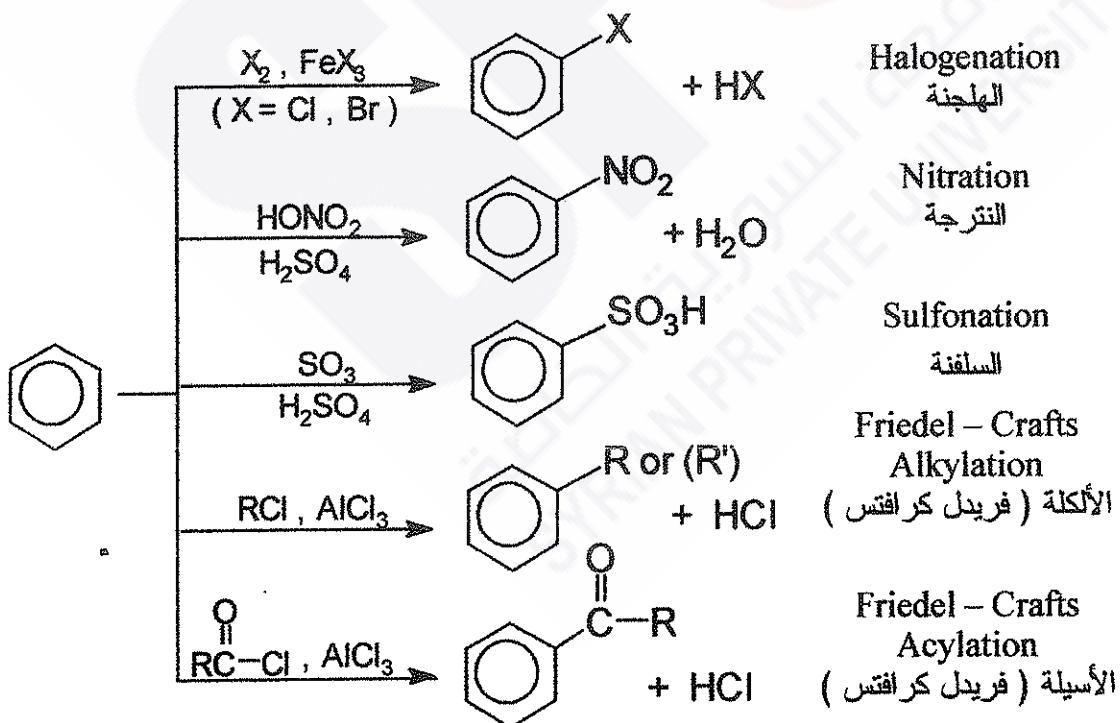


الجدول ( ٩ - ٢ ) بعض الزمر المؤثرة في سرعة التبادل العطري الإلكتروني وفيلي

الترتيب	نوع التنشيط	الزمرة
$P, O$	شديدة التنشيط	- NH <sub>2</sub> , - NHR, - NR <sub>2</sub> , - OH, - O <sup>-</sup>
$P, O$	متوسطة التنشيط	- NHCOCH <sub>3</sub> , NHCOR, - OCH <sub>3</sub> , - OR
$P, O$	ضعيفة التنشيط	- R, - Ar
	مرجع المقارنة	H
$P, O$	متوسطة التنشيط	- F, - Cl, - Br, - I,
$m$	متوسطة التنشيط	- C≡N, - SO <sub>3</sub> H, - CO <sub>2</sub> H, - CO <sub>2</sub> R, - COR
$m$	شديدة التنشيط	- NO <sub>2</sub> , - NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> , - CX <sub>3</sub>

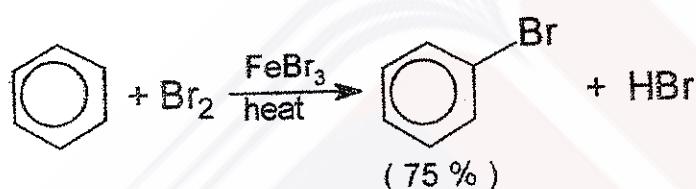
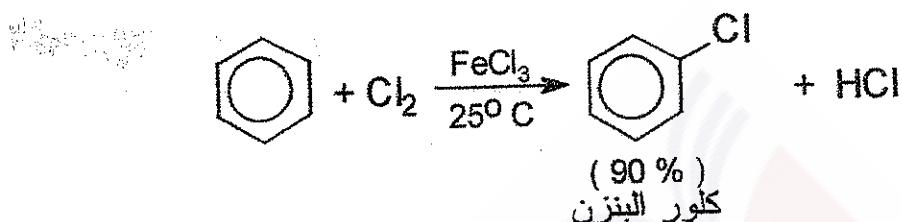
## ٩ - ١ . تفاعلات التبادل العطري الإلكتروني وفيلي

تستخدم تفاعلات التبادل الإلكتروني وفيلي لإنتاج العديد من مشتقات البنزن المهمة صناعياً، ويبين المخطط التالي أهم تفاعلات التبادل الإلكتروني وفيلي عند البنزن :

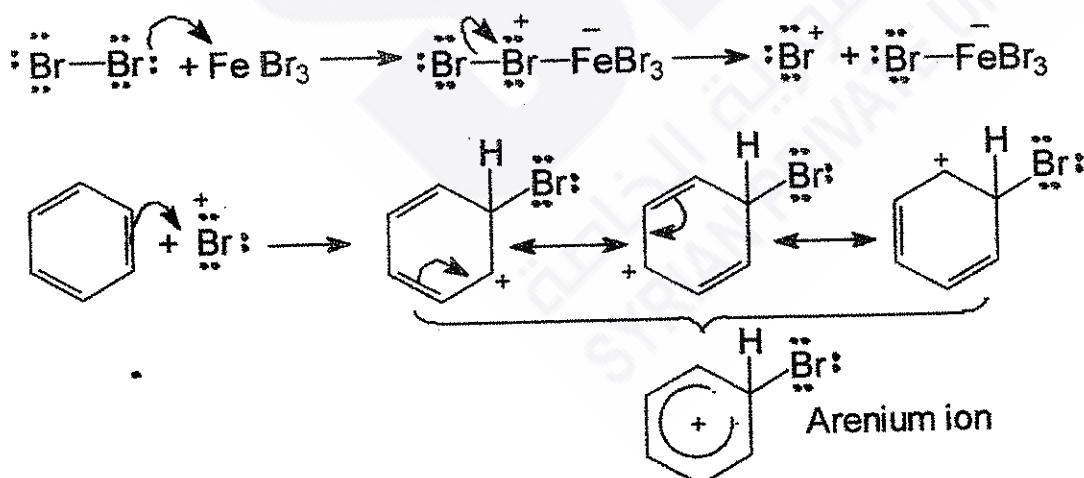


## ٩ - ١ - ١ . هجنة البنزن

لا يتفاعل البنزن مع البروم أو الكلور في الشروط العاديّة إلا بوجود أحد حموض لويس مثل  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  ... ويعطي البنزن مع الكلور أو البروم بوجود حمض لويس كلور البنزن أو بروم البنزن بمقدار جيد.

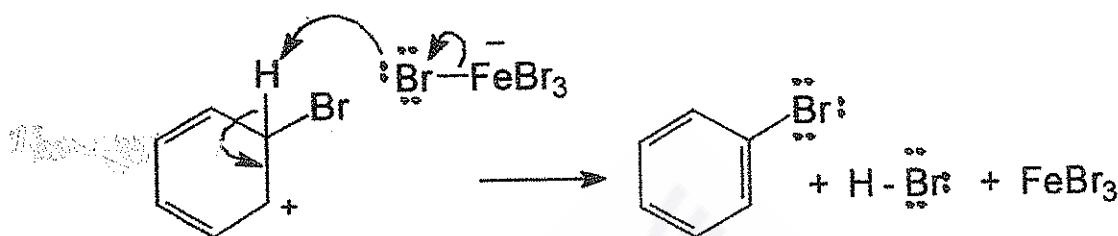


فمثلاً في تفاعل البرومات يقوم حمض لويس ول يكن  $\text{FeBr}_3$  بتحويل البروم من إلكتروفيلي ضعيف إلى إلكتروفيلي أقوى  $\text{Br}^+$  ( شاردة البرومونيوم ) يستطيع مهاجمة الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية فيتشكل المركب الوسطي للتفاعل ( خطوة ضم إلكتروفيلي ) .



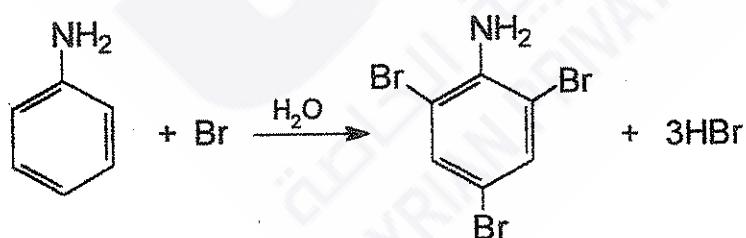
لا تتضمن الخطوة التالية من خطوات تفاعل البروم مع البنزن ضم شاردة  $\text{Br}^-$  إلى المركب الوسطي ( شاردة الأرينيوم ) كما يحدث في حالة الألكنات ، بل

تتضمن هذه الخطوة حذف بروتون من الحلقة ( حذف إلكتروفيل ) وهذا ما يؤدي إلى عودة الصفة العطرية إلى الحلقة البنزينية .



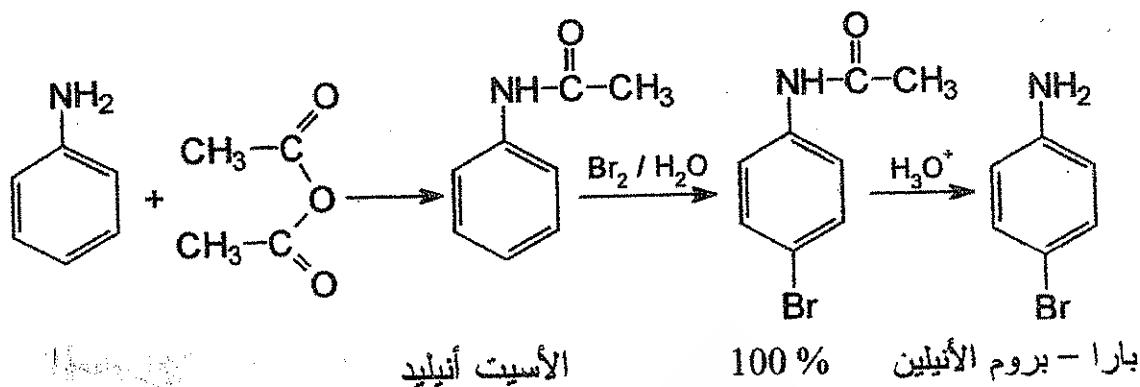
يستخدم تفاعل الهاجنة لتحضير وإنتاج المشقات العطرية الكلورية والبرومية ، ويكون تفاعل الهاجنة بالفلور شبه انفجاري بسبب فعالية الفلور العالية أما تفاعلات الهاجنة باليود ف تكون عادة بطيئة إلى حد كبير . وذلك بسبب الفعالية المنخفضة ، غير أنها تكون مفيدة في حالة المركبات المنشطة جداً (الفينول مثلاً ) أما في الأحوال العادية ، فالمركبات العطرية اليودية كما هي الحال في المركبات الفلورية تحضر جميعها بطرق غير مباشرة .

تفاعل الحلقات العطرية المنشطة جداً ( كالفينول أو الأنيلين ) بسرعة مع الهالوجين دون استخدام وسيط ، ولا يمكن في معظم الأحيان إيقاف التفاعل عند المشتق أحادي الهالوجين .



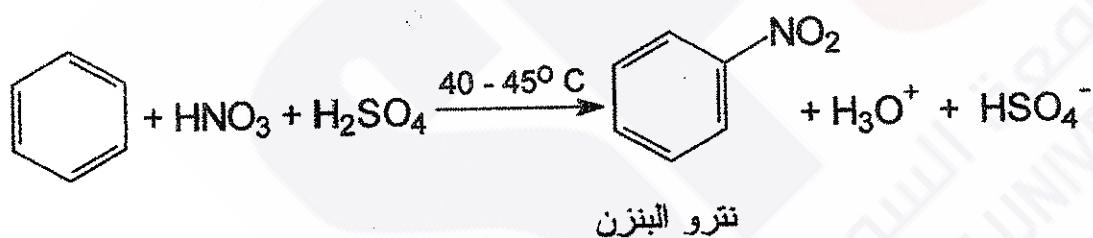
٤٢٦ - ثلاثي بروم الأنيلين

من الممكن تحويل زمرة الأمين إلى زمرة أميد ( وهي أقل تنشيطاً للحلقة العطرية ) من خلال تفاعل أسيلة الأمينات ، وذلك قبل تفاعل الهاجنة ومن ثم إجراء تفاعل الهاجنة ، وأخيراً نجري تفاعل حلمة ، وذلك لتحرير الزمرة الأمينية من الزمرة الأميدية .

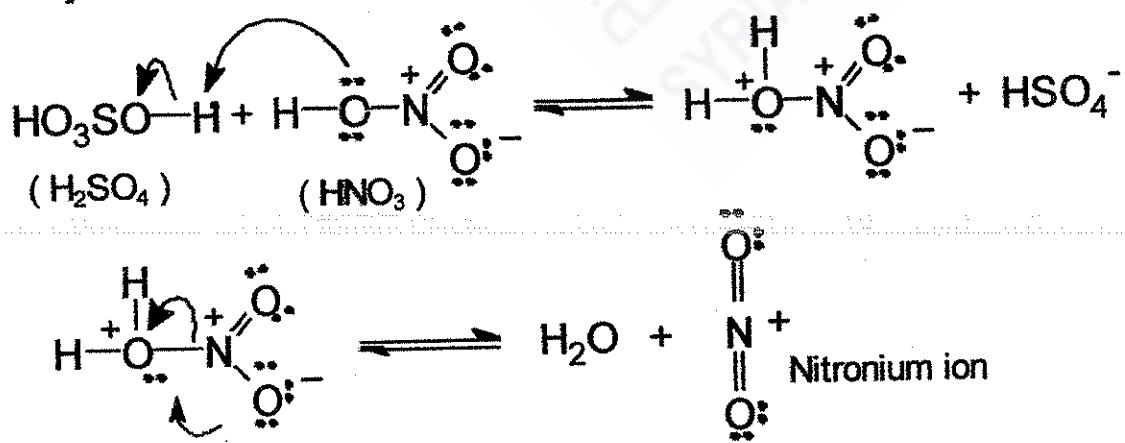


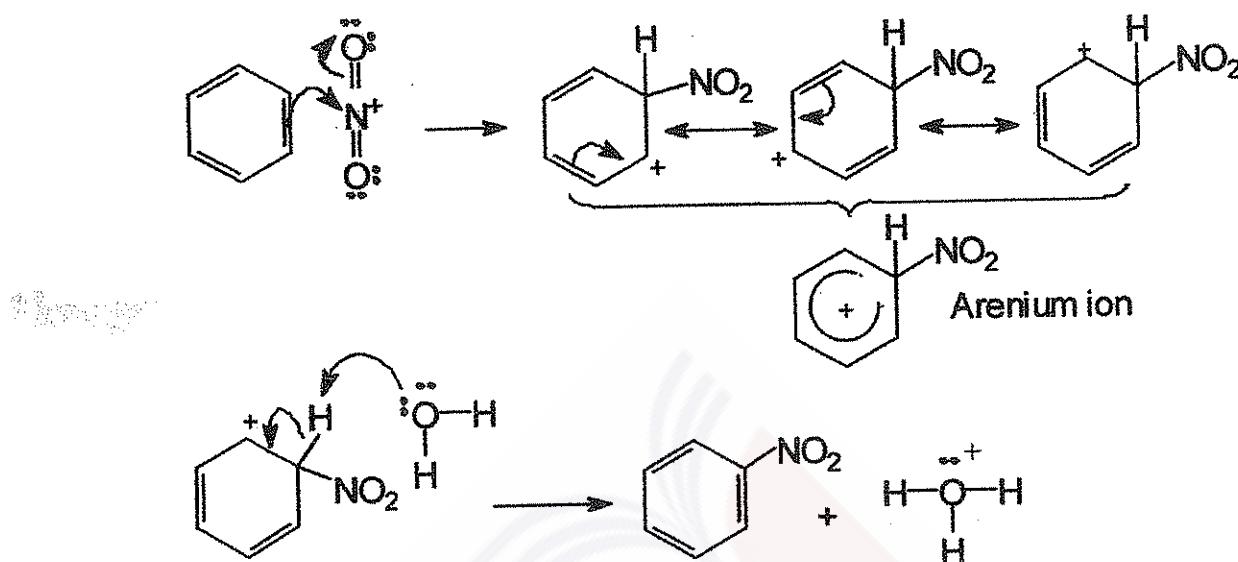
### ٩ - ١٠ - ٢ . النترجة

بعد تفاعل النترجة من أهم تفاعلات التبادل في السلسلة العطرية ، حيث من الممكن تحويل الزمرة  $\text{NO}_2^-$  - بسهولة إلى الزمرة الأمينية  $\text{NH}_2^-$  - ، والتي تحول بعد ذلك إلى زمر وظيفية أخرى . تدخل جميع المركبات العطرية تقريباً في تفاعل النترجة ، حيث يتم هذا التفاعل عادة باستخدام مزيج من حمض الأزوت المركز وحمض الكبريت المركز .

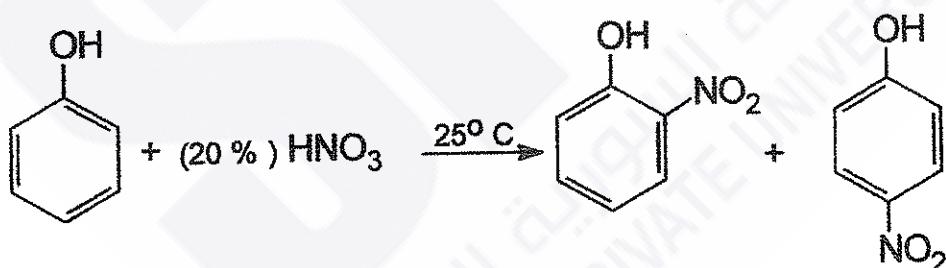


يُعمل مزيج حمضي الأزوت والكبريت على توليد الإلكتروفيلي المُنْتَرِج (شاردة النترونيوم  $\text{NO}_2^+$ ) في الوسط ، الذي يهاجم الحلقة البنزنية بنفس الطريقة التي رأيناها عند برومة البنزن ، ويمكن كتابة آلية التفاعل الكاملة وفق التالي :

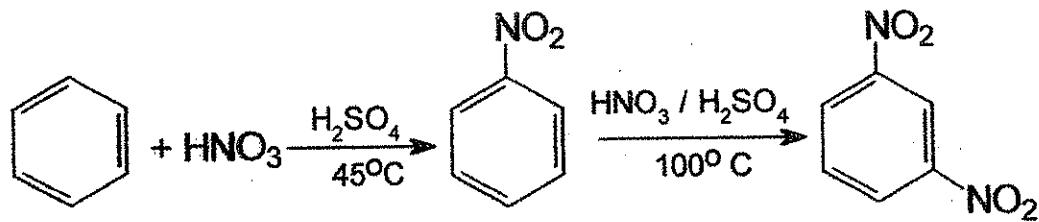




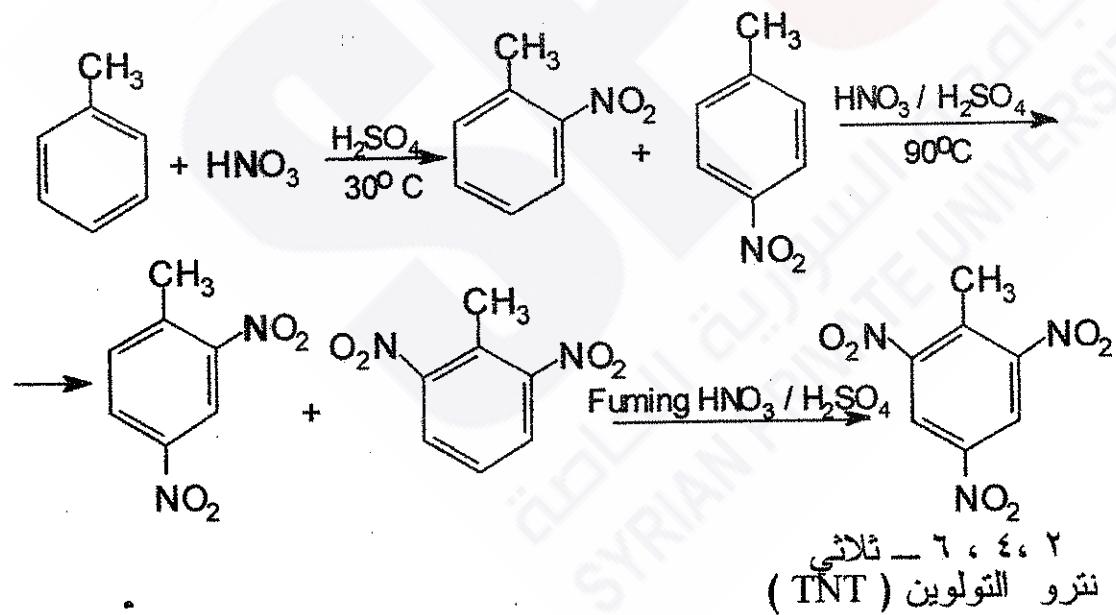
من الممكن نترجة المركبات العطرية ذات الفعالية الشديدة تجاه التبادل الإلكتروفيلي ( كالفينول ) ، بحمض الأزوت في الماء أو في مذيب عضوي وفي غياب حمض الكبريت ، وفي هذه الحالة تتحرر كمية قليلة من شاردة النترونيوم  $\text{NO}_2^+$  تلقائياً من حمض الأزوت ولكنها كافية لـ إحداث تفاعل النترجة :



وفي حالة المركبات العطرية قليلة الفعالية نسبياً تجاه التبادل الإلكتروفيلي ( نترو البنزن ، ثائي نترو البنزن ) ينبغي استخدام حمضي الأزوت الدخاني والكبريت الدخاني لإنجاز النترجة ، حيث تتطبق زمرة النترو للحقة البنزنية تجاه التبادل الإلكتروفيلي إلى درجة لا تسمح للوسط بترجتها مرة ثانية إذا أُنجز التفاعل بين ٢٥ و ٤٥°C ، ومع ذلك يمكن الحصول على ميتا - ثائي نترو البنزن عندما ينجز التفاعل في حدود ١٠٠°C :



يمكن نترجة التولوين بسهولة عند درجة حرارة الغرفة تقريباً (  $30^{\circ} \text{ C}$  ) بواسطة مزيج من حمضي الأزوت والكبريت المركزين ، ويحتاج مزيج متراكبات نترو التولوين لنترجه مرة ثانية إلى نفس المزيج من الحمضين لكن عند درجة حرارة أعلى ( قريبة من  $100^{\circ} \text{ C}$  ) . من الضروري بعد ذلك استخدام حمضي الأزوت الدخاني والكبريت الدخاني لإدخال زمرة نترو ثالثة إلى الحلقة العطرية المنترجة في التفاعل السابق ( ثالثي نترو التولوين ) . حيث يحضر ٤،٦،٢ - ثالثي نترو التولوين المعروف باسم TNT ، بهذه الطريقة ، ويستخدم كثيراً كمادة منفجرة .



إن لتفاعل نترجة المركبات العطرية بما فيها البنزن أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي ، فزمرة النترو  $\text{NO}_2$  - موجهة إلى مينا عندما تكون مرتبطة بالحلقة العطرية ، وعندما ترجع إلى زمرة أمينية  $\text{NH}_2$  - تصبح زمرة موجهة إلى أورتو - وبارا - . وسندرس هذه النقطة بشيء من التفصيل في الفصل العاشر .

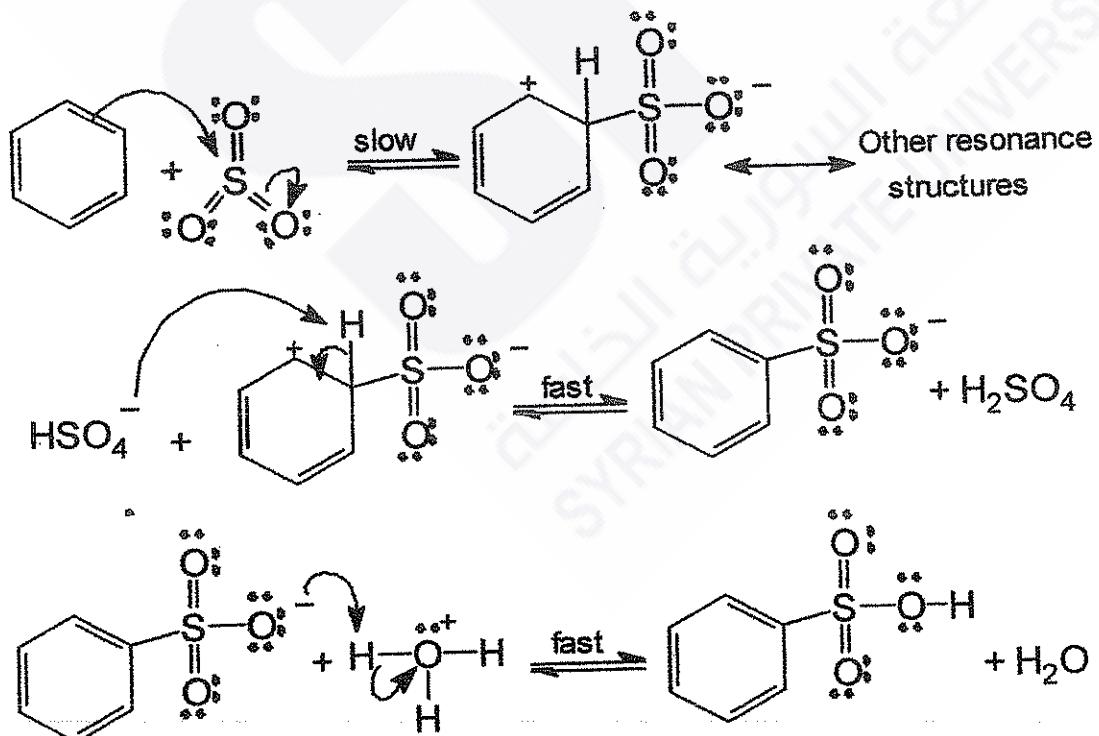
يتفاعل البنزن ببطء مع حمض الكبريت عند درجة عالية من الحرارة ، فيعطي حمض بنز السلفونيك .



يحتوي حمض الكبريت المركز نسبة لا يأس بها من ثلثي أكسيد الكبريت ( $\text{SO}_3$ ) والذي ينتج حسب التوازن التالي :

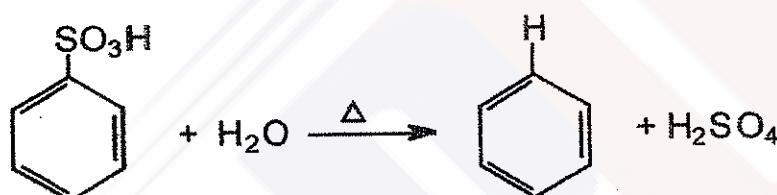


بعد ( $\text{SO}_3$ ) مجموعة الكتروفilia قوية نسبياً بسبب نقص الكثافة الإلكترونية لذرة الكبريت ويهاجم  $\text{SO}_3$  الحلقة البنزنية بالطريقة المعتادة ويتم التفاعل بعد ذلك وفق الآلية العامة التالية :

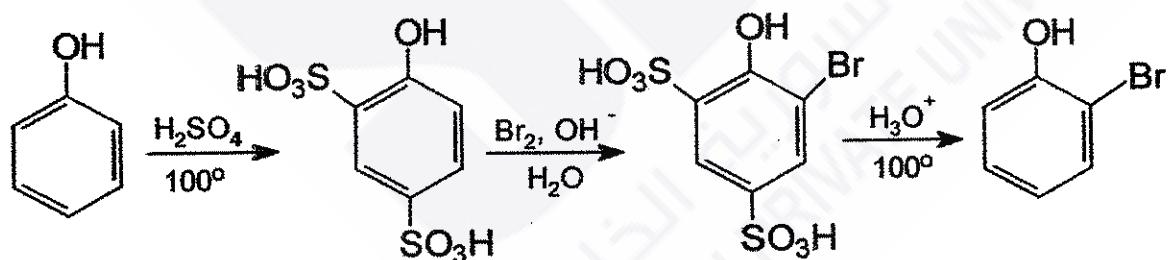


حمض بنزو السلفونيك

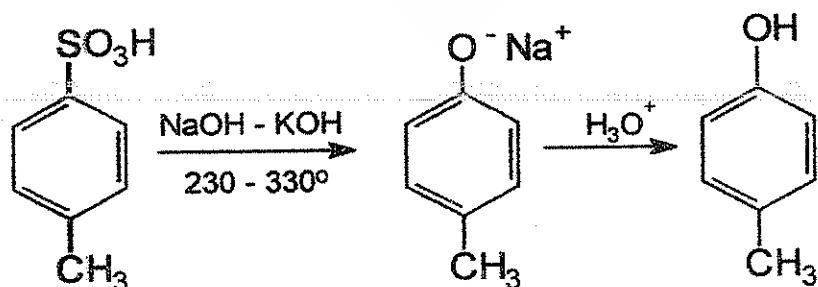
يختلف تفاعل سلفنة المركبات العطرية عن تفاعلات التبادل العطرية الالكتروفيلية الأخرى - كما هو واضح من معادلة آلية تفاعل السلفنة - بأنه تفاعل عكوس في درجات الحرارة المرتفعة ، وأما التفاعلات الأخرى فهي غير عكوسية . يفقد حمض بنزو السلفونيك  $C_6H_5\text{-SO}_3\text{H}$  ، مجموعة السلفون ، ويتحول إلى البنزن  $C_6H_6$  عند معالجته بالبخار المحمص ، وبعد هذا التحول تفاعل تبادل عطري ، له آلية تشبه تماماً تفاعل سلفنة البنزن إلا أنه في الاتجاه المعاكس .



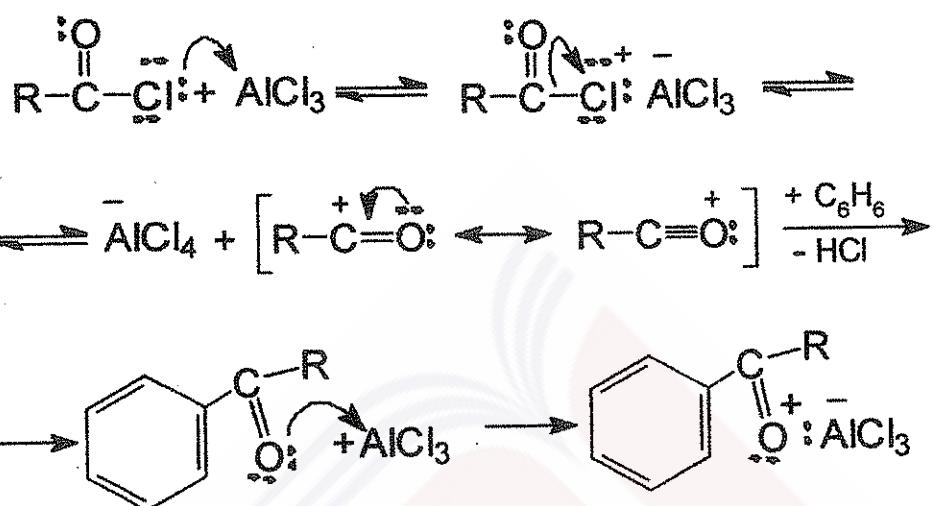
يسعد من ميزة تفاعل السلفنة بأنه تفاعل عكوس في تطبيقات مهمة جداً في الاصطناع العضوي ، فمثلاً يمكن تحضير أورتو - بروم الفينول وفق التالي :



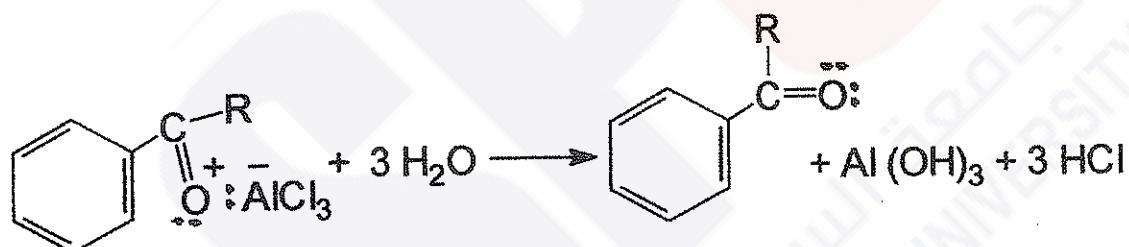
ويمكن استبدال الزمرة الهيدروكسيلية (أو آلية مجموعة أخرى) بمجموعة السلفون في تفاعل تبادل عطري نيكليوفيلي بطريقة الصهر القلوبي :



إن الألكتروفيل المهاجم في معظم تفاعلات الأسيلة هو عبارة عن شاردة الأسيليوم والتي تتشكل ابتداءً من هاليد الأسيل كما يلي :

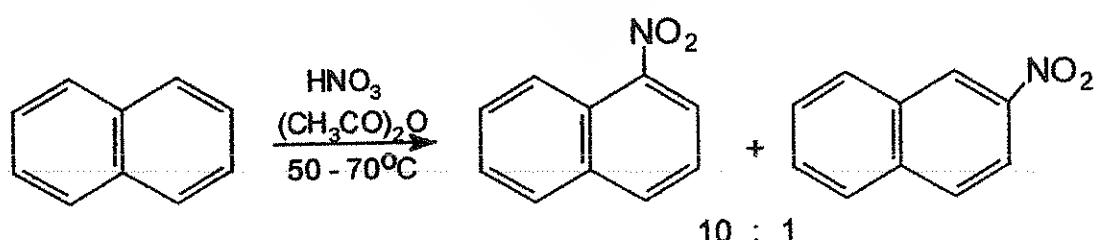


يشكل كلور الألمنيوم أخيراً معقداً مع الكيتون حيث يعالج هذا المعقد بالماء بعد انتهاء التفاعل وذلك من أجل تحرير الكيتون .

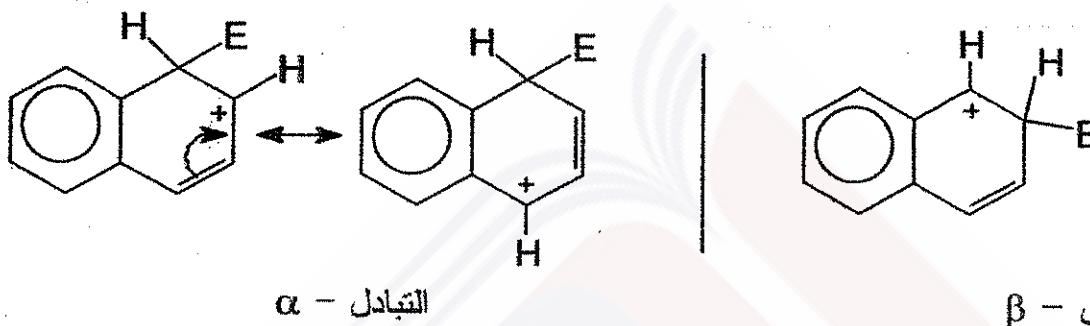


## ١١ - تفاعلات المركبات العطرية متعددة الحلقة

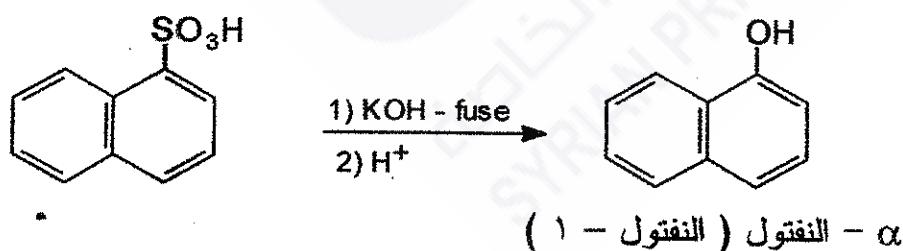
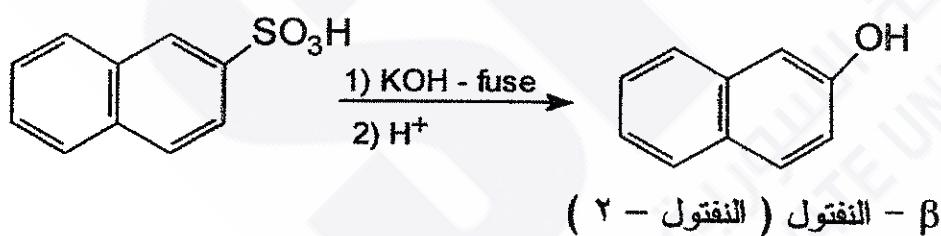
يتفاعل النفتالين مع معظم الكواشف الألكتروفiliale كما هو الحال في معظم مشتقات البنزن والمركبات العطرية الأخرى ، ويلاحظ حدوث التبادل ( الهرجنة ، التترجة ، السلفنة ، .... ) في أحد المركزين الجاهزين لاستقبال الألكتروفيل .



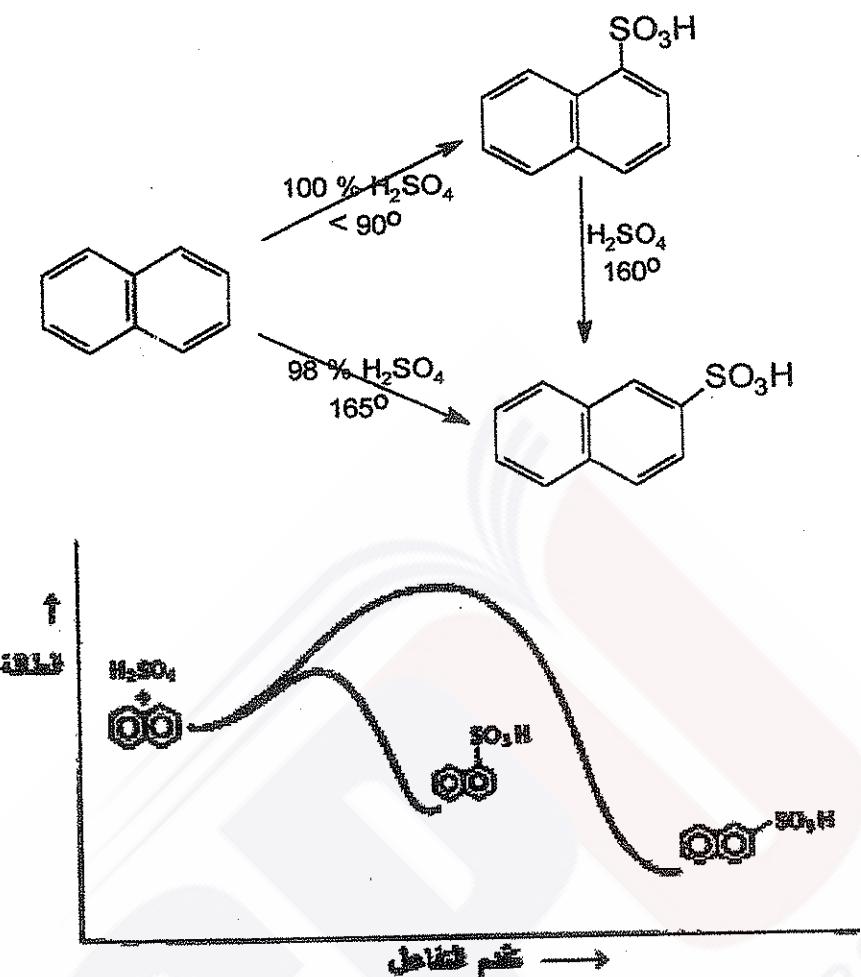
من الممكن تفسير ميل النفتالين إلى تشكيل المنتجات -  $\alpha$  عوضاً عن المنتجات -  $\beta$  عند دراسة طاقة المركبات الوسطية ( الحالات الانتقالية ) . حيث إن طاقة المركبات الوسطية الناتجة عن التبادل في الموقع -  $\alpha$  أقل من تلك الخاصة بالمركبات الوسطية الناتجة عن التبادل -  $\beta$  ، ومن الأفضل دراسة الأشكال الطينية لكل حالة .



تتميز الحموض السلفونية العطرية بأهمية خاصة ، لأنها تتحول بسهولة إلى الفينولات المقابلة وذلك عند صهرها بوجود KOH أو NaOH ، هذا ويستخدم - النفتول و  $\beta$  - النفتول في تحضير عدد من الأصباغ المهمة .



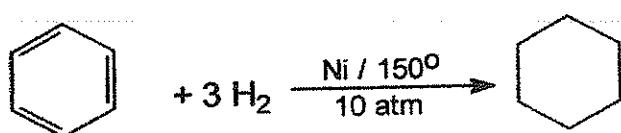
تم سلفنة النفتالين في الموضع  $\beta$  عند درجة عالية من الحرارة ، ويعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل عكوس ، ولأن المماكب -  $\beta$  هو الأكثر استقراراً من الناحية термодинاميكية ، على الرغم من أن الموقع -  $\alpha$  أكثر فعالية ، الشكل ( ٥ - ٩ ) .



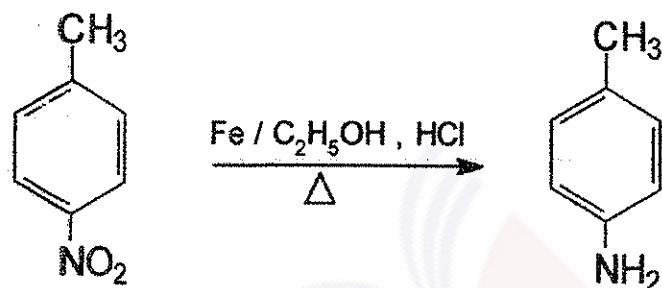
الشكل (٩ - ٥) منحني الطاقة لتفاعل سلفنة النفتالين

#### ٩ - ١٢ . إرجاع المركبات العطرية

يتم إرجاع البنزن في المركبات العطرية بشكل عام بواسطة الهيدروجين بوجود حفاز مناسب بصورة بطئية جداً بالنسبة إلى تفاعل إرجاع الألكنات ، ويعود السبب في ذلك إلى أن إرجاع البنزن باستخدام حفاز معدني شديد الفعالية ( كالبلاتين ) يجري في شروط عادلة من الحرارة والضغط ، ولكن من الضروري إنجاز التفاعل عند درجة عالية من الحرارة وضغط مرتفع إذا كان الحفاز المعدني أقل فعالية كالنيكل .



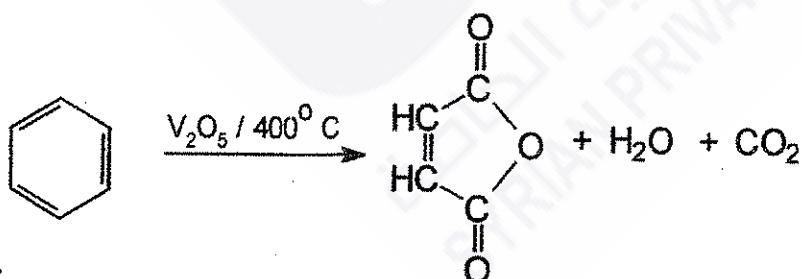
من المفيد الإشارة إلى تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية بسبب أهميته ، إذ إنه يعمل على تحويل هذه المركبات إلى الأمينات العطرية المقابلة ذات الأهمية ، خاصة أنها تعطي أملاح الديازونيوم الفقرة ( ٦ - ١٠ ) .



٤ - أمينو التولوين  
( بارا - التولويدين )

### ٩ - ١٣ . أكسدة المركبات العطرية

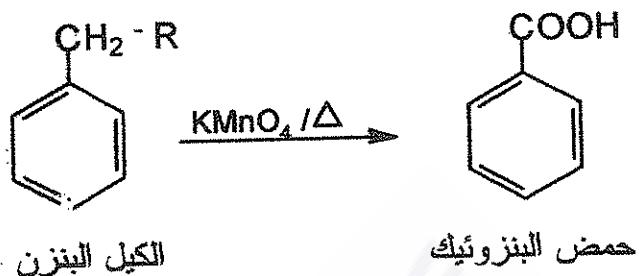
تقاوم الحلقة العطرية العوامل المؤكسدة العادبة التي تؤكسد الألكنات بسهولة في الشروط العادبة ، ومع ذلك يمكن أكسدة البنزن في شروط قاسية جداً ( بواسطة الأكسجين عند درجة عالية من الحرارة  $400^{\circ} \text{C}$  ، وبوجود حفاز مثل خامس أكسيد الفاناديوم  $\text{V}_2\text{O}_5$  ) إلى بلماء حمض المالييك ، حيث ينطلق أيضاً ثابي أكسيد الكربون وبخار الماء .



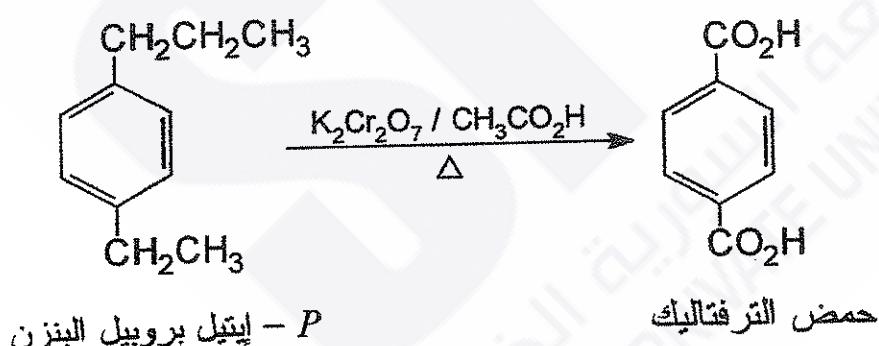
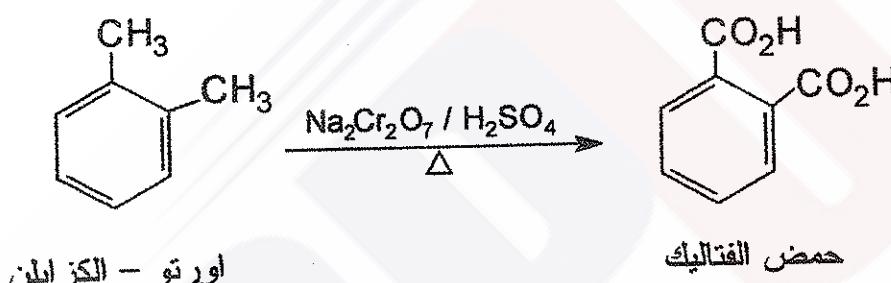
بلماء حمض المالييك

على الرغم من أن الحلقة البنزنية تقاوم الكواشف المؤكسدة الكلاسيكية ( فوق منغفات البوتاسيوم أو ثاني كرومات الصوديوم ) نجد أن هذه المؤكسدات تؤكسد جميع السلسل الالكيلية الجانبية المرتبطة بالحلقة مهما كان طولها

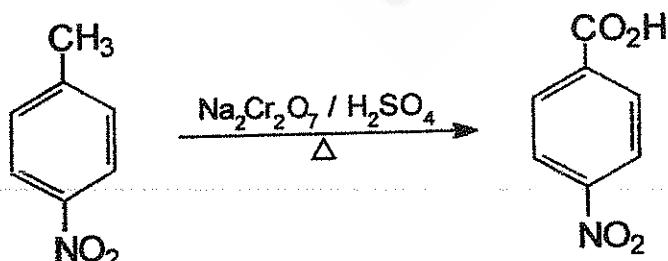
وعددها وتحولها إلى زمر كربوكسيلية مرتبطة مباشرة بالحلقة ، ويعني ذلك فصم السلسلة الجانبية بين الذرتين الأولى والثانية فيها.



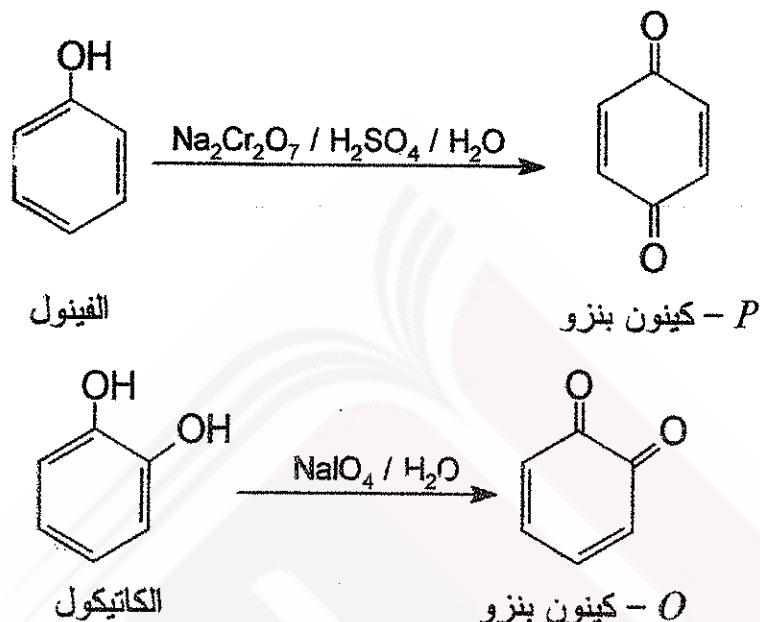
وتحضر حمض الفتاليك وايزو الفتاليك والتريفتاليك من ألكيلات البنزن  
المواقة :



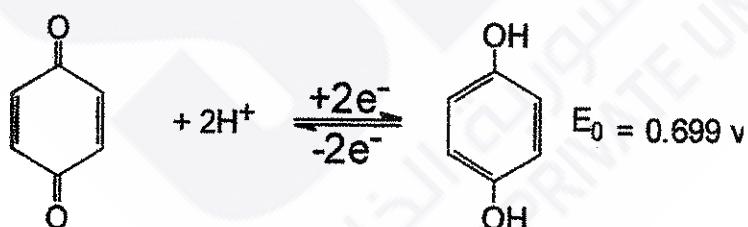
يمكن تحضير مشتقات حمض البنزونيك بسهولة مثل بارا - نترو حمض البنزونيك الذي يحضر من أكسدة بارا - نترو التولوين .



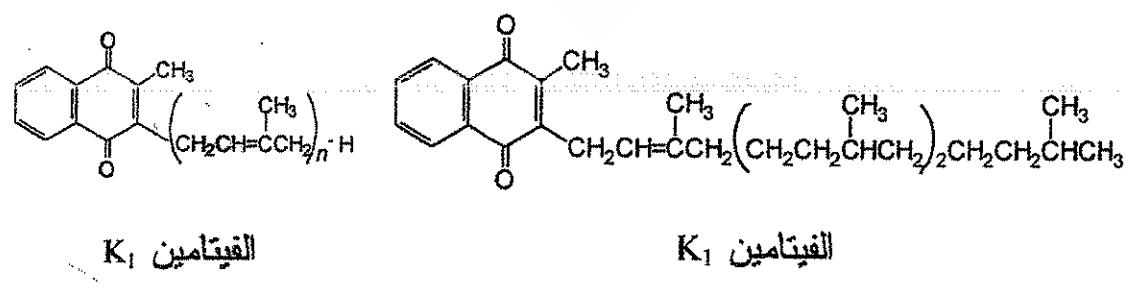
لابد من الإشارة إلى أن أكسدة الفينولات بثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم في حمض الكبريت أو فوق يودات الصوديوم ( $\text{Na IO}_4$ ) تعطي الكينونات ( لا تعد الكينونات من المركبات العطرية ) .



يتأكسد الهيدروكينون ( $4,1$ -ثنائي هيدروкси البنزن) في شروط الأكسدة ، فيتحول بسهولة إلى بارا - كينون بنزو . يمثل الثنائي كينون - هيدرو كينون جملة مهمة جداً في تفاعلات الأكسدة - إرجاع ولها تطبيقات واسعة .



يعد كل من الفيتامين  $K_1$  والفيتامين  $K_2$  من مشتقات النفتوكينون ، وهما منتشران في النباتات بصورة شائعة .

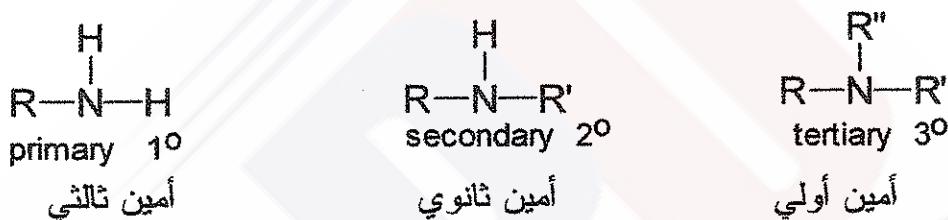


# المحتوى

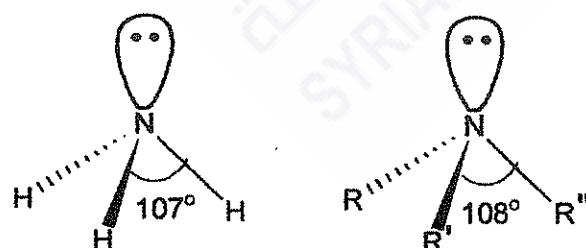
## الأمينات وأملاح الديازونيوم

### مقدمة :

تشتق الأمينات من النشادر 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 الأزوت .



تشبه ذرة الأزوت في معظم الأمينات ذرة الأزوت في النشادر ، وتملك تهجيناً قريباً من التهجين  $\text{SP}^3$  الرباعي الوجه ، على الرغم من وجود ثلاث روابط مشتركة فقط في هذه الجزيئات ، أي أن الشكل الفراغي للنشادر ( أو للأمينات ) يكافئ رباعي وجوه منتظم تشغيل ذرة الأزوت مركزه ، وتشغل ذرات الهيدروجين الثلاث أو (المجموعات الألكيلية) رؤوسه الباقية ، أما الرأس الرابع فيشغل المدار الحاوي على الزوج الإلكتروني الحر



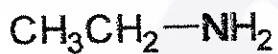
تكون الرابطة  $\text{H}-\text{N}$  في الأمينات الأولية والثانوية قطبية ، إلا أنها أقل قطبية من الرابطة  $\text{H}-\text{O}$  في الأغوال ، كما أن وجود الزوج الإلكتروني على ذرة

الأزوت يمنحها صفتين هما الصفة الأساسية والصفة المحبة للنوى ( الصفة النكليوفيلية ) .

يشارك الزوج الإلكتروني الحر لذرة الأزوت في حالة المركبات العطرية بحادثة الطنين مع الألكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية ( الفقرة ٩ - ٧ ) ، مما يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية في الحلقة العطرية ، وبالتالي فإن المجموعة  $-NH_2$  تنشط تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفilia و توجه المتباينات اللاحقة إلى الواقع أورتو و بارا .

#### ١٠ - ١. تسمية الأمينات

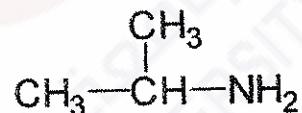
تسمى الأمينات الأليفاتية بذكر أسماء الجذور الألكيلية المرتبطة بذرة الأزوت متبوعة بكلمة أمين amine أو بذكر اسم السلسلة أو الحلقة المرتبطة بذرة الأزوت متبوعة بكلمة أمين :



إيتيل أمين

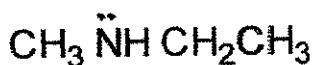


حلقي هكسيل أمين

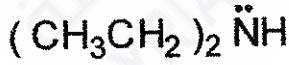


إيزو بروبيل أمين

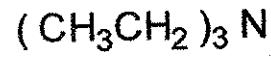
تسمى الأمينات أحادية وثنائية التبادل ( الأمينات الثانوية والثالثية ) بطريقة مماثلة ، وعندما يرتبط جرمان أكيليان متشابهان أو أكثر بذرة الأزوت فيسبق اسم الجذر بمقطع ثالثي ( tri ) أو ثلثي ( di )



إيتيل ميتيل أمين

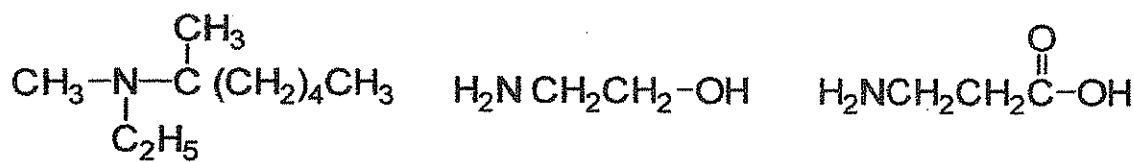


ثنائي إيتيل أمين



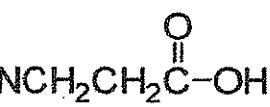
ثالثي إيتيل أمين

نلأ إلى التسمية المنهجية إذا كان الأمين أكثر تعقيداً ، حيث تستخدم اليائدة Amine متبوعة باسم الفحم الهيدروجيني الموافق ، عندما ترتبط ذرة الأزوت مباشرة بجزر الكيلي ، عندها يذكر اسم هذا الجذر مسبوقاً بالحرف N- و متبوعاً بالمقطع أمينو .



٢ - ( N - إيتيل - N - ميتيلا )  
أمينو الهبتان

٢ - أمينو الإيتانول

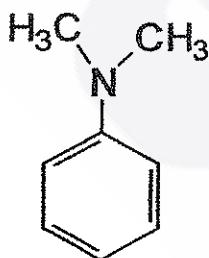


٣ - أمينو  
حمض البروبانويك

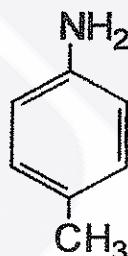
تسمى أملاح الأمونيوم باسم المجموعات الألكيلية المبدلة في شرط الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$  ، وتدعى مركبات الأمونيوم التي استبدلنا فيها مجموعات ألكيلية بذرات الهيدروجين جميعها بأملاح الأمونيوم الرباعية



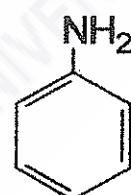
تسمى الأمينات العطرية التي تكون فيها زمرة الأمينو مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية كمشقات لأبسط الأمينات العطرية أنيلين aniline ، وتسمى بعض الأمينات العطرية بأسماء خاصة مثل أمينو تولوين والذي يسمى تولويدين toluidine



- N,N - ثالثي ميتيلا الأنيلين



- تولويدين



الأنيلين

## ١ - ٢ . 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 ... O ) فالازوت أقل كهرسلبية من الأكسجين . من المتوقع إذن أن تكون درجات غليان الأمينات أقل من درجة غليان الأغوال المقابلة ، ولكنها أعلى من درجات غليان الألkanات 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 الكثافة الجزيئية ذاتها الفقرة ( ١-١٣ ) والجدول ( ١٠ - ١ ) .

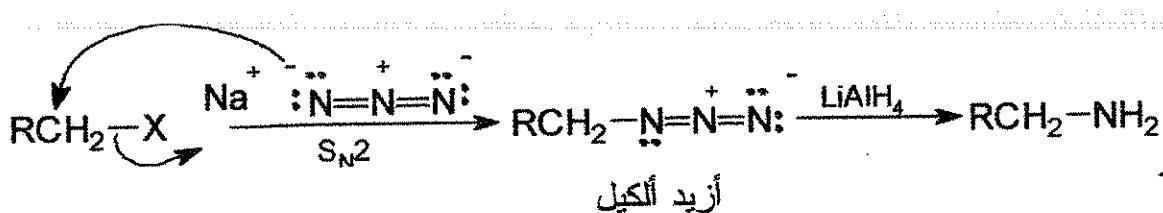
الجدول ( ١٠ - ١ ) الخواص الفيزيائية للأمينات

الاسم	الصيغة	نوع ( س )	نقطة غليان ( °C )	pKa
ميتيل أمين	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	٦,٣-	٩٤-	٣,٣٦
ثنائي ميتيل أمين	( CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	٧,٤	٩٣-	٣,٢٨
ثلاثي ميتيل أمين	( CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	٢,٩	١١٧-	٤,٣٠
إيتيل أمين	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	١٦,٦	٨١-	٣,٢٥
ثنائي إيتيل أمين	( CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	٥٦,٣	٤٨-	٣,٠٢
ثلاثي إيتيل أمين	( CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	٨٩,٣	١١٤-	٣,٢٤
بروبيل أمين	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	٤٧,٨	٨٣-	٣,٣٣
ثنائي بروبيل أمين	( CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	١١٠	٤٠-	-
ثلاثي بروبيل أمين	( CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	١٥	٩٤-	-
الأنيلين	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	١٨٤	٦-	٩,٤٠

\* درجة الحرارة التي تم عندها تحديد الـ pKa

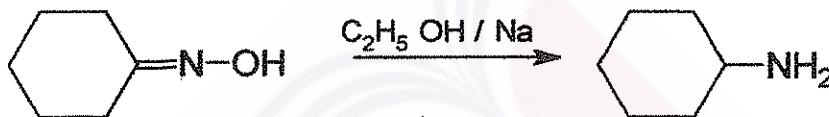
### ١ - ٣ . تحضير الأمينات

أفضل الطرق لتحضير الأمينات الأولية طريقة تحويل هاليد أولي إلى أزيد الألكيل ( R - N<sub>3</sub> - R ) ، وذلك بتفاعل تبادل نكليوفيلي ، يرجع بعد ذلك أزيد الألكيل إلى أمين ، باستخدام الصوديوم والغول أو باستخدام هيدрид الليتيوم والأمنيوم LiAlH<sub>4</sub>



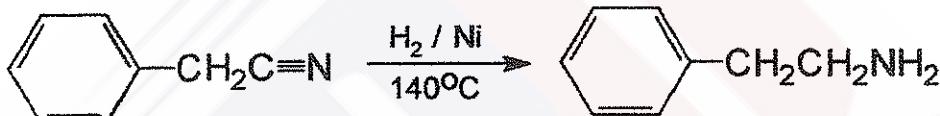
### ٣ - ١ . إرجاع النتريلات والأوكسيمات والأميدات

ترجع النتريلات والإيمينات والأوكسيمات والأميدات إلى أمينات ، حيث تم عملية الإرجاع بواسطة الهيدروجين بوجود وسيط منnickel أو باستخدام هيدрид الليتيوم والألمنيوم  $\text{LiAlH}_4$  ، ويمكن من أجل الأوكسيمات استخدام الصوديوم في الغول ، إن إرجاع النتريلات والأوكسيمات يعطي أمينات أولية ، أما إرجاع الأميدات فيعطي أميناً أولياً أو ثانياً أو ثالثياً :



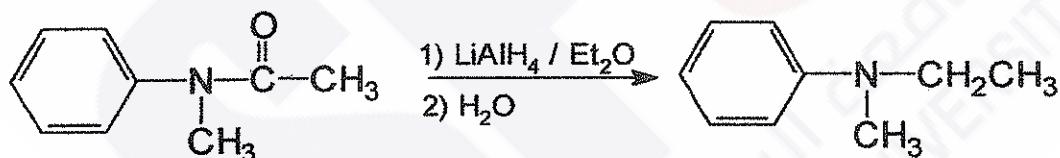
أوكسيم حلقي الهاكسانون

حلقي هكسيل أمين



٢ - فينيل إيتان نتريل

٢ - فينيل إيتان أمين



٢ - ميتييل الأسيت أنييليد

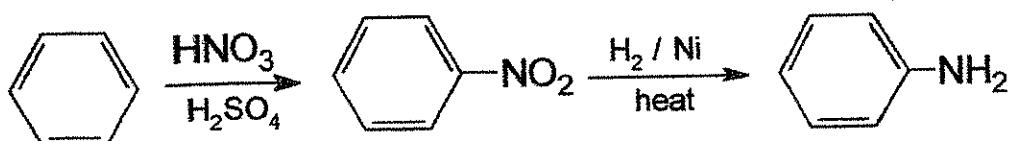
٢ - ميتييل الأنيلين

### ٣ - ٢ . إرجاع مركبات النترو

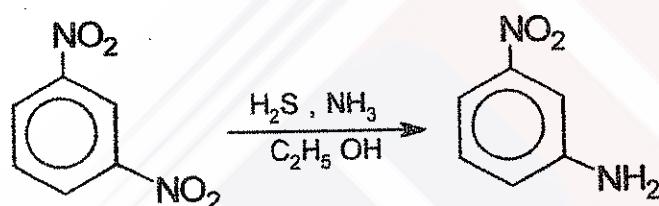
يعطي تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية الأمينات العطرية المواقفة ، ويعد هذا التفاعل من أهم الطرق لتحضير الأمينات العطرية .

ووجد أن هناك كواشف عدة يمكن أن تقوم بعملية الإرجاع هذه . تضم هذه الكواشف الهيدروجين بوجود وسيط ( Pd, Pt, Ni ) ، والحديد أو القصدير أو التوتيراء بوجود حمض معدني ( HCl مثلاً ) ، أو كلور القصدير بحضور حمض كلور الماء . ويمكن استخدام الهيدرازين بوجود البالاديوم كحفاز أو كبريت أو بولي كبريت الأمونيوم أو الصوديوم ، ونستخدم في المخبر غالباً كلور القصدير

مع حمض كلور الماء أو الهرجة الحفزية ، وفي الصناعة يستخدم الحديد مع كمية تحفيزية ( وسيطية ) من حمض معدني .

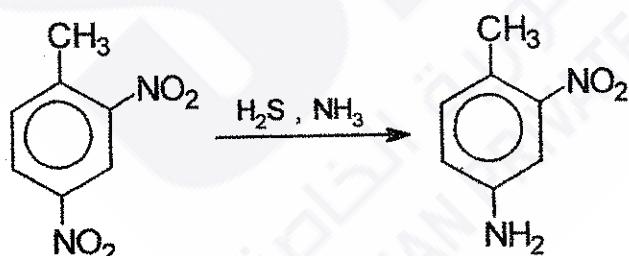


تم عملية إرجاع انقائية لمجموعة نترو واحدة في المركب ثانوي النترو، وذلك باستخدام كبريت الهيدروجين في محلول النشادر (أو الغول المائي) ، ويجب أن تكون كمية  $H_2S$  مأخوذة بدقة ، لأن استخدام زيادة منه يؤدي إلى إرجاع مجموعة النترو الثانية

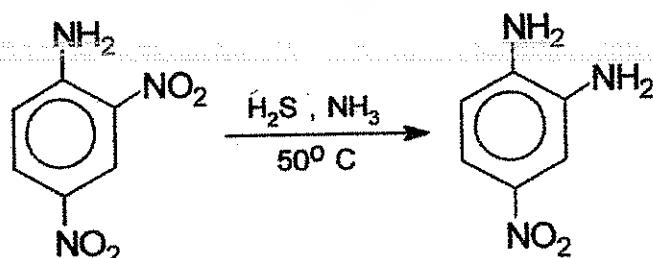


- ثانوي نترو البنزن  $m$  - نترو الأنيلين  $m$

من غير الممكن التنبؤ دوماً بمجموعة النترو التي سيتم إرجاعها، فعند معالجة ٤،٢ - ثانوي نترو التولوين بكبريت الهيدروجين والنшادر فإنه يتم إرجاع مجموعة النترو في الموضع ٤،٢ - بالنسبة لمجموعة الميتييل



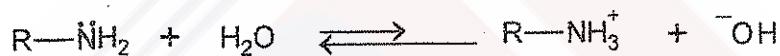
من جهة أخرى يؤدي الإرجاع الأحادي لـ ٤،٢ - ثانوي نترو أنيلين إلى إرجاع مجموعة النترو في الموضع ٢ - بالنسبة لمجموعة الأمينو



#### ١٠ - ٤ . أساسية الأمينات

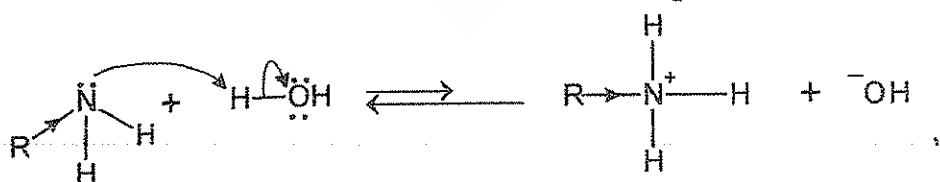
تمتاز الأمينات التي تحوي خمس ذرات من الكربون أو أقل - مثل النشادر - في الماء ، وتكون محلاليها قلوية التفاعل ، كما تتحل الأمينات في الحموض المخففة ، فتشكل أملاح الأمونيوم الذواقة . وبتعبير آخر الأمينات أساس ضعيفة ، وهي أكثر أساسية من الماء ، ولكنها أقل أساسية بكثير من شوارد الهيدروكسيد وشوارد الألكوكسيد والكربانيونات .

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



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

تردد أساسية الأمينات الأليفاتية بالنسبة للنشادر كلما ارتفعت الكثافة الإلكترونية على الآزوت ، لذلك يكون الأمين الأولي أكثر أساسية من النشادر ، والأمين الثاني أكثر أساسية من الأمين الأولي في المحاليل المائية ، ويعود سبب ذلك إلى ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة الآزوت ، فتردد 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 التحرريضي الدافع لإنطلاقات المجموعة الألكيلية ، فالمجموعة الألكيلية تدفع الإلكترونات ، وبالتالي فهي تثبت شاردة الكيل أمونيوم الذي ينتج بتفاعل حمض - أساس ، لذا فهي تعمل على إيقاف 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 باللحمة أكثر ثباتاً من شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الثالثية نتيجة لشكل الروابط الهيدروجينية بين ذرات الهيدروجين فيها وجزيئات الماء . فشاردة الأمونيوم المتشكلة من الأمين الثالثي  $\text{NH}_3^+$  تملك ذرة هيدروجين واحدة ، وبالتالي تستطيع تشكيل رابطة هيدروجينية واحدة مع جزيئات الماء ، في حين نجد أن شوارد الأمونيوم المتشكلة من الأمينات الأولية والثانوية تحتوي على ثلاث ذرات هيدروجين أو ذرتين على الترتيب ، وبالتالي تستطيع تشكيل ثلاث روابط هيدروجينية أو رابطتين على الترتيب ، وهذا يجعل الأمينات الثالثية أقل أساسية من الأمينات الأولية والثانوية في المحاليل المائية .

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

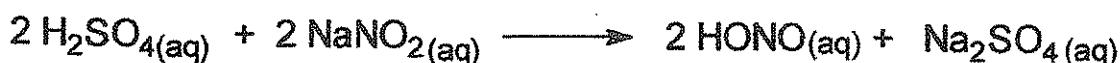
أي ترتيب الأمينات بحسب ازدياد أساسيتها في المحاليل المائية كما يلي :



تطهر أساسية الأمينات من الناحية العملية بتغييرها لون المشعارات وبتشكيلها أملأح مع الحموض المعدنية مثل  $(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl})$  .

#### ١ - ٥ . تفاعل الأمينات مع حمض الآزوت

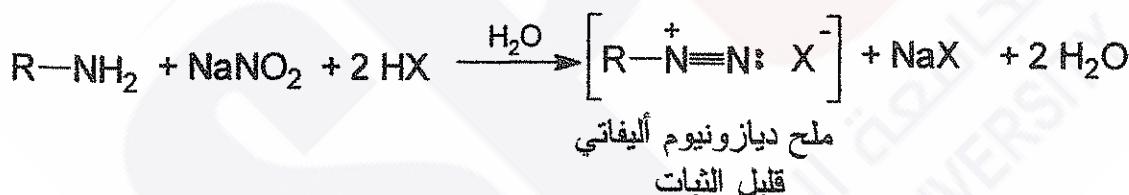
يعد حمض الآزوت  $\text{HONO}$  حمضاً ضعيفاً وغير ثابت ، لذا يجري تحضيره في وسط التفاعل بمعالجة نتريت الصوديوم  $\text{NaNO}_2$  مع محليل الحموض القوية وفق التالي :



يتفاعل حمض الأزوتني مع جميع أصناف الأمينات ، وتخالف نواتج التفاعل بحسب نوع الأمين ( أولي أو ثانوي أو ثالثي ) ، وتخالف أيضاً فيما إذا كان الأمين عطرياً أو أليفاتياً .

### ١ - ٥ - ١ . تفاعل الأمينات الأولية الأليفاتية مع حمض الأزوتني

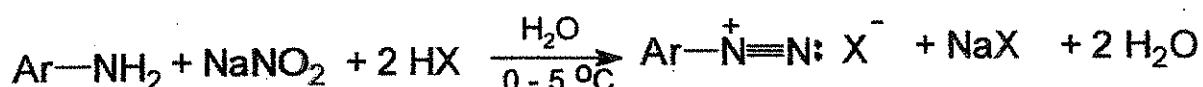
تفاعل الأمينات الأولية الأليفاتية مع حمض الأزوتني مشكلة أملاح ديازونيوم غير ثابتة حتى في درجات الحرارة المنخفضة ، وهي تتفكك مباشرة مطلقة الأزوت  $\text{N}_2$  ومخلفة الكربوكاتيون  $\text{R}^+$  الذي يتفاعل مع الوسط بطرق شتى . وبالتالي تعطي مزيجاً من الألكنات والأغوال وهاليدات الألکيل وذلك بفقدان  $\text{H}^+$  أو بالتفاعل مع الماء أو بالتفاعل مع  $\text{X}^-$  .



يعتبر تفاعل ديازونيوم الأمينات الأولية الأليفاتية قليل الأهمية ، ويعتبر ذا فائدة في بعض الطرائق التحليلية وذلك لتقدير الأزوت كمياً .

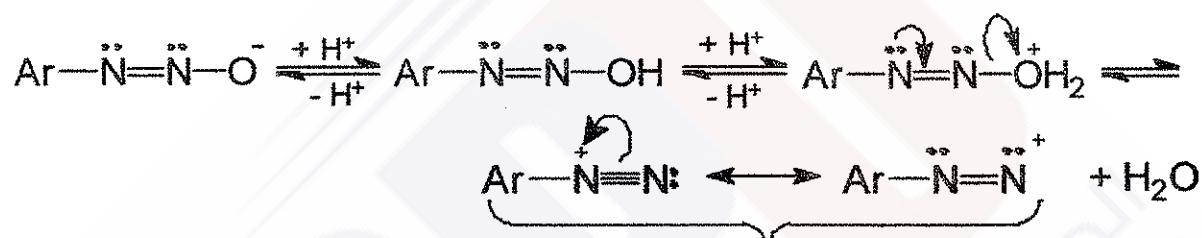
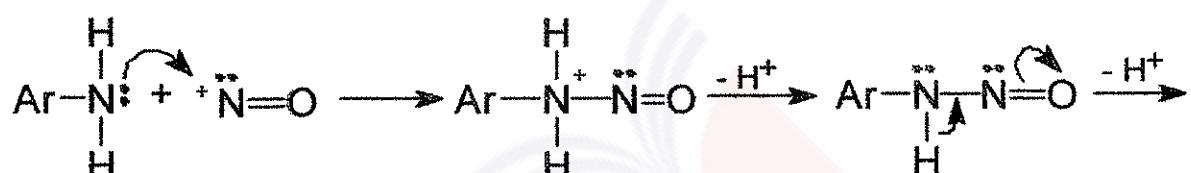
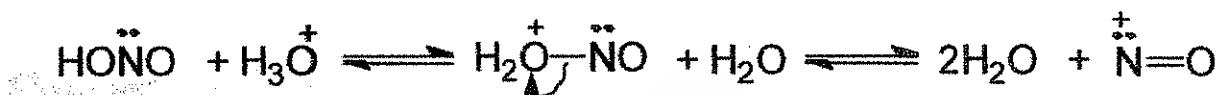
### ١ - ٥ - ٢ . تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حمض الأزوتني .

تفاعل الأمينات العطرية الأولية أيضاً مع حمض الأزوتني وتعطي أملاح الديازونيوم العطرية ، وهي مركبات قليلة الثبات ، ولكنها أكثر ثباتاً من أملاح الديازونيوم الأليفاتية ، فهي ثابتة عند الدرجة  $< 5^\circ\text{C}$  ، وهي مركبات بلورية تتحطم بشكل متفجر ، لذلك من الضروري استخدامها وهي في محلول .



ملح أرين الديازونيوم

يتم تفاعل الديازة وفق الآلية التالية :

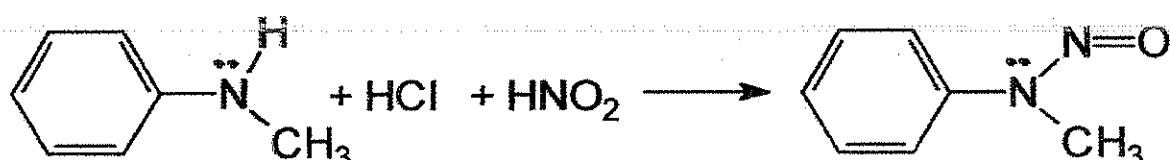


شاردة الديازونيوم Diazonium ion

تملك تفاعلات الديازة للأمينات العطرية الأولية أهمية صناعية ، وذلك بسب إمكانية استبدال مجموعة الأزو :  $\text{N} \equiv \text{N}^+$  - بمجموعات وظيفية أخرى ، وسوف ندرس هذه التفاعلات لاحقاً.

### ١ - ٥ - ٣ . تفاعل الأمينات الثانوية مع حمض الأزوتى

تعطي الأمينات الثانوية ( العطرية والأليفاتية ) مع حمض الأزوتى مشتقات نتروزو (  $\text{N} - \text{نترورو أمين}$  ) ، وهي تفصل عادة من مزيج التفاعل على شكل سوائل صفراء زيتية .



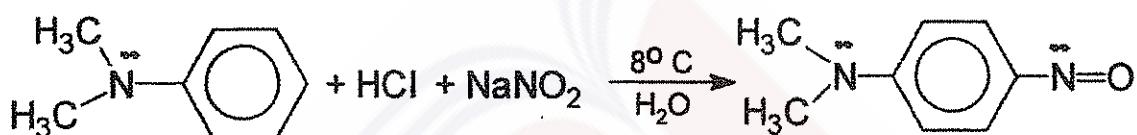
$\text{N} - \text{نترورو} - \text{N} - \text{ميتيلاين}$   
( زيت أصفر )

#### ١ - ٥ - ٤ . تفاعل الأمينات الثالثية مع حمض الأزوت

يحدث عند مزج الأمينات الثالثية الأليفاتية مع حمض الأزوت نوع من التوازن بين الأمين الثالثي وملحه ومركب  $N$ -نيتروزو أمونيوم .



عندما تتفاعل الأمينات العطرية الثالثية مع حمض الأزوت تتشكل مركبات بارا - نتروزو الأمين الموافقة :



- نتروزو -  $N,N$ -ثنائي ميتيل الأنيلين  $P$

#### ١ - ٦ . أملاح الديازونيوم

تحتوي أملاح الديازونيوم على الزمرة الوظيفية ثنائية الأزوت ، وتكون هذه الزمرة مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية من جهة ومرتبطة بشرسبة معاكسة من جهة أخرى ، وذلك وفق صيغتين إحداهما قطبية والأخرى تشاركية:



تصف أملاح الديازونيوم بأنها أملاح لشرجبة الديازونيوم ، لذلك نضع أولًا اسم الشاردة السالبة ثم اسم الفحم العطري متبعاً بكلمة ديازونيوم

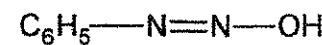


كبريتات بنزن الديازونيوم الحامضية



كلور بنزن الديازونيوم

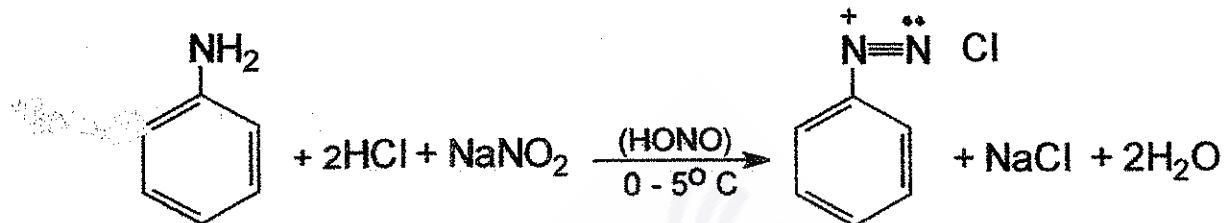
وتسمي أيضاً بإضافة الحزمة ديازو إلى اسم المركب العطري الموافق للجزر الأربيلي متبعاً باسم الشرسية



benzenediazohydroxide

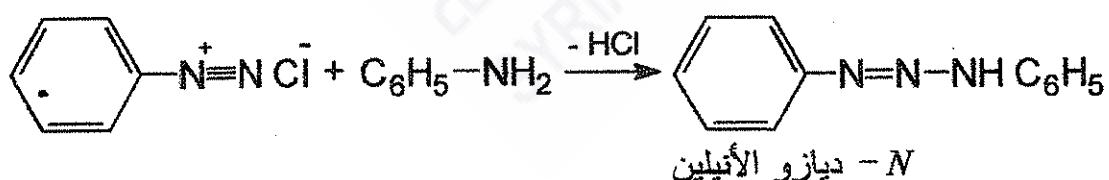
## ١٠ - ٦ - ٩ . التحضير ( تفاعل الديازرة )

يؤدي تأثير حمض الأزوتى على الأمينات العطرية الأولية بحضور الحموض القوية إلى تشكيل أملاح الديازونيوم ( الفقرة ١٠ - ٥ - ٢ ) .



يتميز حمض الأزوتى الحر بأنه غير ثابت ، لذلك لا يستخدم مباشرة في التفاعل وإنما يستخدم حمض الأزوتى المتحرر في الوسط التفاعلي من تفاعل نتريت الصوديوم أو البوتاسيوم مع الحموض المعدنية (  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ) . تتصرف أملاح الديازونيوم بأنها غير ثابتة وتفتكك بالماء عند ارتفاع درجة الحرارة ، لذلك يجري تفاعل الديازة عند درجات منخفضة ( $0-5^\circ\text{ C}$ ).

يلزم نظرياً لدiazة مول من الأمين العطري مول من نتريت الصوديوم ومولان من الحمض المعدني ، أما من الناحية العملية ، فتستخدم كمية زائدة من الحمض ، ففي حالة الأنيلين يستخدم عادة من ٢,٥ - ٣ مول من الحمض المعدني ومول من نتريت الصوديوم . تعتبر الزيادة من الحمض ضرورية لتفتكك المركب الناتج من تفاعل ملح الديازونيوم مع الأمين الحر غير المتفاعل ، ففي وسط حمضي ضعيف يحدث بسهولة تفاعل ثانوي بين ملح الديازونيوم والأمين الأولى ، ويتشكل مركب  $N$ -ديازو أمين Diazoamine



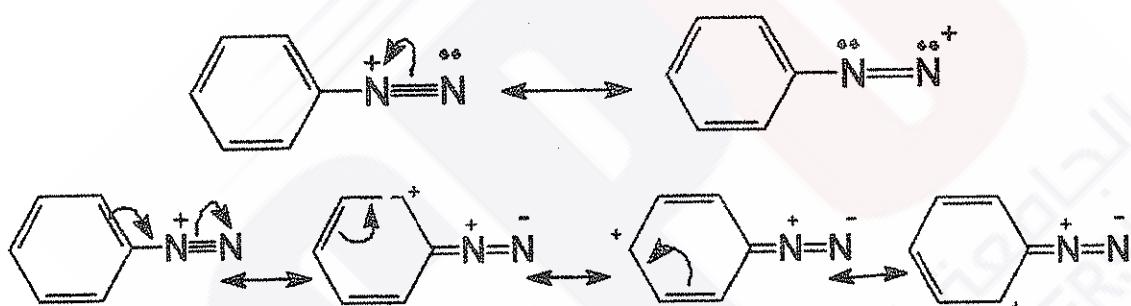
يتفتكك مركب  $N$ -ديازو أمين بوجود زيادة من الحمض إلى ملح الديازونيوم وإلى ملح الأمين العطري



## ٩ - ٧ - ٢ . خواص أملاح الديازونيوم العطرية

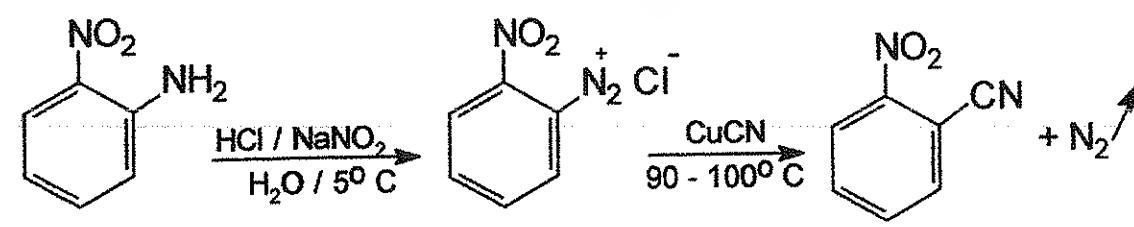
تصف أملاح الديازونيوم العطرية بأنها مركبات شاردية صلبة قابلة للعزل، وهي ذات ألوان خفيفة ، و تصبح داكنة اللون عندما تتعرض للهواء ، وتنزوب بشكل جيد في الماء . تتحلل هذه المركبات بشكل ضعيف بالأغوال وحمض الخل ولكنها لا تحلل في الإيترات ، وهي مركبات ذات فعالية كبيرة ، وبعضها يمكّن أن تتفجر عندما يكون في الحالة الصلبة الجافة ، وتنقل محاليلها المائية التيار الكهربائي بفضل تشرد هذه الأملاح في الماء .

تتميز أملاح الديازونيوم العطرية بأنها أكثر ثباتاً من أملاح الديازونيوم الأليفاتية بسبب الطنين بين المجموعة الوظيفية والنواة العطرية :



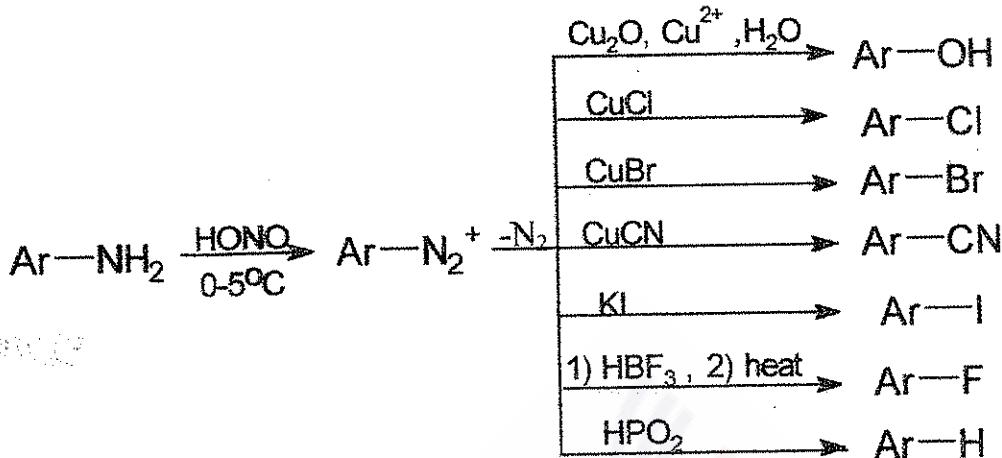
## ٩ - ٧ - ٣ . الفعالية الكيميائية

تعتبر أملاح الديازونيوم ذات أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي ، وتسخدم كمركبات وسطية في اصطناع المركبات العطرية بسبب إمكانية الاستبدال بمجموعة الديازونيوم ذرات أو زمر أخرى مثل -H, -OH, -CN, -I, , -Cl, -F. يرافق هذه التفاعلات فقدان الأزوت . ونبين فيما يلي أهم الاصطناعات العضوية التي تتم باستخدام أملاح الديازونيوم :

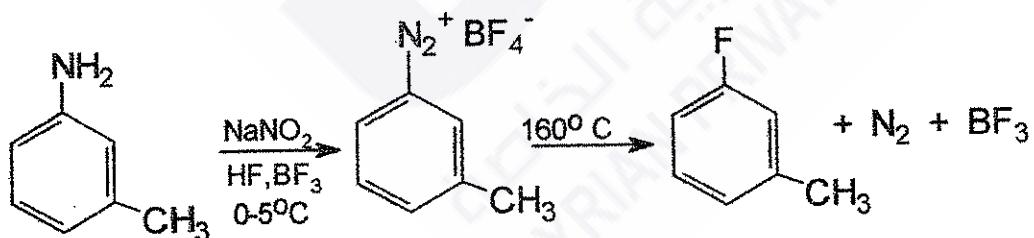


O-نترو الأنيلين

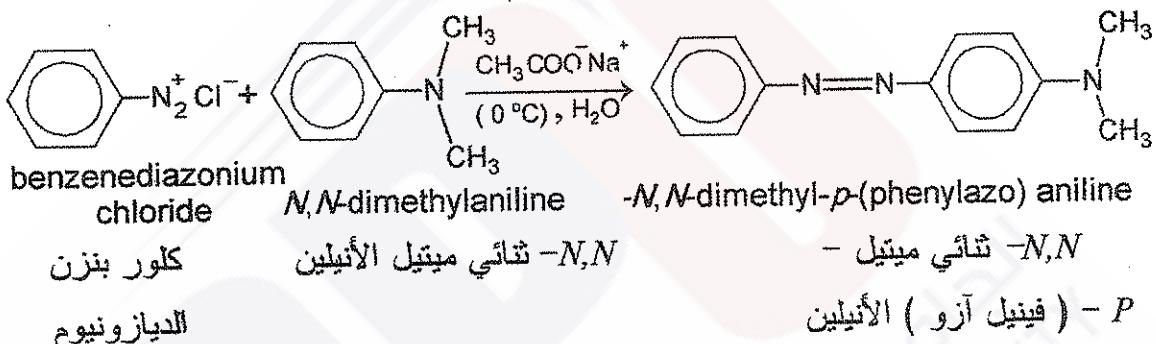
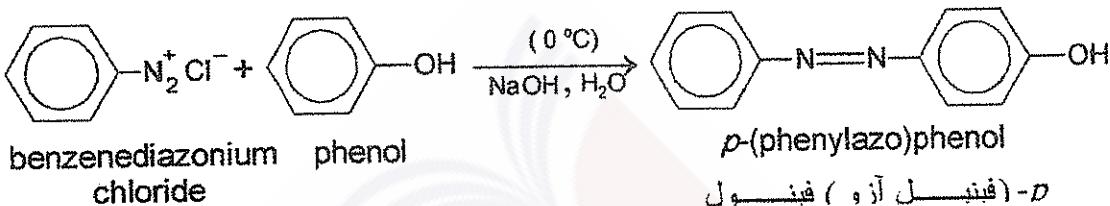
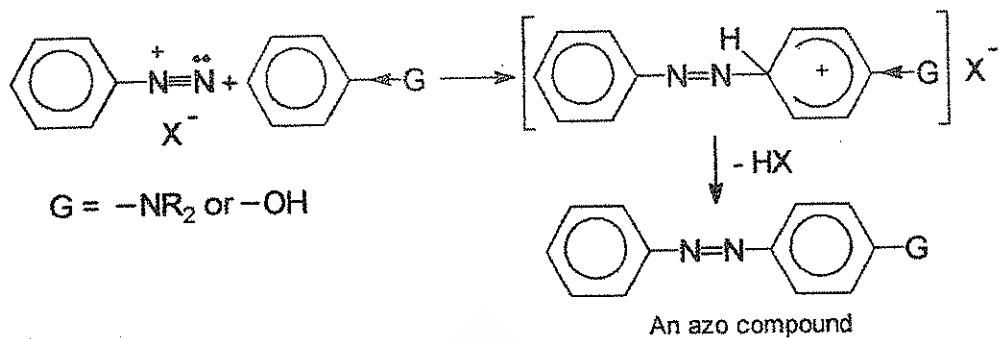
O-نترو بنزو نتريل



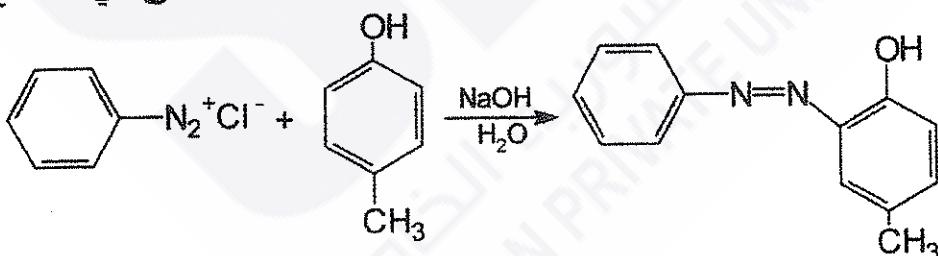
تصف معظم أملاح الديازونيوم العطرية بأنها غير ثابتة بدرجات حرارة أعلى من  $10 - 5^\circ\text{C}$  وتفجر بالحالة الجافة ، وتميز أغلب تفاعلات الاستبدال بأنها لا تتطلب فضلاً لأملاح الديازونيوم ، حيث تضاف الكواشف مثل (  $\text{KI, CuCl, CuBr}$  ) إلى المزيج، ويتم بعدها تسخين المحلول بشكل لطيف. أما عند استبدال مجموعة الديازونيوم  $-\text{N}_2^-$  فإنه من الضروري فصل ملح الديازونيوم ويتم ذلك بإضافة  $\text{HBF}_4^-$  إلى المزيج فتشكل فلورو بورات أريل الديازونيوم الثابتة  $\text{Ar-N}_2\text{BF}_4^-$  ، والذي يتفكك بالتسخين الهدلي في غياب أي مذيب متحولاً إلى فلور الأريلات المقابلة ( تفاعل شايمن ) ، تترافق جميع هذه التفاعلات مع انطلاق الأزوت .



تتميز أملاح الديازونيوم أيضاً بأنها تعطي تفاعلات لا تترافق مع انطلاق الأزوت هي تفاعلات التزاوج مع المركبات العطرية الفعالة تجاه التبادل الإلكتروني العطري . حيث تعد شوارد أريل الديازونيوم من الكواشف الإلكتروفiliale الضعيفة ، فهي تتفاعل مع المركبات العطرية ذات الفعالية الكبيرة مثل الفينولات والأمينات العطرية الثالثية وتعطي مركبات آزو ملونة ، حسب التفاعل العام :



يحدث تفاعل التزاوج عادة في الموقع (الأقل إعاقه)  $p$ - بالنسبة للزمرة المنشطة، وفي حال كان مشغولاً بأحد المتبادلات يحدث التزاوج في الموقع  $O$ .



#### ٤- ميتيلى - ٢ - (فينيل آزو) الفينول

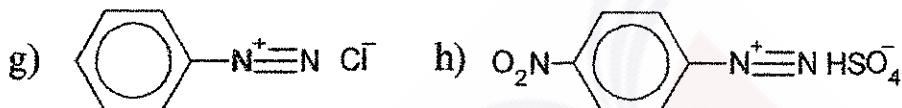
تتعلق هذه التفاعلات وبدرجة كبيرة بـ  $pH$  الوسط ، لأنها يؤثر على سلوك الجملة العطرية وعلى سلوك مركب الديازونيوم . ففي حالة التفاعل مع الفينول يؤدي الوسط القلوى إلى تنشيطه ، لأنه يؤدي إلى تشكيل شرسيبة الفنوكسيد الأكثر فعالية من الفينول ، ولكن بنفس الوقت يجب عدم استخدام وسط قلوى شديد ، وذلك لكي يسمح ببقاء قسم من مركب الديازونيوم على شكل شرجبة فعالة .

يتم التفاعل مع الأمين العطري في الوسط الحمضي الضعيف ، بينما يسمح الوسط الحمضي بحل الأمين العطري مؤدياً إلى تثبيط النواة العطرية بسبب برتبة الأزوت نجد أنه على العكس يساعد على وجود شرجبة الديازونيوم .

## أسئلة وتمارين

١ - أعط الاسم الشائع أو النظامي للمركبات التالية:

- a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$    b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$    c)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_3$   
 d)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{COO}^-$    e)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$    f)  $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$



٢ - رتب المركبات التالية وفق تناقص أساسيتها في المحاليل المائية:

- آ) ن - بروبيل الأمين ، ثلاثي فينيل الأمين ، النشادر ، الأسيت أميد .  
 ب ) الأنيلين ، ميتيل أمين ، النشادر ، ثانوي ميتيل أمين .

٣ - اقترح طريقة مخبرية سريعة لفصل مكونات مزيج يتكون من كربوكسي حقى الهكسان وثلاثي بوتيل الأمين والديكان .

٤ - رتب المركبات التالية وفق تزايد درجة غليانها ، وعلل ذلك :  
 الإيتانول ، ثانوي ميتيل الأمين ، البروبان ، إيتيل الأمين .

٥ - كيف يمكن تحويل الأنيلين إلى كل من المركبات التالية:

- أ ) أسيت أنييليد   ب) *p*-نيترو أنيلين   ج) يود البنزن   د) فينول  
 هـ) فلور البنزن   و) كلور البنزن   ز) بروم البنزن   ح) البنزن

٦ - ما هي النواتج المتشكلة من تفاعل كل من المركبات الآتية مع نترات الصوديوم وحمض كلور الماء:

- أ ) بروبيل أمين   ب) ثانوي بروبيل أمين   ج) *N*-بروبيل أنيلين  
 د) *p*-بروبيل أنيلين   هـ) *N,N*-ثنائي بروبيل أنيلين

٧ - ما هو المركب المتشكل من تفاعل الفينول مع كلور ٤ - نيترو فينيل الديازونيوم ، اكتب معادلة التفاعل ، واسم الناتج ، وما الشروط الواجب استخدامها لإجراء هذا التفاعل ؟.

# الفصل السادس

## التيولات والسلفيدات

مقدمة :

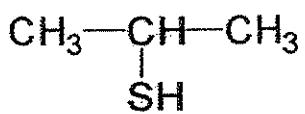
يقع الكبريت ( $1s^2, 2s^2, 2p^4, 3s^2, 3p^6, 3d^0$ ) مباشرة بعد الأكسجين ( $1s^2, 2s^2, 2p^4$ ) في المجموعة السادسة من جدول التصنيف الدوري للعناصر، فمن الطبيعي أن تكون كيمياء هذين العنصرين مشابهة في بعض الأحيان، ومختلفة في أحيانٍ أخرى لأن ذرة الكبريت أكبر من ذرة الأكسجين وأقل كهروسلبية منها وتملك المدار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

### ١١ - ١ . التيولات

تدعى المركبات ذات الصيغة  $RSH$  بتيو الأغوال أو الأغوال الكبريتية أو المركبات ، وأدت التسمية الأخيرة من اللاتينية (mercurium captans) أي نزع الزئبق ، حيث إنها تتفاعل مع شوارد الزئبق وشوارد المعادن الثقيلة الأخرى مشكلة رواسب . وتشتق التيولات نظرياً من كبريت الهيدروجين بإيدال ذرة الهيدروجين بجزر الكيلي أو أريلي .

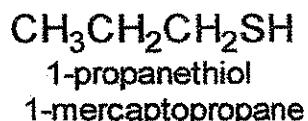
### ١١ - ١ - ١ . تسمية التيولات

تسمى التيولات وفق التسمية المنهجية بإضافة الحزمة أو المقطع تيول 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 .



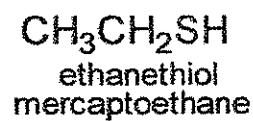
بروبانثيول - ٢

٢ - مركبتو البروبان



بروبانثيول - ١

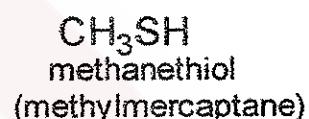
١ - مركبتو البروبان



إيتانثيول

مركبتو الإيتان

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



الميتانثيول ( ميتيل المركبتان )

تسمى التيولات العطرية البسيطة بالتيوفينولات ، فالمركب  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  يسمى التيوفينول thiophynol

## ١١ - ٢ - الخواص الفيزيائية للتيولات

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

تملك التيولات درجات غليان منخفضة ، إذا ما قورنت بدرجات غليان الأغوال الموافقة ، ويعود السبب في ذلك إلى عدم وجود روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها ( باعتبار أن الكبريت أقل كهرسلبية من الأكسجين فإن التيولات أقل قدرة على تشكيل روابط هيدروجينية من الأغوال ) ، ولهذا السبب أيضاً تكون أقل احللاً من الأغوال . الجدولان ( ٨ - ١ و ١١ - ٣ ) .

الجدول ( ٨ - ٣ ) بعض الخواص الفيزيائية لبعض التيولات.

المركب	الصيغة	درجة الاتساع ( ℃ )	درجة الاصغر ( ℃ )
الميتانثiol	$\text{CH}_3\text{SH}$	- ١٢٣	٦
الإيتانثiol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	- ١٤٤	٣٧
البروبانثiol - ١	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	- ١١٣	٦٧
البروبانثiol - ٢	$(\text{CH}_3)_2\text{CH SH}$	- ١٣١	٥٨
البوتانثiol - ١	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	- ١١٦	٩٨

### ١١ - ١ - ٣ . الفعالية الكيميائية عند التيولات

تعتبر الرابطة  $\text{H} - \text{S}$  في التيولات أكثر قابلية للاستقطاب من الرابطة  $\text{O} - \text{H}$  في الأغوال ، على الرغم من أن ذرة الأكسجين أكثر كهرسلبية من ذرة الكبريت ، وبالتالي فإن التيولات أكثر حموضة من الأغوال الموافقة ، وذلك لأن ذرة الكبريت أكبر حجماً من ذرة الأكسجين ، فهي تتمكن بسهولة أكبر من حمل الشحنة السالبة الناتجة . يبين الجدول ( ١١ - ٤ ) قيم الـ  $pK_a$  لبعض التيولات والأغوال.

الجدول ( ٨ - ٤ ) : قيم الـ  $pK_a$  لبعض التيولات والأغوال .

المركب	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$pK_a$	15.9	10.5	6.5	10.0

يظهر بوضوح عند مقارنة قيم الـ  $pK_a$  للتيولات والأغوال الموافقة بأن التيولات هي الأكثر حموضة . وعلى الرغم من أن التيولات أقل أساسية من الأغوال ، إلا أنها مع ذلك نكليوفيلات قوية ، وبخاصة أملاحها القلوية مثل إيتان تيولات الصوديوم  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S Na}^-$  ، فشاردة إيتان تيولات  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$  أقوى كنكليفيل من شاردة إيتوكسيد الصوديوم  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  .

## أ - الصفة الحمضية للثيوولات

تسلك الثيوولات سلوك الحموض الحقيقي ، فهي أكثر حموضة من الأغوال ، حتى إنها أكثر حموضة من الماء ، لذلك فهي تتفاعل مع محليل الكلويات ( NaOH, KOH ) وتشكل الأملاح المواقة .



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



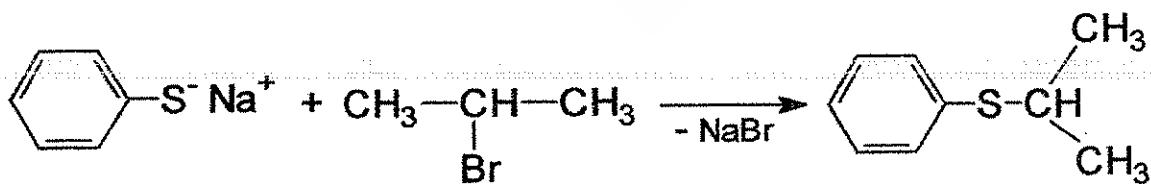
## ب - تفاعلات الضم عند الثيوولات

تتضمن الثيوولات إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات مشكلاً ثيو إسترات thioacetals وثيو كيتالات ticketales ، على الترتيب . تتشكل الجذور الحرية RS بسهولة من الثيوولات ، ولذا تضاف إلى الالكتنات في تفاعل ضم عبر آلية الجذور الحرية بشكل جيد وسهل وتعطي السلفيدات ( ثيو الإيترات ) .



## ج - التبادل مع المشتقات الهالوجينية

تفاعل الثيوولات مع المشتقات الهالوجينية وفق التبادل  $S_N$  وتعطي ثيو الإيترات المواقة ( السلفيدات ) .

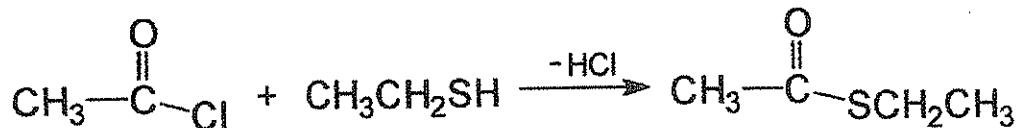


ثيو فنات الصوديوم

٢ - فينيل ثيو البروبان

#### د - التفاعل مع مركبات كلور الحموض

تفاعل التيولات أو أملاحها مع مركبات كلور الحموض مشكلة تيو الإسترات



#### هـ - الأكسدة

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



ثنائي إيثيل ثنائي سلفيد



حمض إيثيل السلفونيك

#### و - الإرجاع

ترجع التيولات بالهيروجين بوجود نيكل رينية إلى الفحوم الهيدروجينية  
المواقة :



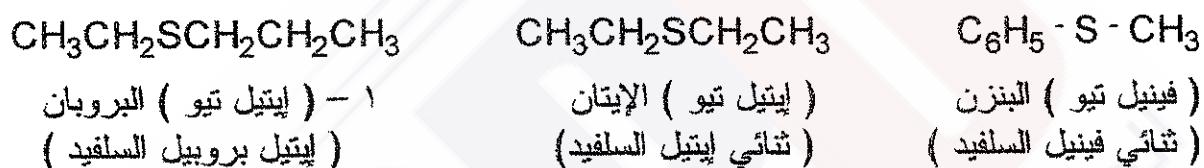
ولهذا التفاعل أهمية صناعية كبيرة في عمليات معالجة النفط لإزالة التيولات والمركبات الكبريتية الأخرى من قطافات الفحوم الهيدروجينية .

## ١١ - ٤ . السلفيدات ( تيو الإيترات )

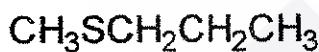
تتميز السلفيدات بأنها المركبات الكبريتية المقابلة للإيترات ، ويطلق عليها اسم تيو الإيترات ولها الصيغة العامة  $R-S-R$  ، وتعتبر كمشتقات لكبريت الهيدروجين استبدلت فيه ذرتا الهيدروجين بجذري الكليلين أو أريلين .

### ١١ - ٥ - ١ . 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 الكلمة السلفيد بكلمة الإيتير ، وتوضح الأمثلة التالية ذلك :



تعد هذه المركبات أيضاً كباريت هيدروجين ثنائية الألكيل ، ويكون الاسم في هذه الحالة مركب كبريت متبوعاً باسم الجذرين الألكيليين . كما تستعمل البادئة تيا thia في المركبات الحلقة غير المتتجانسة :



كباريت الميثيل والبروبيل



تيا حلقي البنantan

### ١١ - ٥ - ٢ . الخواص الفيزيائية للسلفيدات

تصف السلفيدات بأنها مركبات سائلة ، وتملك درجات غليان قريبة من درجات غليان التيولات المماثلة لها بالوزن الجزيئي ، فمثلاً يغلي الإيتان تيول  $CH_3CH_2SH$  بالدرجة  $73^{\circ}\text{C}$  ويعطي كباريت ثانوي الميثيل  $CH_3SCH_3$  عند الدرجة  $38^{\circ}\text{C}$  . السلفيدات لا تحلق في الماء ولكنها تحلق في الكحولات والإيترات بشكل جيد ، وتملك رائحة تشبه رائحة الإيترات .

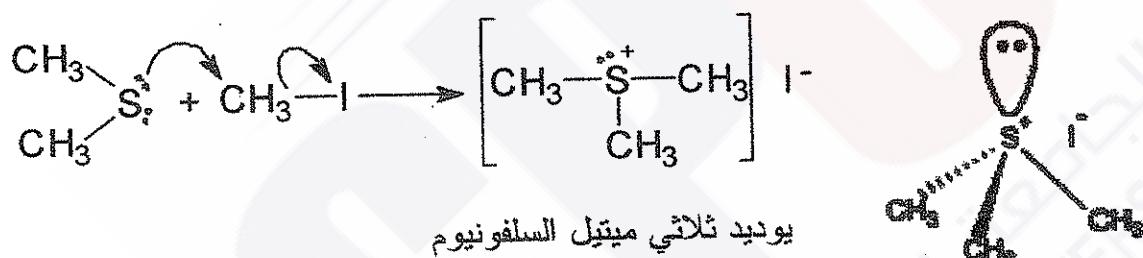
### ١١ - ٢ - ٣ . الفعالية الكيميائية عند السلفيدات

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

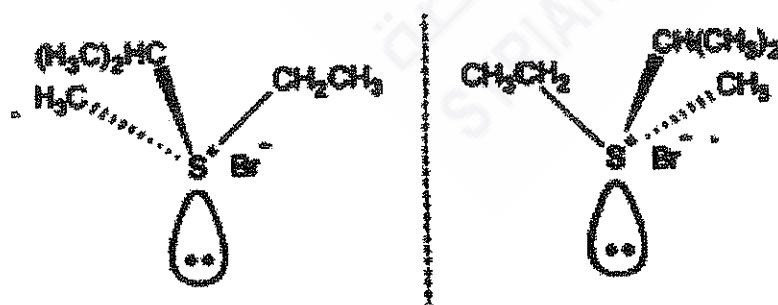


#### أ - تشكيل أملاح السلفونيوم

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



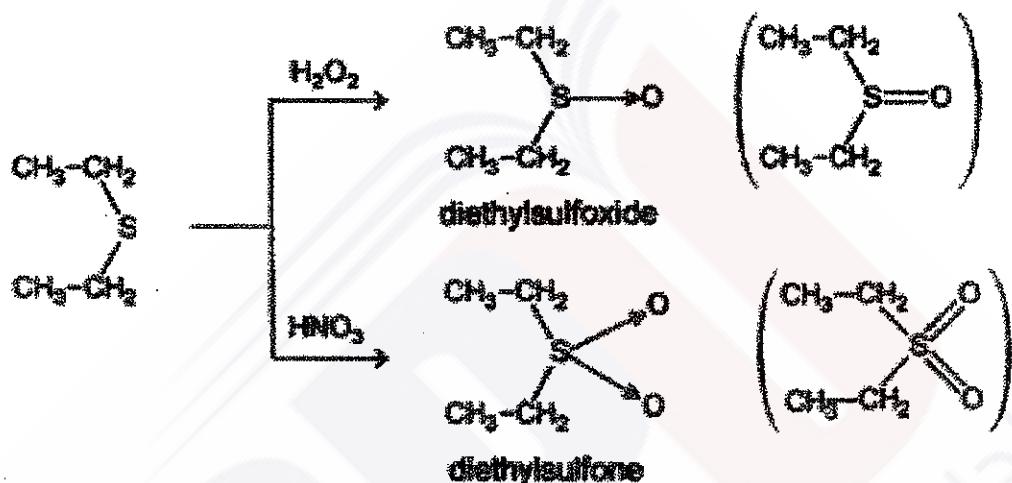
تتميز أملاح السلفونيوم بأنها رباعية الوجه ، ويمكن أن تكون فعالة ضوئياً ، إذا كانت المتبادلات التي تتصل بذرة الكبريت مختلفة ، كما هو الحال عند الكربون :



بروميد  $R$  و  $S$  إيتيل إيزوبروبيل ميتيل السلفونيوم

## ب - الأكسدة

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



## ج - الإرجاع

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



## الفصل السابع عشر

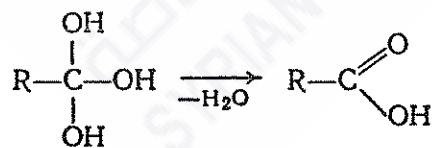
### الحموض الكربوكسيلي

وهي مشتقات من الفحوم الهدروجينية حلت فيها زمرة الكربوكسيل واحدة أو أكثر محل عدد مماثل من ذرات الهدروجين . وتعد زمرة الكربوكسيل شكليا



ناتج تجمع زمرتي الكربونيل والهدروكسيل مع أنها تختلف عنهما بخصائصها النوعية .

تقترن ، في هذا الفصل ، على دراسة الحموض أحادية الكربوكسيل التي يمكن عدها متتجات حذف الماء من أورتو الحموض الكربوكسيلية المتميزة بعدم ثباتها فهي تشكك وفق المعادلة العامة التالية :



الحمض الكربوكسيلي      أورتو الحموض الكربوكسيلي

وتصنف الحموض الكربوكسيلية حسب طبيعة الجذر الفحمي الهدروجيني في : مركبات أليفاتية ومركبات عطرية . ويطلق على الحموض الأليفاتية اسم : **الحموض النسمة** .

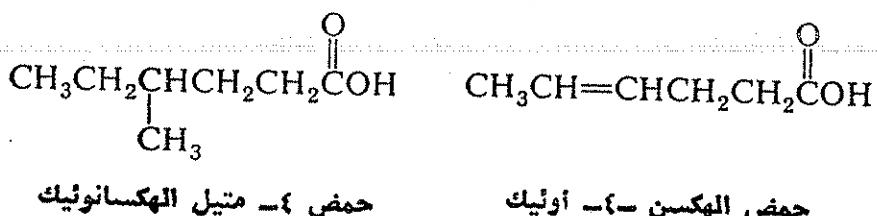
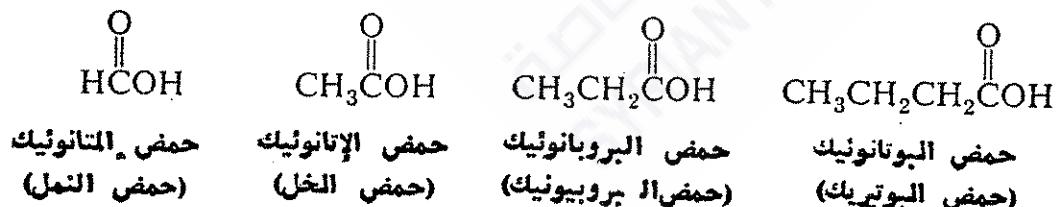
## ١٧- التسمية

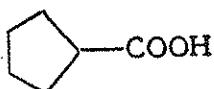
تسمى الحموض أحادية الكربوكسيل حسب قواعد الاتحاد الدولي IUPAC بالإضافة الوسمة أوئيك (أو أويك) إلى اسم الفحم الهدروجيني الموافق لأطول سلسلة ممكنة تحوي زمرة الكربوكسيل بعد اسماقه بكلمة حمض . وترقيم السلسلة الأساسية ، كما في الألدهيدات ، بدءاً من كربون الزمرة الوظيفة فلا يحدد موقعها في الاسم .

وتعد الزمرة  $\text{COOH}$  — أحياناً متبادلاً ويشار إليها عندئذ بالخمرة كربوكسي ، كما يمكن تسمية هذه المركبات بعدها مشتقات من الوظيفة الحمضية الكربوكسيلية والفحm الهدروجيني الموافق للجذر المتبدل المرتبطة به . وذلك باسماق اسم الفحم الهدروجيني بكلمة حمض واتباعه بكلمة كربوكسيك .

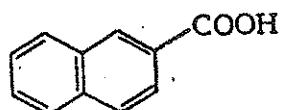
ويعرف الكثير من الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية بأسماء تاريخية ، مشتقة من اللاتينية أو اليونانية ، تشير إلى مصادرها الطبيعية . وتسمى الحموض المتفرعة بأسماء شائعة باستخدام الحروف اليونانية  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  . الخ بدءاً من الكربون المجاور للكربوكسيل لتحديد موقع الفروع الجانبية ، كما تميز الحدود المحتوية على الزمرة  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COH}$  — في طرف السلسلة الأساسية بالخمرة إيزو . وما زال العديد من الأسماء الشائعة قيد الاستخدام ، ويدوّن أن قسماً منها سيظل مستخدماً لفترات طويلة قادمة .

وتوضح الأمثلة التالية طرائق التسمية المذكورة :



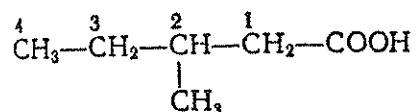


كربوكسي حلقي البتان  
حمض حلقي بستان الكربوكسيليک



٢- كربوكسي النفتالين  
حمض نفتالين الكربوكسيليک - ٢

٣- حمض ٣- مثيل الپنتانويک  
١- كربوكسي - ٢- مثيل البوتان  
٢- حمض ٢- مثيل بوتان الكربوكسيليک - ٢

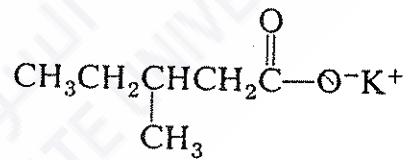


وتشكل الحموض الكربوكسيلية أملاحاً تسمى وفق قواعد الاتحاد الدولي IUPAC باسقاط كلمة حمض واستبدال الوسمة آت بالوسمة أوئيك (أويك) وإلهاق ذلك باسم الهاابطة (الشرجية) الملحية . وتشتق أسماؤها الشائعة بصورة مماثلة بعد استبدال الوسمة آت بالنهاية إيك في الاسم الشائع للحمض : ويمكن أحياناً إسباق اسم الحمض بكلمة ملح يتبعها اسم الهاابطة الملحة . ونوضح ذلك على الأمثلة التالية :

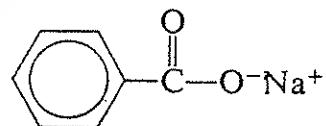
إثانوات الصوديوم  
[ خلات الصوديوم ]



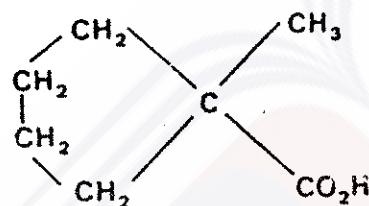
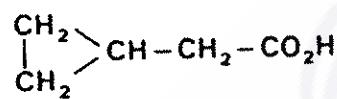
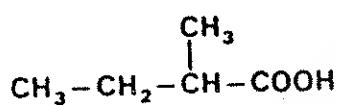
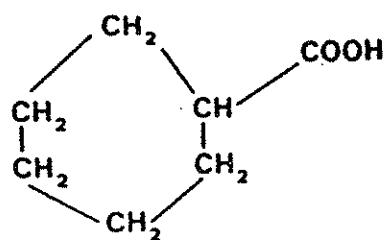
٣- مثيل بستانوات البوتاسيوم  
(  $\beta$  - مثيل فليرات البوتاسيوم )  
( ملح البوتاسيوم لحمض  $\beta$  - مثيل الفالييريك )



بنزوات الصوديوم



التمرين - ١٧ - ١ : سَمِّيْ الحموض الكربوكسيلية التالية :



التمرin - ٢-١٧ : اكتب صيغ الحموض الموافقة للأسماء التالية :

- أ) حمض ٣- متيل الهكسانويك .      ج) حمض حلقي بوتان الكربو كسيليك .  
 ب) ١- كربوكسي - ٢،٢- ثانوي      د) حمض ثالثي بوتيل الخل .  
 متيل البروبان .

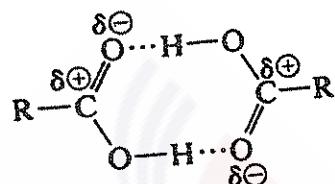
## ٢-١٧ - الخواص الفيزيائية

الحموض الأليفاتية الدنيا سوائل في الشروط العادية في حين أن أقرانها العليا مركبات صلبة ، كما أن الحموض أحادية الكربو كسيل العطرية مواد صلبة بلورية لا لون لها .

تميز الحموض الأليفاتية المشبعة الثلاثة الأولى بروائح حادة مهيجية للاغشية المخاطية ، أما الحدود من  $C_4$  وحتى  $C_6$  فكريهة الرائحة ، وتليها المركبات عديمة الرائحة .

تشكل الحموض الكربو كسيليّة بفضل استقطاب الرابطة  $\text{H}-\text{O}$  في

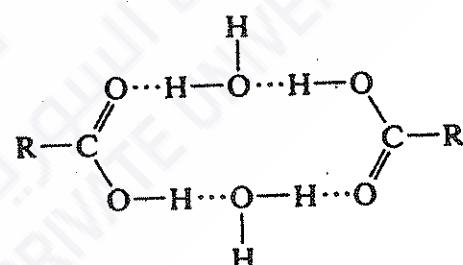
زمرة الوظيفية روابط هيدروجينية ( تنشأ ما بين الجزيئات ) أقوى مما هي في الأغوال وضروب الفنول ، وتميز لذلك بدرجات غليان أعلى بكثير مما توحى به كتلها الجزيئية . وتدل الدراسات على أن هذه المركبات توجد على شكل تجمعات ثنائية الجزيئات ( خطية أو حلقة ) توجد جزئيا حتى في الطور الغازي :



ويتم تفريق هذه التجمعات بتتميد محاليل الحموض تتميدا شديدا أو بتسخينها إلى درجات حرارة مرتفعة .

تشكل الحموض الكربوكسيلية روابط هيدروجينية أيضا مع جزيئات محلل ، مثلا مع الماء فيسهل احلالها فيه . وتكون الحدود الأليفاتية الدنيا جيدة الانحلال في الماء ، وينخفض احلالها بازدياد كتلها الجزيئية ، فالحدود العليا منها غير منحلة . أما الحموض العطرية فقليلة الانحلال في الماء . وتحلل الحموض الكربوكسيلية جميعا بشكل جيد في الغول والإتر .

الروابط الهيدروجينية بين جزيئات  
الحمض الكربوكسيلي وجزيئات  
الماء



ويورد الجدول - ١٧- الخصائص الفيزيائية لعدد من الحموض الكربوكسيلية .

### ٣-١٧- تحديد هوية الحموض الكربوكسيلية

يتم تحديد هوية الحموض الكربوكسيلية غالبا بتشكيل إستراتها وذلك بتفاعل أملاحها القلوية مع بروم - ٤ - ترو البنزيل .

## الجدول ١-١٧ : الخصائص الفيزيائية لبعض الحموض الكربوكسيلية

الصيغة	IUPAC	النسمية الشائعة	النسمية الشائعة	ن.س	ن.غ	الحلولية في الماء غ/١٠٠ غ ماء/ ٢٥° $K_w$
HCOOH		حمض التانوئيك	حمض النمل	8	100.5	$1.77 \times 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> COOH		حمض الاتانوئيك	حمض الخل	16.6	118	$1.76 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		حمض البروبانوئيك	حمض البروبونيك	-21	141	$1.34 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH		حمض البوتانيك	حمض البوتيك	-6	164	$1.54 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH		حمض الستانتانوئيك	حمض الفالبرينيك	-34	187	$1.52 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH		حمض الهاكسانوئيك	حمض الكابرونيك	-3	205	$1.31 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH		حمض الاوكتانوئيك	حمض الكابريليك	16	239	$1.28 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH		حمض الديكانوئيك	حمض الكافاريك	31	269	$1.43 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH		حمض الديديكانوئيك	حمض اللاوريك	44	0.006	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH		حمض التراديكانوئيك	حمض المريستيك	54	0.002	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH		حمض الهكسادهكانوئيك	حمض النخل	63	0.0007	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH		حمض الاوكتاديكانوئيك	حمض الستياريك	70	0.0003	
CH <sub>2</sub> ClCOOH		حمض كلور الخل		63	189	حلول جداً $1.40 \times 10^{-3}$
CHCl <sub>2</sub> COOH		حمض ثلثائي كلور الخل		10.8	192	$3.32 \times 10^{-2}$
CCl <sub>3</sub> COOH		حمض ثلاثي كلور الخل		56.3	198	حلول جداً $2.00 \times 10^{-1}$
CH <sub>3</sub> CHClCOOH		حمض آ-كلور البروبانوئيك			186	$1.47 \times 10^{-2}$
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> COOH		حمض ٣-كلور البروبانوئيك		61	204	حلول $1.47 \times 10^{-3}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH		حمض البنزوئيك		122	250	$6.46 \times 10^{-5}$
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH		حمض p-التولويك		180	275	$4.33 \times 10^{-5}$
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH		حمض p-كلور البنزوئيك		242	0.009	$1.04 \times 10^{-4}$
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH		حمض p-نترو البنزوئيك		242	0.03	$3.93 \times 10^{-4}$
				160	غير حلول	$2.00 \times 10^{-4}$
				185	غير حلول	$6.80 \times 10^{-5}$

وتظهر في طيف ما تحت الأحمر لهذه المركبات عصابات امتصاص ، توافق الاهتزازات التكافعية للزمرة  $O = C = O$  ، في المجال  $1700 - 1725$  سـ⁻¹ في حال الحموض الأليفاتية المشبعة وفي المجال  $1680 - 1700$  سـ⁻¹ للحموض العطرية . وتلاحظ عصابات الاهتزازات التكافعية للرابطة  $H - O$  في المجال بين  $3500$  و  $3560$  سـ⁻¹ (الزمرة OH الحرة) وفي المجال  $2500 - 2700$  سـ⁻¹ (الزمرة OH المتجمعة بروابط هدروجينية ) .

لا تمتلك الحموض الكربوكسيلية في المرئي ولا في ما فوق البنفسجي القريب .

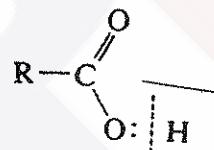
ويتميز بروتون الحموض الكربوكسيلية ، في طيف الطنين البروتوني المغناطيسي ، لحالاتها في محلات اللاقطبية ، بازدياد كيماوي يساوي تقريراً ١١ جزءاً من المليون ٠

ويؤدي تشظي الحموض أحادية الكربوكسيلي في مطياف الكتلة إلى تشكل هوابط الأسيليوم  $\text{RCO}^+$  (رقم كتلتها = الوزن الجزيئي - ١٧) ، وتشكل كذلك القطع  $\text{COOH}^+$  (رقم كتلتها = ٤٥) ٠

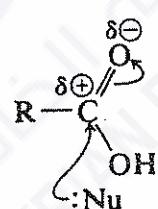
#### ١٧-٤- الخصائص الكيماوية

يمكن إجمال معظم تفاعلات الحموض الكربوكسيلية في أربعة أنماط رئيسة هي :

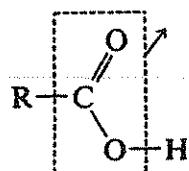
- تفاعلات فصم الرابطة  $\text{H}-\text{O}$  : وتتضمن تفاعلات تشارد الحموض الكربوكسيلية وحلحتها :



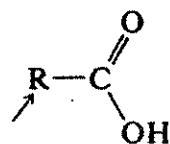
- تفاعلات كربون الكربونيل : ويتضمن معظمها هجوماً نكليوفيليا على كربون الكربونيل فاصما الرابطة  $\text{OH}-\text{C}$  ومشكلاً المستقات الوظيفية من الحموض الكربوكسيلية :



- تفاعلات نزع الكربوكسيل : وهي تفاعلات تتم بفصم الرابطة  $\text{C}-\text{O}^-$  بحيث يتشكل ثانوي أكسيد الكربون وفحم هدروجني :



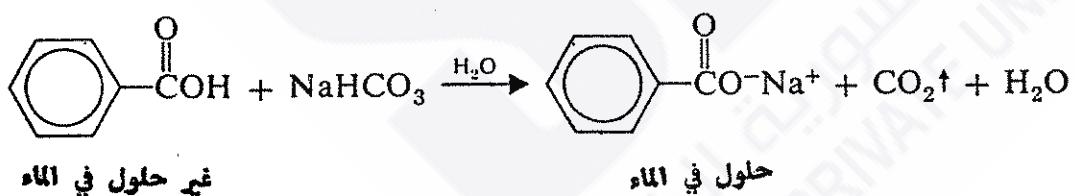
ـ تفاعلات التبادل على الجتر R : وهي تفاعلات تبادل الهدروجين أو الهالوجن المرتبط بالكربون -  $\alpha$  بالنسبة للكربوكسيل :



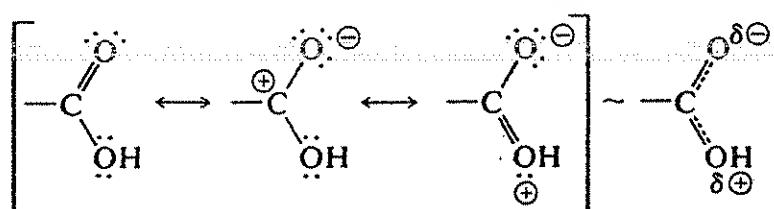
ويضاف إلى التفاعلات السابقة تفاعلات التبادل الإلكتروني في العطرية على النواة البنزينية في حالة الحمض الكربوكسيلية العطرية .

#### ١٧-٤-١- الخاصية الحمضية ( تفاعلات فصم الرابطة H-O )

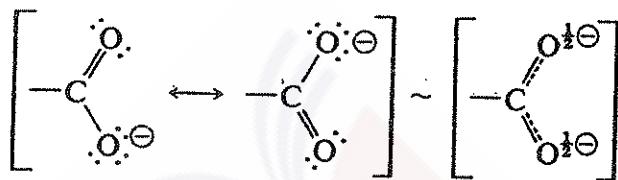
تعد الحمض أحادية الكربوكسيل بالموازنة مع الحمض المعدنية ، كحمض كلور الماء وحمض الأزوٌوت وحمض الكبريت ٠٠٠ إلخ ، حموضاً ضعيفة ضغافاً حسناً ، وهي مع ذلك أكثر حموضة من الأغوال وضروب الفنول . ويبيّن الجدول -١٧ أن ثوابت تشارد الحمض الكربوكسيلية غير المتبادلية تقع في المجال من  $-10^{\circ}$  إلى  $-1^{\circ}$  تقريباً . فهي ، على العكس من الأغوال وضروب الفنول ، تنحل حتى في الحاليل المائية لثنائي كربونات الصوديوم مثلاً :



وتفسر الخاصيات الحمضية للحمض الكربوكسيلية بالطبيعة القطبية لكربونيل الكربوكسيل ، الامر الذي يؤدي بدوره إلى استقطاب الرابطة  $H-O$  بشدة فيسهل فصمتها . ويبيّن ذلك إمكان تمثيل زمرة الكربوكسيل بالصيغة الحدية التالية :

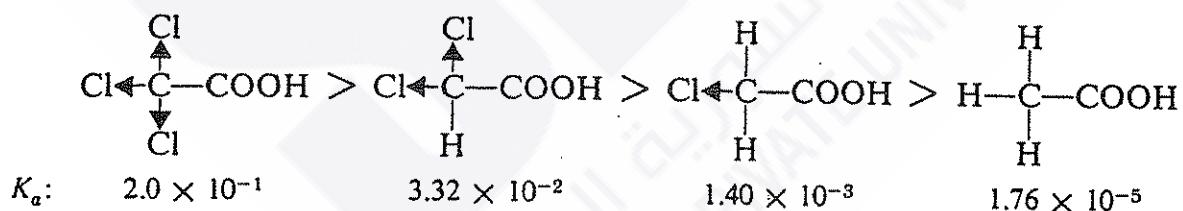


ويزيد احتمال فص الرابطة  $\text{H} - \text{O}$  بفضل استقرار صاعدة ( شرسة ) الكربوكسيلات مزومريا بدرجة أكبر بكثير من استقرار زمرة الكربوكسيل . فصاعدة الكربوكسيلات تمثل بصيغتين مزومريتين متكافئتين طاقيا ، في حين تتميز الصيغ الحدية لزمرة الكربوكسيل بعدم تكافئها :

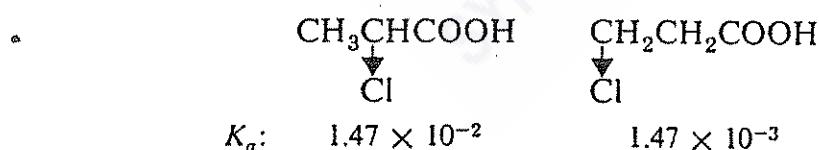


وتزيد النواة البنزنية من استقرار صاعدة الكربوكسيلات ( مثلاً صاعدة البنزوات ) فيكون حمض البنزوئيك وأقرانه أشد حموضة من مثيلاتها الأليفاتية . ويبين الجدول - ١٧ تعلق الخصيات الحمضية للحموض بطبيعة المتبادلات فيها . فتزداد حموضتها بازدياد عدد المتبادلات المتقبلة للالكترونات بفعلها التحريري السالب أو بفعلها المزومري السالب .

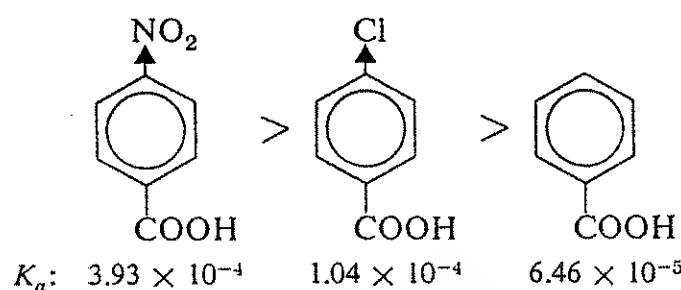
والمتبادلات المتقبلة للالكترونات في الحموض الأليفاتية عادة زمر ذات فعل تحريري سالب .



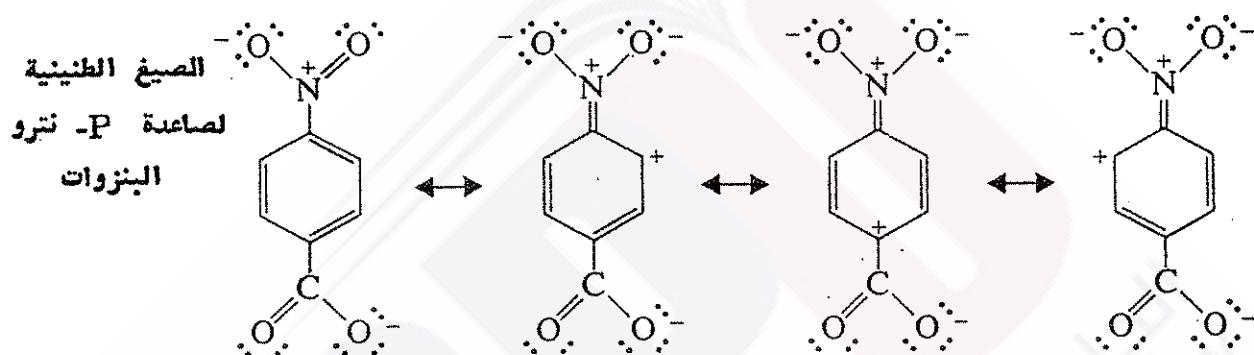
ويتناقص الفعل التحريري السالب هذا بسرعة بازدياد عدد الروابط التي تفصل بين المتبادل وبين زمرة الكربوكسيل ، كما يبين ذلك المثال التالي :



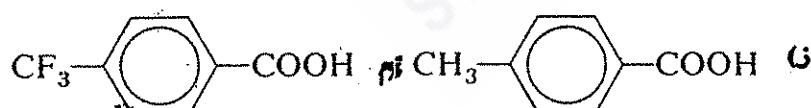
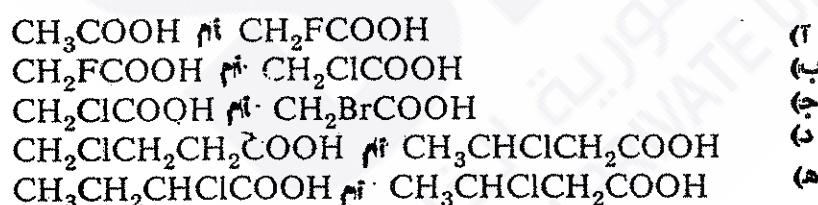
أما الزمر المتقبلة للالكترونات في الحموض الكربوكسيلية العطرية فهي غالباً زمر ذات فعل مزومري سالب ، مثلاً :



وتزيد الزمرة المتقبلة للإلكترونات بفعلها المزومري السالب استقرار صاعدة الكربوكسيلات بالطين ، كما في حالة حمض P- ترو البنزوئيك :

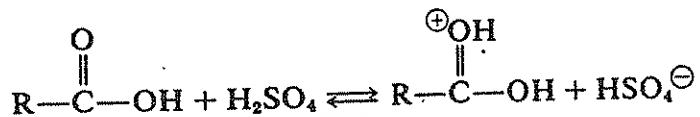


التمرين - ٣ - ١٧ : بيّن أي الحمضين في كل من الأزواج التالية أشد حموضة من الآخر :



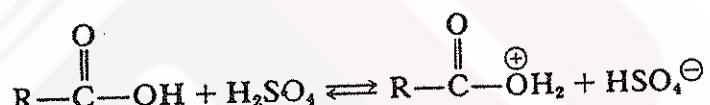
وتسليك الحموض الكربوكسيلية أحياناً سلوك الأسس الضعيفة وذلك عندما

يتقبل أكسجين الكربونيل فيها بروتونا من حمض قوي كحمض الكبريت  $H_2SO_4$  أو  $HClO_4$  أو  $HSbF_6$  في  $SO_2$  ، مثلا :



ويعد تفاعل البرتنة هذا خطوة هامة في تفاعل الأسترة (الفقرة ٤-١-٢) .

ويمكن للبرتنة أن تم أيضا على أكسجين هدروكسيل الزمرة الوظيفية ، ولكن الحمض المزاوج الناشئ في هذه الحالة يكون أقل ملائمة من مماكبه السابق ، الذي تشكل بقبول البروتون على أكسجين الكربونيل . ومع ذلك فإن الحمض المزاوج الجديد والذي يتشكل وفق المعادلة التالية :



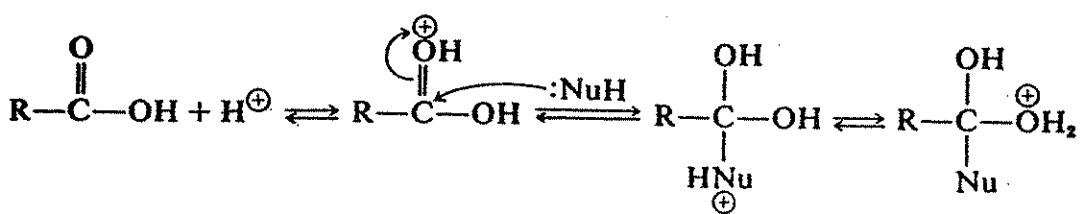
يمكن أن يقوم بدور في تفاعل الأسترة عندما يكون الجذر R في الحمض ضخما وفي الوقت نفسه مانحا للاكترونات ، فهو قد يسهل تشارد الحمض الابتدائي مشكلا هابطة (شرجة) الأسيليوم :



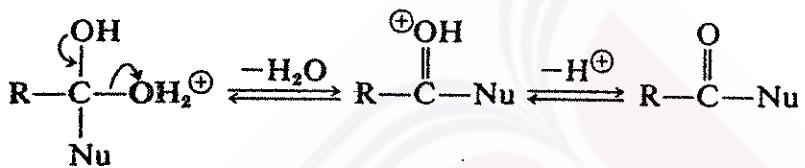
هابطة الأسيليوم

## ٤-٢-٤ - تبادل الزمرة OH ( تفاعلات التبادل على كربون الكربونيل )

يتضمن الكثير من التفاعلات الهامة للحموض الكربوكسيلية هجوم الكواشف النكليوفيلية على كربون زمرة الكربونيل فيها . وغالبا ما تتوسط الحموض هذه التفاعلات ، فانضم البروتون إلى أكسجين الكربونيل (أو تشكيل رابطة هdroوجنية معه) يزيد الشحنة الموجبة على كربون الكربونيل مما يزيد سهولة الهجوم النكليوفيلي عليه . وبين الخطط التالي تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع نكليوفيل بوساطة حمضية :



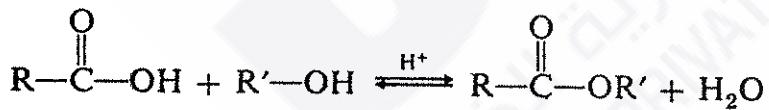
ويستقر المنتج الوسطي بحذف جزء ماء (بفصم الرابطة  $\text{C}-\text{OH}$ ) كـ   
 المنتج النهائي للتبدل :



وتشمل تفاعلات التبدل هذه تشكيل المشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية : الإسترات وكلور الحموض وبلاماءاتها وأميداتها كما تشمل أيضاً تشكيل الكيتونات العطرية وإرجاع الحموض الكربوكسيلية .

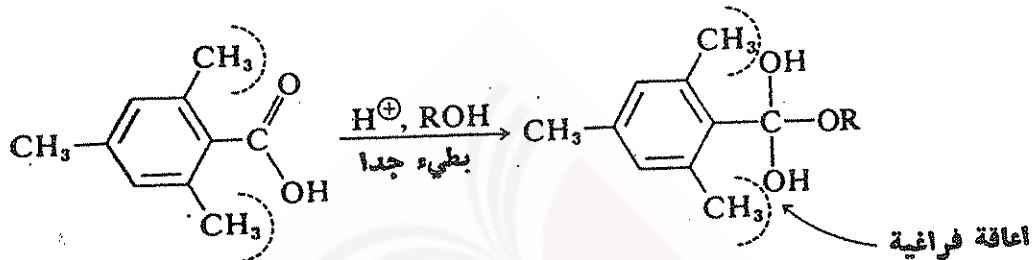
#### ١٧-٢-٤-١ الأسترة

وهي - كما أسلفنا ( الفقرة - ٤-١-٢ ) - تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأغوال وضروب الفنول . وهي تفاعلات عكوسية تتم بحضور الحموض القوية وسطاء لتفاعل وفق المعادلة العامة التالية :



ويتشكل الماء الناتج من هدروكسيل الحمض وهدروجين الغول أو الفنول . وترتبط سرعة هذه التفاعلات بطبيعة كل من الحمض والغول المتفاعلين . فتنقص سرعة الأسترة عند الانتقال من الأغوال الأولية إلى الثانوية فالثالثية ، كما تنقص سرعتها عند الانتقال من الحموض  $\text{RCH}_2\text{COOH}$  إلى الحموض من النمط  $\text{RR}'\text{CHCOOH}$  فالحموض  $\text{RR}'\text{RCOOH}$  . فتفاعل الأسترة حساس تجاه الأفعال الفراغية للمتبادلات في المواد المتفاعلة وكذلك تجاه أفعالها المانحة للإلكترونات . فمثلاً لا يمكن أسترة حمض  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  - ثلاثي متيل البنزوئيك

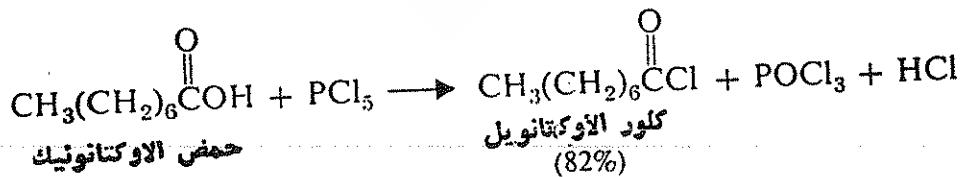
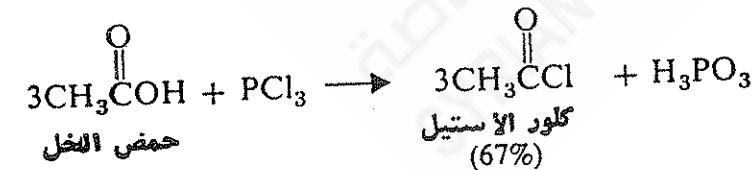
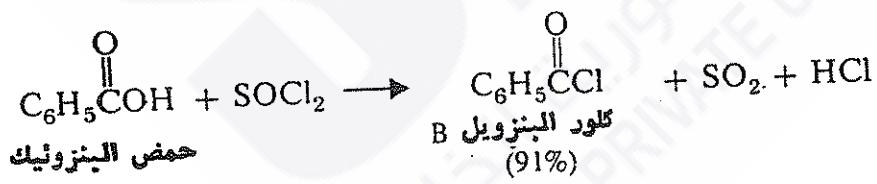
( حمض المزتوئيك ) في الشروط العادلة وذلك لأن زمرة المتيل في الموقعين أورتو بالنسبة للكربوكسيل يجعلان الحالة الانتقالية أكثر إعاقبة من الحمض الابتدائي وبالتالي أقل استقراراً منه ، كما تبين ذلك المعادلة التالية :



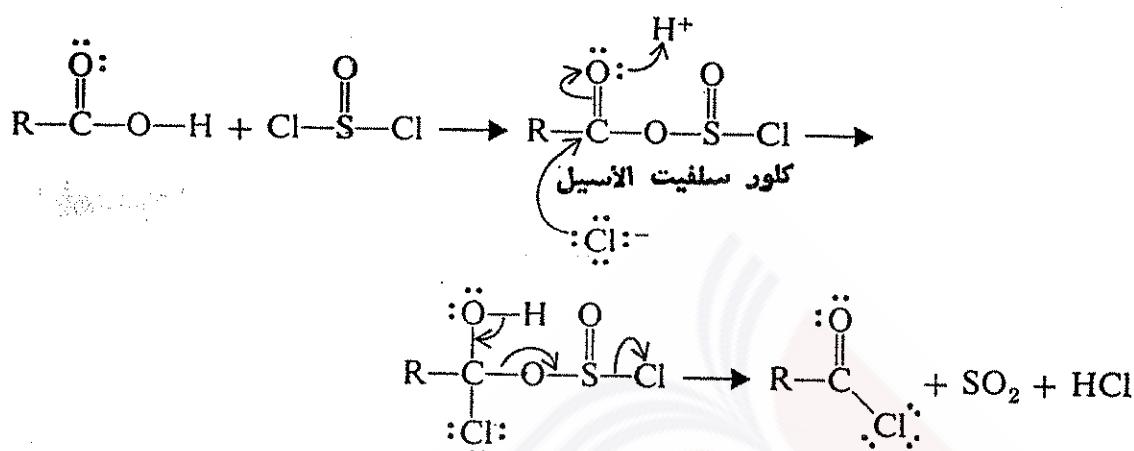
ويمكن أسترة الحمض المعاقة فراغياً عبر تشكيل هوابط الأسيليوم كما ذكرنا فيما سبق .

#### ١٧-٤-٢-٢- تشكيل كلور الحموض

تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع ثلاثي كلور الفسفور أو خماسي كلور الفسفور أو كلور التيونيل باستبدال ذرة كلور بزمرة هيدروكسيل الحمض مشكلاً مركبات كلور الحمض ، مثلاً وفق المعادلات التالية :



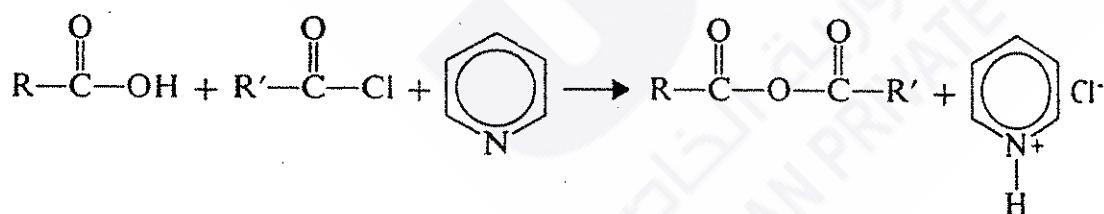
ويتم التفاعل عند استخدام كلور الـتـيـونـيل وفق المخطط العام التالي :



#### ١٧-٢-٣-٤- تشكل بلاماءات الحموض

تعد بلاماءات الحموض منتجات حذف جزيء ماء من جزيئين من جزيئات الحمض نفسه ( وت تكون عندئذ بلاماءات متناظرة ) أو من جزيئي حمضين مختلفين ( تتشكل عندئذ بلاماءات غير متناظرة أو مختلطة ) .

تشكل بلاماءات الحموض الكربوكسيلية عادة بتفاعل كلور الحموض مع الحموض الكربوكسيلية نفسها بحضور البيريدين وسيطا ، كما في المعادلة العامة التالية :

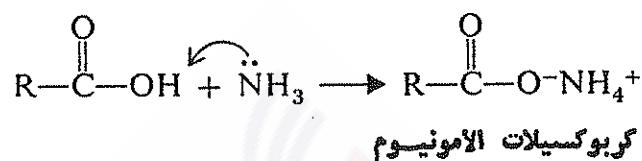


ويعد هذا التفاعل طريقة مخبرية لتحضير بلاماءات الحموض المتناظرة والمختلطة . كما يمكن تحضير بلاماءات الحموض بتفاعل أملاحها الصوديومية مع كلور الحموض :



## ١٧-٤-٢-٤- تشكيل الأميدات

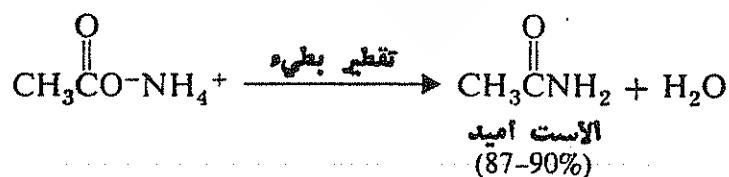
تشكل الأميدات بتفاعل الحموض الكربوكسيلي مع النشادر والأمينات . وتشكل أولاً أملاح الأمونيوم الموافقة في تفاعل عكوس :



وذلك بسبب انخفاض فعالية شاردة الكربوكسيلات تجاه الكواشف النكليوفيلية ، فهي تتفاعل بسرعة أكبر بمنزلة أساس معطية الأملاح الموافقة . ويقف التفاعل عند هذا الحد في محلول المائي . ويتشكل الأميد المطلوب بتبخير الماء وتتسخين الملح الجاف الذي يتفكك عندئذ معطياً الحمض والأساس المولدين اللذين يتحداان من جديد بشكل مختلف وغير عكوس :

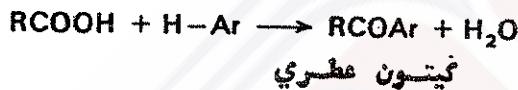
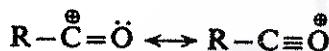


والتفاعل في المحصلة هو تفاعل بلمية لمح الأمونيوم للحمض . يمكن تحضير الأميدات أيضاً بإضافة كربونات الصوديوم إلى زيادة من الحمض الكربوكسيلي مع تقطير المزيج ، مثلاً :



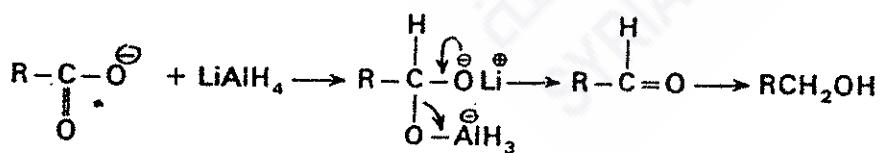
### ١٧-٤-٥-٢- تشكيل الكيتونات العطرية

يمكن بحضور الحموض القوية جداً ومجدرات الماء (المبلمهات) الجيدة ( $H_2SO_4$  و  $P_4O_{10}$ ) تنشيط الحموض الكربوكسيليّة بصورة كافية لكي تتفاعل مع المركبات العطرية حسب فريديل - كرافت معطية الكيتونات العطرية . ومن المحتمل أن يكون المركب الوسطي (الإلكتروفيل) في هذه الحالة هابطه (شرجبة) الأسيليوم المزومرية (الفقرة السابقة - ١٧-٤-١) :



### ١٧-٤-٦- الإرجاع إلى غول

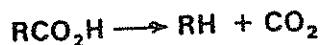
يصعب إرجاع الحموض الكربوكسيليّة ، بشكل عام ، حتى بالهدرجة الوساطية أو بالصوديوم في الغول . ويفسر ذلك بانخفاض فعالية صاعدة (شرسبة) الكربوكسيلات ( وهي التي ينبغي إرجاعها ) تجاه المرجعات والكتافوف النكليوفيلية الأخرى ( الفقرة السابقة - ١٧-٤-٤ ) . ومع ذلك ترجع الحموض بسهولة إلى الأغوال الأولية باستخدام هدرید الليتيوم والألومنيوم  $LiAlH_4$  . ويتم التفاعل عندئذ بتشكيل ملح الألومنيومي معقد بالإضافة إلى الهدروجن ، ويليه ذلك نقل صاعدة الهدريد من الألومنيوم إلى كربون الكربونيل فيتشكل ألدهيد يرجع بسرعة ( لأنه أكثر فعالية بكثير من الحمض الابتدائي ) إلى الغول الأولى الموافق ، وفق المخطط العام التالي :



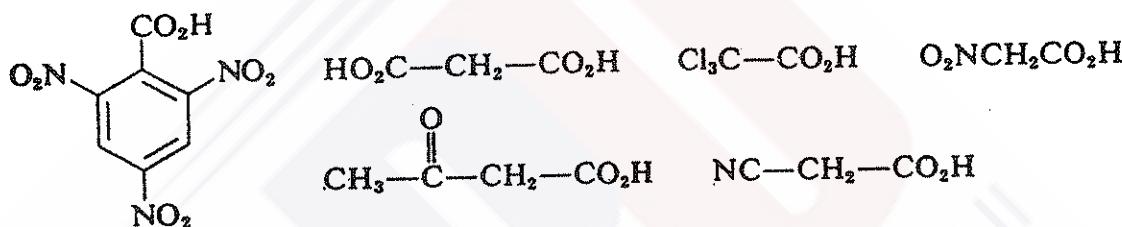
### ١٧-٤-٧- تزحزح الكربوكسيل

تفقد الحموض الكربوكسيليّة ثانوي أكسيد الكربون  $CO_2$  معطية الفحوم

الهdroوجنية ، وفق المعادلة العامة التالية :

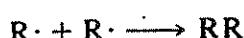
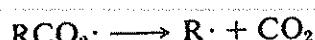
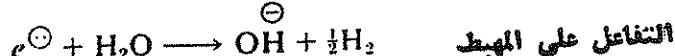
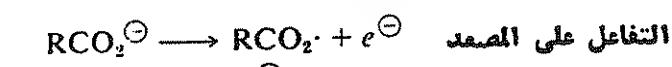


ولكن يجب أن لا تعني المعادلة العامة هذه سهولة نزع الكربوكسيل من الحمض ، فالحموض الأليفاتية لا تفقد ثنائي أكسيد الكربون بمجرد تسخينها إذ يتطلب ذلك حضور وسيط مناسب ( مسحوق النحاس مع أمين مثلا ) . ومع ذلك فإن ظهور متبادلات متقبلة للإلكترونات مرتبطة بالكربون - هـ المجاور لزمرة الكربوكسيل يمكن من اجراء التفاعل بسهولة بالتسخين حتى الدرجة ١٠٠ - ١٥٠ س ، مثلا :

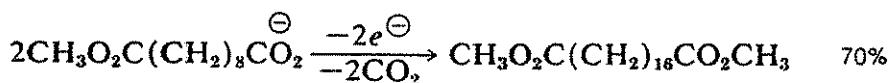


#### ١٧-٤-٤- نزع الكربوكسيل التضاعفي

تؤدي التفاعلات السابقة إلى تشكيل فحوم هdroوجنية ذات كربون أقل مما يحويه الحمض الكربوكسيلي الابتدائي . ولكن يمكن أن يؤدي نزع الكربوكسيل إلى تشكيل فحوم هdroوجنية تحوي عددا من ذرات الكربون أكبر منه في الحمض الابتدائي كما في اصطناع كولب Kolbe ، وهو التحليل الكهربائي لحاليل أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للحموض الكربوكسيلية . ويتم التفاعل بتشكيل جذور الكربوكسيلات وذلك بفقد شاردة الكربوكسيلات لإلكتروناتها على مصدع وعاء التحليل ، ثم تفكك جذور الكربوكسيلات مطلقة  $CO_2$  ومولدة جذورا فحامية هdroوجنية تتفاعل بعضها مع بعض معطية الفحوم الهdroوجنية وفق المخطط العام التالي :



ومن أمثلته ما يلي :

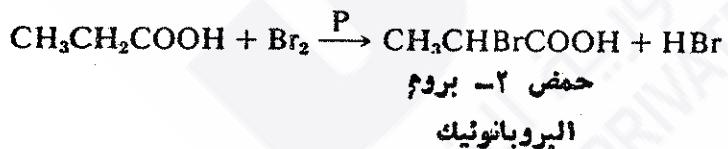


#### ١٧-٤-٥- تفاعلات التبادل على الجنر R

وهي تفاعلات تبادل على الكربون - هـ المجاور للكربوكسيل في الحمض الأليفاتية وهي عادة تفاعلات هلجنـة ، فتفاعلات تبادل الهاـلوـجـن تعد تبادلاً نـكـلـيـوـفـيلـيا هـ وتـكـوـنـ تـفـاعـلـاتـ التـبـادـلـ إـلـكـتـرـوـفـيلـيـةـ عـطـرـيـةـ عـلـىـ النـوـاـةـ الـبـنـزـيـةـ فيـ حـمـضـ الـبـنـزوـئـيـكـ وـأـقـرـانـهـ .

#### ١٧-٤-٦- هـلـجـنـةـ الـحـمـضـ الـأـلـيـفـاتـيـةـ

يتـفـاعـلـ البرـومـ معـ الـحـمـضـ الـكـرـبـوكـسـيلـيـةـ (ـ ذاتـ الـهـدـروـجـنـاتـ أـلـفـاـ بـالـنـسـبـةـ لـلـكـرـبـوكـسـيلـ )ـ بـسـهـولـةـ بـحـضـورـ كـمـيـاتـ صـغـيرـةـ مـنـ الـفـسـفـورـ مشـكـلاـ هــ بـرـومـ الـحـمـضـ (ـ تـفـاعـلـ هـلـلـ )ـ قـوـلـهـارـدـ زـلـنـسـكـيـ Hell - Volhard - Zelinskyـ )ـ ،ـ كـالـتـفـاعـلـ التـالـيـ :



ويـتمـ التـفـاعـلـ بـيـطـءـ فـيـ غـيـابـ الـفـسـفـورـ ،ـ وـيـنـحـصـرـ دـورـ الـفـسـفـورـ عـلـىـ مـاـ يـدـوـ فـيـ تـشـكـيلـ ثـلـاثـيـ بـرـومـ الـفـسـفـورـ ،ـ الـذـيـ يـتـفـاعـلـ مـعـ الـحـمـضـ مشـكـلاـ بـرـومـ الـأـسـيلـ الـمـوـافـقـ مـاـ يـسـرعـ التـفـاعـلـ .ـ وـذـكـ لـأـنـ بـرـومـ الـأـسـيلـ يـتـأـنـولـ بـسـهـولـةـ بـحـضـورـ الـحـمـضـ الـوـسـيـطـ فـيـتـفـاعـلـ بـرـومـ (ـ بـصـورـةـ مـمـائـلـةـ لـمـاـ رـأـيـناـ فـيـ تـفـاعـلـاتـ التـبـادـلـ عـلـىـ الـأـلـدـهـيـدـاتـ وـالـكـيـتـوـنـاتـ )ـ الـفـقـرـةـ ١٦ـ ٣ـ )ـ مـعـ الإـنـوـلـ أوـ الإـنـوـلـاتـ مـعـطـيـاـ هــ بـرـومـ الـأـسـيلـ الـذـيـ يـتـبـادـلـ بـرـومـ مـعـ جـزـيـءـ حـمـضـ ثـانـ مـعـطـيـاـ الـمـنـتـجـ الـنـهـائـيـ لـلـتـبـادـلـ وـمـوـلـداـ بـرـومـ الـأـسـيلـ ،ـ الـذـيـ يـعـيدـ التـفـاعـلـ مـنـ جـدـيدـ وـهـكـذاـ :