



جامعة دمشق  
كلية الصيدلة  
السنة الثانية



4

**أ.د.عمار الخياط**

55

20

4

**الكيمياء العضوية**

**Organic Chemistry**

## الإثيرات والإيبوكسيدات، الثيولات والسلفيدات

### الفهرس

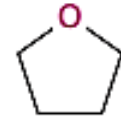
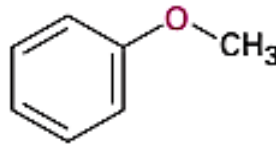
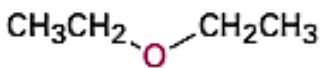
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 10%; text-align: right;">11</td><td>تفاعلات انفتاح الحلقة</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">11</td><td>ضم كواشف غرينيارد</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">12</td><td>الإثيرات التاجية</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">13</td><td>الثيولات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">13</td><td>تسمية الثيولات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">14</td><td>تحضير الثيولات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">15</td><td>أكسدة الثيولات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">15</td><td>السلفيدات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">16</td><td>تحضير السلفيدات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">16</td><td>أيونات السلفونيوم</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">17</td><td>سلفوكسيد وسلفون</td></tr> </table>	11	تفاعلات انفتاح الحلقة	11	ضم كواشف غرينيارد	12	الإثيرات التاجية	13	الثيولات	13	تسمية الثيولات	14	تحضير الثيولات	15	أكسدة الثيولات	15	السلفيدات	16	تحضير السلفيدات	16	أيونات السلفونيوم	17	سلفوكسيد وسلفون	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 10%; text-align: right;">2</td><td>الإثيرات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">2</td><td>تسمية الإثيرات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">4</td><td>بنية الإثيرات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">4</td><td>اصطناع دي إيتل إيتير</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">5</td><td>اصطناع ويليامسون للألكانات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">5</td><td>ألكوكسي ميركورية للألكانات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">7</td><td>تفاعلات الإثيرات</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">7</td><td>الفصم الحمضي</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">9</td><td>إعادة ترتيب كلايزن</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">10</td><td>الإيتات الحلقية</td></tr> <tr><td style="text-align: right;">10</td><td>تحضير الإيبوكسيدات من الألكانات</td></tr> </table>	2	الإثيرات	2	تسمية الإثيرات	4	بنية الإثيرات	4	اصطناع دي إيتل إيتير	5	اصطناع ويليامسون للألكانات	5	ألكوكسي ميركورية للألكانات	7	تفاعلات الإثيرات	7	الفصم الحمضي	9	إعادة ترتيب كلايزن	10	الإيتات الحلقية	10	تحضير الإيبوكسيدات من الألكانات
11	تفاعلات انفتاح الحلقة																																												
11	ضم كواشف غرينيارد																																												
12	الإثيرات التاجية																																												
13	الثيولات																																												
13	تسمية الثيولات																																												
14	تحضير الثيولات																																												
15	أكسدة الثيولات																																												
15	السلفيدات																																												
16	تحضير السلفيدات																																												
16	أيونات السلفونيوم																																												
17	سلفوكسيد وسلفون																																												
2	الإثيرات																																												
2	تسمية الإثيرات																																												
4	بنية الإثيرات																																												
4	اصطناع دي إيتل إيتير																																												
5	اصطناع ويليامسون للألكانات																																												
5	ألكوكسي ميركورية للألكانات																																												
7	تفاعلات الإثيرات																																												
7	الفصم الحمضي																																												
9	إعادة ترتيب كلايزن																																												
10	الإيتات الحلقية																																												
10	تحضير الإيبوكسيدات من الألكانات																																												

## الإثيرات:

### صيغتها العامة: $R-O-R$

حيث تعبر  $R$  و  $R'$  عن ألكيل أو آريل أو فينيل ( $CH=CH_2$ )، وتقسم إلى:

- **إثيرات متماثلة (متناظرة):** عندما تكون  $R$  و  $R'$  متماثلتان.
  - **إثيرات غير متماثلة (غير متناظرة):** عندما تكون  $R$  و  $R'$  مختلفتان.
- وقد تكون ذرة الأوكسجين ضمن سلسلة مفتوحة أو ضمن حلقة.



Diethyl ether

**الإيثر الإيتيلي:** يستخدم كمخدر ومذيب في الصناعة، درجة غليانه منخفضة  $30.6^{\circ}$ ، وقابل للإشتعال.

Anisole  
(methyl phenyl ether)

**الأنيسول:** إيثر عطري، رائحته لطيفة يستخدم في صناعة العطور.

Tetrahydrofuran

**تيتراهيدروفوران THF:**

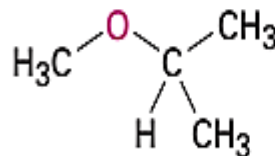
إيثر حلقي، يستخدم مذيب في معظم الأحيان.

## تسمية الإيثرات:

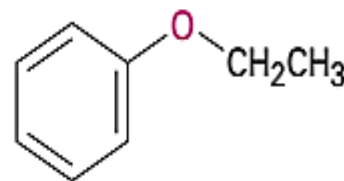
في تسمية **الإيثرات البسيطة** يتم تسمية المجموعات ( $R$  و  $R'$ ) وترتيبها حسب

الترتيب الأبجدي، ثم نضيف كلمة إيثر Ether.

أما إذا كان الإيثر متماثلاً أي المجموعتان متشابهتان فيكفي تسمية مجموعة واحدة.



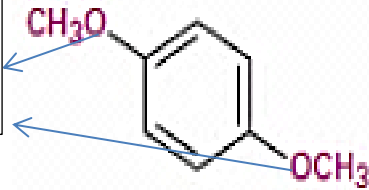
Isopropyl methyl ether



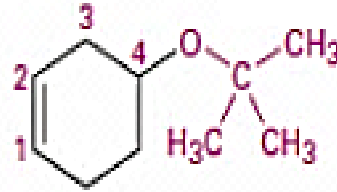
Ethyl phenyl ether

الإثيرات **الأكثر تعقيداً** : تسمى هذه الإثيرات بحسب ال IUPAC, حيث عند وجود مجموعتين وظيفيتين يتم تسمية الإثير على أنه متبادل ويسمى ألكوكسي بشكل عام (ميتوكسي للميتان, إيتوكسي للإيتان وهكذا...) في تسميتها نقوم بالترقيم ابتداءً من المجموعة ذات الأولوية بحيث يكون للمتبادل الترقيم الأصغر.

مجموعتين إثيريتين  
على الموقع بارا  
بالنسبة للحلقة



**p-Dimethoxybenzene**  
بارا دي ميتوكسي بنزن

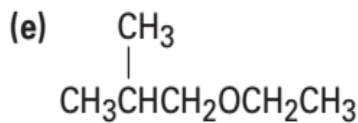
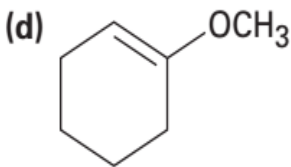
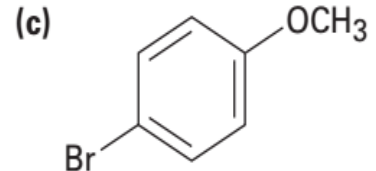
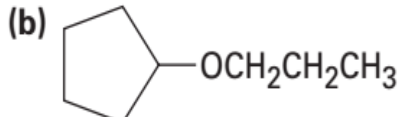
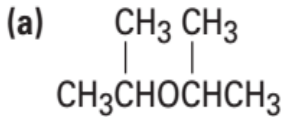


**4-tert-Butoxy-1-cyclohexene**  
٤-تألي بوتوكسي-١-سيكلوهكسن

المجموعة الأولى هي  
الرابطة المضاعفة  
ولها الأولوية فنبدأ  
بالترقيم بداية منها.

## تمرين

- سم الإثيرات التالية:



(a) ثنائي إيزو بروبيل الإثير

(b) سيكلو بنتيل بروبيل الإثير

(c) 1-برومو-4-ميتوكسي البنزن

(d) 1-ميتوكسي سيكلو هكسين

(e) إيثل إيزو بوتيل الإيتر.

(f) أيل فينيل الإيتر.

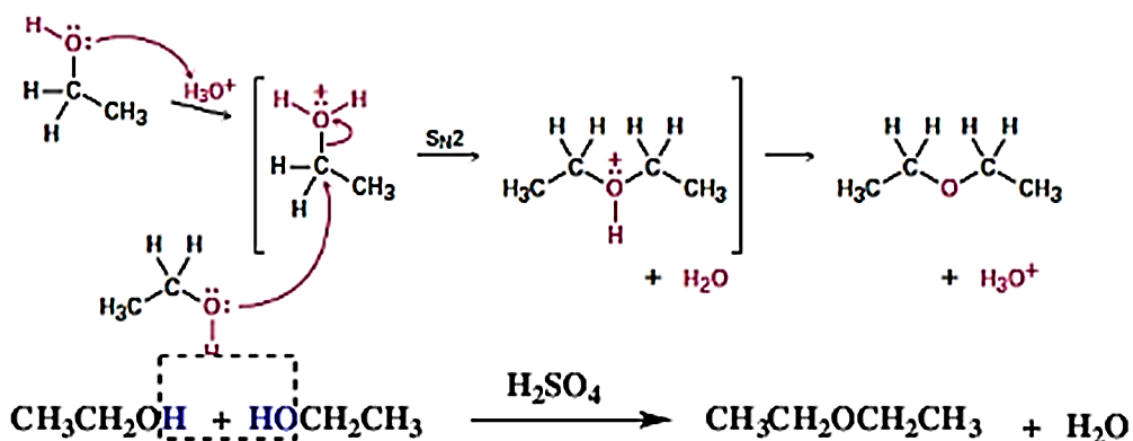
### بنية الإيثرات:

- ✓ كما الأغوال الإيثرات لها نفس البنية الهندسية للماء تقريباً.
- ✓ الزاوية R-O-R رباعية وجوه تقريباً  $112^\circ$  في م دي م الإيثر.
- ✓ تهجين ذرة الأوكسجين في الإيثرات  $SP_3$ .



### اصطناع دي إيتل إيثر:

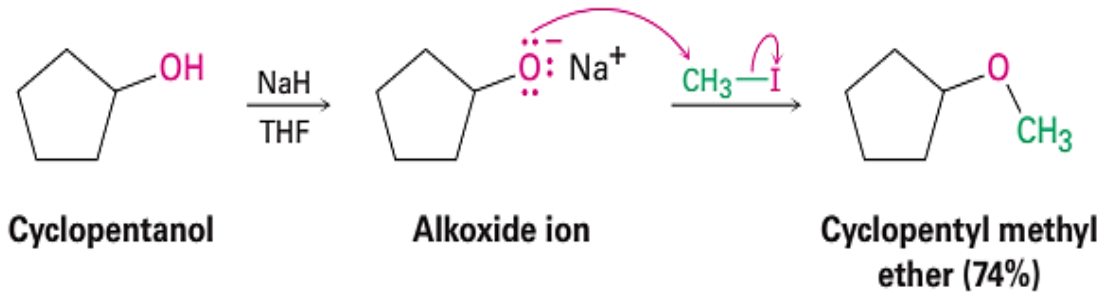
- ✍ يحضر دي إيتل إيثر (الإيثر الإيتيلي) والإيثرات البسيطة المتناظرة صناعياً من بلمهة الأغوال بوجود حفاز من حمض الكبريت.
- ✍ يتم تحضيره ابتداءً من جزيئين إيتانول حيث يهاجم البروتون ( $H^+$  من الحمض) ذرة الأوكسجين في الإيتانول ويرتبط بها لتتحول من OH (مجموعة راحلة بصعوبة) إلى  $H_2O$  (مجموعة راحلة بسهولة).
- ✍ تهاجم ذرة الأوكسجين في جزيئة الإيتانول الأخرى (النكليوفيل) بواسطة زوجها الإلكتروني ذرة الكربون (الإلكتروفيل) فتربط معها وتغادر  $H_2O$  فيتشكل لدينا دي إيتل إيثر.
- ✍ إن هذا التفاعل يتبع لألية  $SN_2$ .



## اصطناع ويليامسون للإثيرات:

هي الطريقة المفضلة لصناعة الإثيرات حيث يتم ذلك بتفاعل أيون الألكوكسيد مع هاليد أولي بالآلية  $SN_2$ .

يتم تحضير أيون الألكوكسيد عادة من تفاعل الغول مع أساس قوي مثل هيدريد الصوديوم  $NaH$ .



عند استخدام هاليدات ثانوية أو ثالثة يمكن أن يحصل تفاعل حذف منافس  $E_2$ .  
 كما نرى بالتفاعل السابق تفاعل السيكلوبنتانول (غول) مع  $NaH$  (أساس قوي) في وسط لامائي (THF) يعطي أيون الألكوكسيد الذي بدوره قد تفاعل مع يوديد الميتل (هاليد أولي) يعطي سيكلوبنتيل ميتل الإثير (إيثر).

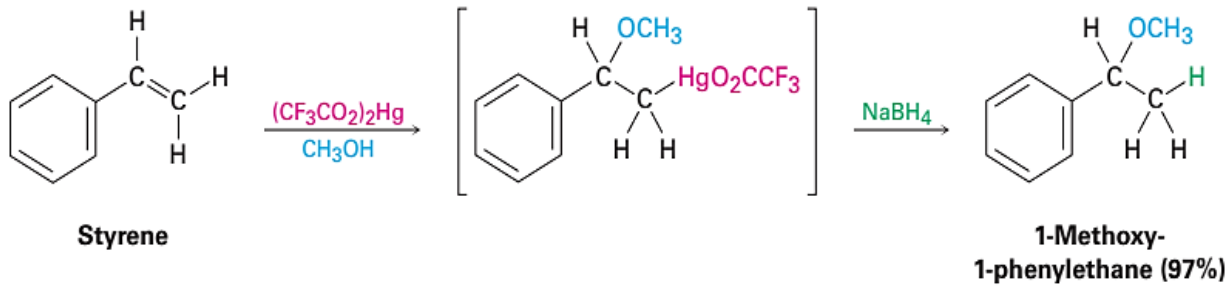
الهاليد الأولي: هو عبارة عن ذرة هالوجين مرتبطة بذرة كربون أولية.

## ألكوكسي ميركورية للألكنات:

وجدنا سابقاً أن الألكنات تعطي بتفاعلها مع الماء بحضور أسيتات الزئبق كمحفز مركب وسطي نحصل بإرجاعه باستخدام  $NaBH_4$  على أغوال (حيث تستبدل مجموعة الزئبق بهيدروجين عند إرجاعه).  
 إن تفاعل ألكوكسي ميركورية للألكنات : يتم بمفاعلة غول مع ألكن بوجود المشتق الزئبقي تري فلورو أسيتات الزئبق  $(CF_3CO_2)_2Hg$  لينتج مركب وسطي زئبقي ليتم معالجته (من أجل إرجاعه) بـ  $NaBH_4$  ليتم استبدال مجموعة الزئبق بهيدروجين والحصول على الإيثر في نهاية التفاعل.

ملاحظة:

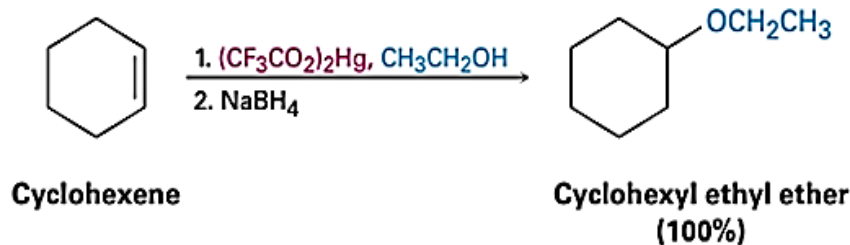
كلمة ميركوري تعني الزئبق.



في التفاعل السابق :

- نفاعل الستيرين (الألكن) مع تري فلورو أسيتات الزئبق (المحفز) والميتانول (الغول)، وبما أن الزئبق شره للإلكترونات فيتثبت المشتق الزئبقي على الرابطة  $C=C$  - على ذرة الكربون الأقل استبدالاً ويتثبت بعدها  $OCH_3$  على ذرة الكربون الأكثر استبدالاً (حسب قاعدة ماركوفايكونوف).
- حيث يعطي التفاعل السابق مركب وسطي نقوم بإرجاعه بـ  $NaBH_4$  لنحصل على 1-مينوكسي-1-فينيل إيثان بنسبة 97%.

مثال آخر:



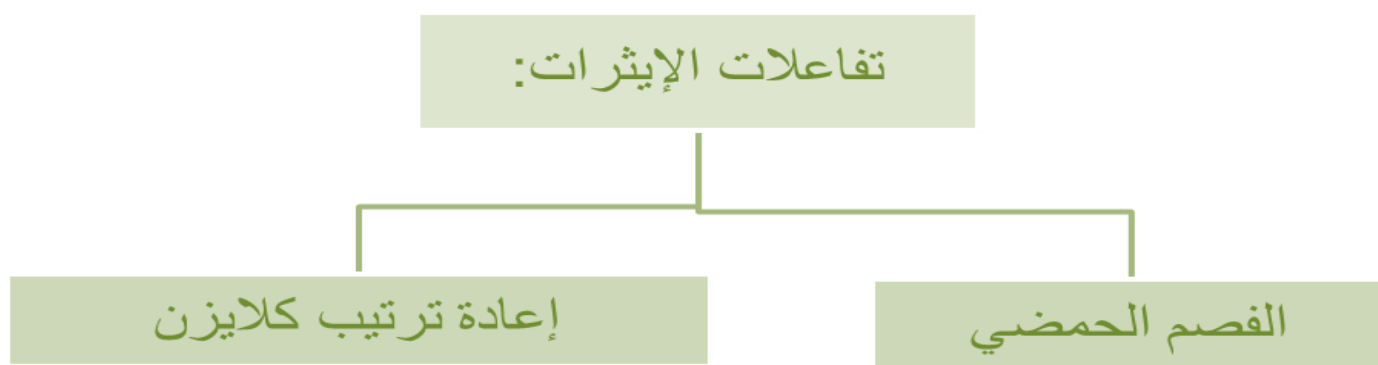
- هنا أيضاً قمنا بمفاعلة سيكلوهكسن مع الإيثانول بحضور تري فلورو أسيتات الزئبق ثم عاملنا المركب الوسيط الناتج بـ  $NaBH_4$  لنحصل على سيكلوهكسيل إيثل إيتير.





## تفاعلات الإيثرات:

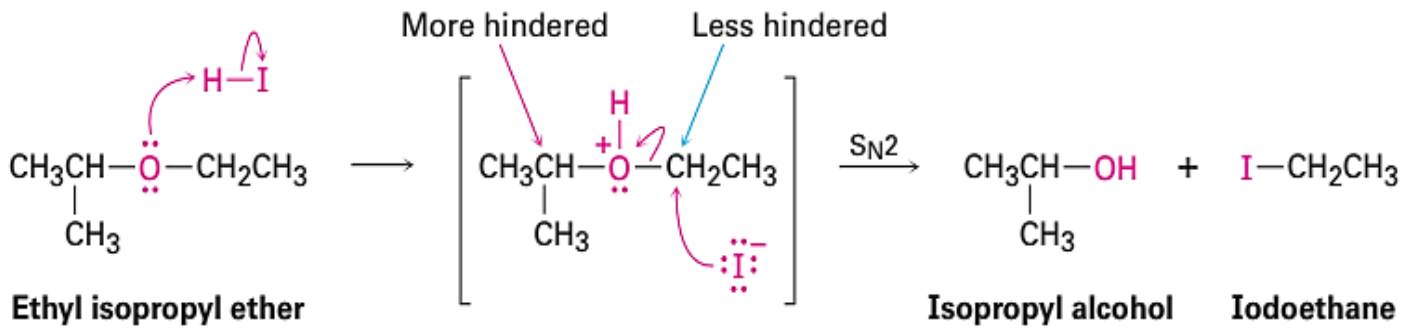
✍ الإيثرات مركبات **ثابتة** كيميائياً لا تتفاعل مع الكثير من الكواشف (هالوجينات- أسس- نوكلوفيلات)، لذلك يجب الحذر عند تداولها وحفظها لمدة طويلة من الزمن لأن تعرضها للهواء لمدة طويلة (خاصة الإيثرات الأليفاتية) يتسبب بتفاعلها ببطء مع أوكسجين الهواء فتعطي كميات قليلة من ما يسمى **بالبيروكسيدات**.  
✍ **البيروكسيدات (R-O-O-R):** هي مركبات تحوي الرابطة O-O تتشكل نتيجة تفاعل بعض الإيثرات مع أوكسجين الهواء وهي مركبات شديدة الانفجار والخطورة حتى ولو كانت بكميات زهيدة.  
✍ تستخدم الإيثرات مثل دي إيثيل إيثتر (درجة غليانه 34,6 ) وتتراهيدروفوران (THF) بشكل واسع **كمذيبات** في الكيمياء العضوية.  
✍ تعاني الإيثرات تفاعلاً عاماً وحيداً وهي أنها تنقسم بالحموض القوية.  
✍ الإيثرات التجارية يضاف لها مواد مضادة للأكسدة.



## الفصم الحمضي:

✍ تؤثر المحاليل المائية ل HBr و HI على الإيثرات بشكل جيد بينما لا يكون تأثير محلول HCl جيداً.  
✍ عندما يكون الألكيل أولي أو ثانوي في الإيثر فإن الهاليد المتشكل يكون مشتقاً من الألكيل الأقل إعاقاً (S<sub>N</sub>2).

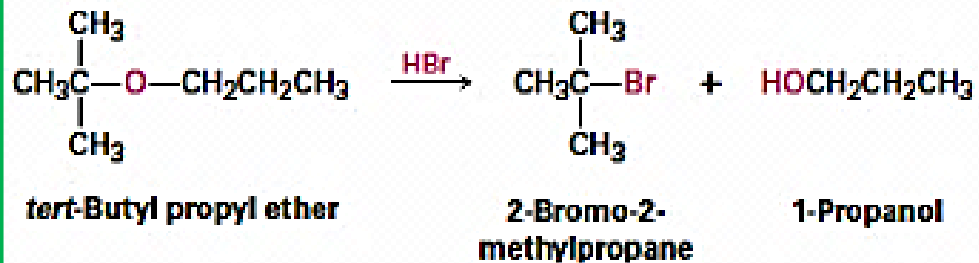
## مثال:



في المثال السابق: يقوم الزوج الإلكتروني لذرة الأوكسجين في إيثيل إيزو بروبيل الإيثر بالهجوم على البروتون في الحمض (H+) فيتثبت البروتون على ذرة الأوكسجين ويتشكل **مركب وسطي ذو شحنة موجبة**، بعدها تقوم ذرة اليود بالهجوم على الكربون الأقل إعاقة فراغية (لأن المركبات الناتجة حينها تكون أكثر ثباتية) فيحصل لدينا تفاعل استبدال SN2 ويتشكل لدينا يودو الإيثان (**هاليد مشتق من الألكيل الأقل إعاقة**) ويتشكل بالإضافة للهاليد إيزو بروبيل الغول.

في حال كان الألكيل ثالثي تكون آلية الاستبدال وفق SN1:

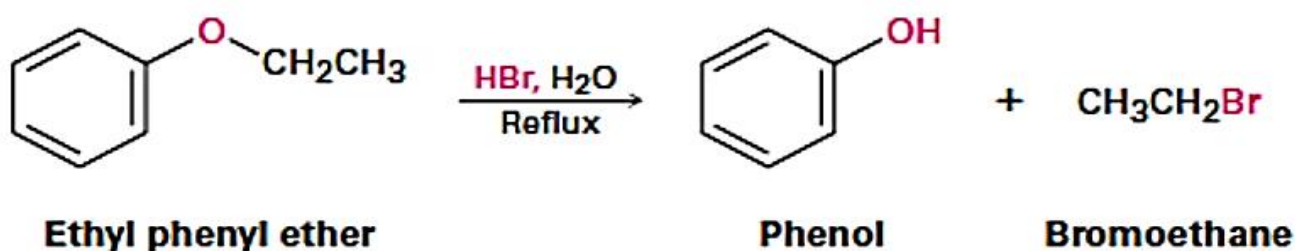
إن الألكيل الثلاثي يقوم بتفاعل استبدال SN1 بدلا من SN2 لأن الإعاقة الفراغية تكون كبيرة جدا حول ذرة الكربون وبالتالي لا يمكن لذرة الهالوجين مهاجمتها من الخلف وتشكيل هاليد.



في المثال السابق: يقوم الزوج الإلكتروني لذرة الأوكسجين في ثلاثي بوتيل بروبيل الإيثر بمهاجمة البروتون في الحمض فيرتبط الحمض بذرة الأوكسجين التي تنفصل عن ثلاثي البوتيل ويتشكل بروبانول لتتيح لذرة اليود من الحمض الهجوم على ثلاثي البوتيل وتشكيل 2-برومو-2-ميثل بروبان (**هاليد ثالثي**).



يعطي الفصم الحمض لألكيل فينيل الإيثر فينول وهاليد ألكيل:

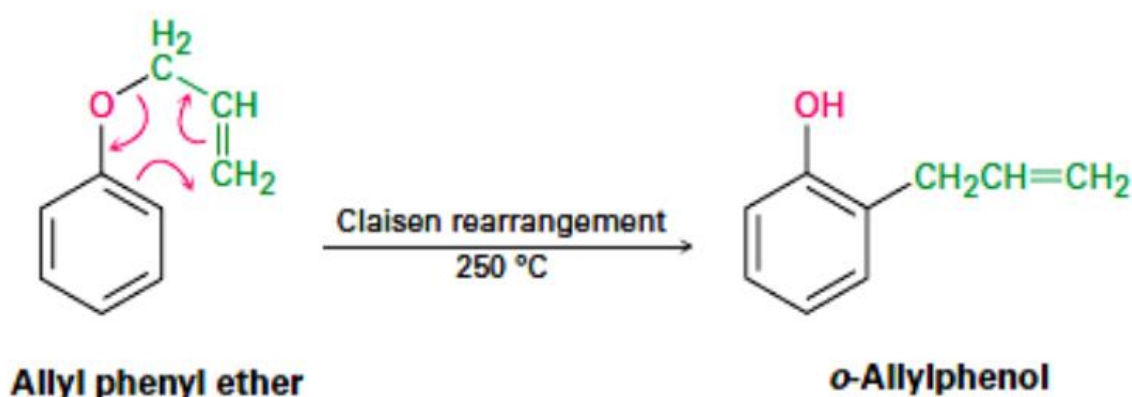


**عل:** تؤثر المحاليل المائية ل HBr و HI على كسر روابط الإيثرات بتشكل أكبر من المحاليل المائية ل HCl لأن أيوني البروم واليود نكليوفيلات أفضل من أيون الكلور بسبب الحجم.

### إعادة ترتيب كلايزن:

عند تفاعل فينوكسيد الصوديوم مع بروميد الألكيل ينتج أليل فينيل إيثر نتيجة لاصطناع ويليامسون.

وعند تسخين أليل فينيل إيثر عند درجة الحرارة (200-250°C) تحدث إعادة ترتيب كلايزن فينتقل الأليل من الأوكسجين إلى الفينول متوضعا في الموقع أورثو ليعطي أورثو أليل فينول.



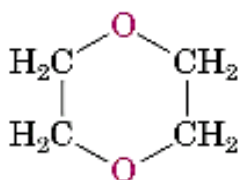
**عل:** درجة غليان الإيثرات أدنى من درجة غليان الأغوال بالرغم من التقارب بالوزن الجزيئي؟ لعدم وجود الروابط الهيدروجينية في الإيثرات ووجودها في الأغوال.

## الآثار الحلقية:

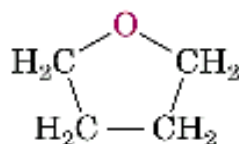
📖 **تستخدم بشكل شائع كمذيبات في التفاعلات الكيميائية.**

📖 تكون الرابطة الإيثرية فيها جزء من الحلقة.

## 📖 أهمها: الديوكسان والتتراهيدروفوران.



## 1,4-Dioxane



## Tetrahydrofuran

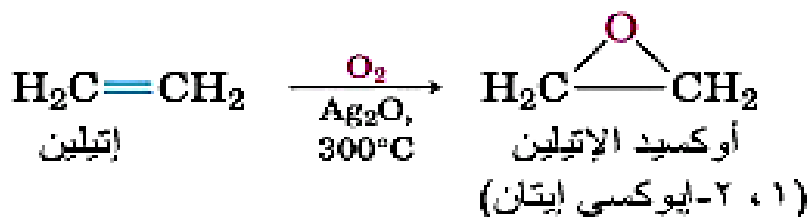
## تحضير الإيوكسيدات (الأكسيرانات) من الألكينات:

## الإبوكسييدات أو الإكسيرانات حلقة ثلاثية حاوية على الأوكسجين (إيتر ثلاثي الحلقة)

في حلقتها إجهاد كبير , وهي أكثر فاعلية من الإيترات ذات السلسلة المفتوحة.

**أبسطها:** أكسيد الإيثيلين Ethylene Oxide (2,1-إبوكسي الإيثان) الذي يحضر من

**الإيتيلين بوجود حفاز من أوكسيد الفضة في درجة حرارة 300<sup>0</sup> وفق التفاعل:**

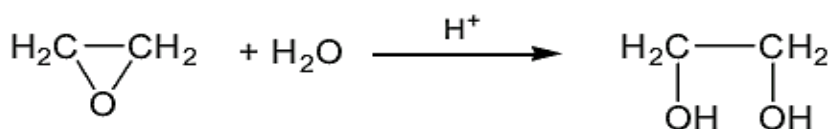


يعتبر الأوكسيد إيتيلين مركب **وسطي هام جداً** في التصنيع الكيميائي لما ينتج

عنه من مواد لها استعمالات واسعة، أهمها:

✓ استخدام الماء بوجود حمض مركز فتنكسر الرابطة C-O- وينتج الإيتيلين

## غليکول الذی یستخدم کمانع تجمد فی مبردات السيارات



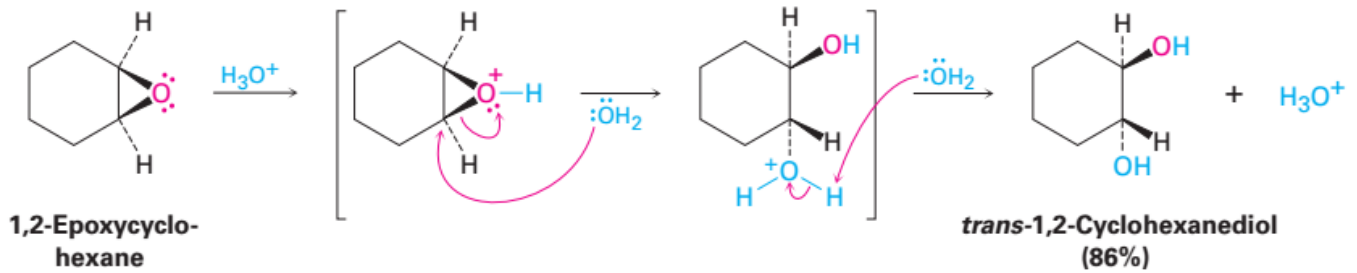
## ایتیلین غلیکول

- ✓ كما يعتبر أوكسيد الإيتيلين مركب وسطي في اصطناع بوليميرات بولي إستر (حيث نقوم بالحصول على الإيتلن غليكول من أوكسيد الإيتلن ومفاعله مع جزيئتين حمض).
- ✓ وكذلك عامل معقم قاتل للميكروبات، وهو غاز قابل للانفجار، استخدم قديماً لتعقيم المعدات الجراحية ضمن صناديق مغلقة.

### تفاعلات انفتاح الحلقة في الإبوكسيدات (الحلمة المحفزة حمضياً):

✍ تنفصم الإبوكسيدات في شروط خفيفة **بسبب إجهاد الحلقة** فيكفي في هذه الحالة حمض مائي ممدد بدرجة حرارة الغرفة.

✍ بصورة عامة يكون تفاعل ضم الماء هنا **ضماً متضاداً** ويتشكل ديول مفروق trans-Diol.

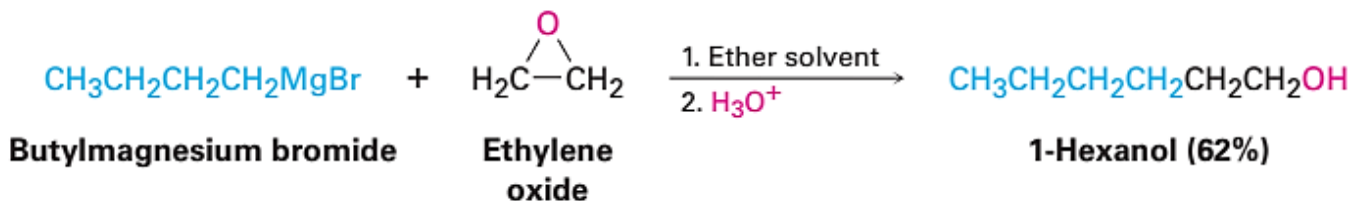


✍ **الألية:** يحص تفاعل برتنة (إضافة بروتون) على أوكسجين الإبوكسيد مما يؤدي لإنفصام الإبوكسيد، بعدها يهاجم النكليوفيل ( $OH^-$ ) ذرة الكربون الأخرى (الإلكتروفيل) ويتشكل لدينا ديول كنتاج نهائي.

### ضم كواشف غرينيارد إلى أوكسيد الإيتلين:

✍ يمكن أن تنفصم الإبوكسيدات أيضاً بمفاعلتها مع **كاشف غرينيارد** لإعطاء الأغوال.

✍ إن تفاعل إيتلين أوكسيد مع كاشف غرينيارد يؤدي للحصول على غول أولي يمتلك عدد من ذرات الكربون **أكبر بذرتين** من عدد ذرات هاليد الألكيل الموافق.



## الإيثرات التاجية *Crown Ethers*

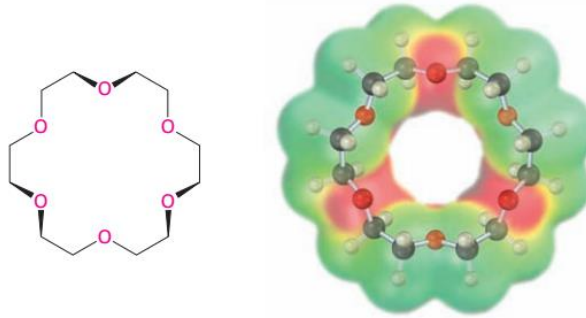
هي عبارة عن بولي إيثرات حلقية مكونة من حلقات كبيرة تتضمن وحدات متشابهة من  $(-OCH_2CH_2-)$ ، وتسمى على شكل X-Crown-Y حيث أن:

X: العدد الكلي للذرات في الحلقة

Y: عدد ذرات الأوكسجين

### مثال:

✓ المركب في الصورة المجاورة مكون من 18 ذرة، 6 ذرات منها أوكسجين.

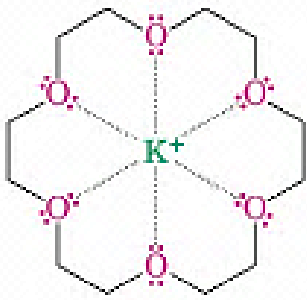


18-Crown-6 ether

✓ كما نلاحظ اتجاه ذرات الأوكسجين للداخل.

✓ **تحتجز** الإيثرات التاجية **كيتونات معدنية نوعية** في مركز جوف بولي الإيثر.

✓ **نستفيد** من الإيثرات التاجية في استخلاص معادن نادرة من البحار.



✓ الإيثر 18-Crown-6 يرتبط بقوة بأيون البوتاسيوم ونتيجة لذلك فإن محلول هذا المركب في مذيب عضوي غير قطبي (بنزن، تولوين) سوف **يذيب برمنغنات البوتاسيوم**

$KMnO_4$  ونحصل على كاشف مؤكسد ممتاز لأكسدة

المركبات الذوابة في الوسط غير القطبي.

✓ برمنغنات البوتاسيوم ينحل بالماء بلون زهري، **ولا ينحل** بالإيثر.

## الثيولات (المركبتانات) *Thiol*:

**صيغتها العامة:** R-SH

مضاهئات (مشابهات) كبريتية للأغوال، أي الثيولات لها **نفس** صيغة الأغوال ولكنّ تحل ذرة الكبريت في الثيولات مكان ذرة الأوكسجين في الأغوال. سميت مركبتانات لوجود المجموعة -SH (مركبتو mercapto) فيها. الثيولات **حموض ضعيفة** (لكنها أكثر حموضة من الأغوال لوجود S بدلا من O في صيغتها العامة).

لـ  $PK_a$  لمركب متان ثيول  $CH_3SH = 10$  وهو **أكثر** حموضة من الميثانول  $= 16$ . تملك الثيولات **رائحة كريهة** لذلك تضاف الثيولات الطيارة مثل: إتان ثيول  $CH_3CH_2SH$  للغاز الطبيعي والبروبان **للكشف عن تسربها** (أي عامل محذر لتسرب الغازات).

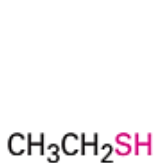
تتميز الثيولات عن الأغوال بأن **الثيولات تترسب عند مفاعلها مع الزئبق** لتعطي روائح كريهة.

### تسمية الثيولات:

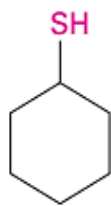
تسمى الثيولات **كمشتقات للألكان** حيث يتم تسمية الألكان وإضافة اللاحقة ثيول بعده.

نسمة وفق القواعد التالية:

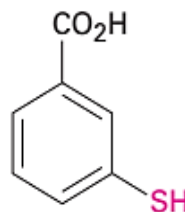
نختار السلسلة الكربونية الأطول الحاوية على مجموعة الثيول. نبدأ الترقيم من الطرف **الأقرب** لمجموعة الثيول، ويتم ترقيم المتبادلات تبعا لمواضعها على السلسلة وترتيبها عند كتابة الإسم بحسب الترتيب الأبجدي. تحديد الموضع التي ترتبط فيه مجموعة الثيول.



Ethanethiol



Cyclohexanethiol

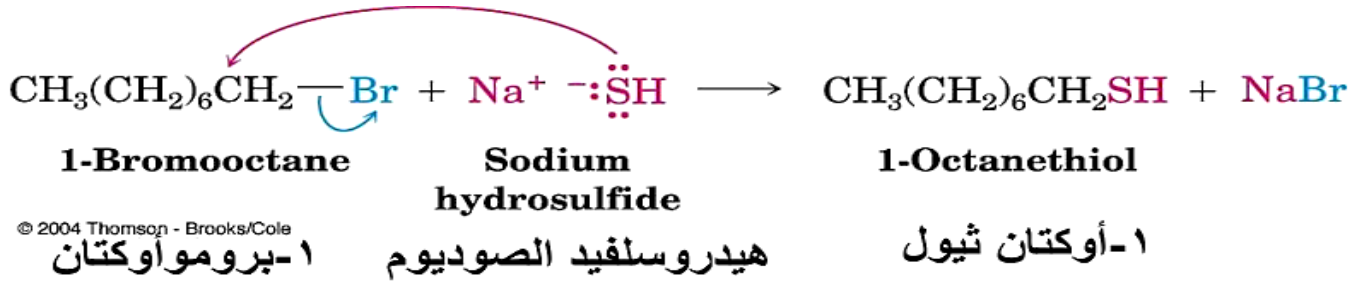


m-Mercaptobenzoic acid

في تسمية هذا المركب اعتبرنا الثيول متبادلا لأن الأولوية للحمض الكربوكسيلي.

## تحضير الثيولات:

الثيولات تحضر عادة من تفاعلات هاليدات الألكيل مع كاشف يحتوي على **شاردة** **هيدروسلفيد** -SH حيث يحدث تفاعل استبدال SN2 يعطي في نهايته ثيول.



استخدمنا في التفاعل السابق هيدروسلفيد الصوديوم للحصول على الشاردة حيث فاعلناه مع 1-برومو أوكتان (هاليد ألكيل) فنتج لدينا 1-أوكتان ثيول.

آلية التفاعل: تهاجم شارة الهيدروسلفيد (النكليوفيل) ذرة الكربون (الإلكتروفيل)

ويحصل تفاعل استبدال SN2 فنحصل على الثيول ولكن **في هذا التفاعل نواجه**

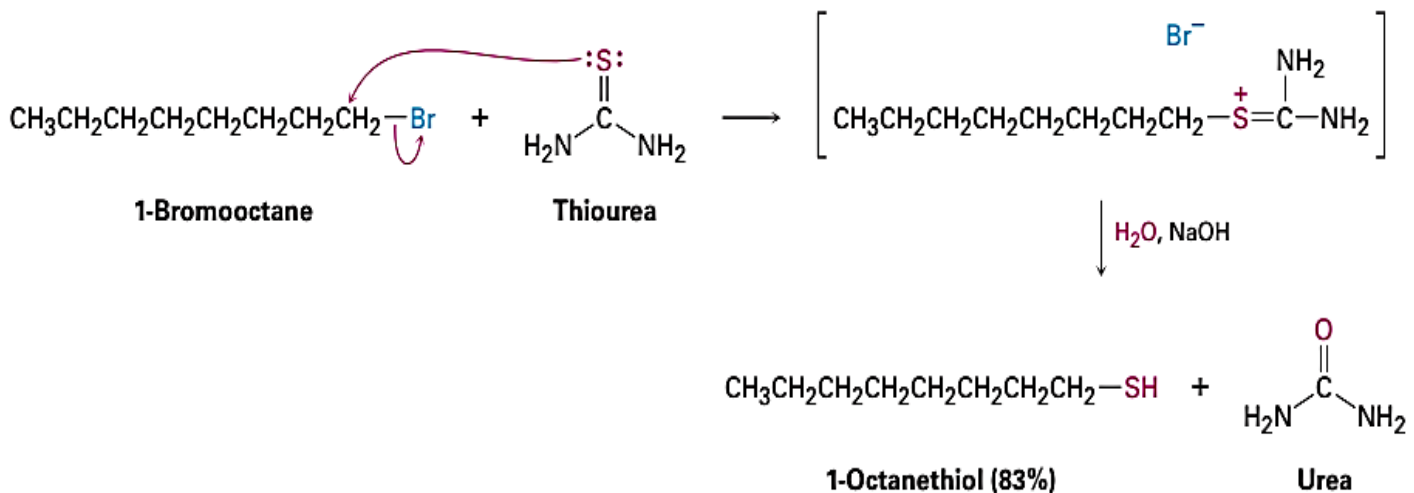
**مشكلة** وهي أن **شاردة الهيدروسلفيد** الموجودة في المركب الناتج (الثيول) تعتبر **نكليوفيل قوي** وبالتالي يمكن أن تهاجم هاليد الألكيل الموجود في الوسط وأن تقوم بتفاعل استبدال ثانٍ معه من النمط SN2 ليتشكل لدينا سلفيد (R-S-R) كمنتج ثانوي ، **لحل هذه المشكلة لدينا طريقتان:**

١ **زيادة كمية الكاشف** (هيدروسلفيد الصوديوم) **وتقليل كمية هاليد الألكيل**

المتفاعلين لضمان تفاعل كامل كمية هاليد الألكيل في الوسط وتشكيل ثيول.

٢ **استخدام ثيوريا كنكليوفيل بدلا من NaSH** لتحضير الثيول ابتداء من

هاليد الألكيل **وغالبا هذه الطريقة تستخدم في المخبر، وفق الآلية التالية:**

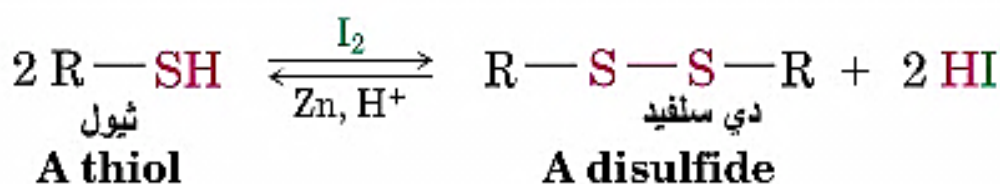




- يحدث هذا التفاعل باستبدال شاردة الهاليد لينتج لدينا مركب وسطي (ملح إيزو ثيوريا) الذي نقوم بحلمته بوسط قلوي لينتج لدينا ثيول ويوريا.

### أكسدة الثيولات إلى دي سلفيدات:

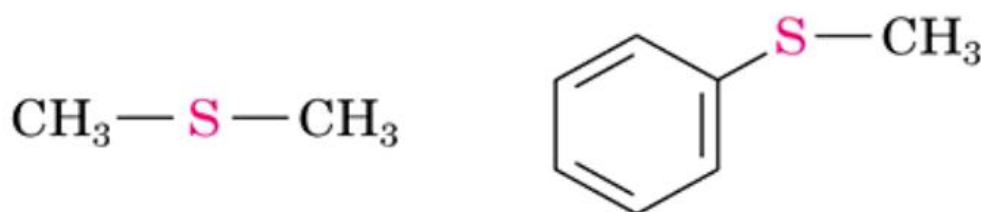
- تتأكسد الثيولات ب  $I_2$  أو  $Br_2$  لتعطي دي سلفيدات (RSSR).
- أكسدة الثيولات مفتاح للعديد من العمليات الحيوية البيولوجية بحيث تستخدمها الأنزيمات لتنظيم الشكل الفراغي وبنية الأنزيم.
- يرجع دي سلفيد إلى ثيول بمعاملته بالزنك في وسط حمضي.



- في جسمنا مضاد أكسدة هو G-SH بنسب معينة يدعى الغلوتاثيون Glutathion يعمل على تفتيت المؤكسدات المضرة الداخلة لجسمنا.
- في الشعر يوجد سلاسل S-S، عند الكوافير يضاف مادة مرجعة للشعر تعمل على إرجاع R-SH إلى R-SSH لتطري الشعر.

### (السلفيدات):

- صيغتها العامة: R-S-R
- مظاهرات (مشابهات) كبريتية للإيثرات.
- تتم تسميتها بنفس قواعد تسمية الإيثرات



Dimethyl sulfide

دي ميثيل سلفيد

Methyl phenyl sulfide

ميثيل فينيل سلفيد

## تحضير السلفيدات:

- ✓ يتم تحضير السلفيدات من مفاعلة الثيولات مع هاليد ألكيل أولي أو ثانوي.
- ✓ وهنا المقصود بالثيولات أملاح الثيولات مثل: صوديوم بنزن ثيولات Thiولات، وليس مركبات الثيول لأن أملاح الثيولات نيوكليوفيلات ممتازة.
- ✓ يتم مفاعلة الثيول مع أساس مثل NaH حيث يعطي أيون الثيولات الذي بدوره نقوم بمفاعله مع هاليد أولي أو ثانوي ليعطي سيلفدات وفق تفاعل استبدال من النوع SN2.



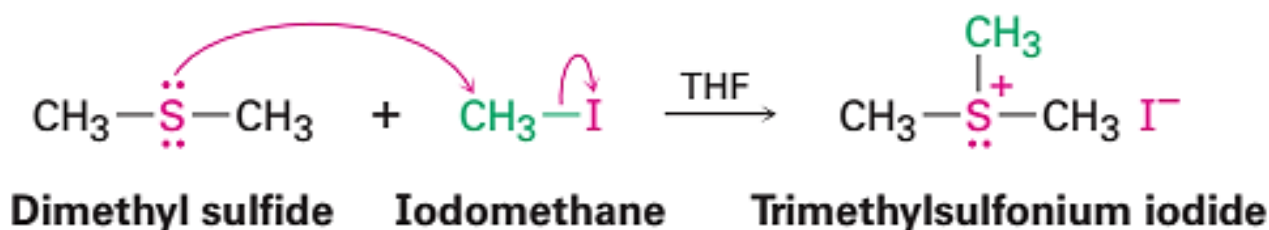
- ✓ على الرغم من التشابه الكبير في البنية بين الإيترات والسلفيدات إلا أنها تختلف عن بعضها بالخواص الكيميائية حيث تعتبر مركبات الكبريت (مثل R-S-R) أكثر نكليوفيلية من مشابهاها الأوكسجينية (مثل R-O-R) لأن:
- لأن إلكترونات التكافؤ في الكبريت تتوضع على الطبقة الثالثة (3p electron) البعيدة عن النواة وبالتالي يكون تأثير جذب النواة لها أقل بعكس إلكترونات التكافؤ في الأوكسجين التي تتوضع في الطبقة الثانية (2p electron) وبالتالي فإن تأثير جذب النواة لها أقوى، حيث أن قدرة النكليوفيل تزداد بإزدياد قرة تخليه عن الزوج الإلكتروني.

## أيونات السلفونيوم:

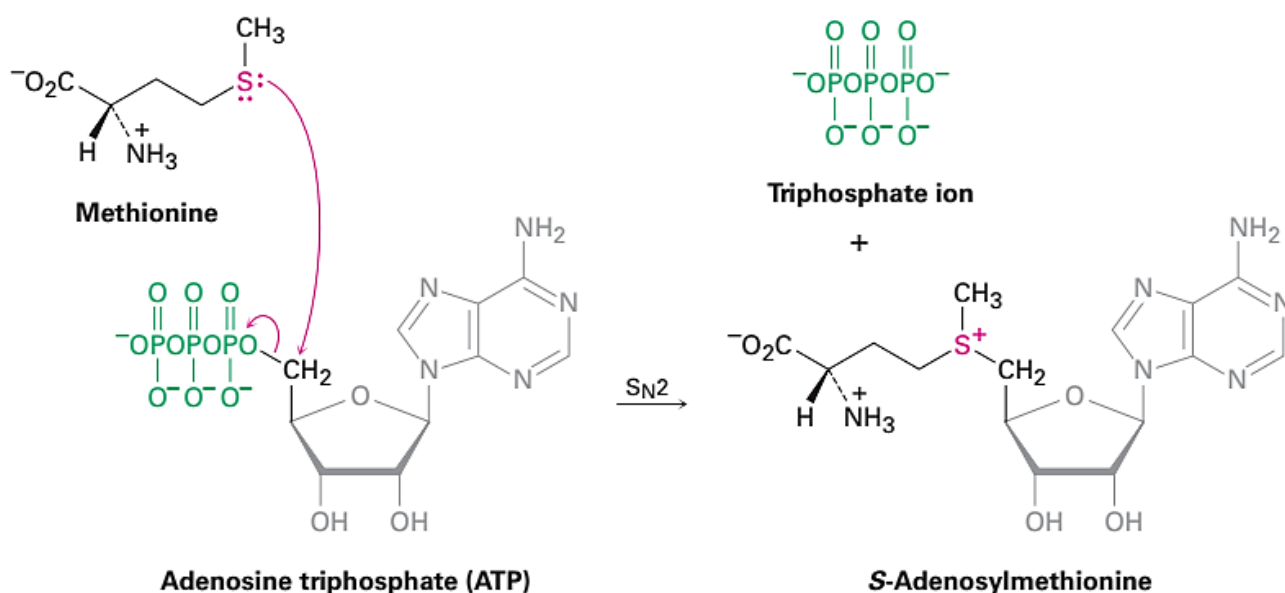
من الفصل الماضي نعلم بأن ارتباط ذرة كربون بأربع متبادلات مختلفة يجعل لها صفة يدوية وفعالية ضوئية .

عند ارتباط الكبريت في السلفيدات بثلاث متبادلات مختلفة يكون له صفة يدوية وبالتالي يصبح له فعالية ضوئية.

بخلاف مركبات دي ألكيل إيتتر تتفاعل مركبات دي ألكيل سلفيدات بسرعة مع هاليدات الألكيل الأولية بتفاعل استبدال من النوع  $S_N2$  لإعطاء أيونات السلفونيوم  $R_3S^+$ .



في الأحياء يتجسد هذا التفاعل من خلال تفاعل الحمض الأميني الميثونين مع الأدينوزين ثلاثي الفوسفات ليعطي S-adenosylmethionin (S-أدينوزيل ميثونين)، الذي يلعب دور هام في تفاعلات الاستقلاب، وتفاعلات المثيلة.

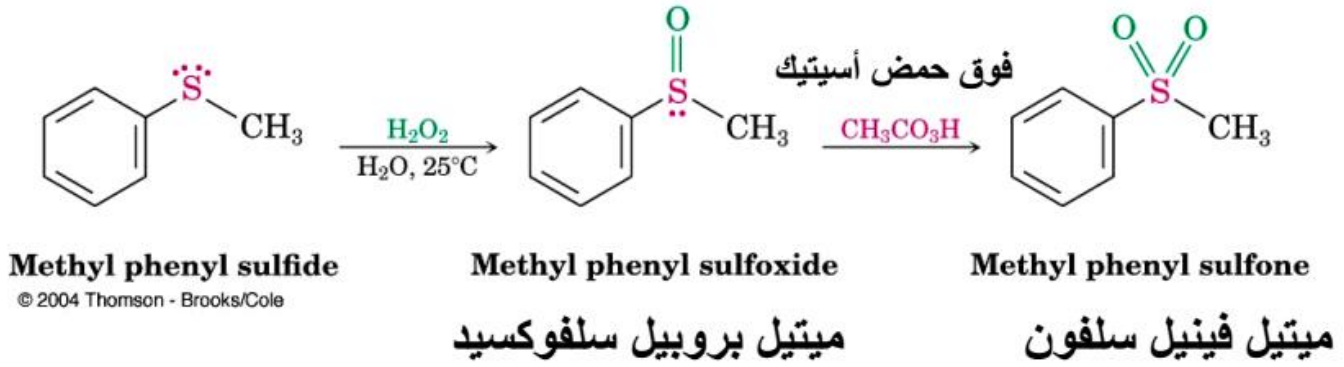


## سلفوكسيد وسلفون:

هناك فرق آخر بين الإيترات والسلفيدات وهو أن **السلفيدات تتأكسد** بسرعة عند معاملتها بالماء الهيدروجيني  $\text{H}_2\text{O}_2$  بدرجة حرارة الغرفة  $25^\circ\text{C}$  ويتشكل

**السلفوكسيد الموافق  $R_2SO$** .

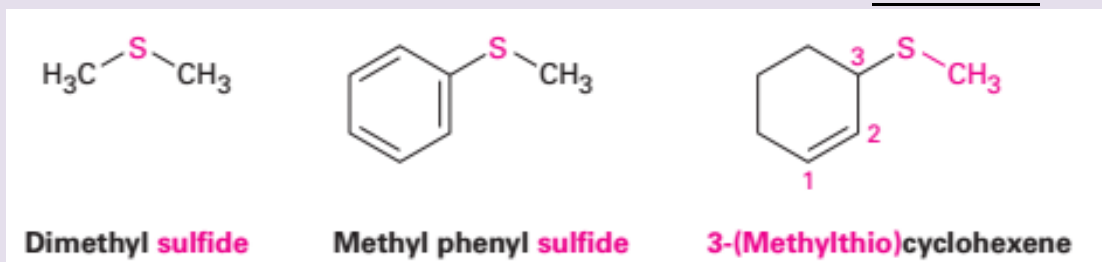
**الأكسدة** اللاحقة **للسلفوكسيد** بفوق حمض (peroxyacid) مثل: فوق حمض أسيتيك  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  يؤدي لتشكل **سلفون  $R_2SO_2$** .



### أنواع الإيثرات:

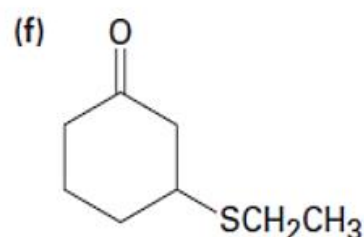
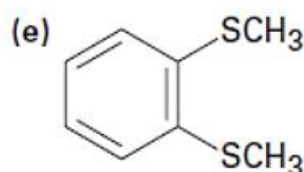
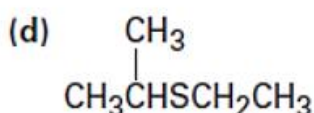
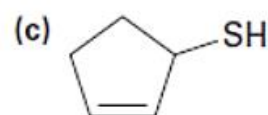
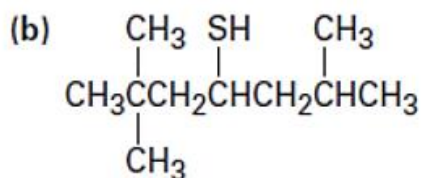
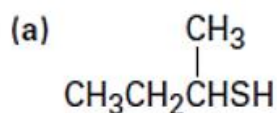
- الإيثرات الأليفاتية: تتصل فيها ذرة الهيدروجين بمجموعتي ألكيل مثل: دي إيثيل إيثير.
- الإيثرات الأروماتية: تتصل فيها ذرة الأوكسجين بمجموعتي أريل أو تكون إيثرات حلقية.
- الإيثرات المختلطة: تتصل فيها ذرة الأوكسجين بمجموعة أريل ومجموعة ألكيل.
- الإيثرات الحلقية: تكون الرابطة الإيثرية جزء من الحلقة.

- معلومة لم تذكر من قبل الدكتور ولكننا استخدمناها في التمرين في الأسفل:
- **تسمية السلفيدات:** إن السلفيدات في تسميتها متتابعة للإيثرات حيث :
- نضع **سلفيد** كلاحقة بعد اسم الألكان في تسمية الألكانات البسيطة.
- ونضع **ألكيلثيو** كسابقة قبل اسم الألكان في حالة **السلفيدات المعقدة** (في الإيثرات كنا نضع ألكوكسي كسابقة)



تمرين:

- سم المركبات التالية:



الحل:

(a) 2-بوتان ثيول

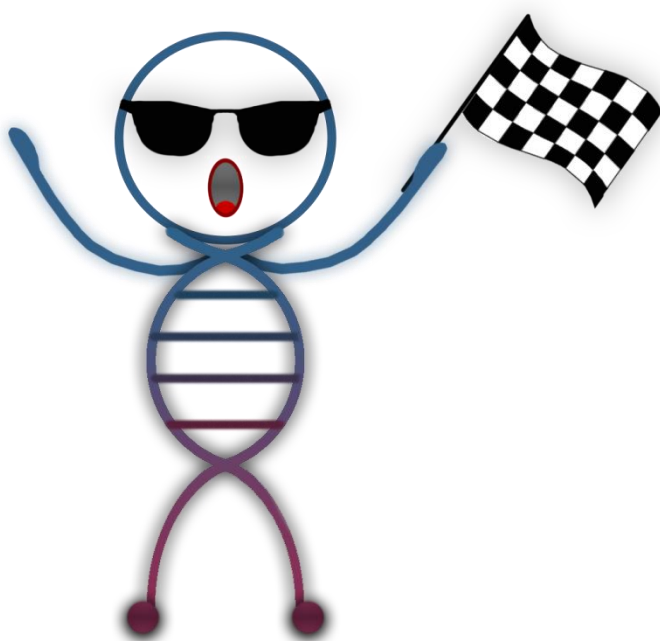
(b) 6,2,2-تري ميثل-4-هبتان ثيول

(c) 2-سيكلو بنتن-1-ثيول

(d) إيثل إيزوبروبيل سلفيد

(e) O-Di(methylthio)benzene

(f) 3-(إيثلثيو)سيكلو هكسانون



إلى هنا تنتهي محاضرتنا  
نلتاقم في محاضرة قادمة  
إن شاء الله



**AL ANWAR**  
ESTABLISHMENT

