

# الباب العاشر

## المركبات الكبريتية

---

- ١ - مقدمة .
  - ٢ - الكحولا الكبريتية ، أو الثيولات ، أو المركباتان .
    - ١ - تحضيرها .
    - ب - خواصها الكيماوية .
  - ٣ - ثيو الايشيرات أو الكبريتيدات .
    - ١ - تحضيرها .
    - ب - خواصها الكيماوية .
-



# الباب العاشر

## المركبات الكبريتية

### SULPHUR COMPOUNDS

١ - مقدمة :

الكبريت من عناصر المجموعة السادسة في الجدول الدوري مثل الأكسجين ولذا فهو قادر على تكوين مركبات تحل فيها ذرات الكبريت محل ذرات الأكسجين. والأكسجين والكبريت من أول العناصر التي يمكنها تكوين أيونات سالبة. ولعله من المفيد أن نحاول المقارنة بين المركبات العضوية لسلك من الأكسجين والكبريت بحكم وجودهما في مجموعة واحدة في الجدول الدوري. ويمكن بنا دائما أن نضع في أذهاننا نوتا من الموازنة بين مجموعتي مركبات الأكسجين والكبريت لتعرف مدى التماثل والاختلاف بينهما .

ولكي تكون هذه الدراسة واضحة لا بد أن نبدأ بفهم التركيب الإلكتروني لسلك من العنصرين . الأكسجين يوجد في الدورة الثانية من الجدول الدوري وغلاف التكافؤ *Valency shell* هو الغلاف الإلكتروني الثاني في الذرة ويتركب هذا الغلاف من أربعة مدارات إلكترونية *orbitals* هي مدار *s* ، وثلاث مدارات *p* ، كما يحتوي هذا الغلاف على ستة إلكترونات . فإذا وزعنا هذه الإلكترونات على المدارات الأربعة نجد أن مدار *s* ، واحد مدارات *p* ، يحتوي كل منهما على زوج من الإلكترونات وأما مدار *d* ، الباقيان فيحتوي كل واحد منهما على إلكترون منفرد وذلك كما يلي :

orbital	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
electrons	2	2	1	1

وبناء على هذا التوزيع يستطيع الأكسجين أن يتفاعل بأحد الطرق الآتية : -

(١) لاكتساب الكترونين وتكوين ثمانى الكترونى فى غلاف التكافؤ وبذا يتكون أيون سالب كما فى حالة أكسيد الصوديوم ، وهذا لا يتم إلا مع العناصر الشديدة الرغبة فى جذب الشحن الموجبة .

(٢) إشراك الإلكترونين المنفردين فى مسارى  $p$  ، مع الكترونين منفردين من ذرة أخرى أو ذرتين أخريين وتكوين رابطتين تعاونيتين كما فى جزىء الماء  $H-O-H$  أو جزىء الايثير  $R-O-R$  .

(٣) إلى جانب الارتباط التعاونى فان زوجى الإلكترونات الخاصين بذرة الأكسجين الموجودين فى مسارى  $s$  ، واحدمسارات  $p$  ، يستطيعان أن يكونا رابطتين ممولتين من جانب واحد Coordinate bond مع أى عنصر يحتوى على مسار فارغ كما فى التكوينات المعقدة المختلفة التى يكونها الاستيائل أسيتون والايثيرات . من هنا نرى أن الأكسجين لا يستطيع أن يكون أكثر من رابطتين تعاونيتين وأن الأكسجين فى أغلب مركباته ثمانى التكافؤ .

(٤) وفى حالات قليلة يحدث تمويل لذرة الأكسجين بعد أن تتجمع الستة الكترونات التى فى الذرة فى ثلاثة مسارات تاركة المسار الرابع فارغاً ليصلح لأن يمتلئ بالتمويل من جانب واحد ويكون الأكسجين فيه القابل acceptor .

أما ذرة الكبريت فان تركيبها يماثل تركيب ذرة الأكسجين إلا من ناحية واحدة وهى عدد المسارات الالكترونية فى غلاف التكافؤ وذلك بأن ذرة

الكبريت تقع في الدورة الثالثة وغلاف تكافؤها هو الثالث وهذا يحتوى على تسعة مسارات الكترونية ولكن عدد الالكترونات ستة كما في ذرة الاكسجين وذلك كما يلي :

orbital	3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>	3d
electrons	2	2	1	1	0

هذه الالكترونات الستة يمكن أن تتوزع بإحدى طريقتين :

(١) كما سبق ذكره في الاكسجين .

(٢) تتوزع الالكترونات الستة فرادى على ستة مسارات الكترونية تشمل مسارات s ، p ، d ، وهذا فان تكافؤ ذرة الكبريت يمكن أن يكون ثنائيا ورباعيا وسداسيا . ولو أن هذا للتكافؤ الاخير لا يحدث إلا مع العناصر الشديدة الجذب للشحن السالبة مثل ، الفلور ، .

ويمكن تلخيص الفروق الرئيسية بين عنصرى الاكسجين والكبريت في الآتى :

(١) يكون الاكسجين عددا من الروابط أقصاه ٤ أربعة ، اثنان منها تعاوניתان واثنان مولتان من جانب واحد ، أما الكبريت فانه يكون عددا من الروابط أقصاه ستة كلها تعاونية كما يمكنه أن يسلك م-٤ الاكسجين .

(٢) الكبريت بحكم وضعه في الدورة الثالثة في الجدول الدورى أقل ميلا لتكوين الروابط المتعددة من الاكسجين وهذا يفسر بلا شك عدم ثبات (S = S) ، (S = O) ، بالمقارنة بالتركيب (O = O) .

(٣) الكبريت أكثر حموضة من الاكسجين وهذه الحقيقة على عكس ما هو متوقع نظريا لان الفرق في جذب الشحن السالبة فى الرابطة O-H ، أكبر بما

في حالة الرابطة  $H-S$  ، وكذلك الايون  $O^{--}$  ، أصغر من الايون  $S^{-}$  ، ولعل هذه الحقيقة العكسية راجعة إلى عدم تجمع  $H_2S$  ، ومشتقاته بينما تظهر ظاهرة التجمع بشدة في  $H_2O$  ، ومشتقاته بسبب الرابطة الإيدروجينية hydrogen bond القوية في المشتقات الأخيرة والتي ينعدم نظيرها في المركبات الكبريتية . بمعنى آخر فإن ذرة الإيدروجين لا يمكنها أن ترتبط ذرتي كبريت بينما تستطيع أن ترتبط - عن طريق رابطة إيدروجينية - ذرتي أكسجين . لهذا نجد ، أن جزيئات الماء والكحولات لها خاصية التجمع بينما المركباتان وكبريتور الإيدروجين تنعدم فيها ظاهرة التجمع .

وحقيقة زيادة حموضة الكبريت عن الأكسجين تبدوا واضحة في كل مركباته الإيدريدية ، فبينما نجد أن ثابت التأين لكبريتيد الإيدروجين يساوي  $3.1 \times 10^{-7}$  نجد أن ثابت التأين للماء هو  $2 \times 10^{-16}$  . كذلك نجد أن المركباتان حامضية بوضوح بينما الكحولات المقابلة ضعيفة جدا في حموضتها .

(٤) الكبريت له ميل أكبر كثيرا من الأكسجين لتكوين روابط عمولة من جانب واحد ويرجع هذا إلى كبر حجم الكبريت وبعد إلكترونات غلاف التكافؤ عن النواة الموجبة مما يجعل هذه الإلكترونات أكثر مقدرة على تكوين مثل هذه الروابط . والدليل على ذلك هو ثبات مركبات السلفونيوم *sulphonium* بالنسبة لمركبات الأكسونيوم *oronium* كما أن الكبريت له مركبات ثابتة لانظير لها في مركبات الأكسجين مثل مركبات السلفوكسيد *sulphoxide* ، والسلفون *sulphone* .

(٥) يمتاز الكبريت بقدرة لا يشاركون فيها الأكسجين وهي تكوين سلاسل كبريتية بها ذرات عديدة من الكبريت ، وقد يصل عدد هذه الذرات إلى ثمانية كما هو الحال في الكبريت العنصري نفسه ، هذا إلى جانب وجود هذه الظاهرة في مركبات عديدة الكبريتيد ، *pelysulphide* . أما الأكسجين فأقصى عدد

لذراته في سلسلة له في مركباته هو ،٣، كما هو الحال في ، فوق الاكسيد ،  
peroxides وهذه شديدة النشاط وغير ثابتة .

سبق أن ذكرنا أن الكبريت بصفته في المجموعة السادسة قادره على تكوين  
مركبات تحمل فيها ذرات الكبريت محل ذرات الاكسجين . وبناء على هذا توجد  
الكحولات الكبريتية أي المركباتات - الاثيرات الكبريتية - الاحماض  
الكبريتية - والكتونات الكبريتية وهكذا . وأم هذه المركبات هي الكحولات  
والاثيرات الكبريتية ونواتج اكسبتها .

### ٢ - الثيو كحولات أو الثيولات أو المركباتات

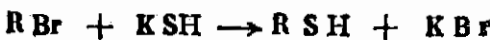
Thioalcohols, Thiols or Mercaptans

الكحولات الكبريتية الأليفاتية تسمى « المركباتات mercaptans » وذلك  
لقدرتها على تكوين مشتقات زئبقية غير ذائبة .

والمجموعة النشطة في الكحولات الكبريتية هي « SH - » وتسمى بمجموعة  
« ثيول thiol » ، فالمركب « C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH » يسمى « إيثان ثيول ethane thiol » ، أو  
« إيثايل مركباتان ethyl mercaptan » .

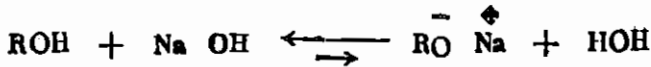
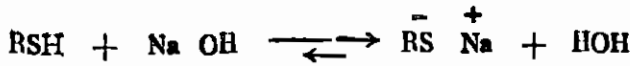
### أ - تحضير الكحولات الكبريتية «الثيولات»

يمكن تخليق هذه الكحولات بتفاعل هاليدات الألكيل مع كبريتيد الصوديوم  
أو البوتاسيوم الإيدروجيني حيث يستبدل الهالوجين بمجموعة الكبريتيد .



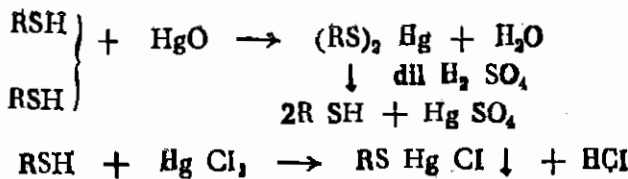
ب - خواص وتفاعلات المركبات : ،

(١) الثيولات لها خاصية حامضية ملحوظة وكبيرة إذا ما قورنت بالكحولات ولذا تتفاعل مع القلويات مكونة أملاحا ذائبة لا تتحلل مائيا بسهولة بعكس الالكوكسيدات القلوية التي تكونها الكحولات .



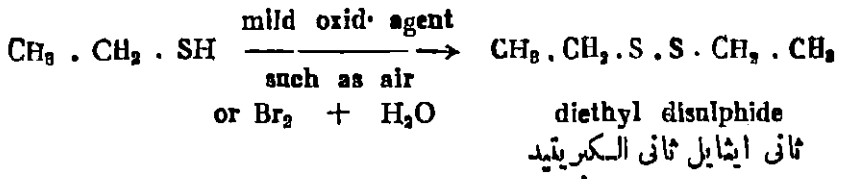
ويرجع ثبات هذه الأملاح إلى أن « الثيولات » تعتبر أكثر حموضة من الماء في حين أن الماء أكثر حموضة من الكحولات . وتستغل خاصية ذوبان الثيولات في القلويات في تخليص البترول الخام من المركبات الموجودة فيه والتي لا يرغب في وجودها لرائحتها ولأن نواتج إحتراقها هي ثاني وثالث أكسيد الكبريت وهذان عبارة عن أندريدي أحماض تعمل على تآكل أجزاء آلات الإحتراق وتتم عملية التخلص من هذه المركبات بتحويلها إلى أملاحها التي تذوب في الماء ولا تتطاير أثناء عمليات التقطير .

(٢) تتفاعل الثيولات مع أملاح الزئبق والفضة مثل كبريتور الإيدروجين معطية أملاح غير ذائبة تتحلل مباشرة بالأحماض القوية حيث يسترجع الأصل ، الثيولى ، وذلك كما يتضح من المعادلات :



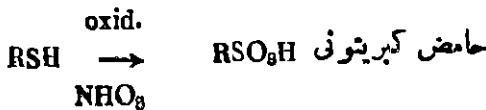
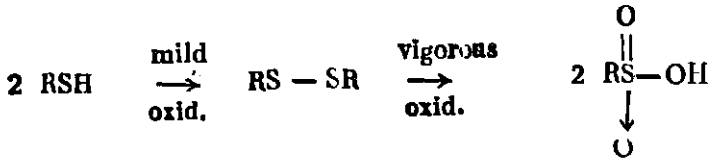


(٣) الجواهر المؤكسدة تتفاعل مع « الثيولات » وينحصر تفاعل هذه الجواهر مع ذرة الكبريت ذاتها وتبقى السلسلة الكربونية بعيدة عن أى تأثير وتختلف نواتج الاكسدة باختلاف قوة الجواهر المؤكسد .



وهذا التفاعل يصور لنا سهولة تكوين الرابطة ( — S — S — ) التى هى من خواص ذرة الكبريت .

أما إذا كان الجواهر المؤكسد قويا ، مثل حامض النريك ، فان مركب ثنائي الكبريتيد يتحلل متأكسدا إلى « حامض كبريتونى » ،



الاحماض الكبريتونية لها خاصية التارجح مثل الاحماض الكربوكسيلية وحامض الكبريتيك ، وهذا مما يضمن عليها ثباتا فلا تتأثر بالجواهر المؤكسدة . ولهذا الاحماض مشتقات كمشغقات الاحماض الكربوكسيلية . من هاليدات وإسترات وأميدات وكلها يمكن الحصول عليها بطرق مشابهة للطرق المتبعة فى تحضير مشتقات الاحماض الكربوكسيلية . والاحماض الكبريتونية قوية

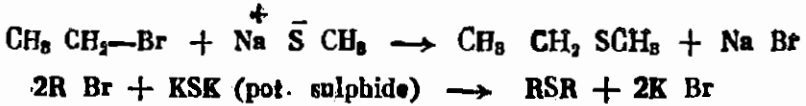
وثنأين إلى مدى بعيد مثل حامض الكبريتيك وإذا فإنها تذوب بسهولة في الماء .

• • •

### ٢- الثيوإثيرات (الكبريتيدات) (Thioethers (sulphides)

أ- تحضيرها :

يمكن تحضير ثيوإثيرات مثل  $C_2H_5-S-C_2H_5$  ثيوإثير أو ثاني إيثايل كبريتيد ؛  $C_2H_5-S-CH_3$  ميثايل إيثايل ثيوإثير أو ميثيل إيثايل كبريتيد كما يلي :



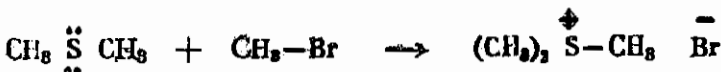
وهذا يماثل تحضير الإثيرات .

ب- تفاعلاتها Reactions :

يمكن تلخيص تفاعلات ثيو الإثيرات فيما يأتي :

١ - لا تتأثر ثيو الإثيرات في الوسط القلوي كما أنها لا تتفاعل مع أكسيد الزئبق .

٢ - تتفاعل ثيو الإثيرات مع هاليدات الإلكيل بتكوين رابطة موهلة من جانب واحد عن طريق زوج الكترولونات خاص بذرة الكبريت وينتج عن ذلك هاليدات السلفونيوم ومن ذلك تحضير بروميد ثالث ميثايل سلفونيوم .



(trimethyl sulphonium bromide)

وهاليدات ثالث السكيل السلفونيوم ،  $R_3S^+ \bar{X}$  ، تتأين كلية في محاليلها إلى أيون ثلاثى السلفونيوم الموجب وأيون الهالوجين السالب وتعتبر أملاحا لمركبات إيدروكسيد السلفونيوم  $R_3S^+OH^-$  شديدة القاعدية .

وهذه الأملاح تشبه أملاح ، رابع الامونيوم *quaternary ammonium* ، التى تشمل على أيون رباعى الامونيوم الموجب .

٣ - تفاعل ثيو الإيثيرات مع الجواهر المؤكسدة بسهولة وتختلف فى هذا عن الإيثيرات . ونواتج الأكسدة عبارة عن مركبات ثابتة تعرف بمركبات السلفوكسيد *Sulphoxides* والسلفون *Sulphones* ولا نظير لها فى مركبات الألكسجين حيث أن مركبات ، فوق أكسيد الإيثير *ether peroxides* ، عديمة الثبات .

