
الباب الثامن :

الإثيرات

التسمية

تحضير الإثيرات

انتزاع عناصر الماء من جزأين من الكحولات

تحضير وليمسون

خواص الإثيرات

بعض الإثيرات الهامة

أبيوكسيدات (أو كسيرانات) أكسيد أثيلين

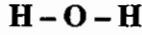
المتاثلات الكبريتية للإثيرات

الأسئلة

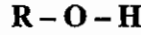
الباب الثامن :

الإثيرات

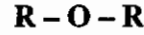
لقد سبق وأن رأينا أنه يمكن اعتبار الكحولات على أنها مشتقات للماء باستبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة ألكيل. وبالرغم من أنه لا توجد علاقة كيميائية بين الإثيرات والماء إلا أنه يمكن ربطها تركيبياً بالماء باستبدال ذرتي الهيدروجين بمجموعتين عضويتين. والإثيرات متماثلات أيزوميرية للكحولات التي تحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون.



ماء



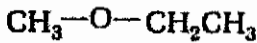
كحول



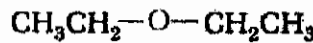
إثير

التسمية :

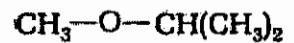
الإثيرات يمكن أن تكون أليفاتية أو أروماتية أو مختلطة كما أن المجموعات العضوية يمكن أن تكون متشابهة أو مختلفة. وكثيراً ما تستعمل الأسماء الشائعة وغالباً ما تذكر كلمة إثير يتبعها اسم كل مجموعة عضوية.



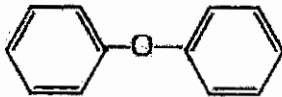
إثير مثيل إثيل



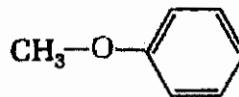
إثير ثنائي إثيل



إثير مثيل ايزو بروبيل



إثير ثنائي فينيل

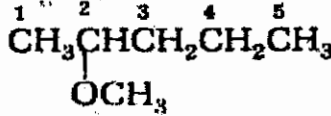


إثير مثيل فينيل

(أنبول)

والمجموعة RO- تسمى مجموعة الكوكسيل (CH₃O ميثوكسيل) في نظام يوباك

تسمى الإثيرات على أنها مشتقات الكوكسية للهيدروكربونات مثل :



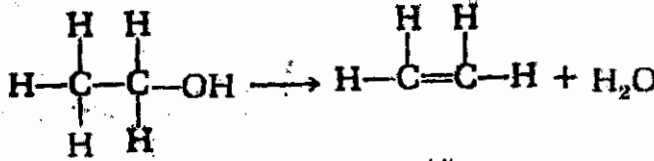
تحضير الإثيرات :

غالبًا ما يتم تحضير الإثيرات من الكحولات بإحدى الطرق الآتية :

انتزاع عناصر الماء من جزأين من الكحولات :

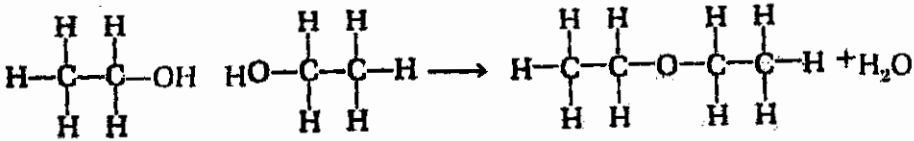
عند انتزاع عناصر الماء من كحول يمكن أن يتم الانتزاع من نفس الجزئ لتكوين الكين،

كما يلي :



إثيلين

أو من بين جزئين لتكوين إثير كما يلي :



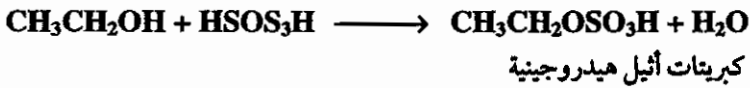
إثير إثيلي

ويمكن عمليًا التحكم في مسار التفاعل ليعطي ألكينًا أو إثيرًا طبقًا لظروف التفاعل.

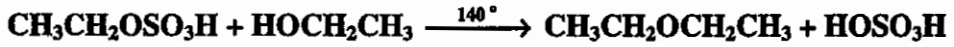
كثيرًا ما يستخدم حمض الكبريتيك كعامل لانتزاع عناصر الماء. عند تصنيع المخدر الشائع (

إثير إثيلي) تتم إذابة الإيثانول في حمض كبريتيك لتكوين كبريتات إيثيل الهيدروجينية

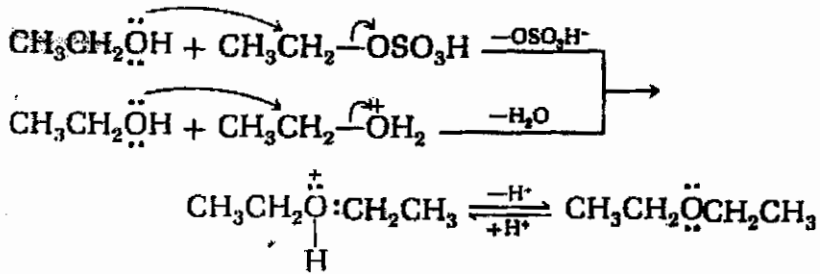
الوسيلة.



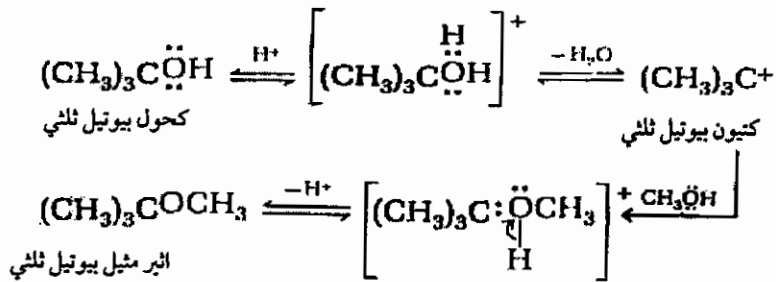
بعد ذلك يتم تسخين المحلول إلى حوالي 140° مع إضافة زيادة من الكحول حيث يتقطر الإثير.



ويمكن اعتبار التفاعل على أنه إحلال نيوكليوفيلي $\text{S}_{\text{N}}2$. يحل الكحول (نيوكليوفيل) محل أيون كبريتات هيدروجينية أو محل جزئ ماء.



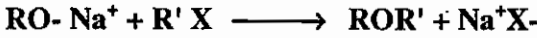
وعند درجة 140° يكون الناتج الرئيسي هو الإثير. بينما عند درجات مرتفعة (180° مثلاً) ينتج الأثيلين من خلال تفاعل انتزاع. هذا وإذا كانت إحدى مجموعات الألكيل في جزئ الإثير مجموعة ثلثية يمكن أن يتم بواسطة أيون كربونيوم أي بواسطة ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$.



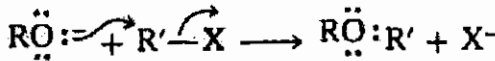
وفي هذه الأحوال غالبًا ما تجري هذه التفاعلات على البارد وذلك لأن الكحولات الثلثية تتحول إلى ألكينات بسهولة بانتزاع عناصر الماء.

تخليق وليمسون : (Williamson Synthesis) :

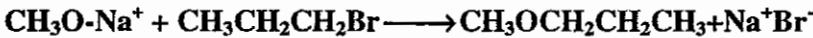
وليمسون بتصميم طريقة عامة لتخليق الإثيرات في حالة نقية. والمواد المتفاعلة عبارة عن الملح الصوديومي للكحول أو للفينول وهاليدات أو كبريتات الألكيل .



والتفاعل في هذه الحالة هو إحلال نيوكليوفيلي $\text{S}_{\text{N}}2$ وتحصل فقط في حالة ما إذا كانت R- مجموعة ألكيلية أولية أو ثانوية. والنيوكليوفيل هو أيون ألكوكسيد فينوكسيد .



ومجموعات R , R يمكن أن تكون متشابهة أو مختلفة. والمادتان المتفاعلتان (الملح الصوديومي وهاليد الألكيل) يمكن تحضيرها من الكحولات والتسلسل التالي يوضح تحضير إثير ٤ - بروبيل :

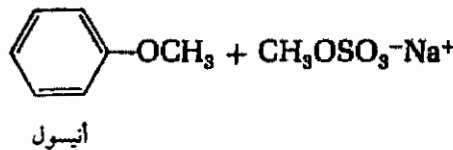
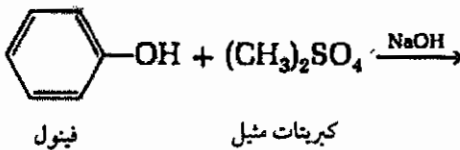


ميثوكسيد صوديوم

بروميد - بروبيل

إثير مثيل ٤ - بروبيل

وكبريتات الألكيل تستخدم كثيرًا لتحضير إثيرات الفينولات



خواص الإثيرات :

إثير ثنائي مثيل ومثيل أثيل عبارة عن غازات. بينما إثير ثنائي أيشل والأفراد الأعلى في سلسلة الإثيرات الأليفاتية عبارة عن سوائل. والإثيرات الأروماتية سوائل أو مواد صلبة. والإثيرات شحيحة الذوبان في الماء.

والإثير (أثير أثيل) مذيّب جيد لكثير من المركبات العضوية ولذا فهو يستخدم كثيراً في استخلاص المواد العضوية.

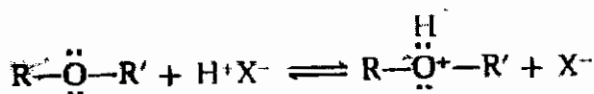
والإثير ضئيل الذوبان في الماء وينفصل عن الماء مكوناً طبقة فوق سطح الماء. كما أن درجة غليانه المنخفضة (35°) تجعل عملية التخلص منه وكذا استرجاعه سهلة.

والإثير شديد الاشتعال جداً ولذا يجب الحذر الشديد عند تداوله. كما أنه سهل التأكسد بالهواء مكوناً بيروكسيدياً غير متطاير قابلاً للانفجار. لهذا عند تقطير المستخلصات الإثيرية يجب تفادي التبخير إلى الجفاف بالتسخين الشديد .

والخاصية الكيميائية الملحوظة للإثيرات هي قلة نشاطها. فالارتباط الإثيري لا يتأثر بالأحماض أو القواعد المخففة ولا بالعديد من العوامل المؤكسدة أو المختزلة. ولا تتفاعل الإثيرات مع فلز الصوديوم. وهذه الخاصية تميز الإثيرات عن متمثلاتها الكحولات.

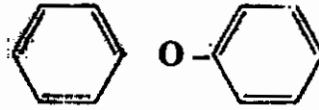
وعموماً الإثيرات تشبه الهيدروكربونات المشبعة في كونها خاملة كيميائياً وتتصرف الإثيرات كقواعد ضعيفة وترجع هذه الخاصية القاعدة للإثيرات إلى الزوجين من الألكترونات على ذرة الأكسجين.

ولذا فإن الإثيرات تذوب في حمض الكبريتيك المركز وبذا يمكن تمييزها من الهيدروكربونات المشبعة. وهذه الذوبانية ترجع إلى إتحاد الإثير مع البروتون لتكوين أيون ثنائي الكيل أكزونيوم.



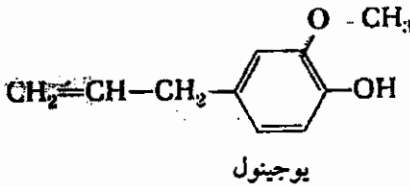
أيون ثنائي الكيل أكزونيوم

إلا أن الفرق بين التركيز اللازم للتخدير والتأثير السام كاف لاستعماله بأمان. إثير ثنائي فينيل يتكون بكميات وفيرة كنتائج ثانوي عند إنتاج الفينول بطريقة دو وهو سائل خامل ذو درجة غليان عالية ولذا يستخدم في التسخين كوسط ناقل للحرارة .

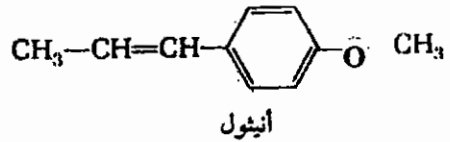


إثير ثنائي فينيل

وتحتوي بعض المواد العضوية الموجودة في الطبيعة على الارتباط الإثيري مثل يوجينول (زيت القرنفل) وأنيثول زيت أنيز (Oilofanise) .



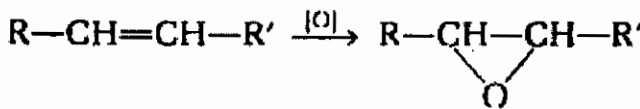
يوجينول



أنيثول

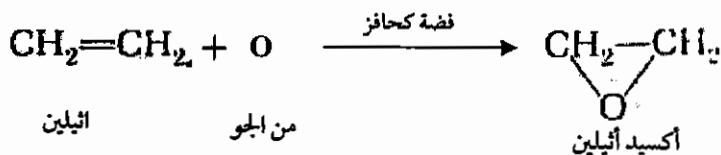
أبيوكسيدات (أو كسيرانات) أكسيد أثيلين :

يمكن تحويل الألكينات بواسطة بعض العوامل المؤكسدة إلى إثيرات حلقية تسمى أبيوكسيدات أو أو كسيرانات .

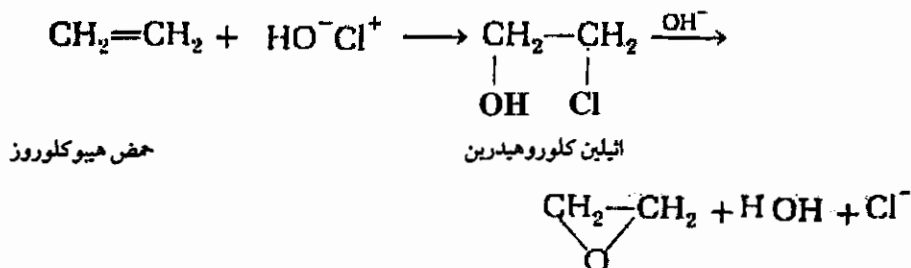


أبيوكسيدات أو أو كسيرانات

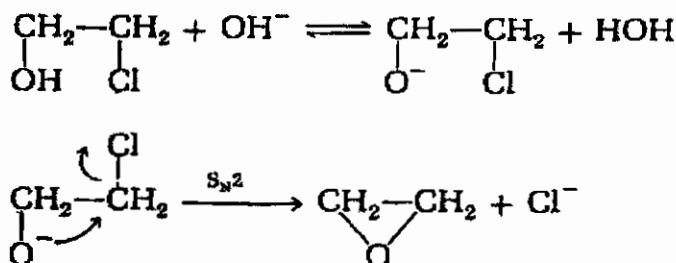
وأكسيد إيثلين هو أبسط أفراد هذه المجموعة وهو ذو أهمية تجارية ويأتي ترتيبه الثاني بين مشتقات الأثيلين حيث يأتي الكحول الأثيل في المرتبة الأولى حوالي 30% من الأثيلين المنتج يستخدم في تحضير أكسيد أثيلين. ويتم ذلك تجاريًا بطريقتين. أهمها تتضمن الأكسدة المباشرة للأثيلين بواسطة الهواء الجوي .



كما يتم تحضير أكسيد إيثيلين عن طريق إثيلين كلوروهيدروجين .

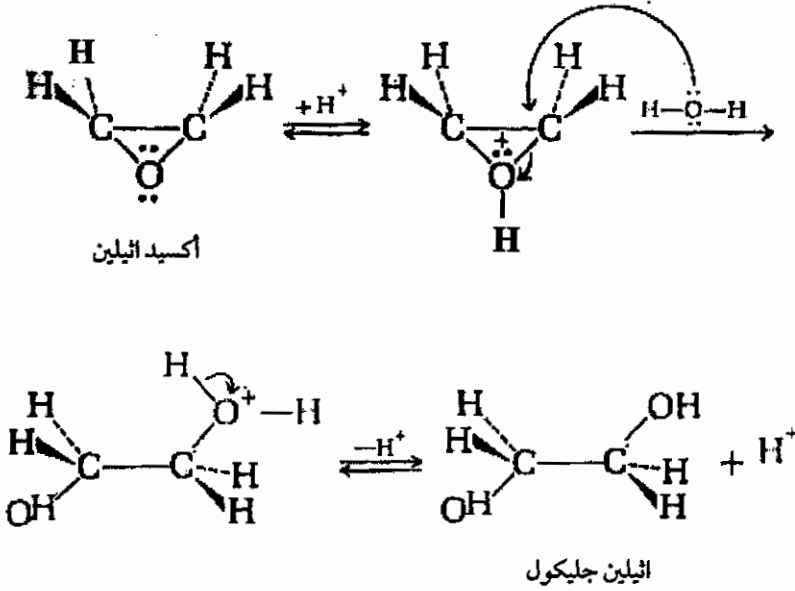


وقد سبق مناقشة الخطوة الأولى من هذه الطريقة أما الخطوة الثانية فتعتبر مثالاً لتخليق وليمسون حيث يأتي النيوكليوفيل من داخل الجزئ نفسه (intramolecular) كما هو موضح فيما يلي :

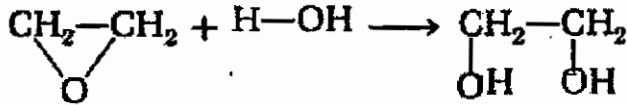


وترجع الأهمية التجارية لأكسيد إثيلين إلى نشاطه الملحوظ ولذا يمكن تحويله إلى عديد من المنتجات المفيدة. إن السهولة التي يمكن بها كسر الرابطة بين الكربون والأكسجين في جزئ أكسيد إثيلين تفوق مثيلاتها في الإثيرات العادية بمراحل. وهذا يرجع إلى أن أكسيد الأثيلين يكون مجهداً نتيجة للزوايا الصغيرة الضرورية لتركيبه.

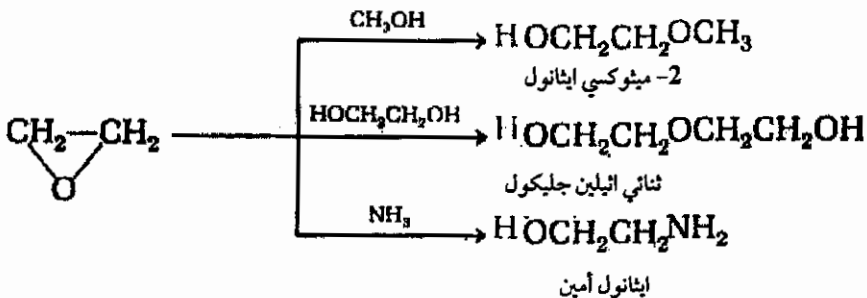
وغالبًا ما يتم فتح الحلقة في الأيبوكسيدات بوجود حافز حامضي. وفيما يلي توضيح لميكانيكية إضافة الماء إلى أكسيد إثيلين في وجود حمض لتكوين إثيلين جليكول.



والنتيجة النهائية هي إضافة جزئ من الماء وفتح الحلقة.



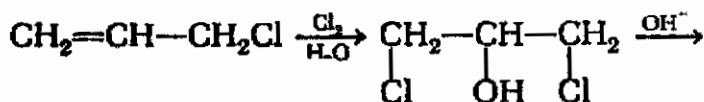
وأكثر من نصف أكسيد إثيلين المنتج يستخدم في تصنيع إثيلين جليكول وهو يستعمل أساساً كضخاد للتجمد وكذا في صناعة الألياف والأفلام. ويتفاعل أكسيد إثيلين مع عديد من النيوكليوفيلات الأخرى بالإضافة إلى الماء مثل الكحولات، الجليكولات والنشادر.



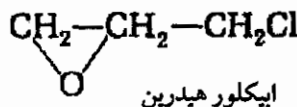
ويضاف 2- ميثوكسي إيثانول إلى وقود النفايات كمانع لتكوين بلورات الثلج. وهذه المادة تذوب في كل من الماء والمذيبات العضوية وذلك لاحتوائها على المجموعة الكحولية والرابطة الإثيرية. ولهذه المادة استخدامات عدة فهي تستعمل كمذيب للأصباغ وفي تكرير البترول كما تضاف إلى اللدائن لزيادة ليونتها.

وإيثانول أمين عبارة عن قاعدة عضوية تذوب في الماء ولها استخدامات عديدة فمثلاً تستخدم لامتصاص الغازات الحامضية وفي صناعة الثلج الجاف لاسترجاع وتركيز ثاني أكسيد الكربون.

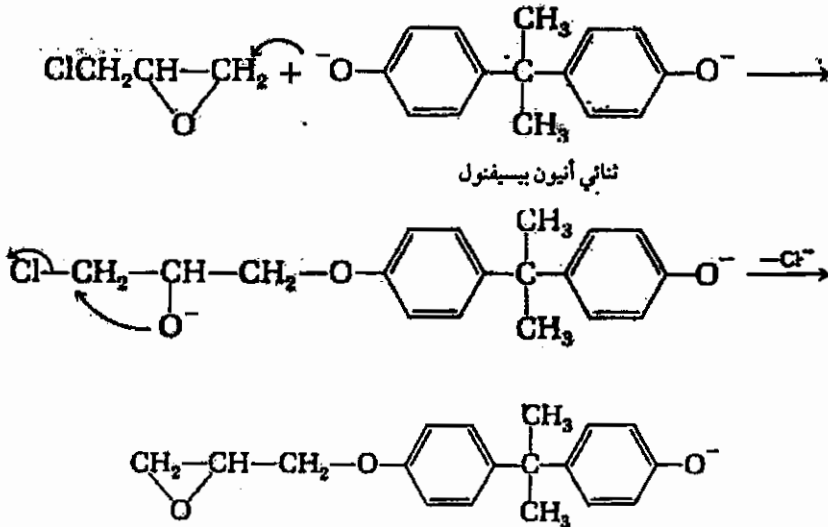
وأبيكلور هيدرين مثال آخر للإيبوكسيدات ذات الأهمية التجارية وذلك لكونه إحدى المادتين الأولتين المستخدمتين في تصنيع لدائن إيبوكسي. عند إضافة حمض هيبوكلوروز إلى كلوريد آليل ينتج 1 ، 3- ثنائي كلورو -2- بروبانول الذي يتحول في وجود قاعدة إلى إيبكلور هيدرين.



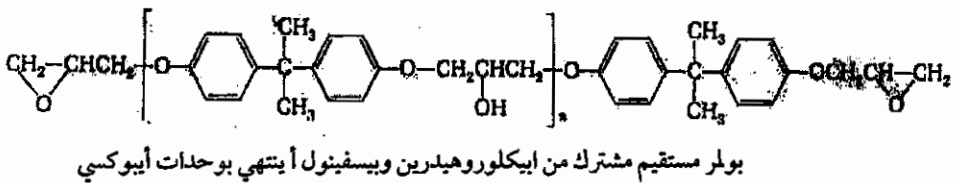
1، 3-ثنائي كلورو -2- بروبانول



أما المادة الثانية فهي بيسفينول أ (فينول ثنائي الهيدروكسيل، يسهل تحضيره من الفينول والأستون) وتتم بلمرة المادتين المتفاعلتين في وجود قاعدة ومن المعتقد أن الخطوة الأولى في عملية البلمرة هي مهاجمة أيون الفينوكسيد لحلقة الأيبوكسيد (S_N2).



ويلاحظ تكون حلقة أيبوكسيد أخرى نتيجة لإزاحة أيون الكلوريد. ونظرًا لكون بيسفينول به مجموعتان فعالتان فإن نفس التفاعل ممكن أن يتم على الطرف الثاني للفينول. وبما أنه تتكون حلقة إيبوكسيد جديدة في كل مرة فإن العملية تتكرر لبناء بموليمر به وحدات متبادلة.

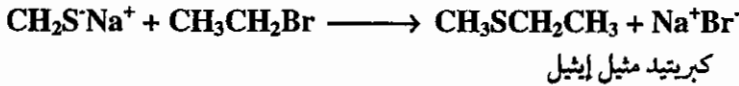
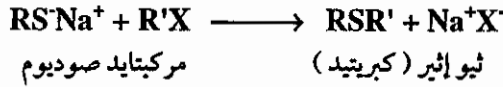


وتستعمل لدائن إيبوكسي أساسًا كطلاء واقى وذلك نظرًا لصفاتها مثل شدة الالتصاق وخولها وجميعها بين الصلابة واللينة. كما أنها تستعمل للصق المعادن والزجاج والخزف (السيراميك).

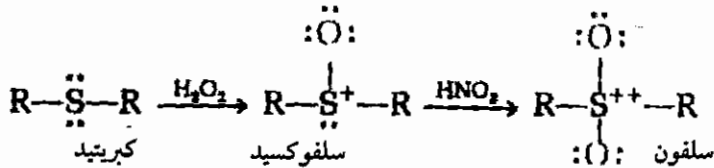
إن خمول الإثيرات العادية وشدة نشاط الأيبوكسيدات يوضح أهمية ما تحدته التأثيرات التركيبية (في هذه الحالة حلقة مجهزة) من تغيير في السلوك الكيماوي لمجموعة ما.

التمثيلات الكبريتية للإثيرات :

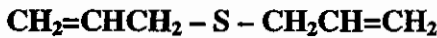
يمكن تحضير الثيوإثيرات أو كبريتيدات من المركبات بطريقة مشابهة لطريقة وليمسون .



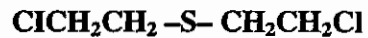
ويمكن أكسدة الكبريتيدات إلى سلفوكسيدات أو سلفونات



وثنائي ميثيل سلفوكسيد (درجة الغليان 189°) مذيّب ممتاز للمركبات القطبية حتى لبعض الأملاح. كما أنه يستخدم كوسيد في التخليقات العضوية. وكبريتيد أليل إحدى مكونات الثوم والبصل. غاز الخردل Mustard gas الذي يستعمل في الحرب الكيميائية.



كبريتيد أليل



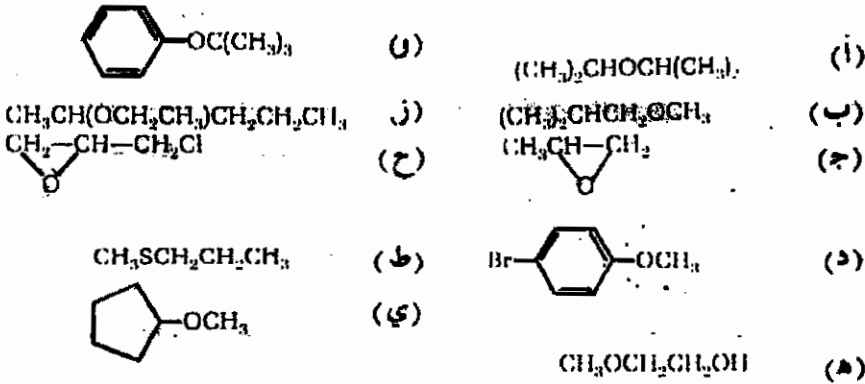
كبريتيد 2 كلورواثيل

الأسئلة

1- اكتب الصيغ التركيبية لكل مما يأتي :

- (أ) إثيرء - بروبييل
(ب) إثير مثيل بيوتيل ثلثي
(ج) 3- ميثوكسي هكسان
(د) إثير أليل
(هـ) إثير بارا - بروموفينيل إثيل
(و) ثنائي إثيلين جليكول
(ز) إثير إثيلين جليكول ثنائي مثيل
(ح) كبريتيد أيزو - بروبييل
(ط) إثير كلورو مثيل
(ى) أكسيد سس -2- بيوتين

2- اكتب أسماء لكل مما يأتي :



3- إثير أثيلء - بروبييل يمكن تحضيره بتسخين مخلوط من كحولات أثيل وء-بروبييل مع حمض كبريتيك ما هي الإثيرات الأخرى التي يمكن أن تنتج في نفس الوقت ؟ بين ذلك بكتابة المعادلات.

4- اكتب معادلات لنوعين مختلفين من إتحاد الكواشف لتحضير الإثيرات الآتية بطريقة وليمسون.

- (أ) إثير مثيل أثيل
(ب) إثير مثيل بيوتيل ثانوي

5- أيون فينو كسيل وهاليد الكيل هما فقط ذات فعالية في تخليق وليمسون للإثيرات الأروماتية (مثل إثير فينيل ء - بيوتيل). اكتب معادلة لهذا التفاعل وبين لماذا لا يمكن استخدام الألكوكسيد وارييل هاليد ؟

6- اكتب معادلات لكل مما يأتي ووضح إذا لم يحدث تفاعل.

(أ) إيثانول + حمض كبريتيك 140°م

(ب) إثير ء-بيوتيل + محلول مائي لهيدروكسيد صوديوم عند درجة الغليان

(ج) إثير مثيل ء - بيوبيل + زيادة من حمض هيدروبروميك الساخن

(د) إثير ء - بروبييل + فلز صوديوم

(هـ) بيوتوكسيد (ثلاثي) بوتاسيوم + يوديد أثيل

(و) إثير أثيل + حمض كبريتيك مركز بارد

7- عند معاملة سس -1- برومو -2- مثيل بنتان حلقي بمشوكسيد صوديوم ينتج إثير واحد فقط هو ترانس -1- ميثوكسي -2- مثيل بنتان حلقي. ارسم المرحلة الانتقالية التي توضح هذه النتيجة. مع ملاحظة أن ميثوكسيد صوديوم قاعدة قوية. ما هي نواتج التفاعل الأخرى المتوقعة ؟

8- اشرح لماذا تنتج حصيلة عالية من مركب إثير مثيل بيوتيل ثلاثي عند معاملة مخلوط من ميثانول وكحول بيوتيل ثلاثي بحمض بينما يتكون قليل من إثير مثيل ولا يتكون إثير بيوتيل ثلاثي.

9- مبتدئاً بأكسيد أثيلين اكتب معادلات لتخليق المركبات التالية:

(ج) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

(أ) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

(د) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$

(ب) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$

10- إثير مجهول عندما يسخن مع زيادة من حمض هيدروبروميك يعطي 1 و 4- ثنائي بروموبوتان كناتج وحيد. اكتب تركيب الإثير ومعادلات التفاعلات.

11- ما هي الاختبارات الكيماوية التي تميز بين المركبات في كل زوج ؟ اشرح الملاحظات الظاهرة في كل اختبار.

(أ) إثير ء- بروبييل وهكسان

(ب) إثير فينيل أثيل وإثير فينيل أليل

(ج) 2- بيوتانول وإثير مثيل ء- بروبييل

(د) فينول وأيسول