

الباب الخامس الإشارات

- ١ - مقدمة - التسمية .
- ٢ - طرق تحضير الإشارات .
- ٣ - تفاعلات الإشارات .

الباب الخامس

الإثيرات ETHERS

١ - مقدمة - التسمية

يرمز لهذه المركبات العضوية بالرمز R. O. R. وغالبا ما ينظر إلى الإثيرات كالألكيلية والاريلية على أنها مجموعة واحدة. ويقال للإثيرات التي تحتوى على مجموعتي الكيل، أو مجموعتي أريل، متشابهتين أنها إثيرات بسيطة بينما يقال للآخرى التي تختلف فيها المجموعتان المرتبطتان بذرة الأكسجين أنها إثيرات مختلطة.

وعند تسمية الإثيرات عامة نذكر كلمة «إثير ether» متبوعة باسم المجموعة أو المجموعتين الكربونيتين إن كانتا مختلفتين فمثلا :

CH_3OCH_3 (methyl ether) إثير الميثايل	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5$ (ethyl ether) إثير الأيثايل	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ إثير البروبايل ميثايل n-propyl methyl ether
(or dimethyl ether)	(or diethyl ether)	
أو إثير ثاني الميثايل	أو إثير ثاني الأيثايل	
	(or ether)	

أما في الطريقة المسماة للتسمية فينظر إلى الإثيرات على إنها مشتقات الكوكسيدية للايدروكربونات وعندما تكون إحدى مجموعتي الإثير أكبر من الأخرى يعتبر الإثير الكوكسيد الكوكسيد للايدروكربون الأكبر. فمثلا :

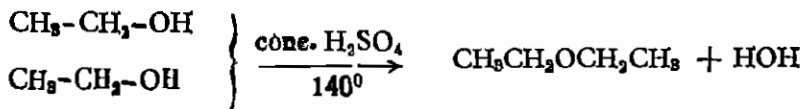
$\text{CH}_3\text{O C}_2\text{H}_5$ methoxy ethane ميثوكسي إيثان	CH_3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O CH} - \text{CH}_3$ 2-ethoxy propane ٢ - إيثوكسي بروبان
--	---

ويعتبر الإيثير أو (الإيثير الايثايل) مذيباً لمجموعة كبيرة من المركبات العضوية مالم تكن لهذه المركبات خاصية تأين ملحوظ مثل الاملاح، أو كانت تحتوي على عدد كبير من مجموعات الايدروكسيل مثل السكريات، أو كانت ذات وزن جزيئى كبير . وغالبا ما نجد أن المواد التى تذوب فى الايثير لا تذوب فى الماء.

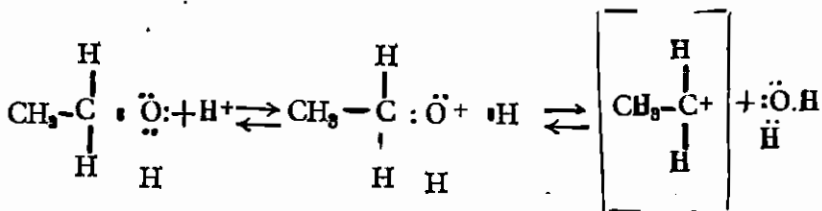
٢- الطرق العامة لتحضير الايثيرات Methods of Preparation

أ - ازالة الماء من الكحولات :

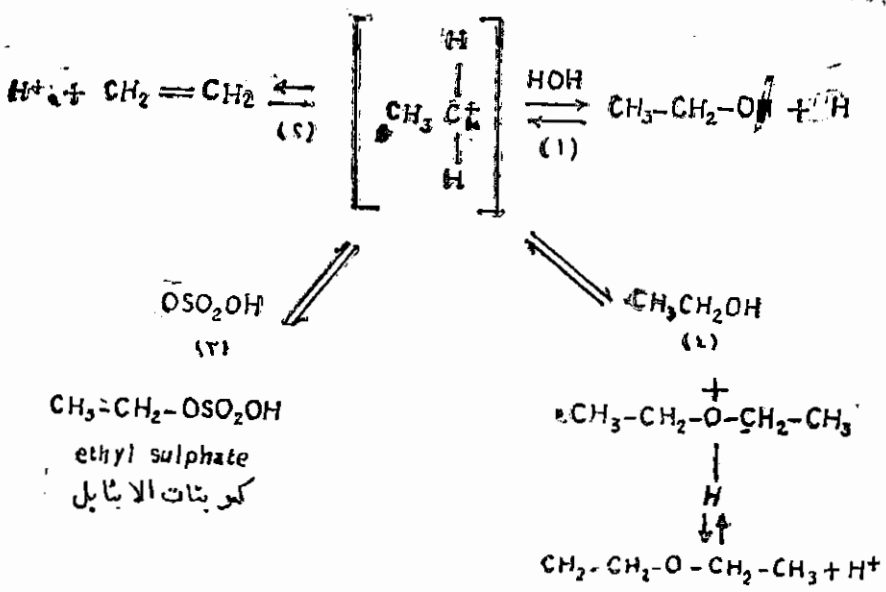
يزال جزيء واحد من الماء من جزيئين من الكحول الاولى أو الثانوى تحت ظروف تفاعل أخف من تلك التى تستخدم لتحضير الاولييفينات . بانزاع جزيء ماء من جزيء واحد من الكحول ويمكن تمثيل التفاعل كما يلى :-



وميكانيكية هذا التفاعل هى كالاتى :



والايون الموجب الناتج يمكنه أن يتفاعل كالاتى :



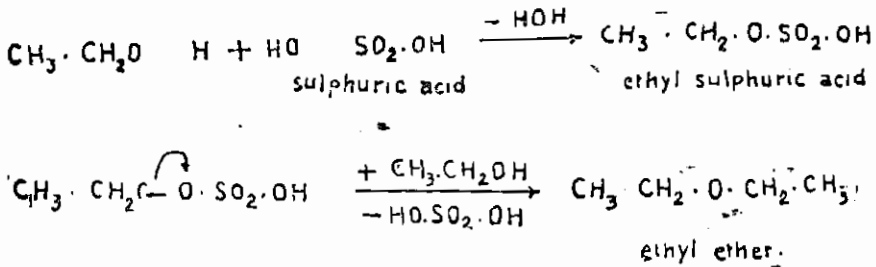
يمكن لكل هذه التفاعلات أن تحدث إلى حد ما حسب ظروف التفاعل. فإذا كانت كمية الماء الموجود كبيرة (عندما يخفف تركيز حامض الكبريتيك) فإنه لا يتكون أي مقدار يذكر من الاولييفين أو إستر حامض الكبريتيك أو الايشير. وعندئذ ينحاز الاتزان في التفاعل رقم (1) جهة اليمين.

وعند درجات الحرارة المرتفعة، وعندما لا يكون هناك فائض من الماء أو الكحول سيكون الاتزان في جانب تكوين الاولييفين كما في التفاعل (2).

وعند زيادة حامض الكبريتيك بحيث تكون درجة الحرارة أقل من اللازمة للتفاعل رقم (3) نجد أن التفاعل (3) هو السائد وبه يمكن الحصول على ناتج عالٍ من إستر حامض الكبريتيك.

وفي وجود فائض من الكحول وعند درجة حرارة كافية لتقطير الايشير الناتج نجد أن التفاعل رقم (4) يمكن أن يتغلب.

وبناء على ذلك فإن الايثير (أو ايثير الايثايل) يمكن تحضيره صناعيا بطريقة التحلل الكحولي ، لاستر ايثايل حامض الكبريتيك ، وهذا الاستر يمكن تحضيره إما بتفاعل إضافة لحامض الكبريتيك أو الإيثيلين أو بتفاعل كحول إيثايل مع حامض الكبريتيك . كالآتي :

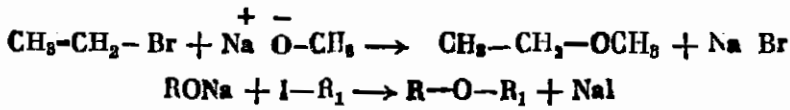


وتعرف هذه الطريقة صناعيا باسم « طريقة الأستر المستمرة » ولاداعي فيها لعزل الأستر المتكون ويكفى أن يسمح للكحول بالدخول باستمرار في خليط التفاعل من جهة ويستقبل الايثير بعد تقطيره من الجهة الأخرى .

ويلاحظ في هذا التفاعل أن حامض الكبريتيك لا يستبعد لأننا نحصل عليه ثانية في خطوة التفاعل الأخيرة ولكنه يصبح مخففاً باستمرار العملية ويؤدي التخفيف إلى خفض الناتج من الايثير لذا يجب أن ترفع درجة تركيز الحامض بين الحين والحين .

(٢) طريقة « وليامسن » Williamson synthesis

تتضمن هذه الطريقة تفاعل الألكوكسيد المعدنية مع هاليدات أو كبريتات أو كبريتونات الألكيل .

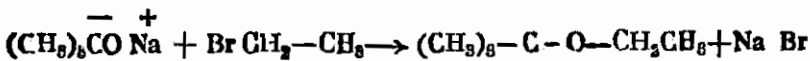
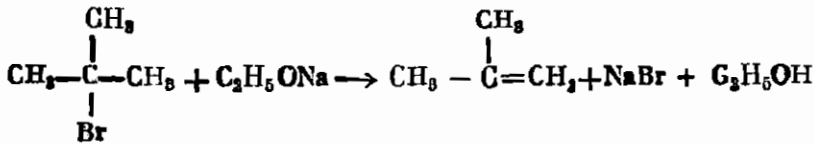


ولانفصل هذه الطريقة لتحضير إثيرات بها مجموعة «أريل» وذلك لأن المركبات الهالوجينية التي يتصل فيها الهالوجين بالنواة البنزينية مباشرة ليس لها من النشاط الكيماوي مايسمح لها بانجاح هذا التفاعل .



كما أنها لا تصلح لتحضير الإثيرات الثالثية من هاليدات الألكيل الثالثية لأنه تحت ظروف التفاعل ووجود الألكوكسيدات (قواعد شديدة) تفقد هذه الهاليدات جزئيا من الحامض الهالوجيني معطية أوليفينات .

ولكن يمكن إتباع نفس الطريقة على أن يستخدم هاليد ألكيل أولي والوكسيد كحول ثالثي .

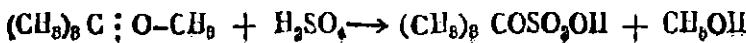
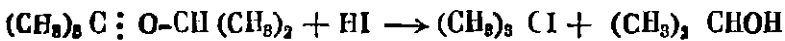
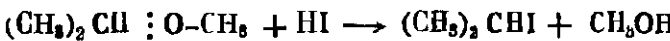
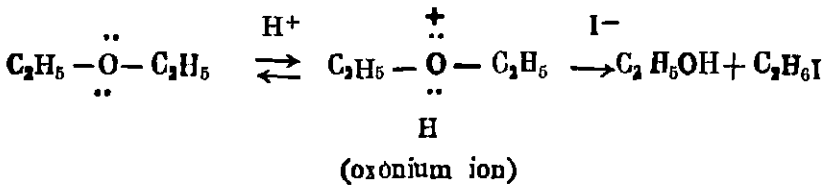


٣- تفاعلات الإثيرات Reactions of Ethers

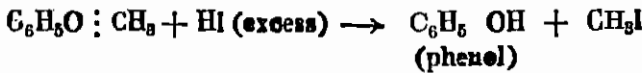
تميز الإثيرات بثبات كبير لدرجة أنها تعتبر خامله تجاه معظم الجواهر الكيماوية في الظروف العادية كما أنها لا تتفاعل مع القلويات حتى عند الغليان ولا تتأثر مباشرة بالجواهر المؤكسدة أو المختزلة ومعظم الإحماض .

وتفاعل الايشيرات بالتمسخين مع بعض الأحماض المعدنية خاصة يوديد
 الايدروجين وفي هذا التفاعل تنكسر الرابطة بين الكربون والاكسجين (C-O)
 كسراً غير متجانس . ويعتبر (HI) من أنسب الجواهر في هذا التفاعل لأن
 أيون اليوديد يعتبر من أنشط الجواهر المحبة للراكز الموجبة والذي يمكن
 أن يعمل في وسط شديد الحموضة . يبدأ التفاعل هنا بتكوين أيون
 أوكسونيوم حينما يهاجم أيون الايدروجين في (HI) ذرة الأكسجين التي
 تحمل زوجين من الالكترونات الخاصة والتي لا تدخل في تكوين روابط مع
 الذرات الأخرى وبذلك تصبح ذرة الأكسجين هي المساهمة بزوج إلكترونات
 الرابطة بينها وبين الايدروجين وتصبح تبعاً لذلك محملة بشحنة موجبة ثم تنكسر
 الرابطة بين ذرة الأكسجين وذرة كربون المجموعة الأكثر دفعا للالكترونات
 ويتكون كحول ROH نتيجة لهذا الكسر . ومجموعة الألكيل الثالثة أكثر دفعا
 للالكترونات من المجموعة الثانوية وهذه أكثر دفعا للالكترونات من المجموعة
 الأولية .

ويمكن كذلك لحامض الكبريتيك أن يكسر الرابطة (C-O) في الايشيرات
 الثالثة بسهولة .



وفي حالة وجود فائض من الحامض المعدني فإنه يتفاعل ثمانية مع الكحول الناتج في كل المعادلات السابقة نتيجة لكسر الرابطة C-O في الإيثير ويتكون تبعاً لذلك يوديد الكيل أو أستر حامض الكبريتيك حسب الحامض المعدني المستخدم . وبناء على ذلك فالنتيجة الطبيعية لكسر رابطة C-O في الإيثير بواسطة مقدار فائض من (HI) هو خليط من « يوديد الألكيل » ، إذا كانت مجموعتنا الألكيل في الإيثير المستخدم مختلفتين . أما إذا كانت إحدى المجموعتين « الكيل » ، والأخرى « أريل » ، فإنه يتكون في هذه الحالة « يوديد الكيل » واحد ومع (فينول) وذلك لأن الرابطة (C=O) في الفينول تقاوم بشدة عملية الكسر .



مع أن الإيثيرات لا تتأثر بالجواهر المؤكسدة مثل حامض الكروميك إلا أنها تتأثر بطول تعرضها للهواء الجوي معطية فوق أكاسيد درجة غليانها أعلى من درجة غليان الإيثيرات نفسها وعند تنقية الإيثيرات بالتقطير يجب التخلص من مثل نواتج الأكسدة هذه قبل عملية التقطير لأن فوق الأكاسيد المتكونة شديدة الانفجار ويمكن التخلص منها بإضافة عامل مختزل مثل محلول كبريتات الحديدوز .