Ethers الإيثرات

structure and nomenclature of ethers التركيب وتسمية الإيثرات

الصيغة العامة للإيثرات $Ar-O-R$ ، $R-O-R$

$Ar-O-Ar$

R: alkyl group such as: CH_3 , CH_3CH_2- ,...

Ar: phenyl [⬡ -

نظام التسمية: نذكر اسماء المجاميع المتصلة بالأوكسجين ثم المقطع ether (إيثر)

Ex.

$CH_3-O-CH_2-CH_3$, $C_2H_5OC_2H_5$

ethylmethylether — diethylether

أولاً:

- إذا المجموعتين متشابهة فنضع المقطع di (ثنائي) ثم اسم المجموعة المتشابهة
- إذا المجموعتين مختلفة فنذكر اسم كل مجموعة

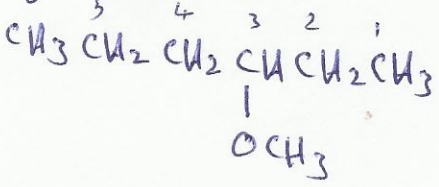
ثانياً: إذا كانت هناك مجموعة صغيرة لها اسم بسيط وهي متصلة بسلسلة طويلة فتسمى هذه المجموعة alkoxy (ألكوكسي) وهي تعتبر مجموعة متفرعة من سلسلة الأوكسان

المجموعة الصغيرة مثل:

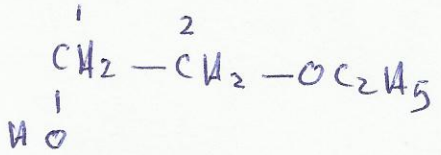
methoxy تسمى CH_3O-

ethoxy تسمى CH_3CH_2-O-

Ex.

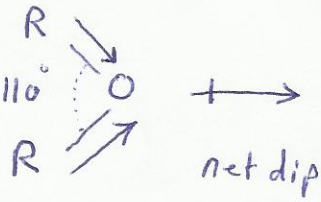


3-methoxyhexane



2-ethoxyethanol

physical properties of ethers الخواص الفيزيائية للإيثرات



net dipole moment

الإيثرات لها عزم ثنائي القطب حيث ان الزاوية بين مجموعتي R هي ليست 180° وعزم القطب للإيثرات يكون قليل حيث يبلغ عزم ثنائي القطب للمركب diethylether هو (1.18 D)

وان قدم انابي القطب القليل للايثرات لايؤثر من درجات الغليان للايثرات ولذلك فان الايثرات لها درجات غليان مقاربة للالكانات عندما يكون لها وزن جزيئي مقارب ، لكن الايثرات لها درجات غليان اقل من الكحولات .

Ex. n-heptane : b.p: 98 c° $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ C_7H_{16} Mwt: (100)

methyln-pentyl ether : b.p: 100 c° $CH_3-O-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

$C_6H_{14}O$
(M.wt = 102)

n-hexyl alcohol : b.p: 157 c° $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2CH_2-CH_2-OH$

$C_6H_{14}O$
(Mwt = 102)

والسبب هيات الايثرات لها درجات غليان اقل من الكحولات هو عدم تكوينها للاصرة الهيدروجينية ، اما الكحولات فهي تكون اصرة هيدروجينية لاحتوائها على ذرة الهيدروجين المتصلة بالاوكسجين

- الكحولات والايثرات تذوب في الماء من خلال تكوين اصرة هايدروجينية مع الماء

$$R-\underset{\underset{R}{|}}{O}\cdots H-\overset{\overset{H}{|}}{O}$$

Industrial source of ethers . Dehydration of alcohols

الايثرات المتماثلة (symmetrical ethers) التي تحتوي على مجموعتي الكيل متشابهة وبعدد ذرات كاربون قليلة (lower alkyl group) تحضر بكميات كبيرة وغالبية الايثرات التي تستخدم كمذيبات ، ومن امثلة هذا النوع من الايثرات هو داي اثيل اثير (diethyl ether) ، وهذا المذيب يستخدم في الاستخلاص وفي تحضير كاشف كريغارد .

اما بقية الايثرات مثل

di-n-butyl-ether $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ O $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$

او diisopropyl ether

$$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$$

3) من هذه الايثرات تحضر من خلال تفاعلات الكحولات مع حامض الكبريتيك والتفاعل يدعى dehydration (سحب جزيئة ماء)

$$2R-OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ heat} R-O-R + H_2O$$

وهناك تفاعلات (سحب جزيئة ماء) وتسمى تفاعلات الحذف (elimination) تعطي الالكينات

$$-\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}- \xrightarrow[heat]{H_2SO_4} C=C + H_2O$$

ان حدوث تفاعل (dehydration) وتكوين الايثرات يدل على الالكينات يعتمد على اختيار ظروف التفاعل.

Ex.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[180^\circ C]{Conc.\ H_2SO_4} CH_2=CH_2$$

$$2\,CH_3CH_2-OH \xrightarrow[140^\circ C]{Conc.\ H_2SO_4} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$$

تكوين الايثرات عن طريق تفاعل (dehydration) هو مثال على التعويض النيوكليوفيلي (Nucleophilic substitution) ، وهنا الكحولات تلعب دورين : 1- كحولات بيرتقية وهي المادة الاساس

the protonated alcohol is the substrate

$$R-OH + H^{\oplus} \rightleftharpoons R-\overset{\oplus}{O}H_2$$

ج- الجزيئة الثانية من الكحولات هي النيوكليوفيل

$$R-\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{H_2O} R^{\oplus} \xrightarrow{ROH} R\overset{\oplus}{O}(H)-R \rightleftharpoons H^{\oplus} + R-O-R \quad SN_1 : 3^\circ \text{ and } 2^\circ \text{ alcohols}$$

$$R-\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{ROH} \left[R-O(H)^{\oplus}\cdots R\cdots \overset{\oplus}{O}H_2\right] \longrightarrow R\overset{\oplus}{O}(H)-R \rightleftharpoons H^{\oplus} + R-O-R + H_2O \quad SN_2 : 1^\circ \text{ alcohols}$$

4 ـ هذا التفاعل يحدث حسب SN_1 أو SN_2 بالاعتماد على الكحولات المبرتنة
هل تفقد مزيئة الماء أولاً أو تفقدها بعد هجوم مزيئة الكحول الثانية .
الكحولات الثانوية و الثالثية تتبع تفاعل SN_1
الكحولات الأولية تتبع تفاعل SN_2

ـ ان n-butyl alcohol ($CH_3-CH_2CH_2-CH_2-OH$) يعطي داي بيوتيل ايثر

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

n-butyl alcohol — di-n-butyl ether

و هنا لاحدث ازاحة ترتيب ، حيث ان الكحولات الاولية ليها قابلية واطئة لتكوين الكاربوكاتيون وبالتالي عدم وجود عملية ازاحة ترتيب لكن يحدث لها هجوم من الخلف

كما طريق ميكانيكية SN_2

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{H}{O}-CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$\downarrow$$

$$CH_3CH_2-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_3$$

[R-O-O-R]

ببطء

ـ اغلب الايثرات الاليفاتية عند تلامسها مع الهواء تتحول الى مركبات بيروكسيدات غير مستقرة ، وبالرغم من وجودها بتراكيز واطئة لكن البيروكسيدات مركبات خطيرة جداً (Very dangerous) ، ويمكن عدوث ذلك انتاء عملية تقطير الايثرات بعد الانتهاء من عمليات الاستخلاص بالايثرات

ويمكن التأكد من وجود البيروكسيدات بواسطة تكوين لون أحمر عند مزج الايثرات مع potassium thiocyanate و ferrous ammonium sulfate

حيث ان البيروكسيد يؤكسد ايون الحديدوز الى ايون الحديديك والذي يتفاعل مع الثايوسيانات (thiocyanate) ليعطي معقد بلون أحمر

$$\text{peroxide} + Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} \xrightarrow{SCN^{\ominus}} Fe(SCN)_n^{(3-n)\ominus} \quad (n=1\text{ to }6)$$

Red

ويمكن التخلص منا البيروكسيدات بعدة طرق منها : غسل محلول الايثرات مع محلول ايون الحديوز (والذي يختزل البيروكسيدات) ، أو التقطير من محلول حامضي الكبريتيك المركز مع الايثرات حيث ان الحامض سيؤكسد البيروكسيدات .

- في تحضير كاشف كرينيار ، (RMgX)

$$R-X + Mg \xrightarrow{\text{dry ether}} RMX$$

فان الايثر المستخدم هو ايثر (داي ايثيل ايثر) يجب ان يكون خالي من الماء اي يدعى absolute ether وهذا النوع الايثرات يحضر بواسطة تقطير الايثرات الاعتيادي اي داي ايثيل ايثر بعد اضافة له محلول H_2SO_4 المركز (حيث يمتص الحامض على ازالة الماء والكحول والبيروكسيدات) وبعد ذلك يحفظ هذا الايثر المقطر في علبة صغيرة تحتوي على فلز الصوديوم

- ان الايثرات مواد سريعة التبخر وهي قابلة للاشتعال وان بخارها يمكن ان يسبب انفجارات .

preparation of ethers

طرق تحضير الايثرات

1- Williamson synthesis

طريقة تحضير ويليامسون اعتمدت تفاعل كحولات مع هاليدات الالكيل بوجود قاعدة

$$R-X + \begin{matrix} \overset{\ominus}{R}O\overset{\oplus}{Na} \\ \text{or} \\ Ar\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R-OR' \\ \text{or} \\ R-OAr \end{matrix}$$

Yield from RX

$CH_3 > 1^\circ > 2^\circ (>3^\circ)$

هاليد الالكيل يفضل ان يكون اولي

Ex.

$$\left[(CH_3)_2CH-O-H \xrightarrow{Na}\right] \longrightarrow (CH_3)_2CHO\overset{\ominus}{Na}\overset{\oplus}{}$$

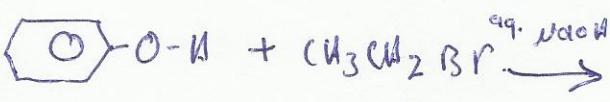
Sodium isopropoxide

$CH_3CH_2CH_2Br$
n-propyl bromide

$(CH_3)_2CH-OCH_2CH_2CH_3$

isopropyl n-propyl ether

Ex.



phenol + Ethyl bromide $\xrightarrow{aq.\ NaOH}$ Ethyl phenyl ether

اي ان التفاعل يتم بين الكحولات و هاليدات الالكيل بوجود NaOH اضافة

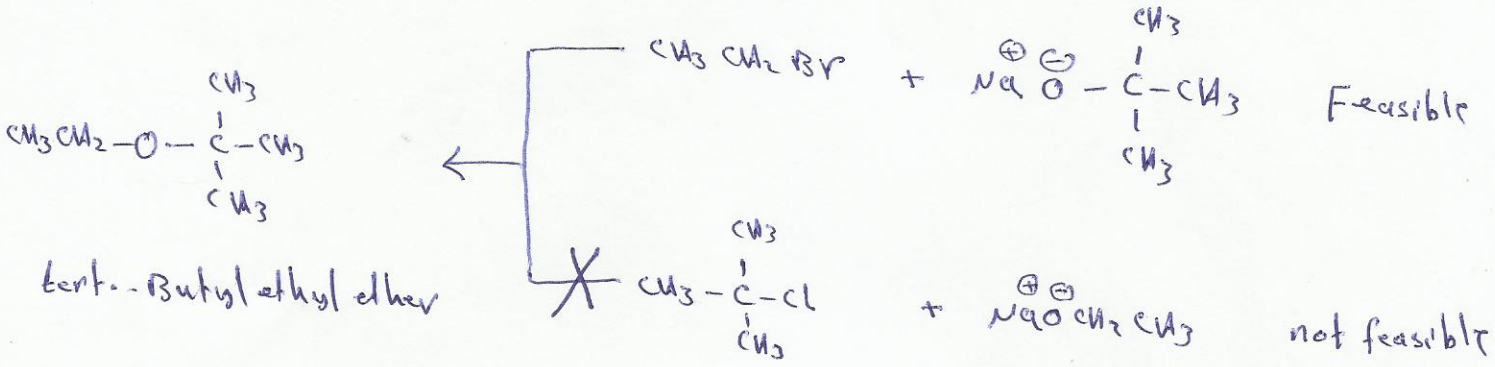
ان هذا التفاعل يتضمن تعويض نيوكليوفيلي للأيون الالكوكسايد RO^- على هاليد الالكيل

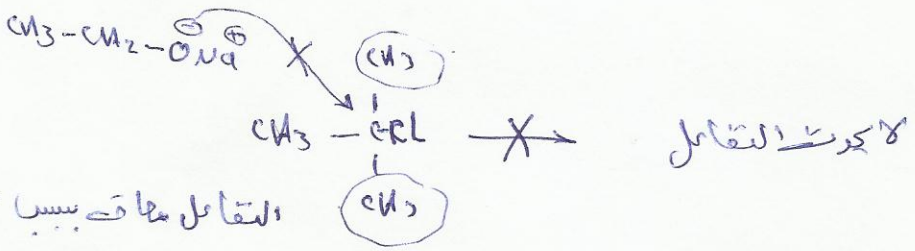
$$RO^- + R'-X \longrightarrow RO-R' + X^-$$

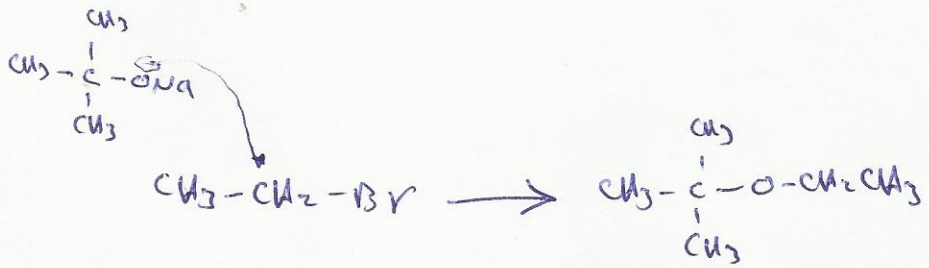
Nucleophile — Substrate (مادة أساس) — leaving group

ان هاليد الالكيل والالكوكسايد يمكن تحضيرهما من الكحولات : في تحضير الايثرات غير المتماثلة (unsymmetrical) فيجب ان يكون احدهما افضل من الاخر

اي ثانوي بنظام الارتباط , كامل الاعاقة الفراغية لان الهجوم على هاليد الالكيل يكون من الخلف.







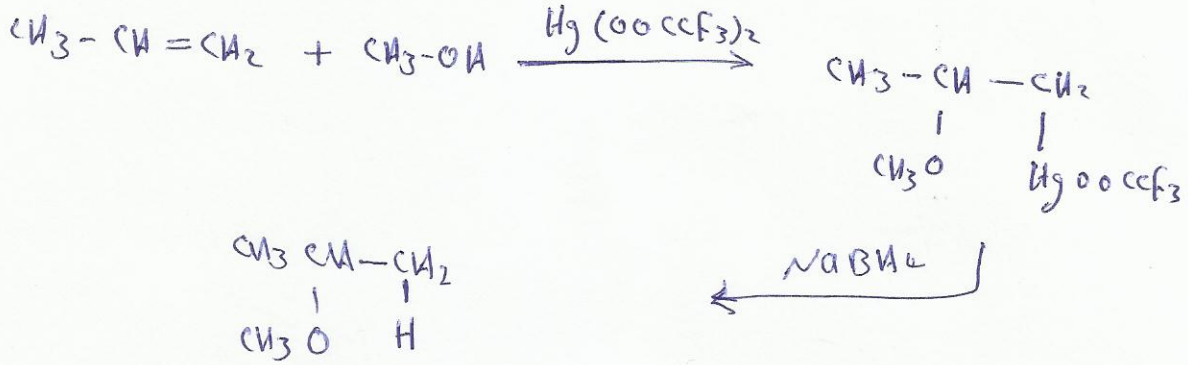
2- Alkoxymecruration-demercuration

$$\text{alkene} + ROH + Hg(OOCCF_3)_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{RO}{C}}-\overset{|}{\underset{HgOOCCF_3}{C}}-$$

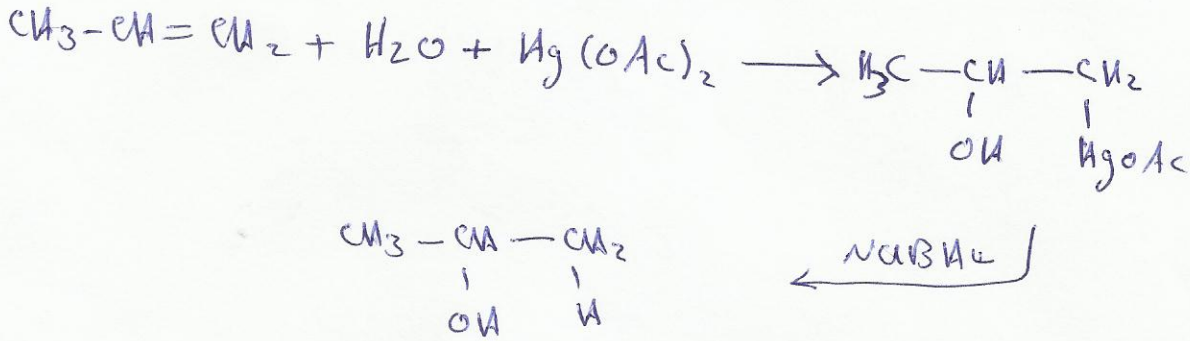
$$-\overset{|}{\underset{RO}{C}}-\overset{|}{\underset{H}{C}}- \quad \xleftarrow{NaBH_4}$$

الاضافة حسب ماركونيكوف

Ex.



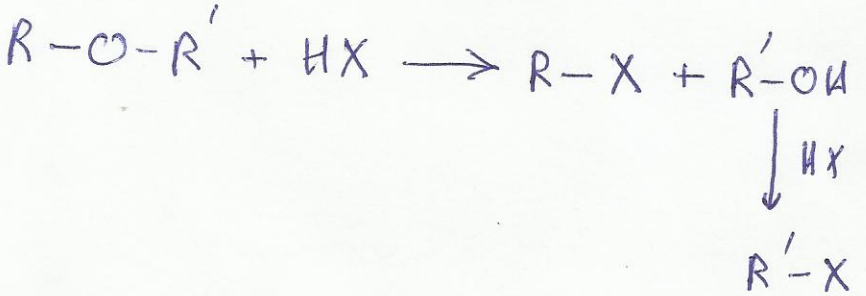
هذا التفاعل يشبه التفاعل التالي (في موضوع الاكيفيات)



Reactions of ethers - cleavage by acids

تفاعلات الايثرات . الانشطار بواسطة الحوامض .

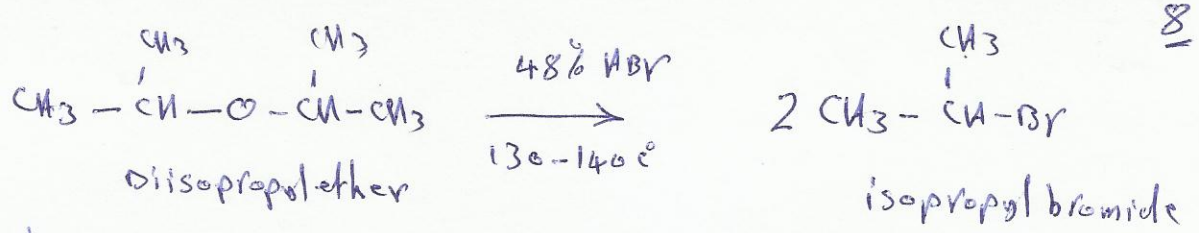
الايثرات هي مركبات غير فعالة ، ذرات اجهدة الايثر تكون مستقرة تجاه القواعد ، والعوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة . ان الايثرات تعاني تفاعل واحد هو الانشطار بواسطة الحوامض .



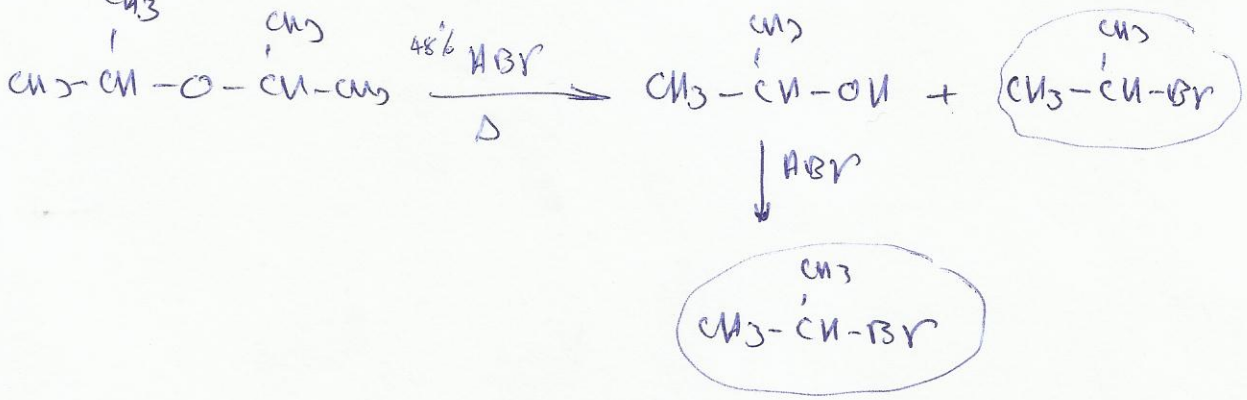
Reactivity of HX : HI > HBr > HCl

(HBr و HI مادة حامض مركزة جدا) ان عملية الانشطار تتم ظروف شديدة وهي (حامض مركز) ودرجة حرارة عالية .

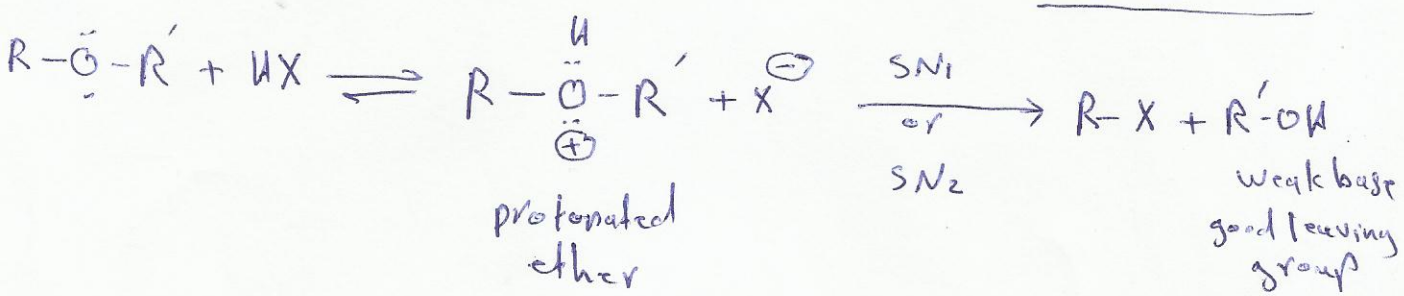
8



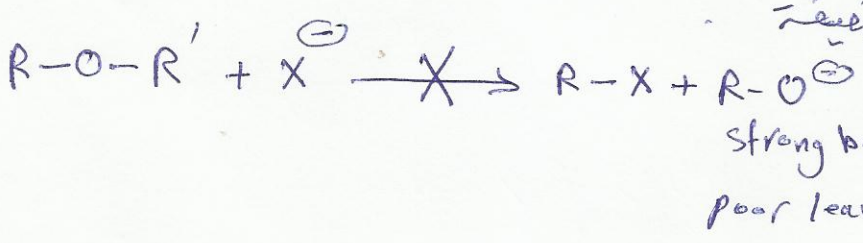
في هذا التفاعل يتكون مركب كحول ومركب هاليد الكيل ثم مركب الكحول يتفاعل مع هاليد الهيدروجين ليعطي هاليد الكيل



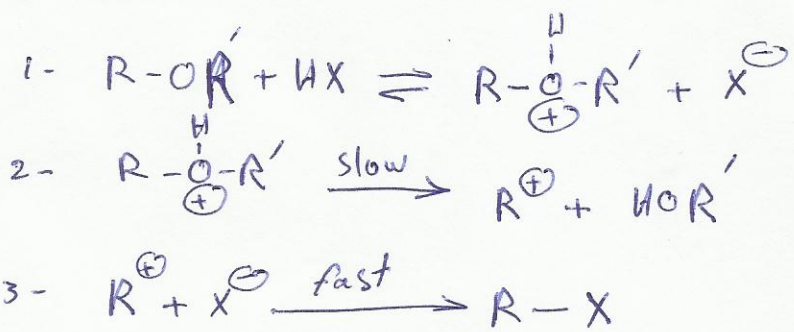
الميكانيكية العامة للتفاعل تحدث حسب ميكانيكية S_N1 أو S_N2



لا يمكن حدوث تفاعل الانتشار بدون وجود الماء لأنه من الصعوبة كسر الرابطة، لما لا يمكن حدوث تفاعل الهيدروجين أو الاستبدال لأن المجموعة المغادرة هي قادرة قوية وهي تعتبر مجموعة مغادرة ضعيفة.



(SN1) mechanism ولتوضيح ميكانيكية S_N1 فقط نذهب كما يلي



هذه الميكانيكية تحدث عندما مجموعة الألكيل تكون ثالثية

Ex.

$$CH_3-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_3 + HBr \xrightarrow{\Delta} CH_3-Br + CH_2-CH_3-OH$$

mech.

1) $$CH_3-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_3 + HBr \rightleftharpoons CH_3-\overset{H}{\overset{\oplus}{O}}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_3 + Br^{\ominus}$$

2) $$CH_3-\overset{H}{\overset{\oplus}{O}}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{slow} CH_3^{\oplus} + HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_3$$

3) $$CH_3^{\oplus} + Br^{\ominus} \xrightarrow{fast} CH_3-Br$$

- اما اذا كانت الطريقة حسب SN_2 [وهي تحدث عندما تكون الاوكسيل مكون اولية]

1) $$R-O-R' + HX \rightleftharpoons R-\overset{H}{\overset{\oplus}{O}}-R' + X^{\ominus}$$

2) $$X^{\ominus} + R-\overset{H}{\overset{\oplus}{O}}-R' \longrightarrow \left[X^{\ominus} \cdots R \cdots \overset{H}{\overset{\oplus}{O}}-R' \right] \longrightarrow R-X + HOR'$$

Ex.

$$CH_3-CH_2-O-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{HBr} CH_3-Br + CH_3CH_2-OH$$

mech.

1) $$CH_3CH_2-O-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2-\overset{H}{\overset{\oplus}{O}}-CH_3 + Br^{\ominus}$$

2) $$Br^{\ominus} + CH_3-CH_2-\overset{H}{O}-CH_3 \longrightarrow \left[Br \cdots CH_3-\overset{H}{O}-CH_2-CH_3 \right]$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-Br + CH_3-CH_2-OH$$

Analysis of alcohols تحليل الكحولات

١- الكحولات تذوب في حامض الكبريتيك المركز وهذا يميزها عن الالكانات و هاليدات الالكيل

٢- الكحولات تتأكسد بواسطة برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ المحمضة والمخففة والباردة (لكن الكحولات الاولية والثانوية تتأكسد بواسطة البرمنكنات تحت ظروف قاسية)

٣- الكحولات الثالثية لا تتأكسد تحت الظروف القاسية

٤- الكحولات لا تتفاعل لون البروم الأحمر مما يميزها عن الالكينات والالكاينات

٥- يمكن تمييز الكحولات عن الالكينات والالكاينات بطريقة أخرى عن طريق الأكسدة بواسطة انهيدريد الكروميك chromic anhydride (CrO_3) بوجود حامض الكبريتيك المائي حيث ان الكروميك وخلال ثانيتين (two seconds / يتغير لونه من البرتقالي الى الأخضر-المزرق ثم يصبح لون المزيج (opaque)

وان الكحولات الثالثية لا تستجيب لهذا الكشف اما الالدهايدات فتستجيب لهذا الكشف (بالرغم من وجود ذرة هيدروجين) وبهذا يمكن تمييز الكحولات عن الالدهايدات

٦- الكحولات تتفاعل مع فلز الصوديوم وتحرر غاز الهيدروجين

$$R\text{-}OH + Na \longrightarrow RONa + \tfrac{1}{2} H_2$$

٧- ان وجود مجموعة (OH) في جزيئة الكحول يستدل عليها بواسطة تكون مركبات الاستر

عند تفاعل الكحول مع مركبات كلوريد الحامض او انهيدريد الحامض

$$R\text{-}OH + R'\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}Cl \longrightarrow R\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}R'$$

كلوريد الحامض acid chloride — ester

ويستدل على تكون الاسترات من طول الذائب المميزة وروائح الاسترات ذات درجات انصهار واضحة

$$R\text{-}OH + \begin{matrix} R'\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C} \\ R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C} \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow R'\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}R$$

anhydride — ester

٨- اذا كان الكحول هو اولي او ثانوي او ثالثي فيمكن التمييز بينهما باستخدام كاشف لوكاس (Lucas test) والذي يعتمد على الاختلاف في فعالية الكحولات تجاه هاليد الهيدروجين

$$R\text{-}OH + HX \longrightarrow R\text{-}X + H_2O$$

٩- الكحولات التي تحتوي على عدد ذرات كاربون أقل من (٨) فهي تذوب في كاشف لوكاس والذي هو عبارة عن مزيج من حامض HCl المركز و $ZnCl_2$

$$R\text{-}OH + HX \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{-}Cl$$

واذا كلوريد الالكيل الناتج لا يذوب في الكاشف

ان تكون الكلوريدات من الكحولات بستبدل كلير بواسطة التفاعل الذي يظهر عندما الكلوريد ينفصل من المحلول . وهناك وقت ليحصل التفاعل وهو مقياس لفعالية الكحولات حيث ان الكحولات الثالثية تكون اسرع ثم الثانوية ثم الاولية . حيث ان الكحولات الاولية لاتتفاعل بدرجة حرارة الغرفة ، اما الكحولات الاليلية ($CH_2=CH-CH_2-OH$) فهي تتفاعل اسرع من الكحولات الثالثية كما ان الكحولات الاليلية عند تفاعلها مع كاشف لوكاس تكون كلوريدات الاليل [$CH_2=CH-CH_2-Cl$] وهذا يدرج في الكاشف .

10- هناك انواع خاصة من الكحولات تشخص بواسطة كشف الايودوفورم iodoform test حيث تعطي راسب أصفر وهذه الكحولات هي التي تحوي CH_3 طرفية .

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_3 + NaOI \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3 + NaI + H_2O$$

$$R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3 + 3NaOI \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CI_3 + 3NaOH$$

$$\downarrow NaOH$$

$$RCOO^{\ominus}Na^{\oplus} + CHI_3$$

Yellow precipitate

11- وكذلك تشخص الكحولات بواسطة الاكسدة بواسطة حامض periodic acid (HIO_4)

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' + HIO_4 \longrightarrow R'-CHO + RCHO + HIO_3$$

Analysis of ethers

تحليل الايثرات

1. بسبب الفعالية الواطئة للايثرات فهي تشبه الهايدروكاربونات في قواصها الكيميائية

2. بسبب وجود الاوكسجين في الايثرات فهي ذو صفة قاعدية وتميزها عن الهايدروكاربونات بواسطة ذوبانيتها في حامض الكبريتيك المركز لتبادرها من خلال تكوينها املاح الاوكسونيوم oxonium salts

3. كذلك يمكن تمييزها من خلال انشطارها عند استخدام حامض الهيدريوديك hydriodic acid المركز

$$R-O-R' + HI \longrightarrow R-OH + R'-I$$