



الإيتيرات ، الإيبوكسيدات

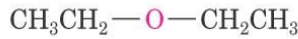
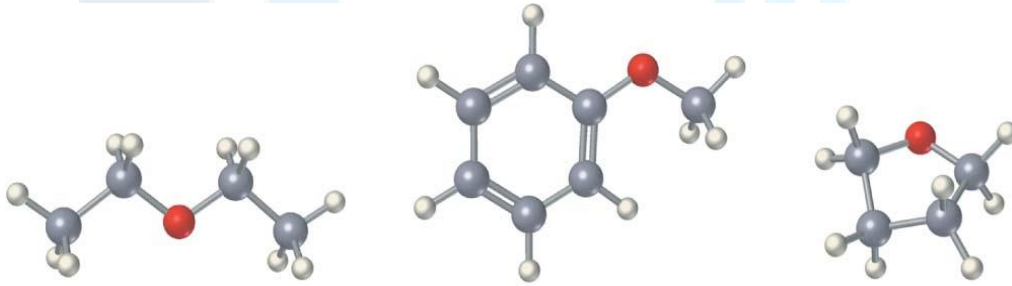
Ethers, Epoxides

1-مقدمة Introduction

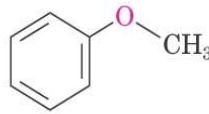
تشتق الإيتيرات الأكسيدية من الأغوال أو الفينولات، وذلك باستبدال جذر ألكيلي أو أريلي بالهيدروجين الوظيفي. تملك الإيتيرات البسيطة الصيغة العامة: $R-O-R'$ فإذا كان R و R' جذور ألكيلية، فإنها تسمى بالإيتيرات الأليفاتية

وإذا كانت R و R' جذور عطرية، فإنها تسمى بالإيتيرات العطرية (aromatic ethers) وفي حالة تطابق $R' = R$ ، تكون إيتيرات متناظرة،

وإذا كان $R' \neq R$ ، فإن الإيتيرات غير متناظرة:



Diethyl ether



Anisole
(Methyl phenyl ether)



Tetrahydrofuran
(a cyclic ether)

© 2004 Thomson - Brooks/Cole


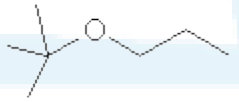
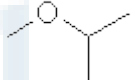


2-تسمية الإيتيرات Nomenclature of Ethers

تتميز المركبات ذات الصيغة العامة $R-O-R'$ بالاسم العام: الإيتيرات الأكسيدية،

ويمكن تسميتها بطريقتين:

النمط الشائع:

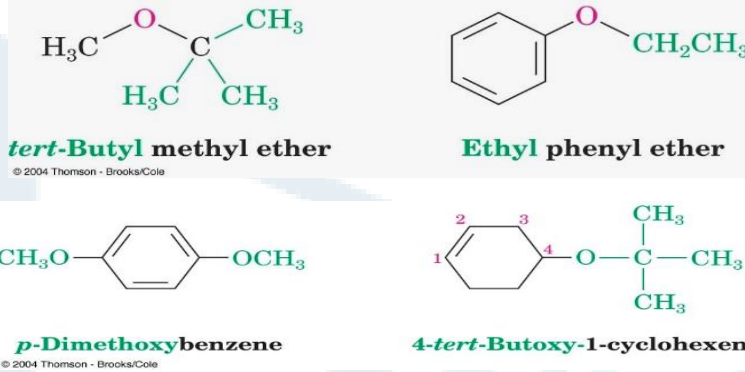
ونحصل فيه على اسم الإيثر من كتابة كلمة "أكسيد" قبل اسم الجذرين اللألكيلين R و R' المرتبطين مباشرة بذرة الأكسجين، وتستعمل عادة كلمة "ثنائي" عندما يكون R' = R. ويمكن أيضا تسمية الحدود الأولى من الإيثرات المتناظرة بإلحاق كلمة الإيثر باسم الجذر الألكيلي، وإضافة الوسمة "ي" إليه:

Compound	اسم المركب Name	الرسم الخطي Line Drawing	الصيغة نصف المنشورة
ethyl methyl ether	إيثيل ميثيل الإيثر أكسيد الإيثيل الميثيل أو الإيثر الإيثيلي الميثيلي		CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₃
t-butyl propyl ether	ثلاثي بوتيل بروبيل الإيثر أو أكسيد ثلاثي بوتيل بروبيل أو الإيثر ثلاثي (نيو) بوتيلي بروبيلي		(CH ₃) ₃ C-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
isopropyl methyl ether	إيزو بروبيل ميثيل أو أكسيد إيزوبروبيل الميثيل أو الإيثر إيزوبروبيلي الميثيلي		CH ₃ -O-CH(CH ₃) ₂
Diethylether or ether	ثنائي إيثيل الإيثر أو أكسيد ثنائي الإيثيل أو الإيثر الإيثيلي		CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃
Dimethyl ether	ثنائي ميثيل الإيثر أو أكسيد ميثيل الإيثر أو الإيثر الميثيلي		CH ₃ -O-CH ₃



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

التسمية وفق قواعد الـ IUPAC: تسمى الإيثيرات الأوكسيدية بصفتها مشتقات ألكوكسي Alkoxy، إذ تسمى أطول سلسلة كفحم هيدروجيني أساسي يرتبط فيه جذر الألكوكسي كمتبادل مع ذكر المتبادلات الأخرى:



الإيبوكسيدات Epoxides

- الإيبوكسيدات Epoxides عبارة عن إيترات حلقة cyclic ethers وبسبب فعاليتها تعد مجموعة وظيفية منفصلة.
 - توجد طريقتين لتسمية الإيبوكسيدات:
 - تسمى كأكسيد للالكين الموافق oxide of the corresponding alkene (أي أكسيد للالكين الذي تم منه اصطناع الإيبوكسيد).
 - تسمى باستخدام البادئة إيبوكسي- epoxy- للإشارة إلى الإيبوكسيد كمتبادل.
- ويمكن أن تسمى باسم الفحم الهيدروجيني مسبقاً بالمقطع أوكسا "oxa" للدلالة على أن الأكسجين حل محل إحدى مجموعات الميثيلين CH_2 ، كما أن للإيثيرات الحلقية البسيطة أسماء شائعة تعرف بها.



Ethoxy benzene

1,2-epoxyethane

furan

Ethyleneoxide

Oxacyclopropane

(oxirane)



oxacyclopentane



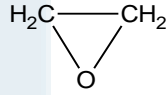
1,4-dioxacyclohexane

1,4-epoxybutane

dioxane

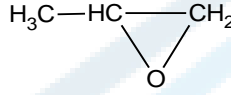
(tetrahydrofuran)

رباعي هيدروفيوران



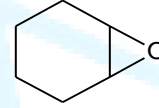
ethylene oxide
(epoxyethane)

إيد بوك سي الإيد تان



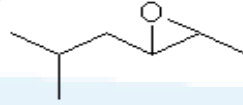
propylene oxide
(epoxypropane)

إيد بوك سي البروبان



cyclohexane oxide
(epoxycyclohexane)

إيد بوك سي حلقي الهكسان



2,3-epoxy-5-methylhexane

2,3-إيبوكسي-5-ميتيل هكسان

3-ثيوالائترات والسلفيدات Thioethers or sulfides

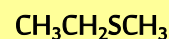
تتم تسمية ثيوالائترات Thioethers بطريقة مماثلة لتسمية الائترات ethers:

ثيوالائترات البسيطة "Simple" thioethers

- إذا كانت كل من المجموعات المرتبطة بالكبريت عبارة عن مجموعات الكيلية بسيطة simple alkyl groups ، فإن ثيوالائتر يسمى بذكر أسماء مجموعتي اللكيل متبوعة بكلمة ثيوالائتر .alkyl alkyl thioether
- ترتب مجموعات اللكيل alkyl groups بحسب الترتيب الابجدي اللاتيني alphabetical order
- إذا كانت مجموعتي اللكيل متماثلتين فإنها تسمى كثنائي الكيل ثيوالائتر dialkyl thioether

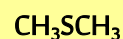
- Functional group is a simple thioether, therefore use alkyl alkyl sulfide
- First substituent is C1 alkane therefore alkyl = methyl
- Second substituent is C2 alkane therefore alkyl = ethyl

ethyl methyl sulfide إيثيل ميثيل سلفيد



- Functional group is a simple thioether, therefore use alkyl alkyl sulfide
- Both substituents are C1 alkane therefore alkyl = methyl
 - Since there are two alkyl groups, multiplier = di

dimethyl sulfide دي ميثيل سلفيد



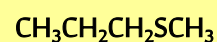
ثيو الايترات المتوسطة "Intermediate" thioethers:

إذا كانت أحد مجموعتي الالكيل أكثر تعقيداً فإن مجموعة ثيو الايتير ((i.e. R-S-)) تسمى كمجموعة الكيل ثيو.

تعد المجموعة الأكثر تعقيداً (أي في حال السلسلة الأطول أو السلسلة الأكثر تفرعاً ، أوفي حال وجود متبادلات أخرى) هي الاساس أو الأصل في التسمية root.

- Hydrocarbon structure is an alkane therefore -ane
- The longest continuous chain is C3 therefore root = prop
 - Substituent is C1 alkane therefore alkyl = methyl
- The first point of difference rule requires numbering from the *right* as drawn to make the group locant 1-

1-methylthiopropane 1-ميثيل ثيوبروبان

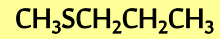


"Complex" thioethers المعقدة "Complex" ثيو الايترات

- إذا كانت كل من مجموعتي الالكيل المعقدتين عندها يسى الايترباستخدام البادئة -thio- (- prefix =) (thio)، حيث يتم اختيار أطول سلسلة (متضمنة ذرة الكبريت) وتعد الاساس أو الأصل (root)، ثم تضاف البادئة -thio- قبل root ، ويتم الترقيم بحيث تأخذ ذرة الكبريت أصغر الأرقام.

- Hydrocarbon structure is an alkane therefore -ane
- Functional group is an thioether, therefore prefix = -thio-
- The longest continuous chain (*including the S*) is 5 therefore
root = pent
- Numbering from the *left* as drawn to make the thio group locant
2-

2-thiopentane ثيو بنتان



1-2- Nomenclature of Ethers (Tutorial):

a. Ethers can be named by naming each of the two carbon groups as a separate word followed by a space and the word ether.

The —OR group can also be named as a substituent using the group name, alkoxy

4-الخواص الفيزيائية للإيترات Physical Properties of Ethers

تمتلك الإيترات خواصا فيزيائية أقرب إلى خواص الفحوم الهيدروجينية الموافقة منها إلى خواص الكحولات، ونظرا لغياب الارتباط بين الجزيئات فيها، نجد أن ثوابتها الفيزيائية من درجات غليان، ودرجات انصهار، أقل بكثير من ثوابت الكحولات. كما أنها قليلة الانحلال في الماء. لذلك تستعمل الإيترات كمحلات عضوية، فهي تزيل المواد الدهنية، وتحلل معظم المركبات العضوية. ويعد ثنائي إيثيل الإيتير، ورباعي هيدروفيوران (THF) من أكثر المذيبات العضوية الإيترية استخداما في المختبرات الكيميائية.

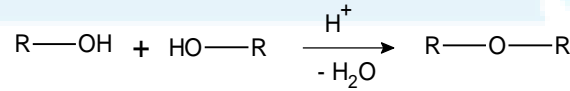
إن الإيترات الأكسيدية بصورة عامة سوائل طيارة ذات رائحة، باستثناء الحد الأول الذي هو غاز. يوضح الجدول التالي الخواص الفيزيائية لبعض الإيترات.

المركب	درجة الانصهار mp (°C)	درجة الغليان bp (°C)	الكثافة d (g/mL)
CH ₃ OCH ₃	- 140	- 24.6	0.792
CH ₃ CH ₂ OCH ₃	11	7.9	0.789
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₃ CH ₂	- 116	34.6	0.804
C ₆ H ₅ OCH ₃ CH ₂	- 37.3	158.3	0.786

5-تحضير الإيترات Preparation of Ethers

بلمهة الأغوال:

يمكن نزع جزيء ماء من جزيئين من الكحولات بتسخين الكحولات عند درجة حرارة تفوق 140 °C مع سائل مبلمهة، مثل حمض الكبريت أو الفوسفور:



اصطناع وليامسون (Williamson Synthesis):

تفاعل هالوجينات الألكيل من الألكوكسيدات أو الفينوكسيدات:

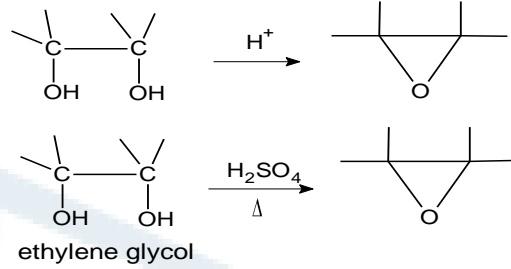
تتفاعل هاليدات الألكيل الأولية مع شاردة الألكوكسيد RO⁻، أو الفينوكسيد PhO⁻ لتعطي إيترات متناظرة أو غير متناظرة:



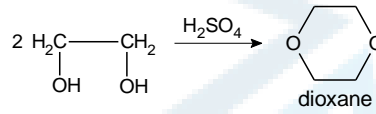
حيث X = Br، -I، -، أو -OSO₂R''، أو -OSO₂OR''.

تحضير الإيبوكسيدات Preparation of Epoxides

1. تحضر الإيبوكسيدات بمرود جيد، وذلك بنزع الماء من الغليكولات عند معاملتها مع حمض لا عضوية:



فيما يحضر الديوكسان (مذيب عضوي هام ذواب في الماء والبنزين) بنزع الماء من جزيئي إيثيلين غليكول:

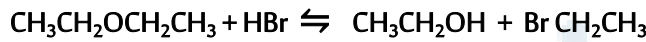


6-الخواص الكيميائية Chemical Properties

تعد الإيترات من المركبات العضوية الخاملة كيميائياً نسبياً، يسمح باستخدامها في معظم الأحيان، كوسط للتفاعل، ودون أن يتدخل هذا الوسط في النتيجة الإجمالية لهذا التفاعل تبدي الإيترات الأكسيدية صفة قلوية ضعيفة عند ارتباطها مع البروتونات، أو مع حموض لويس، وتؤدي دور المركبات الوسطية في بعض التفاعلات.

انقسام الإيترات بوساطة الحموض

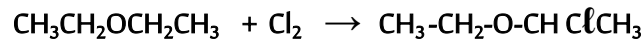
تسهم الحموض القلوية والمركزة مثل HBr و HI مع الحرارة في قصم الرابطة الإيترية C – O – C لإعطاء هاليد ألكيل، وجزيء كحول، وبمزيد من هاليد الهيدروجين يتفاعل جزيء الكحول ثانية مع HX ليعطي جزيء آخر من هاليد الألكيل والماء:



ويمكن كذلك إجراء الفصم بحموض لويس AlCl_3 ، أو بهالوجينات الفوسفور. ويمكن بصورة خاصة الاستفادة من تفاعل الفصم في الاصطناع العضوي.

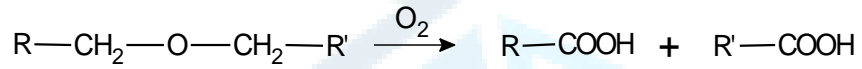
الهلجنة

يمكن كلورة أو برومة الإيترات على الكربون في الموقع α بحضور فوق الأكاسيد. يمثل المركب الوسطي في هذه التفاعلات جذراً ثابتاً طينياً:



تتحول معظم الإيترات عند تركها معرضة للهواء الجوي ببطء إلى مركبات غير ثابتة، تعرف بالبيروكسيدات (peroxides)، وهي مركبات خطيرة؛ لأنها سريعة التفكك بالحرارة، وتسبب انفجارا عنيفا عند تقطير الإيتير، لذا يجب الحذر، وعدم التقطير حتى الجفاف، وتعرف عملية الأكسدة هذه بالهواء بالأكسدة الذاتية.

كما يؤدي التفاعل مع البرمنغنات إلى فصم الجزيء، وتشكل حمضين كربوكسيليين:



بعض أفراد الإيترات، وأهم استخداماتها

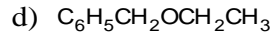
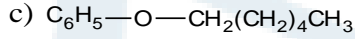
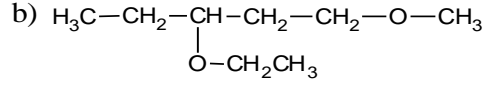
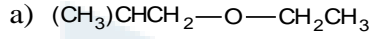
1. ثنائي إيتيل الإيتير (CH₃CH₂OCH₂CH₃): عرف بل 400 سنة، واكتشفت بنيته قبل 120 سنة. وهو سائل عديم اللون، وشديد التطاير، ومثبط للجملعة العصبية، ويستخدم كمخدر، وقابل للاشتعال. يوجد له نوعان: إيتير تجاري نقي، وإيتير طبي نقي، وينتج الإيتير الطبي من معالجة الإيتير العادي بمحلول كبريت الصوديوم، وكربونات الصوديوم، ثم تقطيره، وتجفيفه تماما من الماء ليصبح مطلقا. يستخدم الإيتير الطبي في التخدير عن طريق التنفس، ويتم طرحه بعد التخدير عن طريق التنفس بنسبة 90%، وإذا أعطى بمقدار كبير، فإن مركز التنفس يصاب بالشلل، ومن ثم الموت.

2. ثنائي فينيل الإيتير CH₂=CH-O-CH=CH₂: يستعمل كمخدر، وذلك بعد أن ظهر أن حالة الإشباع تؤدي دورا في زيادة المخدر. وهو سائل رائق، عديم اللون، ويفوق تأثيره المخدر الإيتير العادي بسبع مرات. ومن سيئاته، أنه سام بسبب ضعف ثباته، وقابلية أكسدته بسهولة، وله تأثير جانبي على الكبد.

3. الإيبوكسيدات كثيرة منها يستعمل بوصفها مواد لاصقة للسيراميك، والزجاج، والمعادن، كما أن أوكسيد الإيتيلين مادة هامة في الاصطناع العضوي، ويستخدم في تدخين إرساليات التبغ عند تخزينها.

يضاف بولي أوكسيد الإيتيلين إلى المياه المستخدمة في إطفاء الحرائق، إذ أن إضافة كمية قليلة من هذا المركب إلى المياه يؤدي إلى تخفيض قوى الاحتكاك بين جزيئات الماء، وهذا يزيد من المسافة التي يصل إليها تيار الماء، على الرغم من انخفاض ضغطه

1. سم المركبات الآتية حسب نمط IUPAC:



2. اكتب الصيغ المفصلة للمركبات الآتية:

(a) 2 - إيتوكسي بنتان. (b) إيتيل فينيل إيتير.

(c) ثنائي إيزوبروبيل إيتير. (d) 2 - إيتوكسي إيتانول.

3. حدد في كل مجموعة مركبين أهمهما يملك درجة غليان أعلى مع التعليل:

