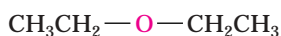


Αυτός ο κυκλικός αιθέρας-στέμμα έχει εγκλωβίσει στο κέντρο του ένα ιόν καλίου.

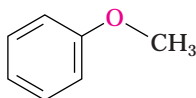
18

Αιθέρες, εποξειδία και σουλφίδια

Αιθέρας είναι μια ένωση που έχει δύο οργανικές ομάδες συνδεδεμένες στο ίδιο άτομο οξυγόνου, $R-O-R'$. Οι οργανικές ομάδες μπορεί να είναι αλκύλια, αρύλια ή βινύλια και το άτομο του οξυγόνου να βρίσκεται είτε σε ανοικτή αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Γνωστότερος αιθέρας είναι ο διαιθυλο αιθέρας, μια ουσία που χρησιμοποιήθηκε παλιότερα στην ιατρική ως αναισθητικό και χρησιμοποιείται σήμερα στη βιομηχανία ως διαλύτης. Άλλοι χρήσιμοι αιθέρες είναι η ανισόλη, μια αρωματική ένωση με ευχάριστη οσμή που χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία, και το τετραϋδροφουράνιο (THF), ένας κυκλικός αιθέρας που χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης.



Διαθυλο αιθέρας



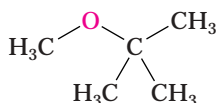
Ανισόλη
(Μεθυλο φαινυλο αιθέρας)



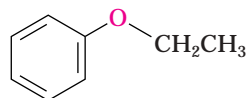
Τετραϋδροφουράνιο
(κυκλικός αιθέρας)

18.1 Ονοματολογία αιθέρων

Οι κανόνες της IUPAC επιτρέπουν δύο συστήματα ονοματολογίας για τους αιθέρες. Οι απλοί αιθέρες χωρίς άλλες λειτουργικές ομάδες ονοματίζονται προσδιορίζοντας τους δύο οργανικούς υποκαταστάτες και προσθέτοντας τη λέξη *αιθέρας*.

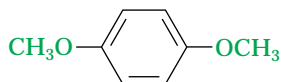


tert-Βουτυλο μεθυλο
αιθέρας

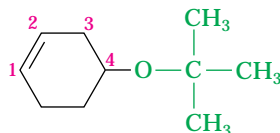


Αιθυλο φαινυλο αιθέρας

Αν υπάρχουν και άλλες λειτουργικές ομάδες, το αιθερικό τμήμα του μορίου θεωρείται ως αλκοξυ υποκαταστάτης. Για παράδειγμα:



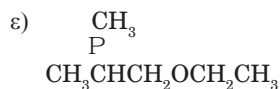
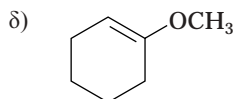
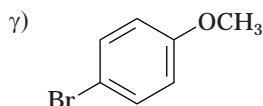
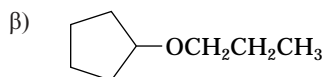
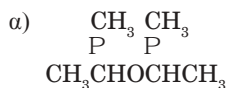
p-Διμεθοξυβενζόλιο



4-*tert*-Βουτοξυ-1-κυκλοεξένιο

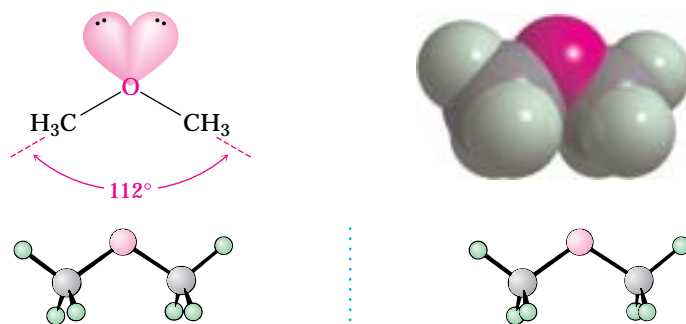
ΠΡΟΒΛΗΜΑ

18.1 Ονοματίστε τους ακόλουθους αιθέρες κατά IUPAC:



18.2 Δομή και ιδιότητες των αιθέρων

Οι αιθέρες μπορούν να θεωρηθούν ως οργανικά παράγωγα του νερού, στο οποίο τα άτομα του υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από οργανικές ομάδες, H–O–H έναντι R–O–R. Κατά συνέπεια, οι αιθέρες έχουν την ίδια σχεδόν γεωμετρία με το νερό. Οι δεσμοί R–O–R σχηματίζουν γωνία δεσμών περίπου τετραεδρική (112° στον διμεθυλο αιθέρα) και το άτομο του οξυγόνου έχει υβριδισμό sp^3 .



Πηγή: www.chemeddl.org, εικόνα 18.2

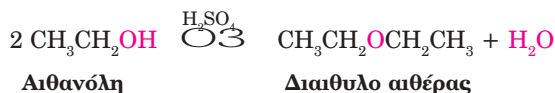
Το ηλεκτρωνητικό άτομο του οξυγόνου συντελεί ώστε οι αιθέρες να εμφανίζουν μικρή διπολική ροπή, με αποτέλεσμα τα σημεία ζέσεως των αιθέρων να είναι συχνά υψηλότερα από τα σημεία ζέσεως συγκρίσιμων αλκανίων. Στον Πίνακα 18.1 συγκρίνονται τα σημεία ζέσεως μερικών συνηθισμένων αιθέρων με τους αντίστοιχους υδρογονάνθρακες, στους οποίους το αιθερικό οξυγόνο έχει αντικατασταθεί από την ομάδα CH_2 .

Πίνακας 18.1 Σύγκριση των σημείων ζέσεως αιθέρων και υδρογονανθράκων			
Αιθέρας	[Υδρογονάνθρακας]	Σημείο ζέσεως ($^\circ\text{C}$)	
CH_3OCH_3	$\left[\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]$	-25	-45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$		34,6	36
		65	49
		158	136

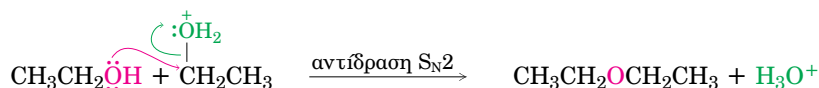
Παρόλο που οι αιθέρες είναι αδρανείς σε πολλά αντιδραστήρια, μερικοί απ' αυτούς αντιδρούν βραδέως με τον ατμοσφαιρικό αέρα και σχηματίζουν **υπεροξειδία**, ενώσεις που περιέχουν δεσμούς O–O. Τα υπεροξειδία που προκύπτουν από αιθέρες μικρού μοριακού βάρους, όπως ο δισοπροπυλο αιθέρας και το τετραϋδροφουράνιο, είναι εκρηκτικά και εξαιρετικά επικίνδυνα, ακόμη και σε ελάχιστες ποσότητες. Οι αιθέρες ως εργαστηριακοί διαλύτες είναι πολύ χρήσιμοι, αλλά πρέπει πάντοτε να τους μεταχειριζόμαστε με προσοχή.

18.3 Βιομηχανική παρασκευή των αιθέρων

Ο διαιθυλο αιθέρας και άλλοι απλοί συμμετρικοί αιθέρες παρασκευάζονται βιομηχανικά από την αφυδάτωση των αλκοολών, με όξινη κατάλυση:



Η αντίδραση πραγματοποιείται με υποκατάσταση S_N2 του νερού της πρωτονωμένης αιθανόλης από το άτομο οξυγόνου ενός δευτέρου μορίου αιθανόλης:



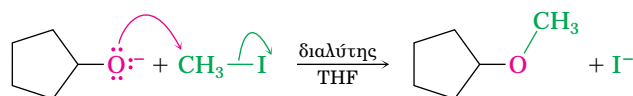
Η μέθοδος της όξινης κατάλυσης περιορίζεται στην παραγωγή συμμετρικών αιθέρων από πρωτοταγείς αλκοόλες, επειδή οι δευτεροταγείς και οι τριτοταγείς αλκοόλες αφυδατώνονται προς αλκένια. Οι συνθήκες της αντίδρασης πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά. Η μέθοδος αυτή έχει ελάχιστη πρακτική αξία στο εργαστήριο.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ

- 18.2** Για ποιο λόγο νομίζετε ότι μόνον οι συμμετρικοί αιθέρες παρασκευάζονται με τη μέθοδο της αφυδάτωσης παρουσία θειικού οξέος ως καταλύτη; Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν αν η αιθανόλη και η 1-προπανόλη αντιδρούσαν μαζί; Σε ποια αναλογία θα σχηματίζονταν τα προϊόντα, αν οι δύο αλκοόλες είχαν την ίδια δραστηκότητα;

18.4 Σύνθεση αιθέρων κατά Williamson

Τα αλκοξείδια των μετάλλων αντιδρούν με πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια και τοσυλεστέρες μέσω μηχανισμού S_N2 και σχηματίζουν αιθέρες, μια μέθοδος γνωστή ως **σύνθεση αιθέρων κατά Williamson**. Η σύνθεση Williamson¹ ανακαλύφθηκε το 1850 και παραμένει η καλύτερη μέθοδος παρασκευής αιθέρων, τόσο συμμετρικών όσο και μη συμμετρικών.



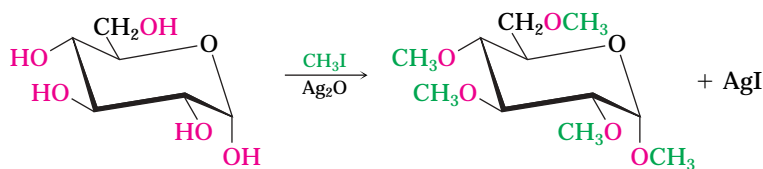
Ιόν κυκλοπεντοξειδίου

Κυκλοπεντυλο μεθυλο αιθέρας
(74%)

Τα αλκοξείδια που απαιτούνται σε μια σύνθεση Williamson παρασκευάζονται συνήθως από την αντίδραση αλκοολών με ισχυρές βάσεις, όπως το υδρίδιο του νατρίου, NaH (Τμήμα 17.4). Μεταξύ αλκοόλης και υδριδίου του νατρίου λαμβάνει χώρα αντίδραση οξέος-βάσης προς σχηματισμό του άλατος με νάτριο της αλκοόλης.



Σε μια χρήσιμη παραλλαγή της σύνθεσης Williamson χρησιμοποιείται οξείδιο του αργύρου, Ag_2O , ως βάση αντί του NaH. Υπό τις συνθήκες αυτές, η ελεύθερη αλκοόλη αντιδρά απευθείας με το αλκυλαλογονίδιο και δε χρειάζεται να σχηματισθεί εκ των προτέρων το αλκοξείδιο του μετάλλου. Για παράδειγμα, η γλυκόζη αντιδρά με το ιωδομεθάνιο παρουσία Ag_2O και σχηματίζει έναν πεντααιθέρα σε απόδοση 85%.



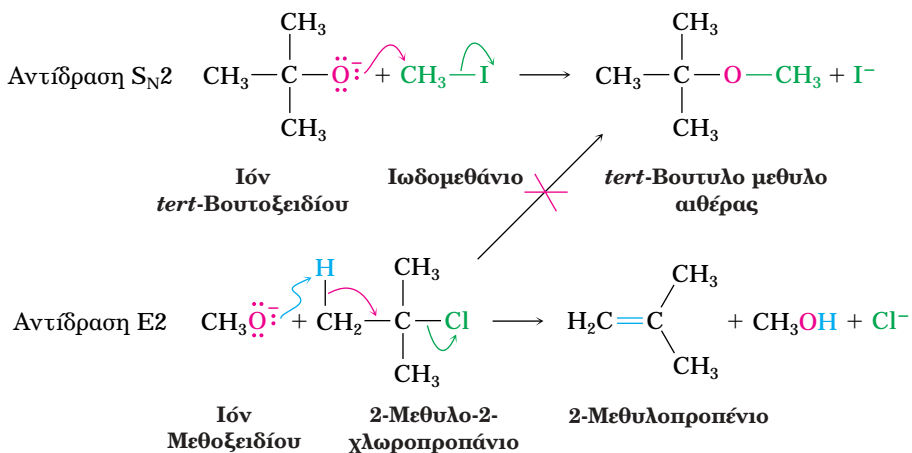
α -D-Γλυκόζη

Πενταμεθυλο αιθέρας
της α -D-γλυκόζης

Από μηχανιστική άποψη, η σύνθεση Williamson αποτελεί απλώς υποκα-

¹ Alexander W. Williamson (1824-1904). Γεννήθηκε στο Wandsworth της Αγγλίας. Διδακτορικό από το Giessen (1846). Καθηγητής στο University College του Λονδίνου (1849-1904).

τάσταση S_N2 ενός ιόντος αλογόνου από το πυρηνόφιλο ιόν του αλκοξειδίου. Κατά συνέπεια, η σύνθεση Williamson υπόκειται σε όλους τους συνήθεις περιορισμούς των αντιδράσεων S_N2 , που αναφέρθηκαν στο Τμήμα 11.5. Σε μια σύνθεση αιθέρων, τα πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια και οι τοσυλεστέρες είναι τα καλύτερα υποστρώματα, επειδή με περισσότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένα υποστρώματα, μπορεί να λάβει χώρα ανταγωνιστική απόσπαση της ομάδας HX με μηχανισμό $E2$. Οι μη συμμετρικοί αιθέρες θα πρέπει λοιπόν να παρασκευάζονται με αντίδραση του περισσότερο παρεμποδισμένου αλκοξειδίου και του λιγότερο παρεμποδισμένου αλκυλαλογονιδίου, παρά αντιστρόφως. Για παράδειγμα, ο *tert*-βουτυλο μεθυλο αιθέρας, μια ένωση που χρησιμοποιείται στη βενζίνη για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, παρασκευάζεται κατά προτίμηση από την αντίδραση του ιόντος *tert*-βουτοξειδίου με ιωδομεθάνιο και όχι από την αντίδραση του ιόντος μεθοξειδίου με 2-μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο.



ΠΡΟΒΛΗΜΑ

18.3 Η κατεργασία της κυκλοεξανόλης με NaH δίνει ένα ιόν αλκοξειδίου, το οποίο αντιδρά με ιωδοαιθάνιο προς σχηματισμό ενός αιθέρα. Γράψτε την αντίδραση με όλα τα στάδιά της.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ

18.4 Πώς θα παρασκευάζατε τις ακόλουθες ενώσεις με τη σύνθεση κατά Williamson;

(α) Μεθυλο προπυλο αιθέρας (β) Ανισόλη (μεθυλο φαινυλο αιθέρας)

(γ) Βενζυλο ισοπροπυλο αιθέρας (δ) Αιθυλο 2,2-διμεθυλοπροπυλο αιθέρας

ΠΡΟΒΛΗΜΑ

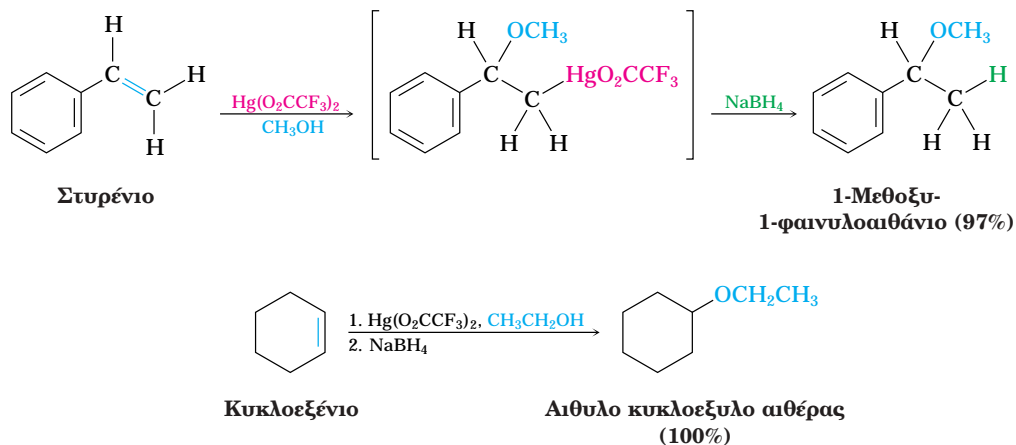
18.5 Κατατάξτε τα παρακάτω αλογονίδια κατά σειρά δραστηριότητας σε μια σύνθεση κατά Williamson:

(α) Βρωμοαιθάνιο, 2-βρωμοπροπάνιο, βρωμοβενζόλιο

(β) Χλωροαιθάνιο, βρωμοαιθάνιο, 1-ιωδοπροπένιο

18.5 Αλκοξυυδραργύρωση/ Αφυδραργύρωση αλκενίων

Όπως είδαμε στο Τμήμα 7.4, τα αλκένια αντιδρούν με το νερό παρουσία οξικού υδραργύρου και σχηματίζουν υδροξυυδραργυρωμένα προϊόντα. Κατεργασία κατόπιν με NaBH_4 διασπά το δεσμό C–Hg, οπότε σχηματίζεται μια αλκοόλη. Μια παρόμοια αντίδραση **αλκοξυυδραργύρωσης** πραγματοποιείται όταν ένα αλκένιο αντιδράσει με *αλκοόλη* παρουσία οξικού υδραργύρου. [Ακόμη καλύτερα αντιδρά ο τριφθοροξικός υδράργυρος, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$]. Η αφυδραργύρωση που λαμβάνει χώρα στη συνέχεια κατά την αντίδραση με NaBH_4 οδηγεί στο σχηματισμό ενός αιθέρα. Όπως φαίνεται στα παραδείγματα που ακολουθούν, τελικό αποτέλεσμα είναι η προσθήκη κατά Μαρκόβνικβ της αλκοόλης στο αλκένιο.



Ο μηχανισμός της αντίδρασης αλκοξυυδραργύρωσης είναι ανάλογος με αυτόν που περιγράψαμε στο Τμήμα 7.4 για την υδροξυυδραργύρωση. Η αντίδραση αρχίζει με ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του Hg^{2+} στο αλκένιο και ακολουθεί η αντίδραση του ενδιάμεσου κατιόντος με την αλκοόλη. Η υποκατάσταση του υδραργύρου από το NaBH_4 ολοκληρώνει τη διεργασία.

Στην αντίδραση αλκοξυυδραργύρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία αλκοολών και αλκενίων. Οι πρωτοταγείς, οι δευτεροταγείς, ακόμη και οι τριτοταγείς αλκοόλες αντιδρούν με ευκολία, όμως οι διτριτοτα-

γείς αιθέρες είναι αδύνατο να παρασκευασθούν λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

18.6 Υποδείξτε λεπτομερώς το μηχανισμό της αντίδρασης του 1-μεθυλοκυκλοπεντανίου με αιθανόλη και τριφθοροξικό υδράργυρο.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

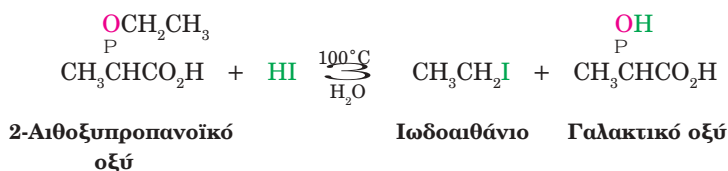
18.7 Πώς θα παρασκευάζατε τους ακόλουθους αιθέρες; Χρησιμοποιήστε όποια μέθοδο θεωρείτε προσφορότερη, είτε τη σύνθεση κατά Williamson είτε την αντίδραση αλκοξυυδραργύρωσης.

- (α) Βουτυλο κυκλοεξυλο αιθέρας
 (β) Αιθυλο βενζυλο αιθέρας (C₆H₅CH₂OCH₂CH₃)
 (γ) *tert*-Βουτυλο *sec*-βουτυλο αιθέρας
 (δ) Τετραϋδροφουράνιο

18.6 Αντιδράσεις των αιθέρων: όξινη διάσπαση

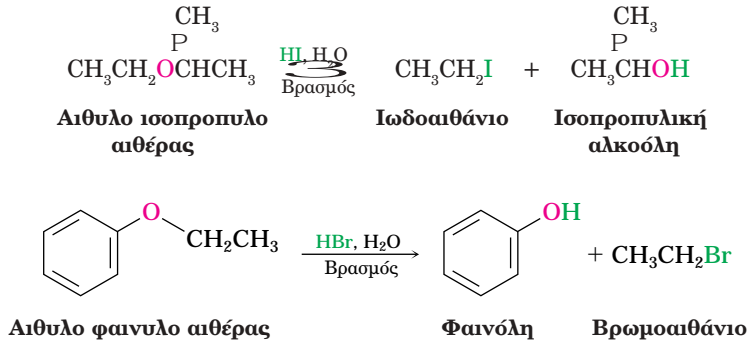
Οι αιθέρες είναι αδρανείς σε πολλά από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην οργανική χημεία, ιδιότητα που ερμηνεύει την εκτεταμένη τους χρήση ως διαλυτών σε αντιδράσεις. Τα αλογόνα, τα αραιά οξέα, οι βάσεις και τα πυρηνόφιλα δεν αντιδρούν με τους περισσότερους αιθέρες. Στην πραγματικότητα, οι αιθέρες συμμετέχουν σε μια μόνο αντίδραση ευρείας εφαρμογής: υφίστανται διάσπαση του δεσμού C–O κατά την επίδραση ισχυρών οξέων.

Το πρώτο παράδειγμα διάσπασης αιθέρων από οξέα παρατηρήθηκε το 1861 από τον Αλεξάντρ Μπουτλέροβ,² ο οποίος διαπίστωσε ότι το 2-αιθοξυπροπανοϊκό οξύ αντιδρά με υδατικό διάλυμα HI στους 100 °C προς σχηματισμό ιωδοαιθανίου και γαλακτικού οξέος:

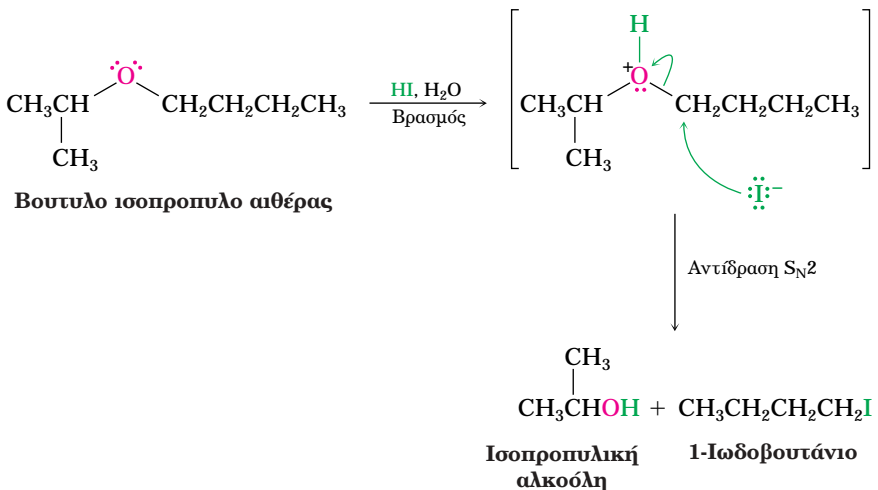


² Αλεξάντρ Μ. Μπουτλέροβ (1828-1886). Γεννήθηκε στο Τσιστοπόλ της Ρωσίας. Διδακτορικό (1854) από το Πανεπιστήμιο της Μόσχας. Καθηγητής στα Πανεπιστήμια Καζάν (1854-1867) και Αγίας Πετρούπολης (1867-1880).

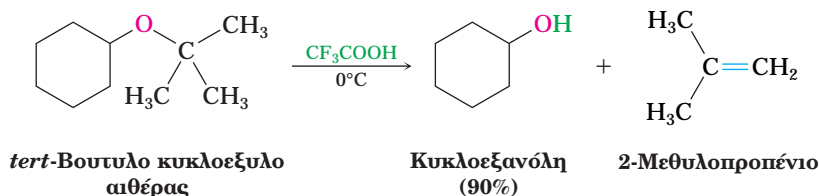
Το υδατικό διάλυμα HI παραμένει το προτιμώμενο αντιδραστήριο για τη διάσπαση απλών αιθέρων, αν και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί πυκνό υδατικό διάλυμα HBr. Το HCl δεν προκαλεί διάσπαση στους αιθέρες.



Η όξινη διάσπαση των αιθέρων είναι μια τυπική αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης, η οποία γίνεται είτε με μηχανισμό S_N1 είτε με μηχανισμό S_N2 , ανάλογα με τη δομή του αιθέρα. Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκυλο αιθέρες αντιδρούν με μηχανισμό S_N2 , όπου το I^- ή το Br^- προσβάλλει στη λιγότερο υποκατεστημένη θέση του πρωτονιωμένου αιθέρα. Έτσι, συνήθως πραγματοποιείται εκλεκτική διάσπαση σε μια αλκοόλη και ένα αλκυλολογονίδιο. Για παράδειγμα, κατά τη διάσπαση με HI ο βουτυλο ισοπροπυλο αιθέρας σχηματίζει αποκλειστικά ισοπροπυλική αλκοόλη και 1-ιωδοβουτάνιο, επειδή η πυρηνόφιλη προσβολή από το ανιόν του ιωδίου γίνεται στη λιγότερο υποκατεστημένη πρωτοταγή θέση και όχι στην περισσότερο παρεμποδισμένη δευτεροταγή.



Οι τριτοταγείς, οι βενζυλικοί και οι αλλυλικοί αιθέρες υφίστανται διάσπαση είτε με μηχανισμό S_N1 είτε με μηχανισμό E1, επειδή τα υποστρώματα αυτά μπορούν να σχηματίσουν σταθερά ενδιάμεσα καρβοκατιόντα. Αυτές οι αντιδράσεις είναι συχνά γρήγορες και πραγματοποιούνται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Οι *tert*-βουτυλο αιθέρες, για παράδειγμα, υφίστανται συχνά διάσπαση σε θερμοκρασία δωματίου ή και χαμηλότερη, χρησιμοποιώντας τριφθοροξικό οξύ, αν και τόσο το HBr όσο και το HI είναι επίσης κατάλληλα.



ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

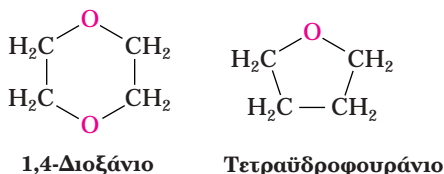
18.8 Περιγράψτε το μηχανισμό της διάσπασης με όξινη κατάλυση ενός *tert*-βουτυλο αιθέρα. Εξηγήστε γιατί σχηματίζεται το 2-μεθυλοπροπένιο.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

18.9 Δώστε μια ερμηνεία της παρατήρησης ότι το HI και το HBr είναι πιο αποτελεσματικά από το HCl αναφορικά με τη διάσπαση των αιθέρων. (Ανατρέξτε στο Τμήμα 11.5.)

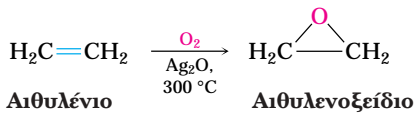
18.7 Κυκλικοί αιθέρες: εποξειδία

Στην πλειοψηφία τους, οι κυκλικοί αιθέρες συμπεριφέρονται όπως οι άκυκλοι αιθέρες. Η χημική συμπεριφορά της αιθερικής λειτουργικής ομάδας είναι η ίδια, είτε βρίσκεται σε ανοικτή αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Κοινοί κυκλικοί αιθέρες, όπως το τετραϋδροφουράνιο και το διοξάνιο, για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται συχνά ως διαλύτες λόγω της αδράνειάς τους. Εντούτοις, μπορεί να υποστούν διάσπαση από ισχυρά οξέα.



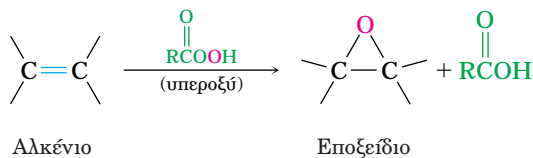
Οι μόνοι κυκλικοί αιθέρες που συμπεριφέρονται διαφορετικά από τους αιθέρες ανοικτής αλυσίδας είναι οι ενώσεις με τριμελή δακτύλιο που ονομάζονται **εποξειδία** ή **οξιράνια**. Η τάση του τριμελούς δακτυλίου προσδίδει στα εποξειδία ιδιαίτερα χημική δραστηριότητα.

Το αιθυλενοξειδίο, το απλούστερο εποξειδίο, αποτελεί ενδιάμεσο στη βιομηχανική παρασκευή πολυμερών πολυεστέρων, καθώς και της αιθυλενογλυκόλης, που χρησιμοποιείται ως αντιψυκτικό στα αυτοκίνητα. Πάνω από 3,4 εκατομμύρια τόνοι αιθυλενοξειδίου παράγονται ετησίως στις ΗΠΑ από την οξειδωση του αιθυλενίου υπεράνω καταλύτη οξειδίου του αργύρου, στους 300 °C. Η μέθοδος αυτή, πάντως, δεν είναι κατάλληλη για άλλα εποξειδία και δεν έχει εργαστηριακή αξία. (Σημειώστε ότι η ονομασία *αιθυλενοξειδίο* δεν είναι συστηματική, όπως αφήνει να εννοηθεί η συλλαβή *-εν-* που παραπέμπει στην ύπαρξη ενός διπλού δεσμού στο μόριο. Παρ' όλα αυτά, η συγκεκριμένη ονομασία χρησιμοποιείται συχνά, επειδή το αιθυλενοξειδίο παράγεται από το αιθυλένιο με την προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου. Η συστηματική του ονομασία είναι 1,2-εποξυαιθάνιο ή οξιράνιο.)

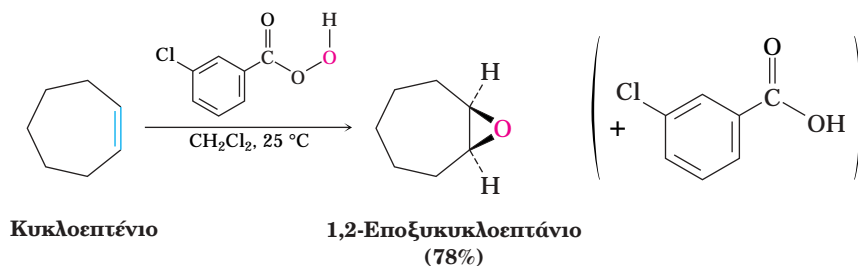


© 2008 Pearson Education, Inc. All rights reserved.

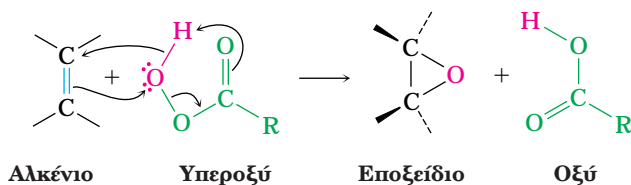
Στο εργαστήριο, τα εποξειδία παρασκευάζονται συνήθως κατά την κατεργασία ενός αλκενίου με κάποιο **υπεροξύ**, RCO_3H :



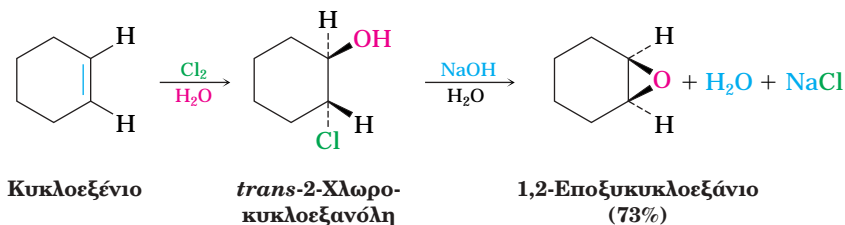
Πολλά υπεροξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πραγματοποίηση της εποξείδωσης, όμως το *m*-χλωροϋπερβενζοϊκό οξύ είναι η συνθέστερη επιλογή.



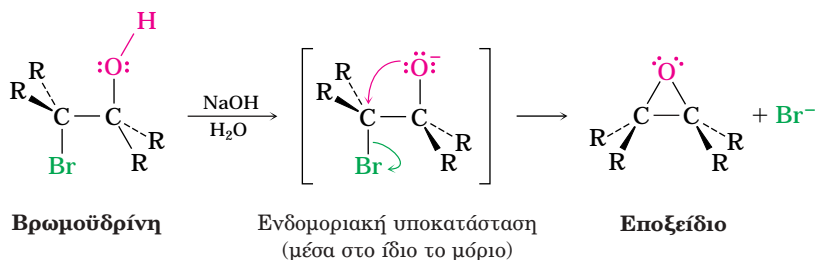
Τα υπεροξεία μεταφέρουν ένα άτομο οξυγόνου στα αλκένια με *syn* στερεοχημεία, μέσω ενός μηχανισμού ενός σταδίου, χωρίς σχηματισμό ενδιάμεσου. Από μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι μεταφέρεται το άτομο οξυγόνου που βρίσκεται μακρύτερα από το καρβόνυλιο.



Μια άλλη μέθοδος για τη σύνθεση εποξειδίων είναι με τη χρήση αλοϋδρινών, που παρασκευάζονται με ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη HO-X στα αλκένια (Τμήμα 7.3). Όταν οι αλοϋδρίνες υφίστανται κατεργασία με βάσεις, αποσπάται HX και σχηματίζεται ένα εποξειδίο.



Σημειώστε ότι ο σχηματισμός εποξειδίων κατά την κατεργασία των αλοϋδρινών με βάσεις είναι απλώς μια *ενδομοριακή* σύνθεση αιθέρων κατά Williamson. Το πυρηνόφιλο αλκοξειδίο και το ηλεκτρονιόφιλο αλκυλαλογονίδιο συνυπάρχουν στο ίδιο μόριο.

**ΠΡΟΒΛΗΜΑ**

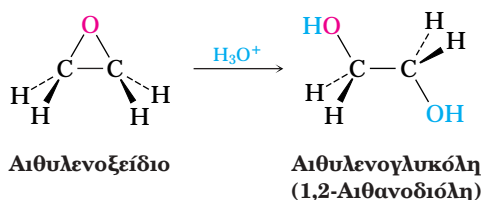
18.10 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί κατά την αντίδραση του *cis*-2-βουτενίου με το *m*-χλωροϋπερβενζοϊκό οξύ; Υποδείξτε τη στερεοχημεία του.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ

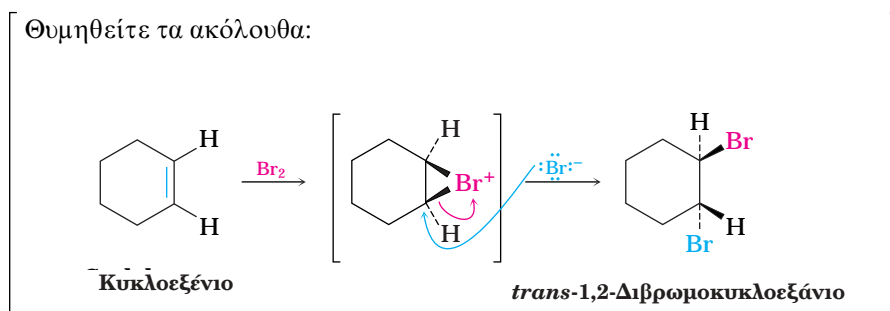
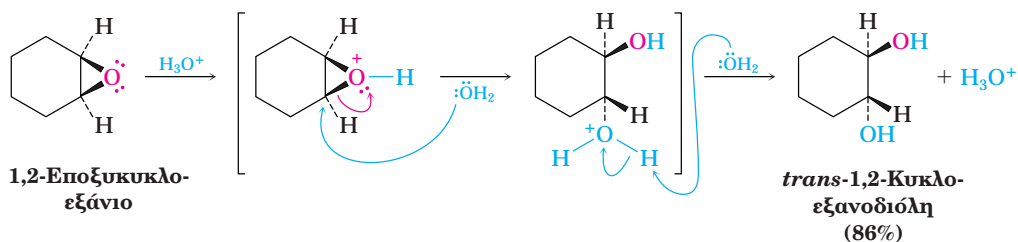
18.11 Κατά την αντίδραση του *trans*-2-βουτενίου με το *m*-χλωροϋπερβενζοϊκό οξύ σχηματίζεται ένα εποξειδίο που διαφέρει από εκείνο που σχηματίστηκε από το *cis* ισομερές (Πρόβλημα 18.10). Εξηγήστε.

18.8 Αντιδράσεις διάνοιξης δακτυλίου των εποξειδίων

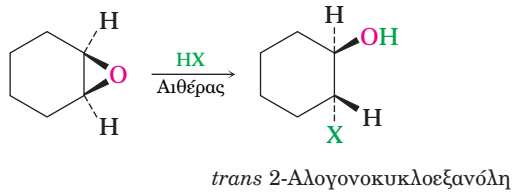
Οι εποξειδικοί δακτύλιοι υφίστανται διάσπαση του δεσμού C–O κατά την κατεργασία τους με οξέα, ακριβώς όπως και οι άλλοι αιθέρες. Η κύρια διαφορά τους έγκειται στο ότι τα εποξειδία αντιδρούν κάτω από πολύ ηπιότερες συνθήκες, λόγω της ύπαρξης τάσης στο δακτύλιο. Αραιά υδατικά διαλύματα οξέων σε θερμοκρασία δωματίου αρκούν για να προκαλέσουν υδρόλυση των εποξειδίων προς 1,2-διόλες, που ονομάζονται επίσης *γειτονικές* (*vic-*, *vicinal*) *γλυκόλες*. (Η λέξη *vicinal* σημαίνει γειτονικός, ενώ μια γλυκόλη είναι διόλη.) Πάνω από 2,8 εκατομμύρια τόνοι αιθυλενογλυκόλης, που χρησιμοποιούνται κυρίως ως αντιψυκτικό αυτοκινήτων, παράγονται ετησίως στις ΗΠΑ με όξινη υδρόλυση (ενυδάτωση) του αιθυλενοξειδίου. (Σημειώστε ότι η ονομασία *αιθυλενογλυκόλη* αναφέρεται στη γλυκόλη που προέρχεται από το αιθυλένιο, όπως και το αιθυλενοξειδίο αναφέρεται στο εποξειδίο που προέρχεται από το αιθυλένιο.)



Η διάσπαση με όξινη κατάλυση των εποξειδίων γίνεται με μηχανισμό ανάλογο της υποκατάστασης S_N2 , δηλαδή με προσβολή του πρωτονιωμένου εποξειδίου από το πυρηνόφιλο, με τρόπο παρόμοιο με εκείνον του τελικού σταδίου βρωμίωσης των αλκενίων, όπου το κυκλικό ιόν βρωμωνίου διανοίγεται με πυρηνόφιλη προσβολή (Τμήμα 7.2). Όταν ένα κυκλοαλκανικό εποξείδιο διανοίγεται από υδατικά οξέα, προκύπτει μια *trans*-1,2-διόλη, ακριβώς όπως προκύπτουν *trans*-1,2-διβρωμίδια κατά τη βρωμίωση των αλκενίων.

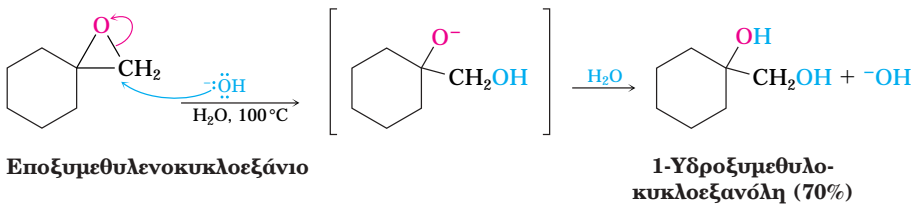


Τα εποξείδια διανοίγονται εκτός από το νερό και από άλλα πυρηνόφιλα. Για παράδειγμα, αν χρησιμοποιηθούν άνυδρα υδραλογόνα, HX , τα εποξείδια μετατρέπονται σε *trans* αλοϋδρίνες:

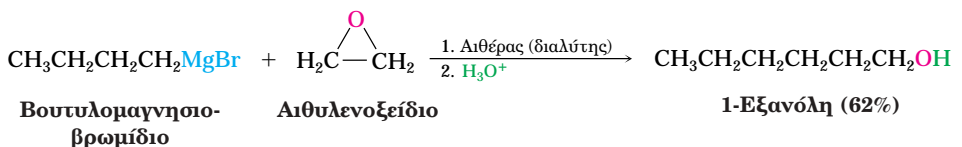


όπου $X = F, Br, Cl$ ή I

Σε αντίθεση με τους άλλους αιθέρες, τα εποξειδία μπορούν να υποστούν διάσπαση τόσο από βάσεις όσο και από οξέα. Παρόλο που το οξυγόνο των αιθέρων δεν αποτελεί συνήθως καλή αποχωρούσα ομάδα στις αντιδράσεις S_N2 (Τμήμα 11.5), η δραστηκότητα του τριμελούς δακτυλίου είναι αρκετή ώστε να επιτρέψει στα εποξειδία να αντιδράσουν με το ανιόν του υδροξειδίου σε υψηλές θερμοκρασίες.



Παρόμοια πυρηνόφιλη διάνοιξη δακτυλίου πραγματοποιείται όταν τα εποξειδία υποστούν κατεργασία με αντιδραστήρια Grignard. Το αιθυλενοξειδίο χρησιμοποιείται συχνά σ' αυτή την αντίδραση, επιτρέποντας τη μετατροπή ενός αντιδραστήριου Grignard σε μια πρωτοταγή αλκοόλη με δύο άτομα άνθρακα περισσότερα από το αρχικό αλκυλαλογονίδιο. Για παράδειγμα, το 1-βρωμοβουτάνιο μετατρέπεται σε 1-εξανόλη κατά την αντίδραση του αντίστοιχου αντιδραστήριου Grignard με αιθυλενοξειδίο.



ΠΡΟΒΛΗΜΑ

18.12 Υποδείξτε τα στάδια κατά την όξινη υδρόλυση του *cis*-5,6-εποξυδεκανίου. Ποια είναι

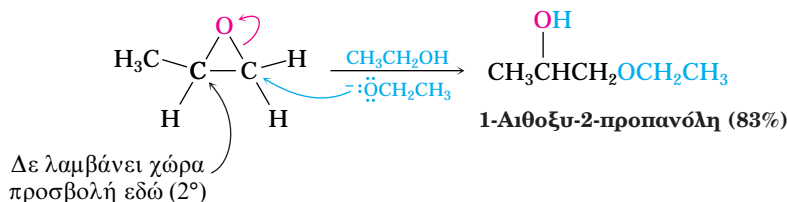
η στερεοχημεία του προϊόντος, θεωρώντας ότι λαμβάνει χώρα κανονική S_N2 προσβολή «εκ των όπισθεν»;

ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

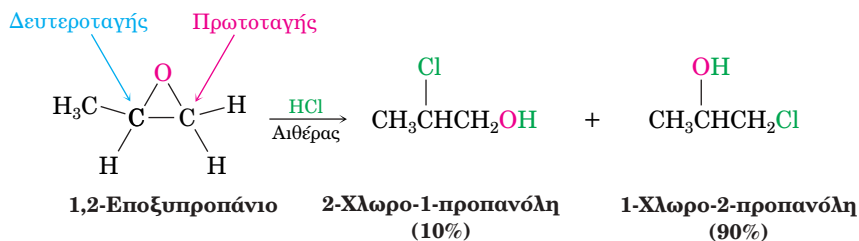
18.13 Ποια είναι η στερεοχημεία του προϊόντος της όξινης υδρόλυσης του *trans*-5,6-εποξυδεκανίου; Σε τι διαφέρει το προϊόν από εκείνο που σχηματίζεται στο Πρόβλημα 18.12;

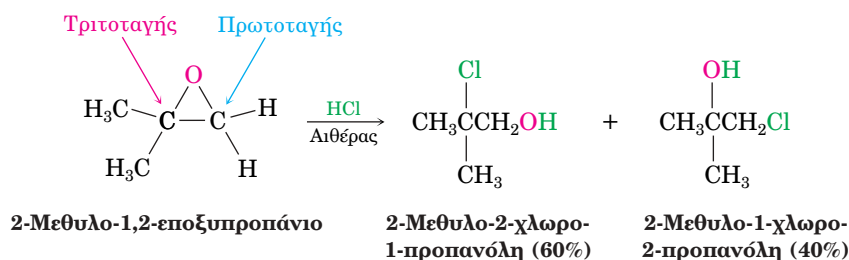
Τοποχημεία της διάνοιξης του εποξειδικού δακτυλίου

Η θέση στην οποία διανοίγεται ένας μη συμμετρικός εποξειδικός δακτύλιος εξαρτάται από τη δομή του και από τις συνθήκες της αντίδρασης. Αν χρησιμοποιηθεί ένα βασικό πυρηνόφιλο σε μια τυπική αντίδραση S_N2 , η προσβολή λαμβάνει χώρα στο λιγότερο παρεμποδισμένο άνθρακα του εποξειδίου. Για παράδειγμα, το 1,2-εποξυπροπάνιο αντιδρά με το ανιόν του αιθοξειδίου αποκλειστικά στο λιγότερο υποκατεστημένο πρωτοταγή άνθρακα, οπότε σχηματίζεται η 1-αιθοξυ-2-προπανόλη.

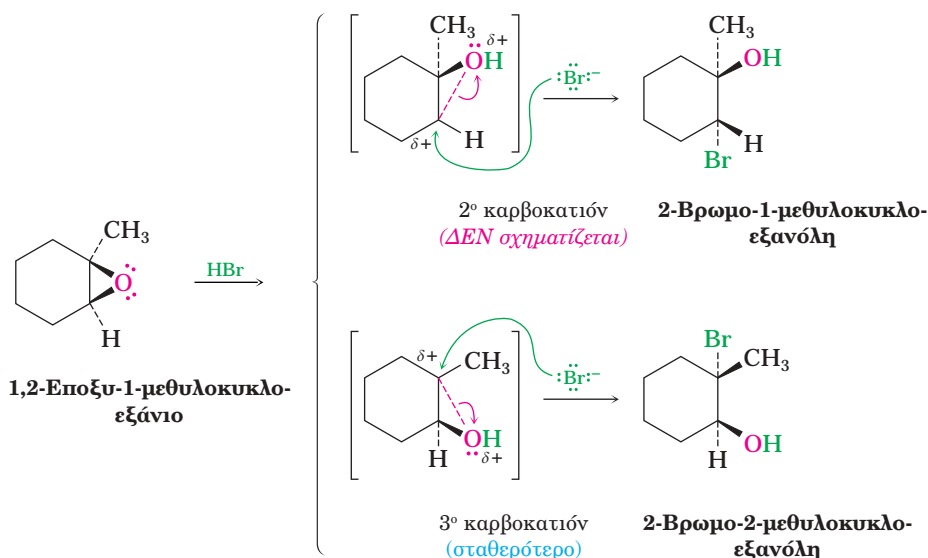


Αν χρησιμοποιηθούν όξινες συνθήκες, η τοποχημεία της διάνοιξης του δακτυλίου εξαρτάται από τη δομή του εποξειδίου και συνήθως σχηματίζεται μίγμα προϊόντων. Όταν και οι δύο άνθρακες του εποξειδίου είναι είτε πρωτοταγείς είτε δευτεροταγείς, τότε η προσβολή του πυρηνόφιλου εκδηλώνεται κυρίως στη *λιγότερο* υποκατεστημένη θέση. Όταν όμως κάποιος από τους εποξειδικούς άνθρακες είναι τριτοταγής, η πυρηνόφιλη προσβολή εκδηλώνεται κυρίως στην *περισσότερο* υποκατεστημένη θέση. Έτσι, το 1,2-εποξυπροπάνιο αντιδρά με HCl προς σχηματισμό κυρίως 1-χλωρο-2-προπανόλης, ενώ από το 2-μεθυλο-1,2-εποξυπροπάνιο σχηματίζεται ως κύριο προϊόν η 2-μεθυλο-2-χλωρο-1-προπανόλη.





Ο μηχανισμός αυτής της όξινα καταλύομενης διάνοιξης των εποξειδίων παρουσιάζει ενδιαφέρον, επειδή εμφανίζεται ως *ενδιάμεσος* ανάμεσα στους τυπικούς μηχανισμούς S_N1 και S_N2 , έχοντας χαρακτηριστικά και των δύο. Ας πάρουμε για παράδειγμα την αντίδραση του 1,2-εποξυ-1-μεθυλοκυκλοεξανόλης, εκείνο στο οποίο οι ομάδες $-Br$ και $-OH$ βρίσκονται σε θέση *trans*. Το γεγονός ότι το προϊόν φέρει το εισερχόμενο βρώμιο και το απερχόμενο οξυγόνο σε αντίθετες πλευρές του δακτυλίου είναι αποτέλεσμα του μηχανισμού



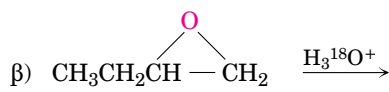
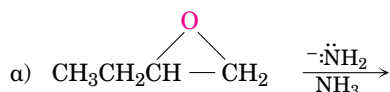
Σχήμα 18.1 Διάνοιξη δακτυλίου του 1,2-εποξυ-1-μεθυλοκυκλοεξανίου από οξέα. Στη μεταβατική κατάσταση υπάρχει μεγάλος βαθμός καρβοκατιοντικού χαρακτήρα τύπου S_N1 , που οδηγεί σε εκ των όπισθεν προσβολή του πυρηνόφιλου στον τριτοταγή άνθρακα και στο σχηματισμό του ισομερούς της 2-βρωμο-2-μεθυλοκυκλοεξανόλης που έχει τις ομάδες $-Br$ και $-OH$ σε θέση *trans*.

σμού S_N2 , όπου γίνεται «εκ των όπισθεν» υποκατάσταση της αποχωρούσας ομάδας. Το γεγονός ότι το Br^- προσβάλλει την περισσότερο παρεμποδισμένη τριτοταγή θέση του εποξειδίου και όχι τη λιγότερο παρεμποδισμένη δευτεροταγή είναι αποτέλεσμα τύπου S_N1 .

Προφανώς, η μεταβατική κατάσταση της διάνοιξης του εποξειδικού δακτυλίου με όξινη κατάλυση έχει γεωμετρία τύπου S_N2 , αλλά διαθέτει επίσης σε μεγάλο βαθμό καρβοκατιοντικό χαρακτήρα τύπου S_N1 . Εφόσον το θετικό φορτίο στο πρωτονιωμένο εποξείδιο ανήκει ταυτόχρονα και στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα, η «εκ των όπισθεν» προσβολή του Br^- εκδηλώνεται στην περισσότερο υποκατεστημένη θέση (Σχήμα 18.1).

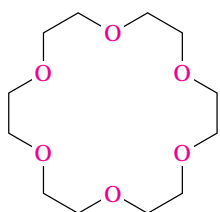
ΠΡΟΒΛΗΜΑ

18.14 Προβλέψτε το κύριο προϊόν των παρακάτω αντιδράσεων:

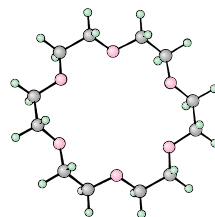
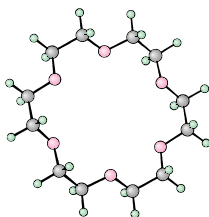


18.9 Αιθέρες-Στέμματα

Οι **αιθέρες-στέμματα** ανακαλύφθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1960 από τον Charles Pedersen³ της εταιρίας Du Pont, αποτελούν δηλ. μια σχετικά νέα προσθήκη στην οικογένεια των αιθέρων. Οι αιθέρες-στέμματα ονοματίζονται σύμφωνα με το γενικό σχήμα χ -στέμμα- ψ , όπου χ είναι ο συνολικός αριθμός των ατόμων του δακτυλίου και ψ ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου. Έτσι, ο αιθέρας 18-στέμμα-6 είναι ένας 18-μελής δακτύλιος που περιέχει 6 αιθερικά άτομα οξυγόνου.



Αιθέρας 18-στέμμα-6

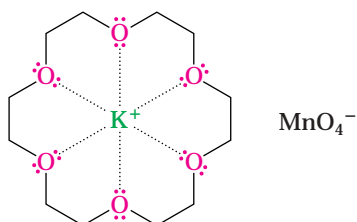


Σχηματισμός του αιθέρα 18-στέμμα-6

³ Charles John Pedersen (1904-1989). Αμερικανός, γεννημένος στο Πουσάν της Κορέας. M. Sc. από το MIT (1927). Εργάστηκε στην εταιρία Du Pont de Nemour Co. (1927-1969). Βραβείο Νομπέλ (1987).

Η σημασία των αιθέρων-στεμμάτων οφείλεται στην ασυνήθιστη ικανότητά τους να επιδιαλυτώνουν κατιόντα μετάλλων, εγκλωβίζοντας το μέταλλο στο κέντρο της κοιλότητας του πολυαιθέρα. Οι αιθέρες-στέμματα μπορούν να επιδιαλυτώσουν διαφορετικά μεταλλικά κατιόντα, κάτι που εξαρτάται από το μέγεθος του ιόντος και το μέγεθος της κοιλότητας. Για παράδειγμα, ο αιθέρας 18-στέμμα-6 συμπλέκεται ισχυρότατα με το κατιόν του καλίου.

Τα σύμπλοκα μεταξύ αιθέρων-στεμμάτων και ανόργανων αλάτων είναι διαλυτά σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, επιτρέποντας έτσι να λάβουν χώρα σε απρωτικές συνθήκες πολλές αντιδράσεις, που διαφορετικά θα έπρεπε να πραγματοποιηθούν σε υδατικό διάλυμα. Για παράδειγμα, το ανόργανο άλας KMnO_4 διαλύεται πράγματι στο βενζόλιο, παρουσία του αιθέρα 18-στέμματος-6. Το προκύπτον διάλυμα που αποκαλείται «πορφυρό βενζόλιο» είναι εξαιρετικά χρήσιμο αντιδραστήριο για την οξειδωση των αλκενίων.



KMnO_4 επιδιαλυτωμένο από τον αιθέρα 18-στέμμα-6
(το σύμπλοκο είναι διαλυτό στο βενζόλιο)

Με τη βοήθεια των αιθέρων-στεμμάτων μπορούν να διαλυθούν σε οργανικούς διαλύτες και πολλά άλλα ανόργανα άλατα, όπως τα KF , KCN και NaN_3 . Το αποτέλεσμα της χρήσης ενός αιθέρα-στέμματος για τη διαλυτοποίηση αλάτων σε κάποιον υδρογονάνθρακα ή αιθέρα είναι παρόμοιο με το αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης αλάτων σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες, όπως π.χ. DMSO , DMF ή HMPA (Τμήμα 11.5). Και στις δύο περιπτώσεις, το μεταλλικό κατιόν επιδιαλυτώνεται ισχυρά αφήνοντας το ανιόν γυμνό. Έτσι, η δραστηριότητα των ανιόντων σε υποκαταστάσεις τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$ αυξάνεται θεαματικά παρουσία ενός αιθέρα-στέμματος.

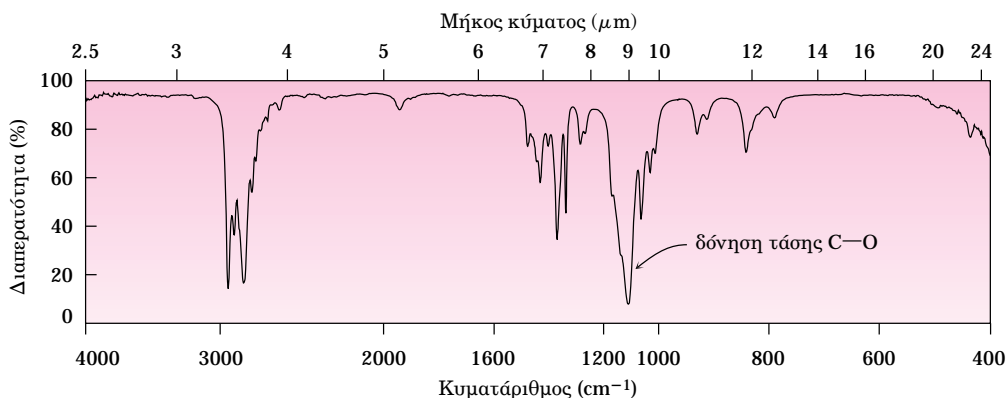
ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

- 18.15** Οι αιθέρες 15-στέμμα-5 και 12-στέμμα-4 συμπλέκονται με το Na^+ και το Li^+ , αντίστοιχα. Κατασκευάστε μοριακά μοντέλα αυτών των αιθέρων-στεμμάτων και συγκρίνετε τα μεγέθη των κοιλότητων τους.

18.10 Φασματοσκοπική ανάλυση των αιθέρων

Φασματοσκοπία υπερύθρου

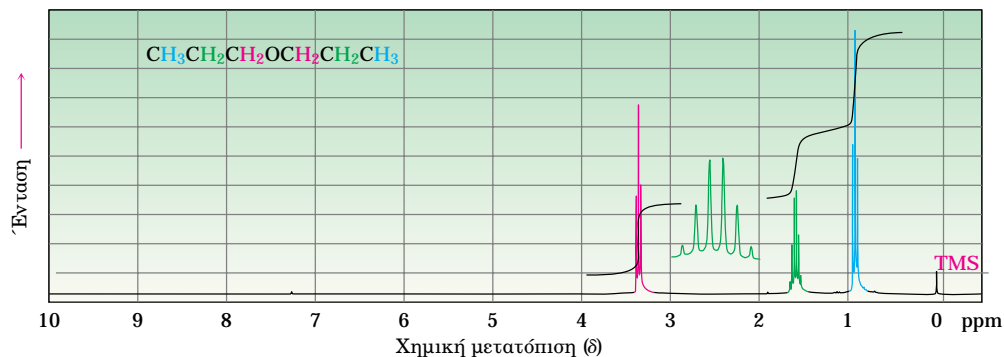
Οι αιθέρες είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με τη φασματοσκοπία IR. Παρόλο που εμφανίζουν μια απορρόφηση που οφείλεται στη δόνηση τάσης του απλού δεσμού άνθρακα-οξυγόνου, στην περιοχή $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, στην ίδια περιοχή απαντούν και πολλά άλλα είδη απορροφήσεων. Στο Σχήμα 18.2 απεικονίζεται το φάσμα IR του διαιθυλο αιθέρα και υποδεικνύεται η δόνηση τάσης του δεσμού C—O.



Σχήμα 18.2 Το φάσμα υπερύθρου του διαιθυλο αιθέρα, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

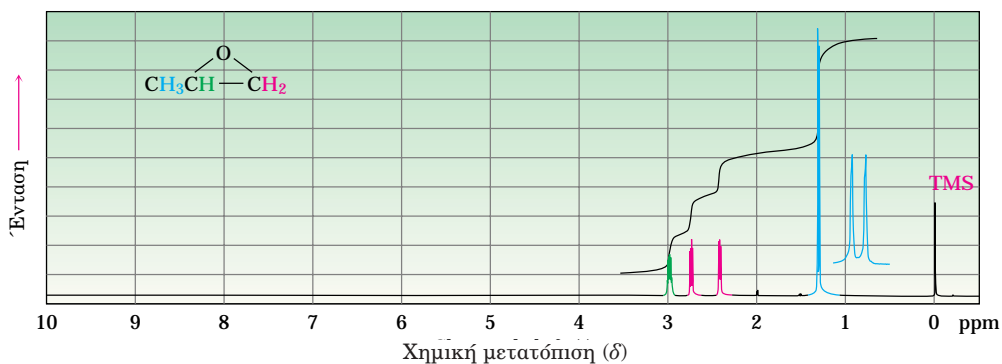
Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Τα υδρογόνα που ανήκουν σε άνθρακα δίπλα σε αιθερικό οξυγόνο μετατοπίζονται σε πεδίο χαμηλότερο από τα αντίστοιχα για τον κανονικό συντονισμό των αλκανίων και εμφανίζουν απορροφήσεις ^1H NMR στην περιοχή 3,4-4,5 δ. Αυτή η μετατόπιση σε τιμές χαμηλότερου πεδίου φαίνεται καθαρά στο φάσμα του διπροπυλο αιθέρα, στο Σχήμα 18.3.



Σχήμα 18.3 Το φάσμα ^1H NMR του διπροπυλο αιθέρα. Τα πρωτόνια του άνθρακα δίπλα στο οξυγόνο είναι μετατοπισμένα σε χαμηλότερο πεδίο, στα 3,4 δ .

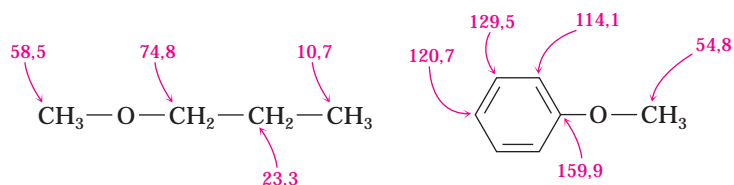
Τα υδρογόνα των εποξειδίων απορροφούν σε λίγο υψηλότερο πεδίο από τους άλλους αιθέρες, με χαρακτηριστικές τιμές συντονισμού στα 2,5-3,5 δ , στα φάσματα ^1H NMR, όπως φαίνεται για το 1,2-εποξυπροπάνιο στο Σχήμα 18.4.



Σχήμα 18.4 Το φάσμα ^1H NMR του 1,2-εποξυπροπανίου.

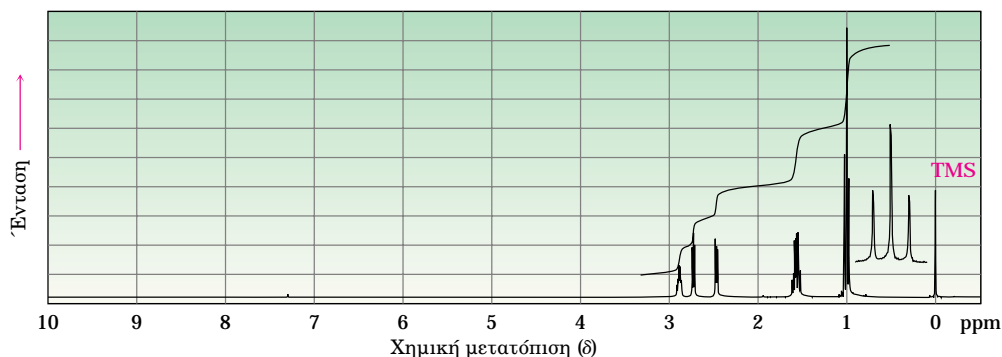
Τα άτομα άνθρακα των αιθέρων εμφανίζουν μετατόπιση προς χαμηλότερο πεδίο στα φάσματα ^{13}C NMR, όπου απορροφούν συνήθως μεταξύ 50-80 δ . Για παράδειγμα, τα άτομα άνθρακα δίπλα στο οξυγόνο του μεθυλο προπυλο αιθέ-

ρα απορροφούν στα 58,5 και 74,8 δ. Παρομοίως ο άνθρακας της μεθυλομάδας στην ανισόλη απορροφά στα 54,8 δ.



ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

18.16 Το φάσμα ^1H NMR που απεικονίζεται ανήκει σε μια ένωση με μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Προτείνετε κάποια δομή για την ένωση αυτή.

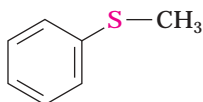


18.11 Σουλφίδια

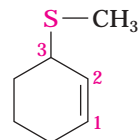
Τα **σουλφίδια** (θειαιθέρες), RSR' , είναι τα θειούχα ανάλογα των αιθέρων, ακριβώς όπως οι θειόλες είναι τα θειούχα ανάλογα των αλκοολών (Τμήμα 17.12). Ονοματίζονται ακολουθώντας τους ίδιους κανόνες που χρησιμοποιούνται για τους αιθέρες, χρησιμοποιώντας τη λέξη *σουλφίδιο* στη θέση της λέξης *αιθέρας*, για τις απλές ενώσεις, και *αλκυλοθειο* στη θέση του *αλκοξυ*, για πιο περίπλοκες ενώσεις.



Διμεθυλο σουλφίδιο

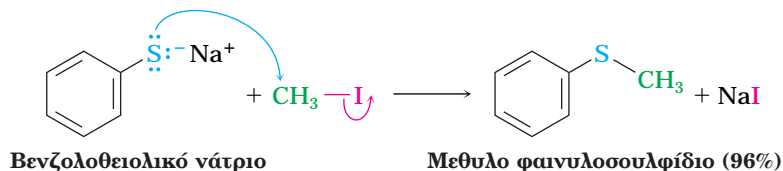


Μεθυλο φαινυλο σουλφίδιο

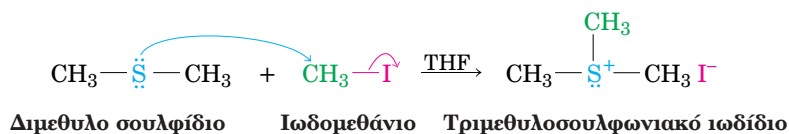


3-(Μεθυλοθειο)κυκλοεξένιο

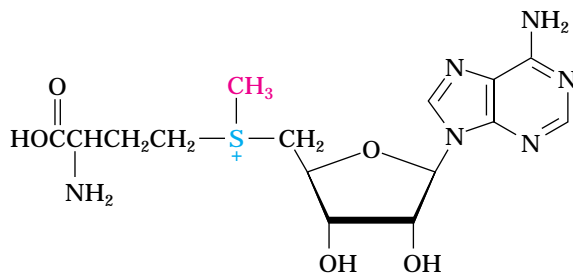
Τα σουλφίδια παρασκευάζονται κατά την κατεργασία πρωτοταγών ή δευτεροταγών αλκυλαλογονιδίων με **θειολικά ανιόντα, RS⁻**. Η αντίδραση πραγματοποιείται με μηχανισμό S_N2, κατά τρόπο ανάλογο προς τη σύνθεση των αιθέρων κατά Williamson (Τμήμα 18.4). Τα θειολικά ανιόντα συγκαταλέγονται μεταξύ των καλύτερων πυρηνόφιλων που γνωρίζουμε, ενώ οι αποδόσεις σ' αυτές τις αντιδράσεις S_N2 είναι συνήθως υψηλές.



Επειδή τα ηλεκτρόνια σθένους του θείου είναι πιο απομακρυσμένα από τον πυρήνα και συγκρατούνται ασθενέστερα από εκείνα του οξυγόνου (ηλεκτρόνια 3*p* στο S, έναντι ηλεκτρονίων 2*p* στο O), παρατηρούνται κάποιες σημαντικές διαφοροποιήσεις ανάμεσα στη χημική συμπεριφορά των αιθέρων και των σουλφιδίων. Για παράδειγμα, το θείο είναι πιο επιδεκτικό πόλωσης από το οξυγόνο και συνεπώς οι ενώσεις του θείου αποτελούν καλύτερα πυρηνόφιλα από τα οξυγονούχα ανάλογά τους. Σε αντίθεση με τους διαλκυλο αιθέρες, τα διαλκυλο σουλφίδια είναι καλά πυρηνόφιλα, τα οποία αντιδρούν ταχέως με πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια μέσω ενός μηχανισμού S_N2 προς σχηματισμό **τριαλκυλο σουλφονιακών αλάτων, R₃S⁺**.



Τα τριαλκυλοσουλφονιακά άλατα αποτελούν καλά αλκυλιωτικά μέσα, επειδή ένα πυρηνόφιλο μπορεί να προσβάλει μια από τις ομάδες που συνδέονται με το θετικά φορτισμένο θείο, υποκαθιστώντας το ουδέτερο σουλφίδιο ως αποχωρούσα ομάδα. Στη φύση χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό το τριαλκυλοσουλφονιακό άλας *S*-αδενοσυλομεθειονίνη ως βιολογικό μεθυλιωτικό μέσο (Τμήμα 11.17).

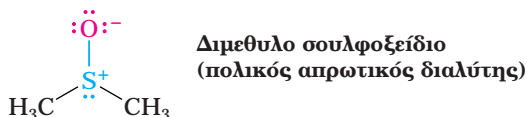


***S*-Αδενοσυλομεθειονίνη (σουλφονιακό άλας)**

Μια πρόσθετη διαφορά μεταξύ σουλφιδίων και αιθέρων είναι ότι τα σουλφίδια οξειδώνονται εύκολα. Η κατεργασία ενός σουλφιδίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 , σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζει το αντίστοιχο **σουλφοξείδιο** (R_2SO), ενώ περαιτέρω οξείδωση του σουλφοξειδίου με υπεροξεία σχηματίζει **σουλφόνη** (R_2SO_2).

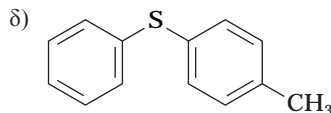
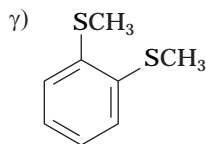
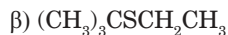


Το διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) είναι ένα πολύ γνωστό σουλφοξείδιο, που χρησιμοποιείται συχνά ως πολικός απρωτικός διαλύτης. Η χρήση του, όμως, θα πρέπει να γίνεται προσεκτικά, επειδή μπορεί εύκολα να εισχωρήσει στο δέρμα, εισάγοντας στον ανθρώπινο οργανισμό οτιδήποτε υπάρχει διαλυμένο σ' αυτό.



ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

18.17 Ονοματίστε τις ακόλουθες ενώσεις κατά IUPAC:



ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....

18.18 Πώς δικαιολογείτε το γεγονός ότι το διμεθυλο σουλφοξείδιο έχει σημείο ζέσεως 189°C και είναι αναμίξιμο με το νερό, ενώ το διμεθυλο σουλφίδιο έχει σημείο ζέσεως 37°C και δεν αναμιγνύεται με το νερό;

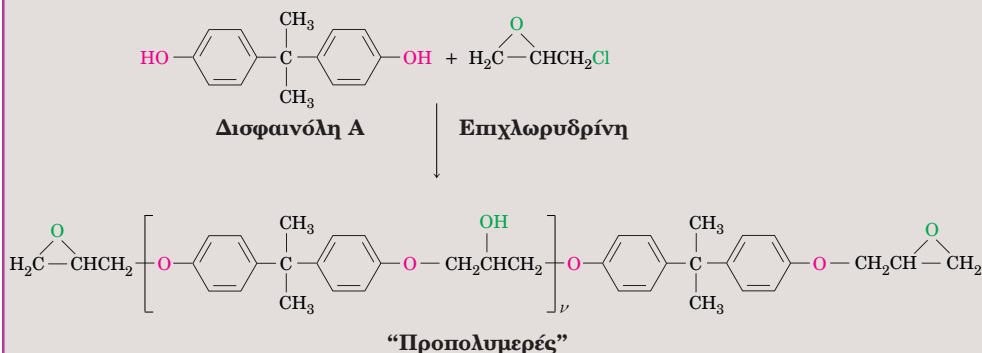
ΙΝΤΕΡΛΟΥΔΙΟ

Εποξυ ρητίνες και συγκολλητικές ουσίες

Οι αγωνιστικές λέμβοι κατασκευάζονται συχνά από κάποιο πολυμερές υψηλής αντοχής, όπως το Kevlar, που επικαλύπτεται με εποξυ ρητίνες.



Λίγοι άνθρωποι γνωρίζουν τι είναι ένα εποξειδίο, όλοι όμως θα πρέπει να έχουν χρησιμοποιήσει μια «εποξυ κόλλα» στις δουλειές του σπιτιού ή μια εποξυ ρητίνη ως προστατευτικό επίχρισμα. Οι εποξυ ρητίνες και οι συγκολλητικές ουσίες αποτελούνται γενικά από δύο συστατικά που πρέπει να αναμιχθούν πριν τη χρήση τους. Το ένα είναι ένα υγρό “προπολυμερές” και το δεύτερο ένα σκληρυντικό μέσο που αντιδρά με το προπολυμερές προκαλώντας τη στερεοποίησή του.

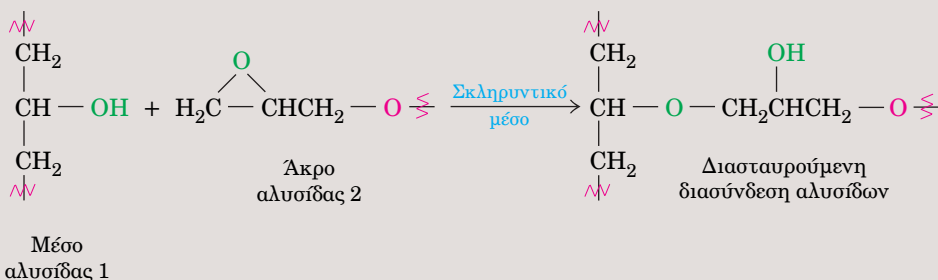


Οι πιο διαδεδομένες εποξυ ρητίνες και συγκολλητικές ουσίες βασίζονται σε ένα προπολυμερές που παρασκευάζεται από δισφαινόλη Α και επιχλωρυδρίνη. Κατά την κατεργασία με βάση υπό αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες, η δισφαινόλη Α μετατρέπεται στο ανιόν της, το οποίο δρα ως πυρηνόφιλο σε μια αντίδραση S_N2 με την επιχλωρυδρίνη. Κάθε μόριο της επιχλωρυδρίνης μπορεί να αντιδράσει με δύο μόρια δισφαινόλης Α, την πρώτη φορά με υποκατάσταση S_N2 του ιόντος χλωρίου και τη δεύτερη με διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου. Ταυτόχρονα, κάθε μόριο δισφαινόλης Α μπορεί να αντιδράσει με δύο μόρια επιχλωρυδρίνης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας επιμήκους πολυ-

(συνεχίζεται) >

μερούς αλυσίδας. Κάθε άκρο μιας προπολυμερούς αλυσίδας διαθέτει μια εποξυ ομάδα που δεν έχει αντιδράσει και κάθε αλυσίδα έχει στο μέσο της πολυάριθμες δευτεροταγείς υδροξυλομάδες.

Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το εποξείδιο, προστίθεται ένα βασικό σκληρυντικό μέσο, όπως π.χ. μια αμίνη, R_3N , που προκαλεί τη συνένωση των επιμέρους αλυσίδων του προπολυμερούς. Αυτές οι διασταυρούμενες συνδέσεις των αλυσίδων προκύπτουν από τη διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου με βασική κατάλυση: μια ομάδα $-OH$ που βρίσκεται στο μέσο μιας αλυσίδας προσβάλλει μια εποξειδική ομάδα που βρίσκεται στο άκρο μιας άλλης αλυσίδας. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι να σχηματιστεί ένα τεράστιο τριδιάστατο μοριακό «σύμπλεγμα» εξαιρετικά σκληρό και με μεγάλη χημική ανθεκτικότητα.



Περίληψη και λέξεις-κλειδιά

Οι **αιθέρες** είναι ενώσεις με δύο οργανικές ομάδες συνδεδεμένες στο ίδιο άτομο οξυγόνου, ROR' . Οι οργανικές ομάδες μπορεί να είναι αλκύλια, βινύλια ή αρύλια, ενώ το άτομο του οξυγόνου μπορεί να βρίσκεται σε δακτύλιο ή σε ανοικτή αλυσίδα.

Οι αιθέρες παρασκευάζονται είτε με τη σύνθεση κατά Williamson είτε με μια ακολουθία αλκοξυυδραργύρωσης-αφυδραργύρωσης. Η **σύνθεση αιθέρων κατά Williamson** περιλαμβάνει προσβολή S_N2 ιόντων αλκοξειδίου σε πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια. Η ακολουθία αλκοξυυδραργύρωσης-αφυδραργύρωσης περιλαμβάνει το σχηματισμό μιας ενδιάμεσης οργανοϋδραργυρικής ένωσης και στη συνέχεια αναγωγή του δεσμού $C-Hg$ με $NaBH_4$. Το τελικό αποτέλεσμα είναι προσθήκη της αλκοόλης στο αλκένιο κατά **Μαρκόβνικοβ**.

Οι αιθέρες είναι αδρανείς στα περισσότερα αντιδραστήρια, αλλά προσβάλλονται από ισχυρά οξέα (συνήθως HI και HBr) και σχηματίζουν προϊόντα διάσπασης. Η αντίδραση διάσπασης γίνεται είτε με μηχανισμό S_N2 , αν το αιθερικό οξυγόνο συνδέεται με πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αλκυλομάδες, είτε με μηχανισμό S_N1 ή E1, αν κάποια αλκυλομάδα είναι τριτοταγής.

Τα **εποξειδία**, είναι κυκλικοί αιθέρες με τριμελή οξυγονούχο δακτύλιο και διαφέρουν από τους άλλους αιθέρες επειδή υφίστανται εύκολα σχάση. Η υψηλή δραστηριότητα του τριμελούς αιθερικού δακτυλίου, που έχει μεγάλη τάση, επιτρέπει στους εποξειδικούς δακτυλίους να διανοίγονται με πυρηνόφιλη προσβολή όχι μόνον από οξέα αλλά και από βάσεις. Η διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου με βασική κατάλυση γίνεται μέσω μιας προσβολής τύπου S_N2 του πυρηνόφιλου στο λιγότερο παρεμποδισμένο εποξειδικό άνθρακα, ενώ η διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου παρουσία οξέων συντελείται με προσβολή τύπου S_N1 στον περισσότερο υποκατεστημένο εποξειδικό άνθρακα.

Τα **σουλφίδια**, RSR' , είναι τα θειούχα ανάλογα των αιθέρων. Παρασκευάζονται με μια αντίδραση S_N2 κατά Williamson μεταξύ θειολικών ανιόντων και πρωτοταγών ή δευτεροταγών αλκυλαλογονιδίων. Τα σουλφίδια είναι πολύ καλύτερα πυρηνόφιλα από τους αιθέρες και οξειδώνονται προς **σουλφοξειδία** (R_2SO) και **σουλφόνες** (R_2SO_2). Τα σουλφίδια μπορούν επίσης να αλκυλιωθούν, αντιδρώντας με πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια προς σχηματισμό **σουλφονιακών αλάτων**, R_3S^+ .

Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων

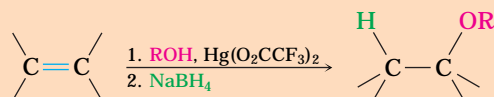
1. Παρασκευή αιθέρων

(α) Σύνθεση κατά Williamson (Τμήμα 18.4)



Το αλκυλαλογονίδιο πρέπει να είναι πρωτοταγές.

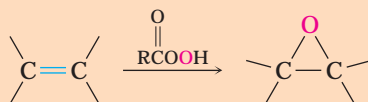
(β) Αλκοξυυδραργύρωση/αφυδραργύρωση (Τμήμα 18.5)



Παρατηρείται προσανατολισμός κατά Μαρκόβνικοβ.

(συνεχίζεται) >

(γ) Εποξειδωση αλκενίων με υπεροξέα (Τμήμα 18.7)



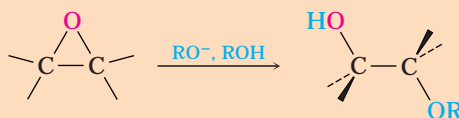
2. Αντιδράσεις των αιθέρων

(α) Διάσπαση από HX (Τμήμα 18.6)

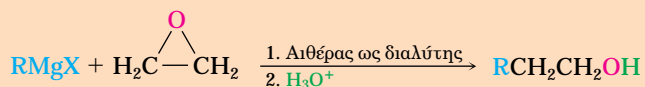


όπου HX = HI ή HBr

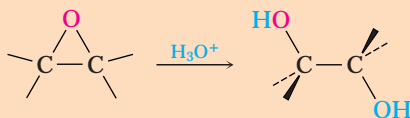
(β) Διάνοιξη εποξειδικού δακτυλίου με βασική κατάλυση (Τμήμα 18.8)



Η αντίδραση πραγματοποιείται στη λιγότερο παρεμποδισμένη θέση.

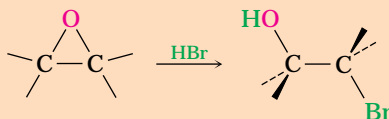


(γ) Υδρόλυση εποξειδίων με όξινη κατάλυση (Τμήμα 18.8)



Από κυκλικά εποξείδια προκύπτουν trans 1,2-διόλες.

(δ) Διάνοιξη εποξειδικού δακτυλίου από οξέα (Τμήμα 18.8)

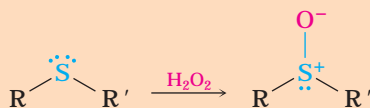


3. Παρασκευή σουλφιδίων (Τμήμα 18.11)

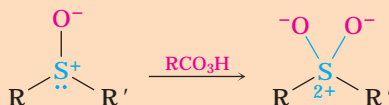


4. Οξείδωση των σουλφιδίων (Τμήμα 18.11)

(α) Παρασκευή σουλφοξειδίων



(β) Παρασκευή σουλφονών

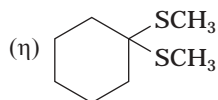
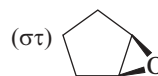
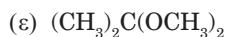
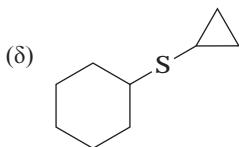
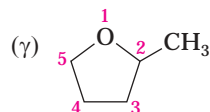
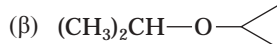
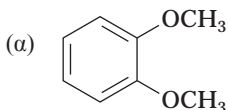


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ.....

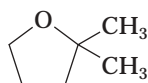
18.19 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

- (α) Αιθυλο 1-αιθυλοπροπυλο αιθέρας (β) Δι(*p*-χλωροφαινυλο) αιθέρας
 (γ) 3,4-Διμεθοξυβενζοϊκό οξύ (δ) Κυκλοπεντυλοξυκυκλοεξάνιο
 (ε) 4-Αλλυλο-2-μεθοξυφαινόλη (ευγενόλη, συστατικό του γαρυφαλέλαιου)

18.20 Δώστε ονομασίες κατά IUPAC στις ακόλουθες δομές:

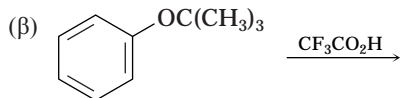
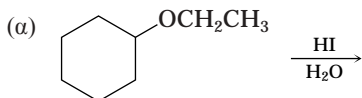


18.21 Κατά την κατεργασία της 2-μεθυλοπεντανο-2,5-διόλης με θειικό οξύ λαμβάνει χώρα αφυδάτωση και σχηματίζεται 2,2-διμεθυλοτετραϋδροφουράνιο. Προτείνετε κάποιο μηχανισμό γι' αυτή την αντίδραση. Ποιο από τα δύο άτομα οξυγόνου είναι πιθανότερο να αποσπαστεί και γιατί;



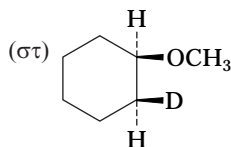
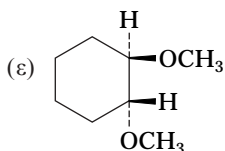
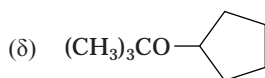
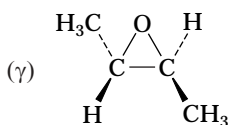
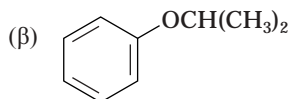
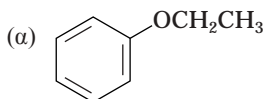
2,2-Διμεθυλοτετραϋδροφουράνιο

18.22 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων διάσπασης αιθέρων.

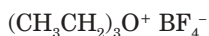


18.23 Η μέθοδος Zeisel είναι μια αναλυτική διαδικασία προσδιορισμού του αριθμού των μεθοξυ ομάδων μιας ένωσης. Ένα δείγμα της ένωσης, αφού ζυγιστεί, θερμαίνεται με πυκνό HI, οπότε λαμβάνει χώρα αιθερική διάσπαση και το παραγόμενο ιωδομεθάνιο υφίσταται απόσταξη και διοχετεύεται σε αλκοολικό διάλυμα AgNO_3 , όπου αντιδρά και σχηματίζεται ίζημα ιωδιούχου αργύρου. Ο AgI συλλέγεται και ζυγίζεται και από το βάρος του υπολογίζεται η εκατοστιαία αναλογία των μεθοξυ ομάδων στο δείγμα. Για παράδειγμα, από 1,06 g βανιλίνης, της ένωσης που δίνει τη χαρακτηριστική οσμή στη βανίλια, προκύπτουν 1,60 g AgI . Αν η βανιλίνη έχει μοριακό βάρος 152, πόσες μεθοξυ ομάδες περιέχει;

18.24 Πώς θα παρασκευάζατε τους παρακάτω αιθέρες;



18.25 Το αντιδραστήριο *Meerwein*, (τετραφθοροβορικό τριαιθυλοξάνιο), είναι ένα ισχυρό αιθυλιωτικό μέσο, που σε συνθήκες ουδέτερου pH μετατρέπει τις αλκοόλες σε αιθυλο αιθέρες. Γράψτε την αντίδραση του αντιδραστηρίου Meerwein με την κυκλοεξανόλη και εξηγήστε γιατί τα τριαλκυλο οξωνιακά άλατα είναι πολύ δραστηκότερα αλκυλιωτικά μέσα σε σχέση με τα αλκυλο ιωδίδια.

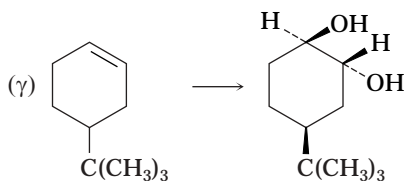
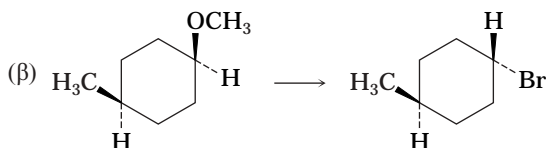
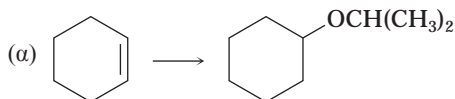


Αντιδραστήριο Meerwein

18.26 Πώς θα παρασκευάζατε τις ακόλουθες ενώσεις από 1-φαινυλοαιθανόλη;

- (α) Μεθυλο 1-φαινυλοαιθυλο αιθέρας (β) Φαινυλοεποξυαιθάνιο
(γ) *tert*-Βουτυλο 1-φαινυλοαιθυλο αιθέρας

18.27 Πώς θα λάβουν χώρα οι παρακάτω μετασχηματισμοί; Μπορεί να απαιτηθούν περισσότερα από ένα στάδια.



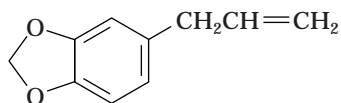
18.28 Ποιο προϊόν θα αναμένετε να σχηματιστεί κατά τη διάσπαση του τετραϋδροφουρανίου με HI;

18.29 Πώς θα παρασκευάζατε βενζυλο φαινυλο αιθέρα από βενζόλιο; Απαιτείται πάνω από ένα στάδιο.

18.30 Οι μεθυλο αρυλο αιθέρες, όπως η ανισόλη, κατά την κατεργασία τους με LiI σε θερμό DMF διασπώνται προς ιωδομεθάνιο και ανιόν φαινοξειδίου. Προτείνετε κάποιο μηχανισμό γι' αυτή την αντίδραση.

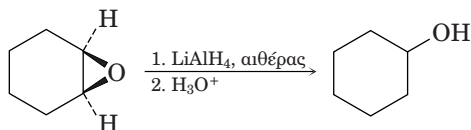
18.31 Οι *tert*-βουτυλο αιθέρες μπορούν να παρασκευασθούν από την αντίδραση αλκοολών με 2-μεθυλοπροπένιο, παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Προτείνετε κάποιο μηχανισμό γι' αυτή την αντίδραση.

18.32 Η σαφρόλη, μια ένωση που απομονώνεται από το αιθέριο έλαιο του δαφνόδους φυτού *Sassafras*, χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία. Προτείνετε μια σύνθεση της σαφρόλης από την κατεχόλη (1,2-βενζολοδιόλη).

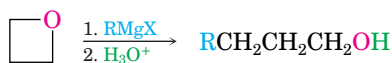


Σαφρόλη

- 18.33 Τα εποξειδία ανάγονται κατά την κατεργασία με LiAlH_4 προς αλκοόλες. Προτείνετε κάποιο μηχανισμό γι' αυτή την αντίδραση.



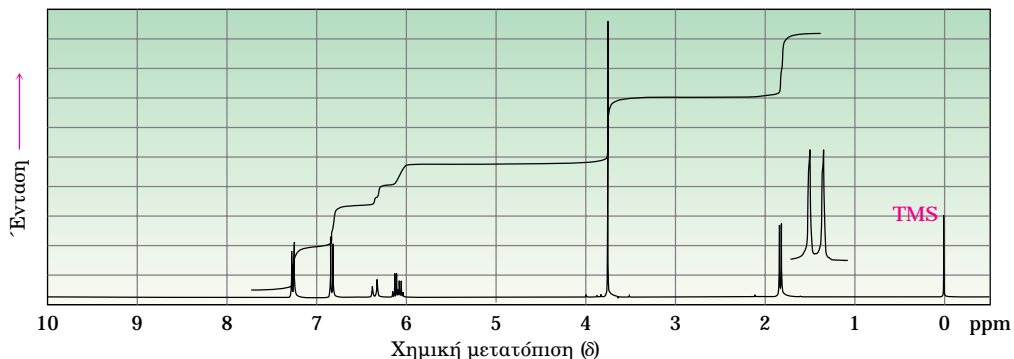
- 18.34 Υποδείξτε τη δομή και τη στερεοχημεία της αλκοόλης που προκύπτει κατά την αναγωγή του 1,2-εποξυκυκλοεξανίου (Πρόβλημα 18.33) με LiAlD_4 .
- 18.35 Η όξινη υδρόλυση του 1,2-εποξυκυκλοεξανίου οδηγεί στο σχηματισμό μιας *trans*-διαξονικής 1,2-διόλης. Τι προϊόν θα αναμένετε από την όξινη υδρόλυση του *cis*-3-*tert*-βουτυλο-1,2-εποξυκυκλοεξανίου; (Θυμηθείτε ότι η ογκώδης *tert*-βουτυλική ομάδα καθλώνει τον κυκλοεξανικό δακτύλιο σε μια συγκεκριμένη διαμόρφωση.)
- 18.36 Τα αντιδραστήρια Grignard αντιδρούν με το οξετάνιο, έναν τετραμελή κυκλικό αιθέρα, προς σχηματισμό πρωτοταγών αλκοολών, αλλά η αντίδραση είναι πολύ βραδύτερη από την αντίστοιχη αντίδραση με αιθυλενοξειδίο. Αιτιολογήστε τη διαφορά δραστηριότητας μεταξύ οξετανίου και αιθυλενοξειδίου.



Οξετάνιο

- 18.37 Κατά την κατεργασία της *trans*-2-χλωροκυκλοεξανόλης με NaOH προκύπτει 1,2-εποξυκυκλοεξανόνη, αλλά η αντίδραση του *cis* ισομερούς υπό τις ίδιες συνθήκες σχηματίζει κυκλοεξανόνη. Προτείνετε μηχανισμούς και για τις δύο αντιδράσεις και εξηγήστε γιατί καταλήγουν σε διαφορετικό αποτέλεσμα.
- 18.38 Ο αιθυλο βινυλο αιθέρας αντιδρά με αιθανόλη παρουσία κάποιου όξινου καταλύτη, σχηματίζοντας 1,1-διαιθοξυαιθάνιο και όχι 1,2-διαιθοξυαιθάνιο. Πώς εξηγείτε την παρατηρούμενη τοποεκλεκτικότητα της προσθήκης;
- 18.39 Η ανηθόλη, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, ένα από τα κύρια συστατικά του αιθέριου ελαίου του γλυκάνισου, έχει το ακόλουθο φάσμα $^1\text{H NMR}$. Κατά την οξειδωση με $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, η ανηθόλη

σχηματίζει *p*-μεθοξυβενζοϊκό οξύ. Ποιά είναι η δομή της ανηθόλης; Προσδιορίστε όλες τις κορυφές του φάσματος $^1\text{H NMR}$ και εξηγήστε τους παρατηρούμενους τύπους σχάσης.



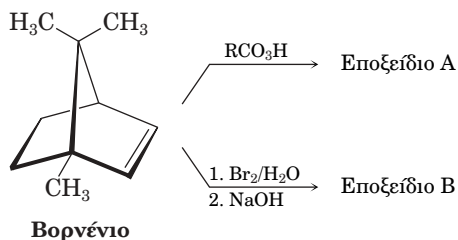
18.40 Πώς παρασκευάζεται η ανηθόλη (Πρόβλημα 18.39) από βενζόλιο;

18.41 Η κόκκινη αλεπού (*Vulpes vulpes*) χρησιμοποιεί ένα σύστημα επικοινωνίας με έκκριση χημικών ουσιών με ιδιαίζουσα οσμή στα ούρα. Πρόσφατες έρευνες αποκάλυψαν ότι ένα από τα συστατικά των ούρων της είναι κάποιο σουλφίδιο. Το φάσμα μαζών της ένωσης αυτής σε καθαρή μορφή εμφανίζει $M^+ = 116$. Στο φάσμα IR υπάρχει μια έντονη ταινία στα 890 cm^{-1} , ενώ το φάσμα $^1\text{H NMR}$ εμφανίζει τις ακόλουθες κορυφές:

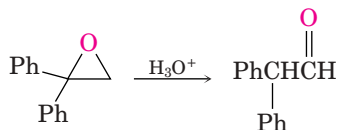
1,74 δ (3 H, απλή)	2,11 δ (3 H, απλή)
2,27 δ (2 H, τριπλή, $J = 4,2\text{ Hz}$)	2,57 δ (2 H, τριπλή, $J = 4,2\text{ Hz}$)
4,73 δ (2 H, ευρεία)	

Προτείνετε κάποια δομή γι' αυτή την ένωση, συνεπή με τα παραπάνω δεδομένα. (Σημείωση: Το $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ απορροφά στα 2,1 δ.)

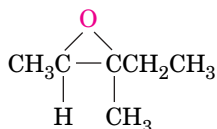
18.42 Κατά την κατεργασία του βορνενίου με υπεροξεία προκύπτει ένα εποξειδίο διαφορετικό από εκείνο που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του βορνενίου με υδατικό διάλυμα βρωμίου, ακολουθούμενη από κατεργασία με βάση. Προτείνετε δομές για τα εποξειδία Α και Β. (Κατασκευάστε μοριακά μοντέλα του βορνενίου.)



- 18.43** Η ένωση disparlure, $C_{19}H_{38}O$, είναι μια φερομόνη (προσελκυστικό του αντίθετου φύλου) που εκκρίνεται από το θηλυκό του εντόμου *Lymantria dispar*. Το φάσμα 1H NMR του disparlure εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή των αλκανίων, μεταξύ 1 και 2 δ , και μια τριπλή στα 2,8 δ . Κατεργασία της disparlure πρώτα με υδατικό διάλυμα οξέος και κατόπιν με $KMnO_4$ σχηματίζει δύο καρβοξυλικά οξέα που ταυτοποιήθηκαν ως το ενδεκανοϊκό οξύ και το 6-μεθυλοεπτανοϊκό οξύ. (Το $KMnO_4$ προκαλεί διάσπαση στις 1,2-διόλες προς καρβοξυλικά οξέα.) Αγνοώντας τη στεreoχημεία, προτείνετε κάποια δομή της disparlure. Η πραγματική ένωση είναι ένα χειρόμορφο μόριο με στεreoχημεία 7*R*,8*S*. Σχεδιάστε πάλι την disparlure με την ορθή στεreoχημεία του.
- 18.44** Πώς επιτυγχάνεται η σύνθεση της ρακεμικής disparlure (Πρόβλημα 18.43) από ενώσεις με δέκα ή λιγότερα άτομα άνθρακα;
- 18.45** Η κατεργασία του 1,1-διφαινυλο-1,2-εποξυαιθανίου με αραιά οξέα σχηματίζει ως κύριο προϊόν διφαινυλοακεταλδεΐδη. Προτείνετε κάποιο μηχανισμό.



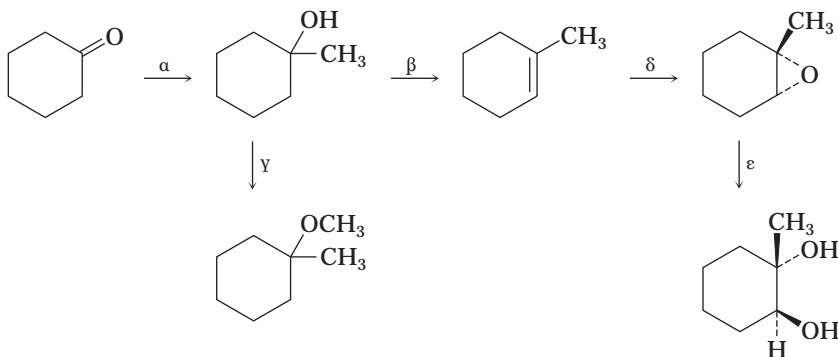
- 18.46** Έστω ότι κατεργασθήκατε με κάποιο αραιό οξύ το (2*R*,3*R*)-2,3-εποξυ-3-μεθυλοπεντάνιο, για να επιτύχετε διάνομιξη του δακτυλίου του.



2,3-Εποξυ-3-μεθυλοπεντάνιο
(χωρίς στεreoχημική απεικόνιση)

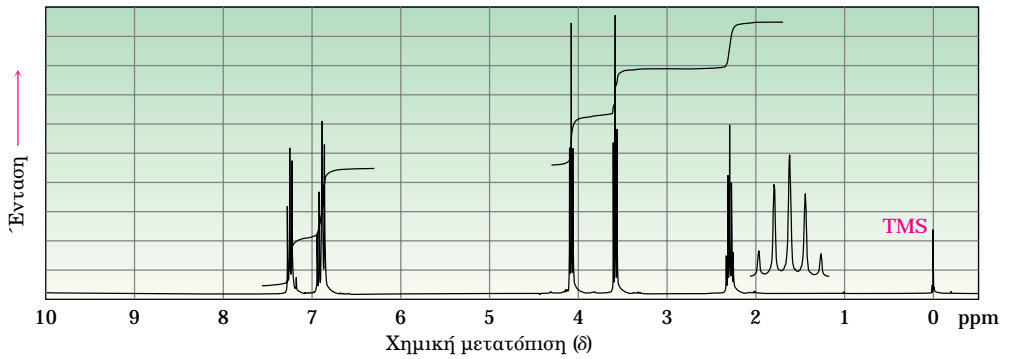
- (α) Σχεδιάστε το εποξειδίο, υποδεικνύοντας τη στεreoχημεία του.
 (β) Σχεδιάστε και ονοματίστε το προϊόν, υποδεικνύοντας τη στεreoχημεία του.
 (γ) Είναι το προϊόν χειρόμορφο; Εξηγήστε.
 (δ) Είναι το προϊόν οπτικά ενεργό; Εξηγήστε.

- 18.47** Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια (α) ως (ε) στο ακόλουθο σχεδιάγραμμα:

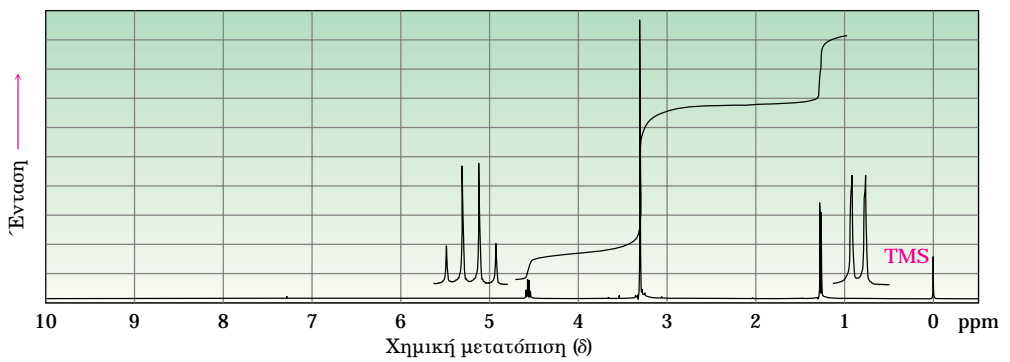


18.48 Προτείνετε τις δομές των αιθέρων με τα ακόλουθα φάσματα ^1H NMR:

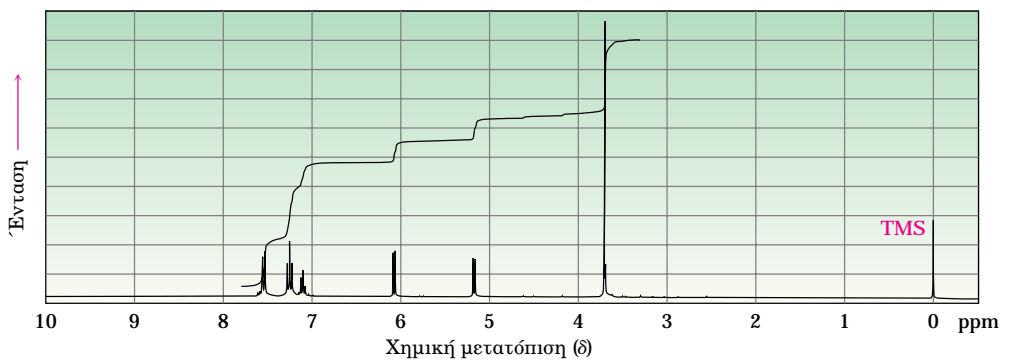
(α) $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$



(β) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$

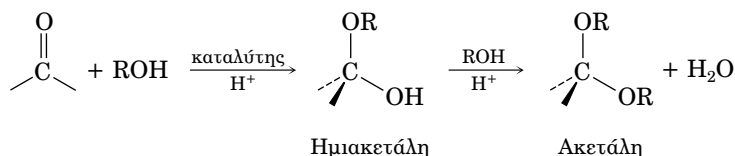


(γ) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$



Ένα βλέμμα εμπρός

18.49 Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι οι αλδεύδες και οι κετόνες αντιδρούν με τις αλκοόλες, με όξινη κατάλυση, προς σχηματισμό *ημιακεταλών*, ενώσεων που έχουν ένα οξυγόνο αλκοολικού τύπου και ένα οξυγόνο αιθερικού τύπου συνδεδεμένα με το ίδιο άτομο άνθρακα. Περαιτέρω αντίδραση μιας ημιακετάλης με την αλκοόλη σχηματίζει μια *ακετάλη*, ένωση με δύο αιθερικού τύπου οξυγόνα στον ίδιο άνθρακα.



- (α) Υποδείξτε τις δομές της ημιακετάλης και της ακετάλης που προκύπτουν από την αντίδραση της κυκλοεξανόνης με την αιθανόλη.
- (β) Προτείνετε κάποιο μηχανισμό για τη μετατροπή της ημιακετάλης σε ακετάλη.

18.50 Όπως είδαμε στο Τμήμα 17.6, οι κετόνες αντιδρούν με NaBH_4 προς σχηματισμό αλκοολών. Θα δούμε επίσης, στο Κεφάλαιο 22 ότι οι κετόνες αντιδρούν με Br_2 προς σχηματισμό α -βρωμο κετονών. Απροσδόκητα ίσως, η αντίδραση με NaBH_4 της α -βρωμο κετόνης της ακετοφαινόνης σχηματίζει ένα εποξειδίο και όχι μια βρωμο αλκοόλη. Υποδείξτε τη δομή του εποξειδίου και εξηγήστε το σχηματισμό του.

