

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры можно
рассматривать как производные
спиртов и фенолов, в которых **атом**
Н гидроксильной группы замещен
на **алкильный или арильный**
остаток

Простые эфиры можно класси-
фицировать в зависимости от
гибридного состояния атома С,
связанного с атомом О.

Классификация и номенклатура

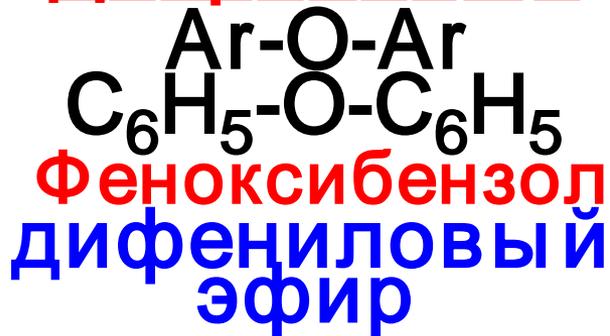
Диалкиловые



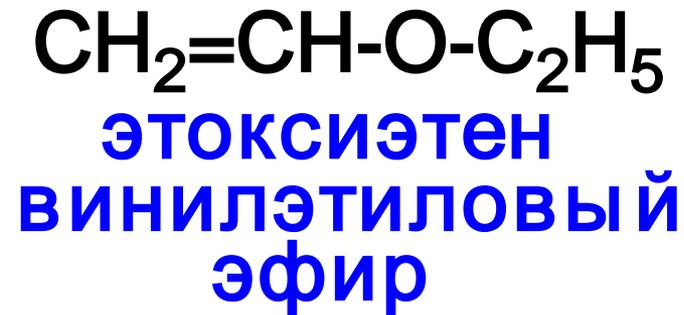
Алкилариловые



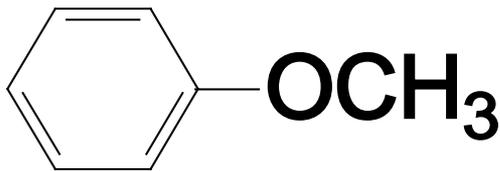
Диарилловые



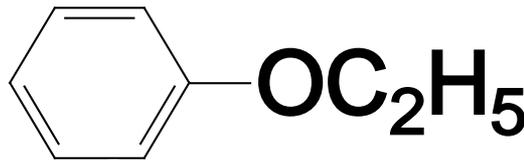
Виниловые



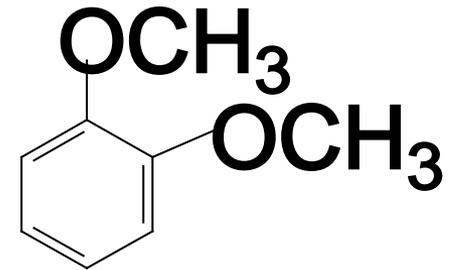
Тривиальные названия



анизол

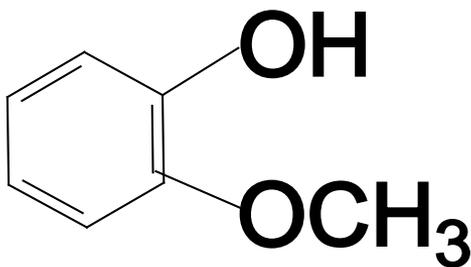


фенетол

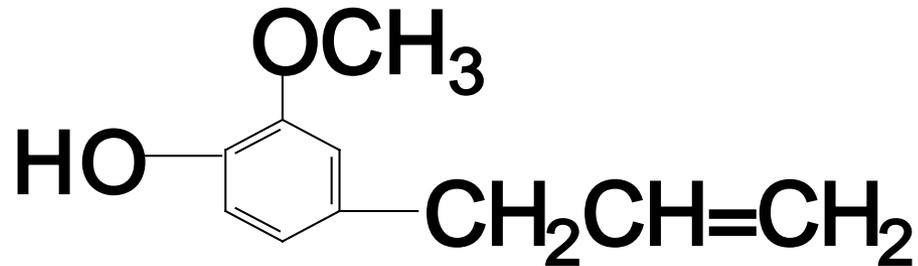


вератрол

растворители, красители, лекарственные вещества

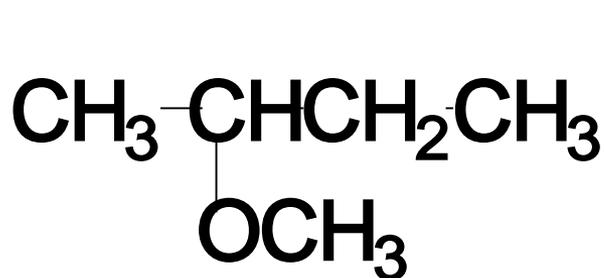


гваякол

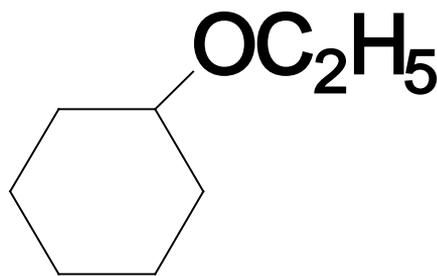


эвгенол

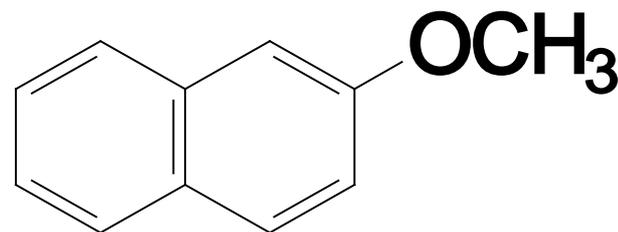
Простые эфиры называют по ИЮПАК как алкоксиалканы, алкоксиалкены или алкоксиарены:



2-метокси-
бутан

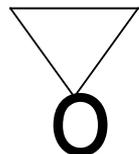


этоксид-
циклогексан



2-метокси-
нафталин

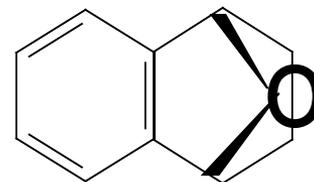
Циклические эфиры



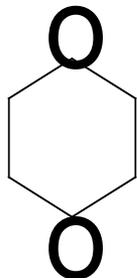
оксиран
эпоксиэтан
этилен-
оксид
(эпоксид)



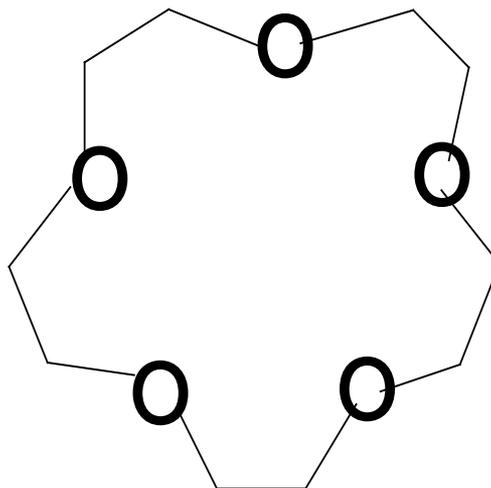
1,2-эпокси-
пропан



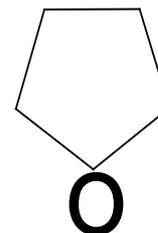
пер-тетра-
гидро-1,4-
эпокси-
нафталин



1,4-диоксан



краун-эфир
15-краун-5



оксолан
(тетрагидро-
фуран)

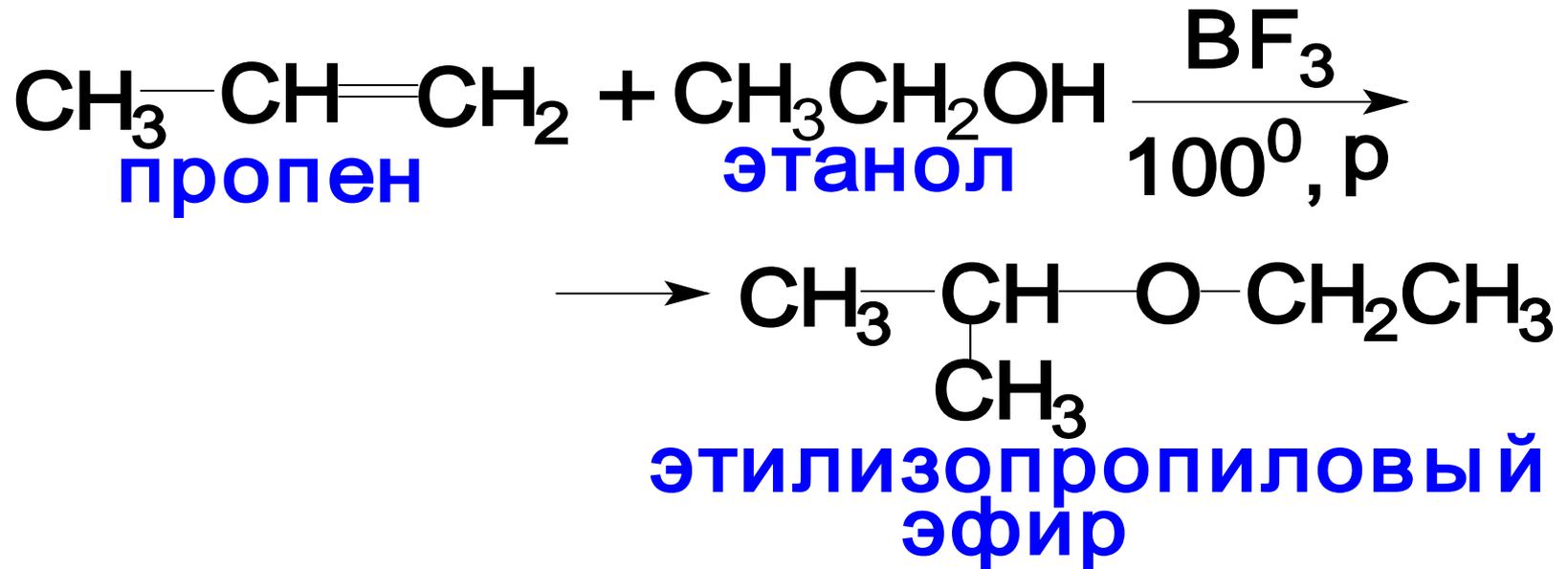
МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Основные методы синтеза простых эфиров рассмотрены выше (синтез Вильямсона, взаимодействие фенолятов щелочных металлов с галогенопроизводными углеводородов, межмолекулярная дегидратация спиртов и др.).

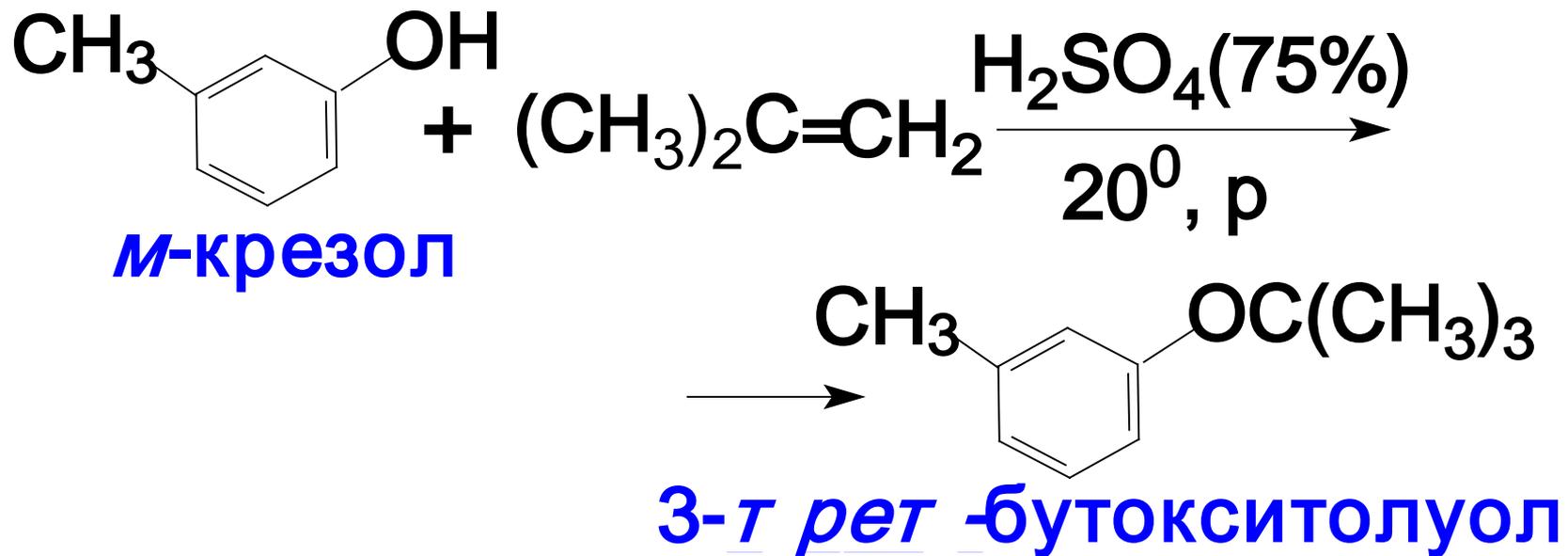
Катализируемое кислотами

присоединение спиртов к алкенам (A_E)

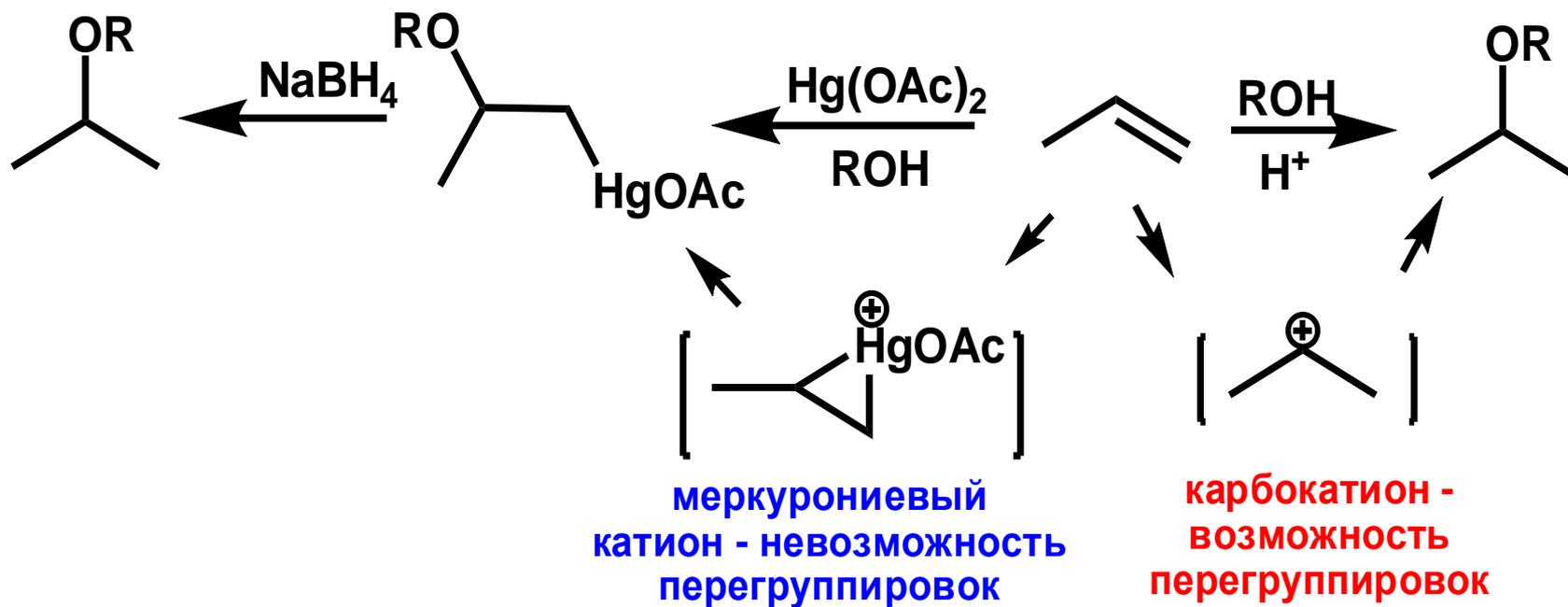
См. «Алкены»



Присоединение фенолов к алкенам (A_E)

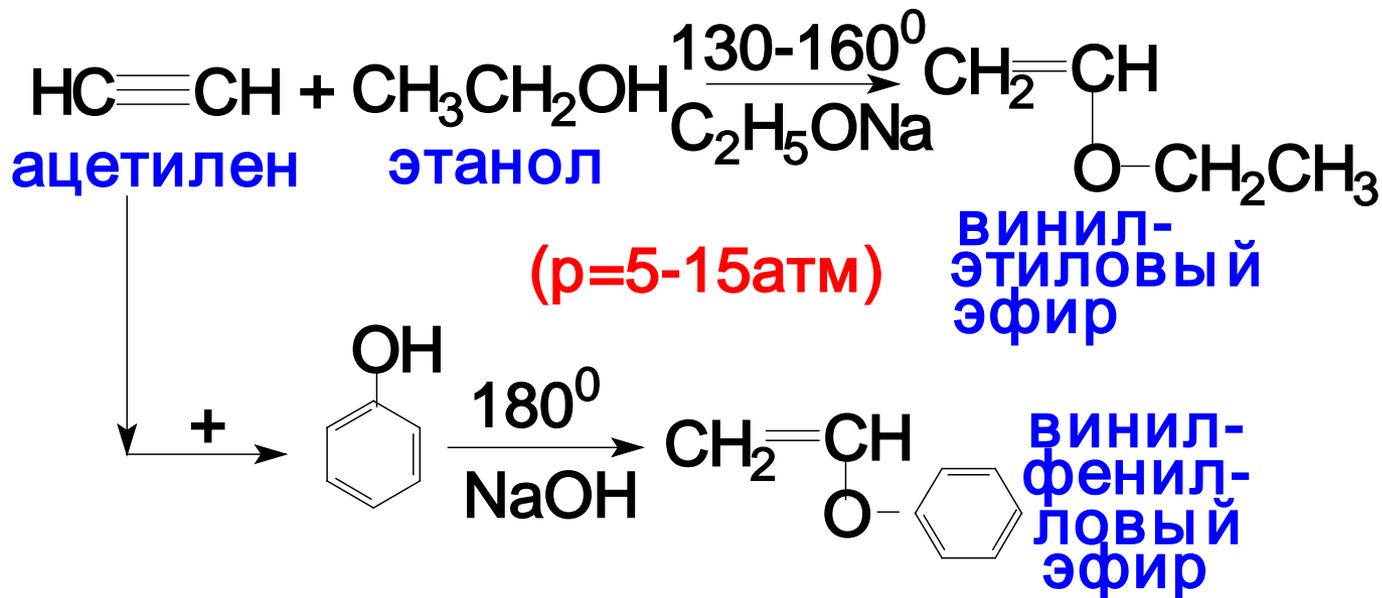


Меркурирование алкенов



Присоединение спиртов и фенолов к алкинам

(A_N). См. «Алкины»

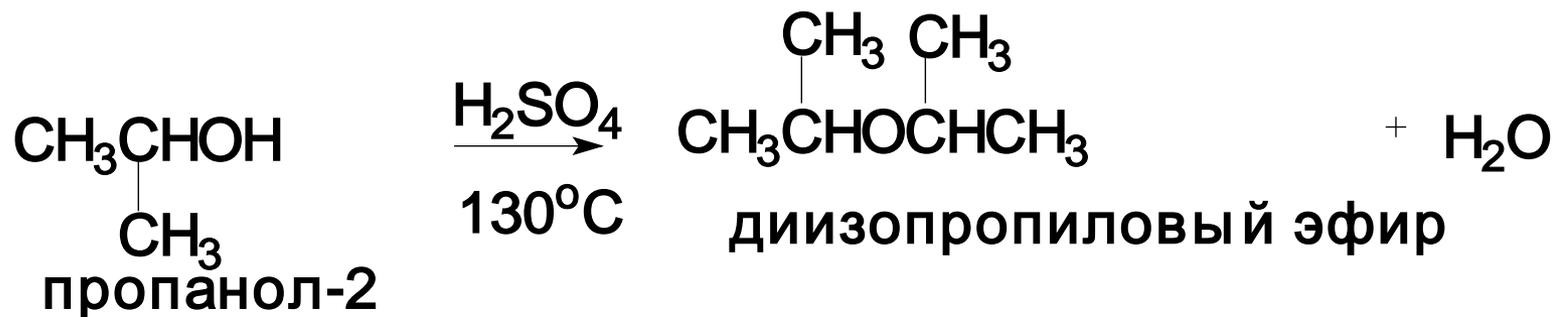


Межмолекулярная дегидратация спиртов

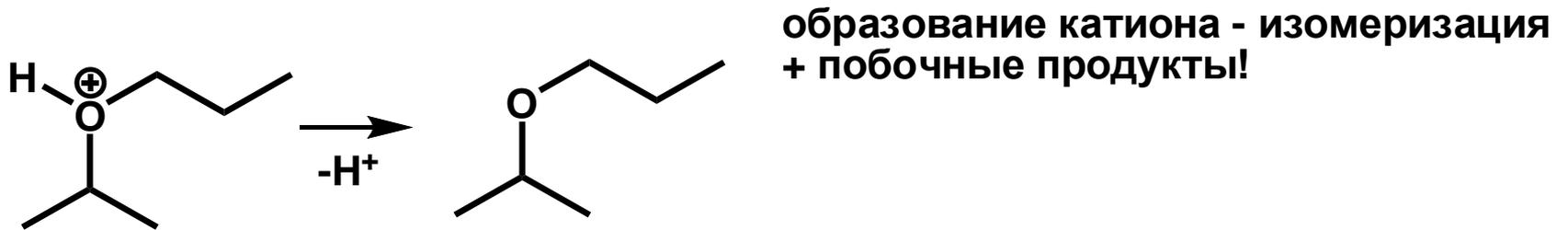
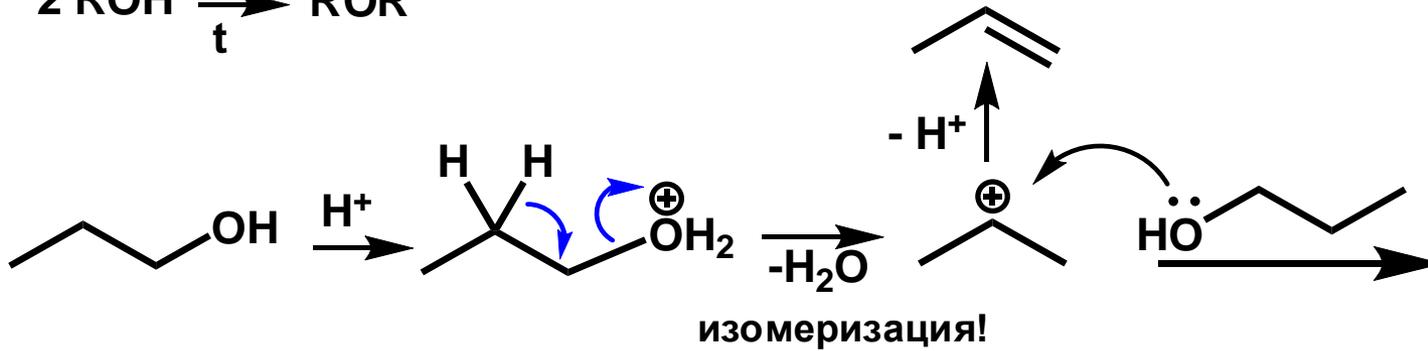
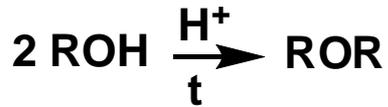
С хорошим выходом из первичных спиртов могут быть получены симметричные простые эфиры



Межмолекулярная дегидратация изопропилового спирта также протекает с удовлетворительным выходом:



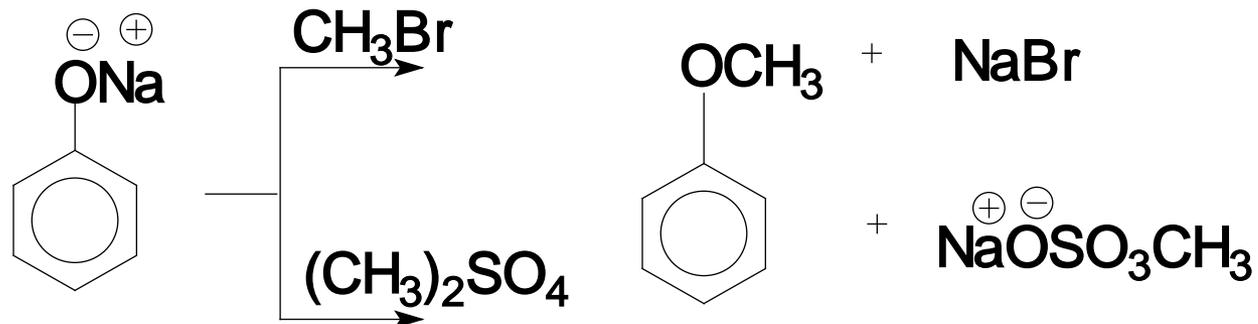
Межмолекулярная дегидратация спиртов



По реакции Вильямсона

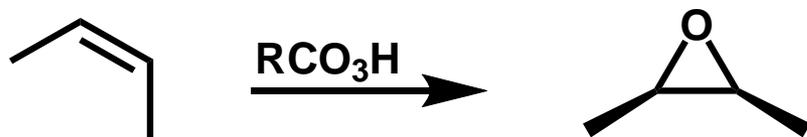
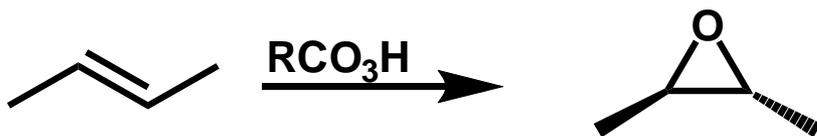
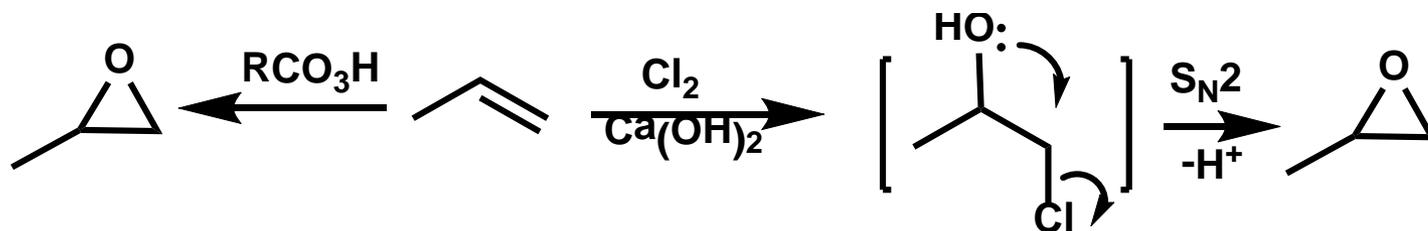


конкуренция с реакциями элиминирования!

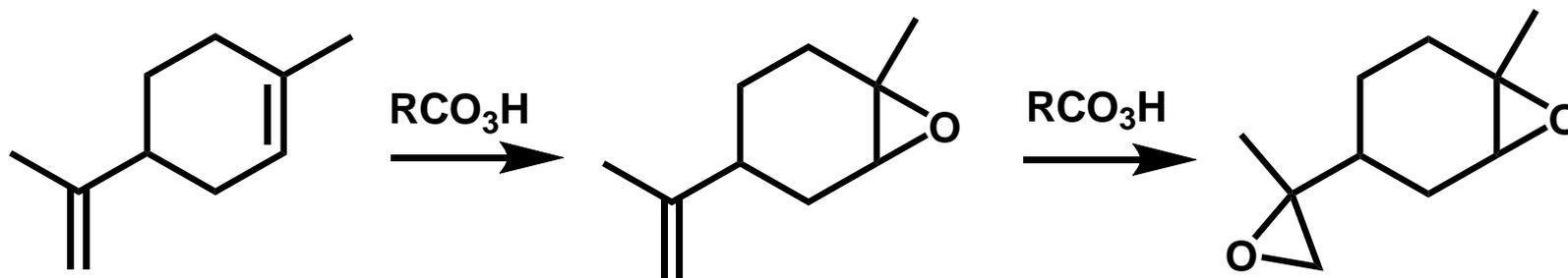


Эпоксиды

Окисление алкенов

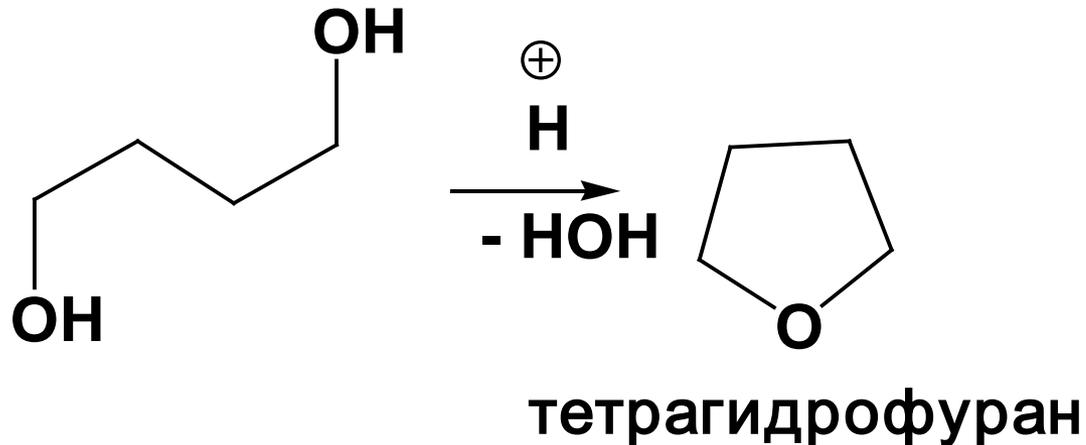
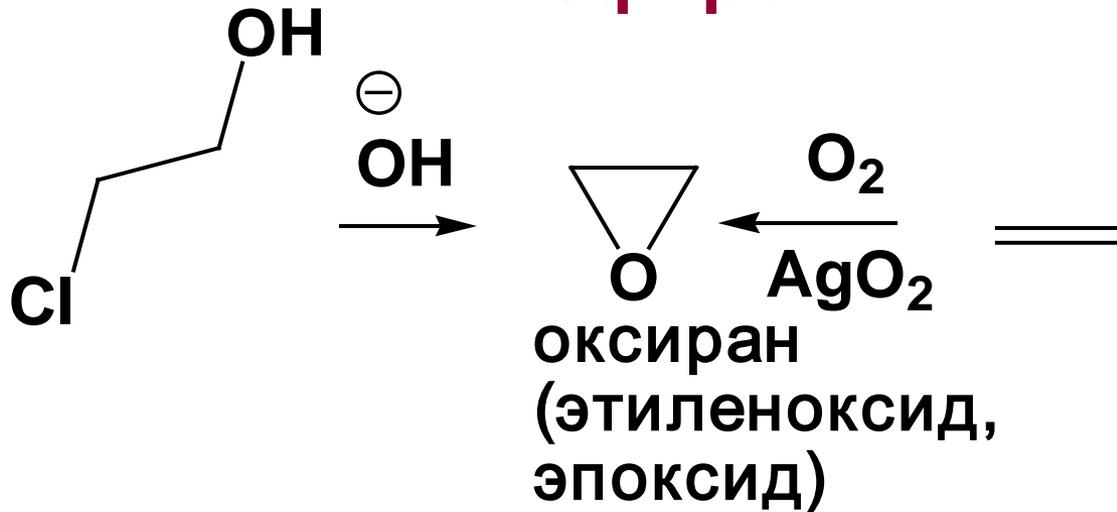


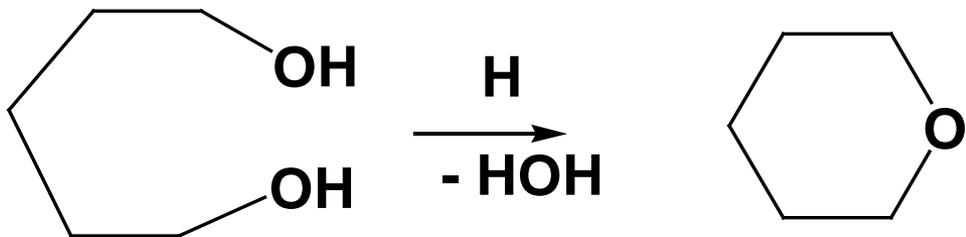
стереоспецифичность реакции



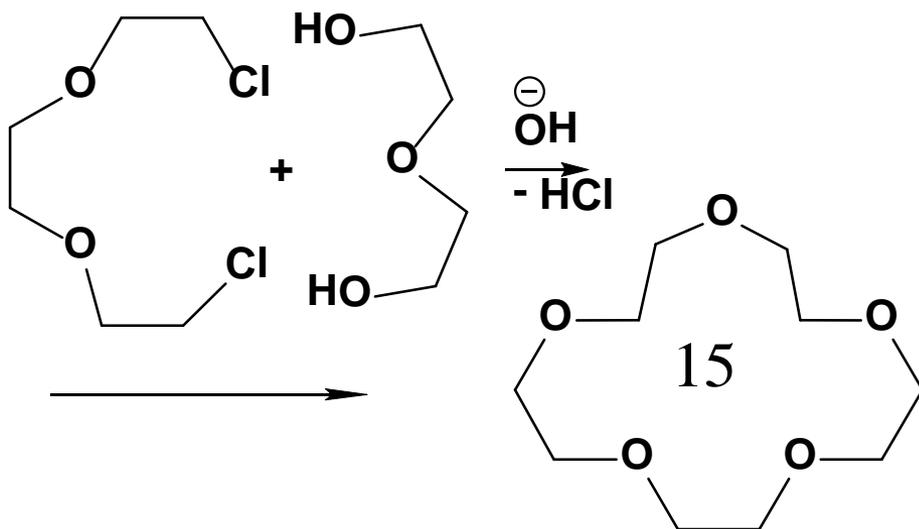
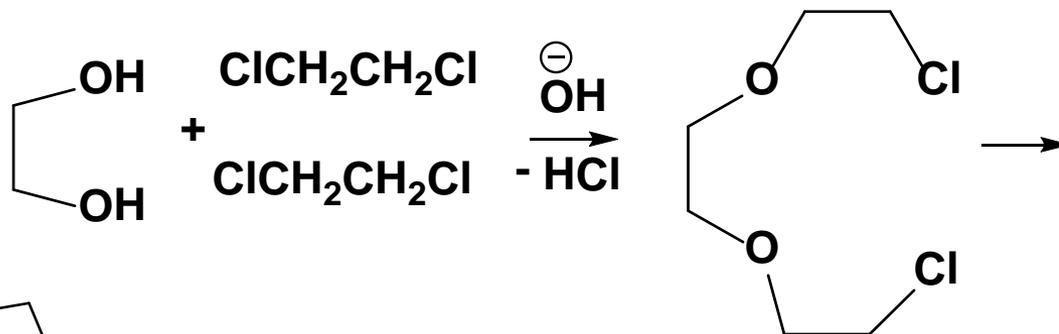
региоселективность процесса

Методы синтеза простых циклических эфиров:





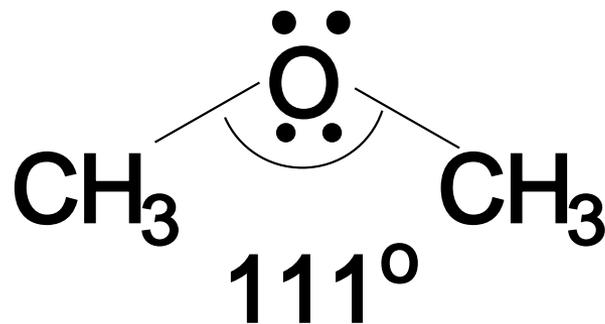
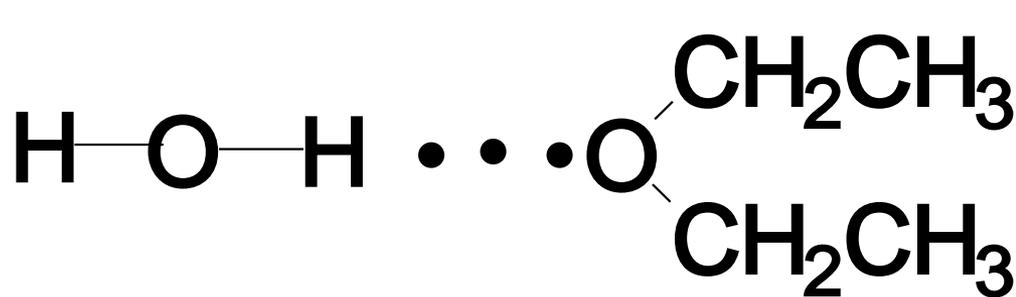
тетрагидропиран



[15]-Краун-5

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Простые эфиры имеют более низкие $T_{\text{кип.}}$ и $T_{\text{пл.}}$, чем спирты из-за отсутствия межмолекулярных водородных связей. Это жидкости (диметиловый эфир - газ), плохо растворимые в воде. Растворимость диэтилового эфира составляет в воде 10%, т.к. водородные связи слабые.



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

- реакции с участием атома кислорода
- реакции с участием α -углеродного атома
- реакции с участием связи C–O

Реакцион. способность эфиров

Сравнительно низкая.

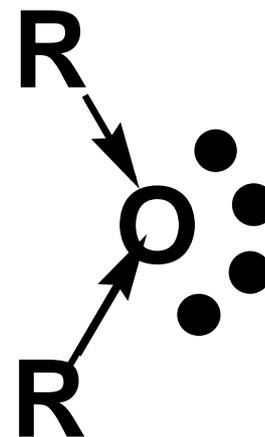
Содержат 2 реакцион. центра:

Неподеленная пара электронов кислорода определяет основность и нуклеофильность эфиров; Малополярная связь С-О, расщепление которой затруднено, т.к. алкокси-анион невыгодная уходящая группа

Для ароматических эфиров характерны S_E -реакции по бензольному кольцу, протекающие в более мягких условиях в сравнении с аренами.

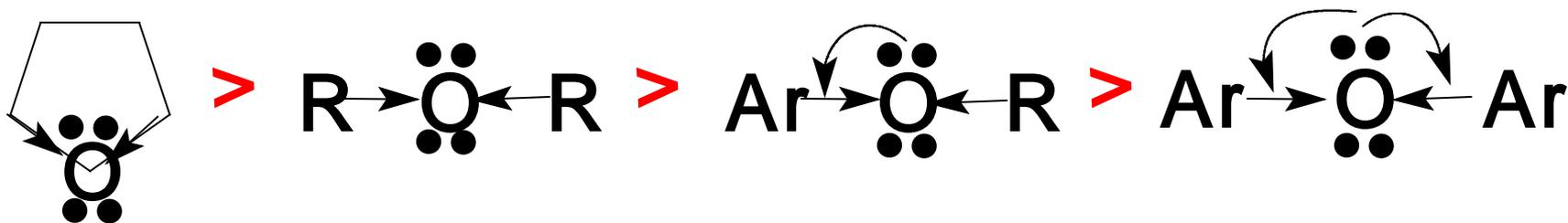
Реакции с участием атома кислорода

Атом **O** простых эфиров, как и атом **O** спиртов обладает двумя неподеленными электронными парами, характеризуется повышенной нуклеофильностью благодаря +I эффектам алкильных групп.

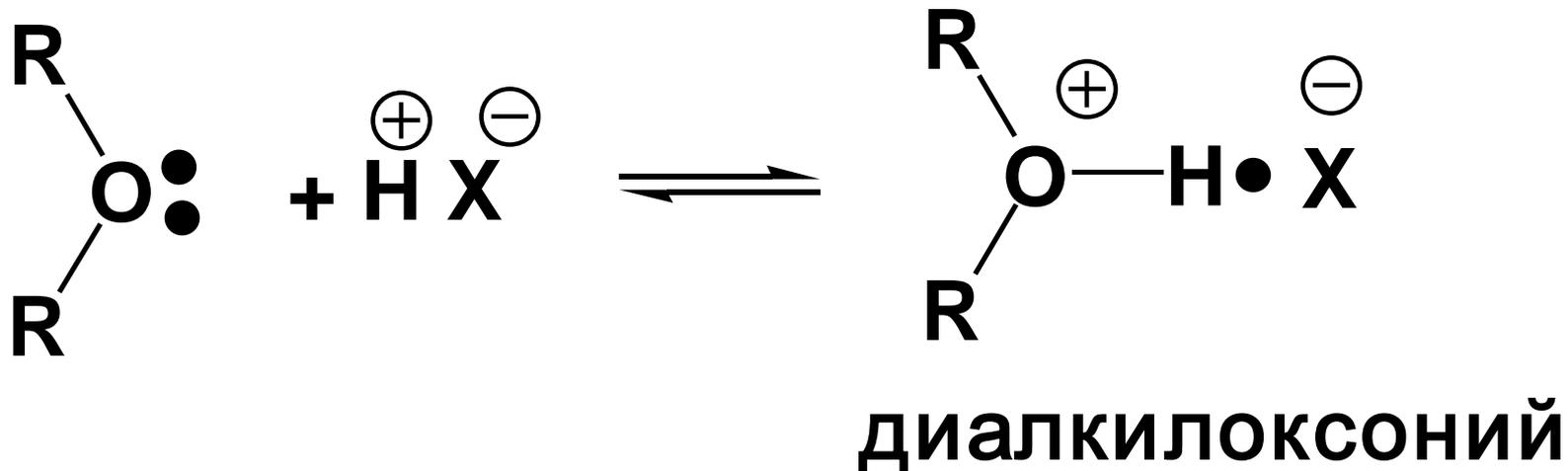


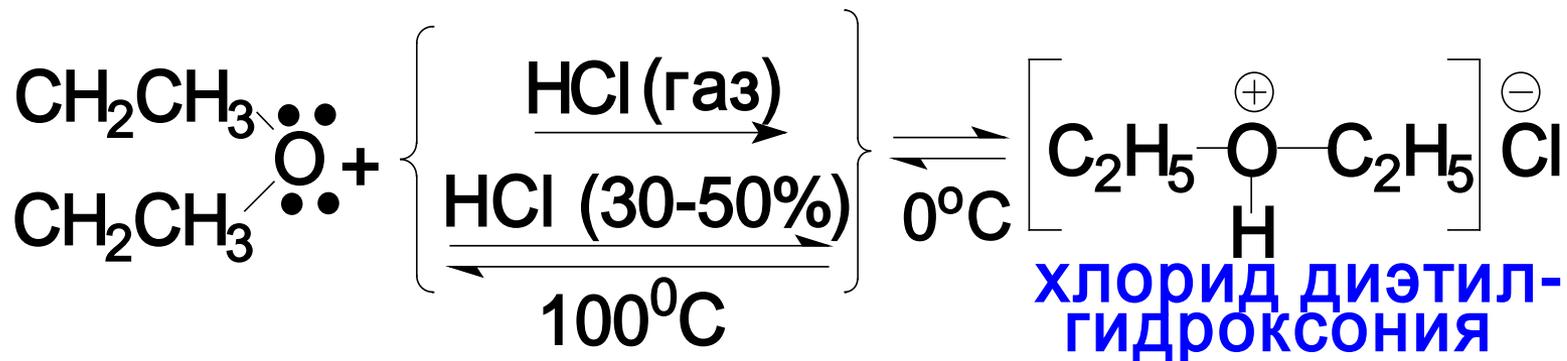
Основность простых эфиров
определяется природой углевод.
заместителей:

**ЭД-повышают основность,
а ЭА – понижают.**



Простые эфиры обладают основными свойствами и способны взаимодействовать, как с минеральными кислотами, так и с кислотами Льюиса с образованием диалкилоксониевых солей

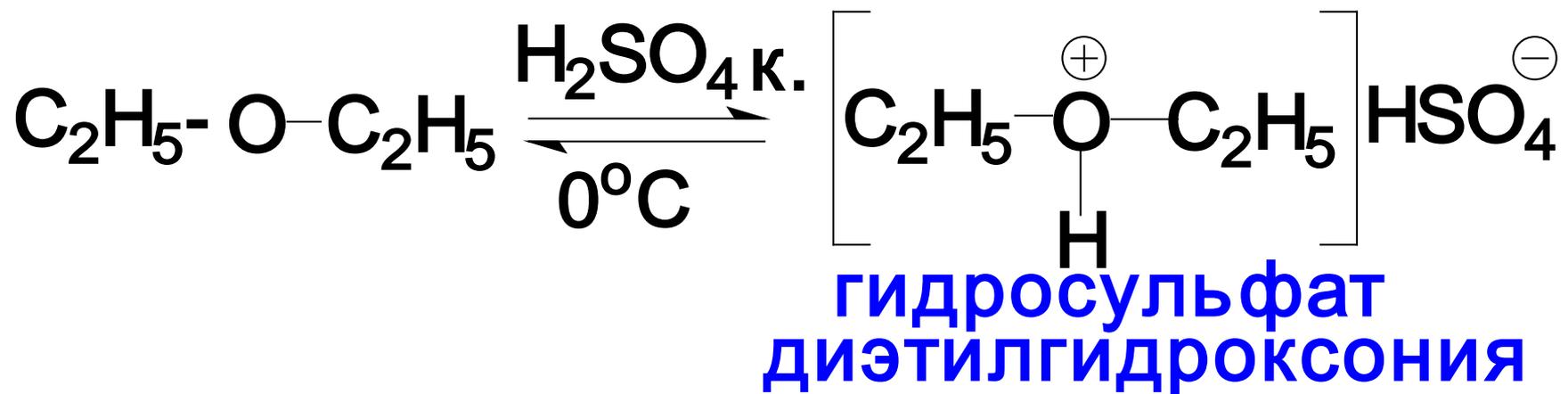




Эфират трехфтористого бора устойчивое соединение, перегоняется при 126°C без заметного разложения.

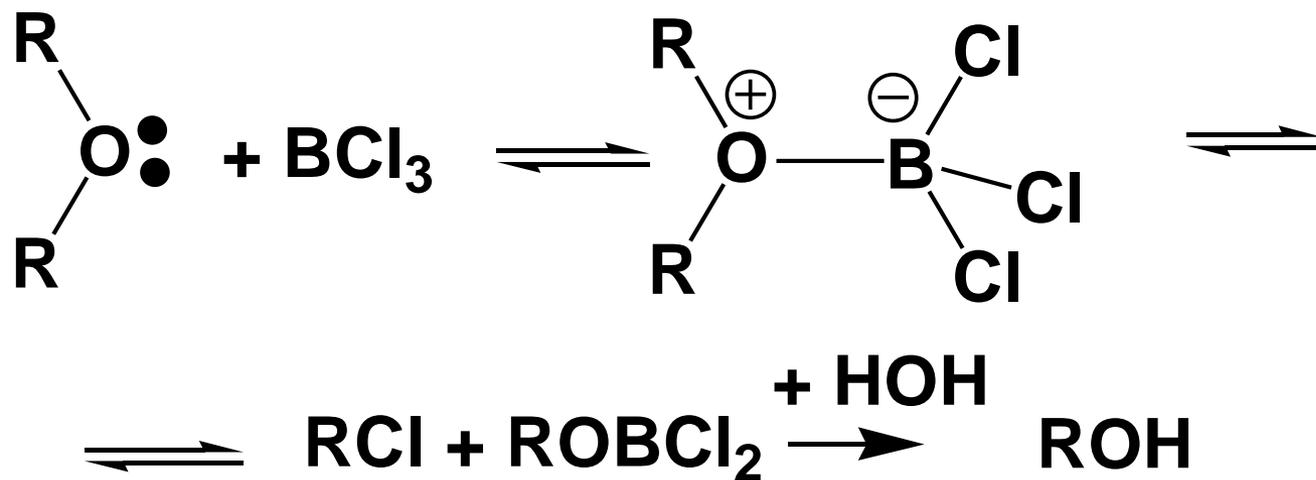
Простые эфиры хорошо сольватируют катионы металлов, что и объясняет их использование для получения реактивов Гриньяра (эфир, ТГФ).

Эфиры растворяются в конц. H_2SO_4 -
это метод отделения (и очистки)
эфиров от алканов и RГал!!!!

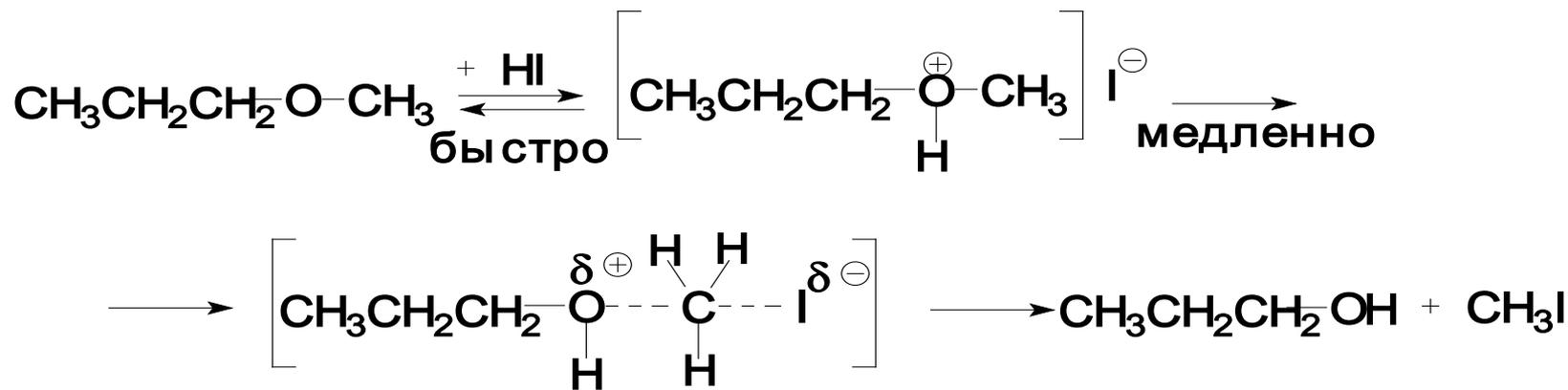


Расщепление связи C–O

Простая эфирная связь достаточно прочная. Для её разрыва требуются сильные основания или кислоты. Могут быть использованы кислоты Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3 , BCl_3 , BF_3), протонные кислоты HI , H_2SO_4 (конц.).



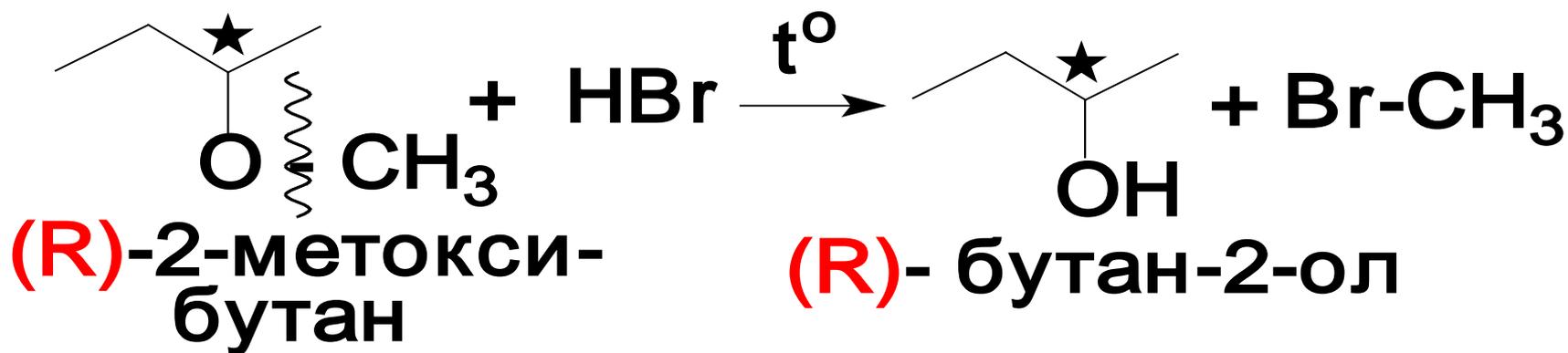
Расщепление простых эфиров, содержащих первичные и вторичные алкильные группы, протекает по механизму S_N2 :



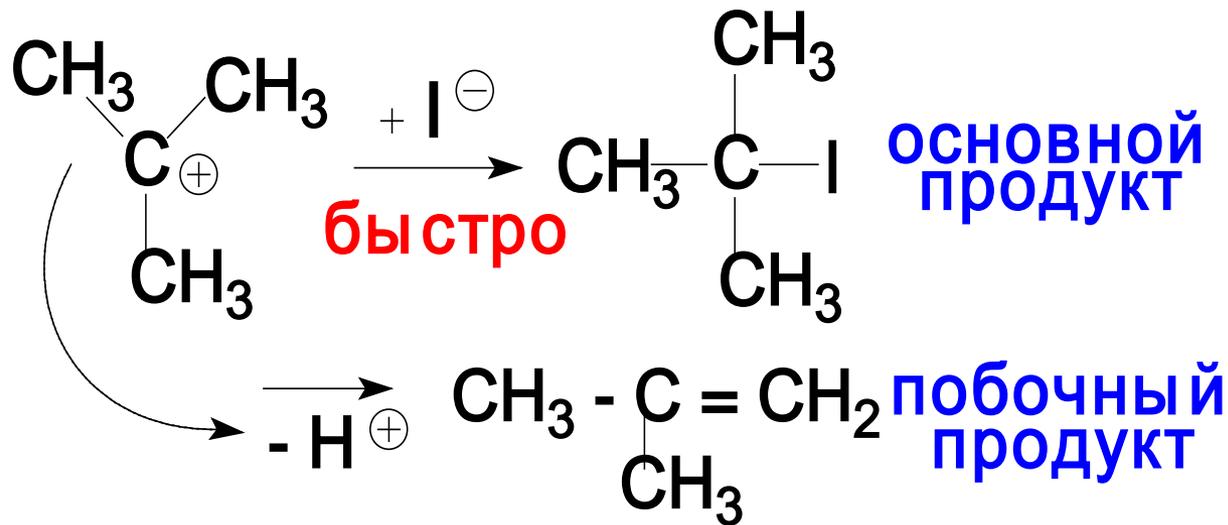
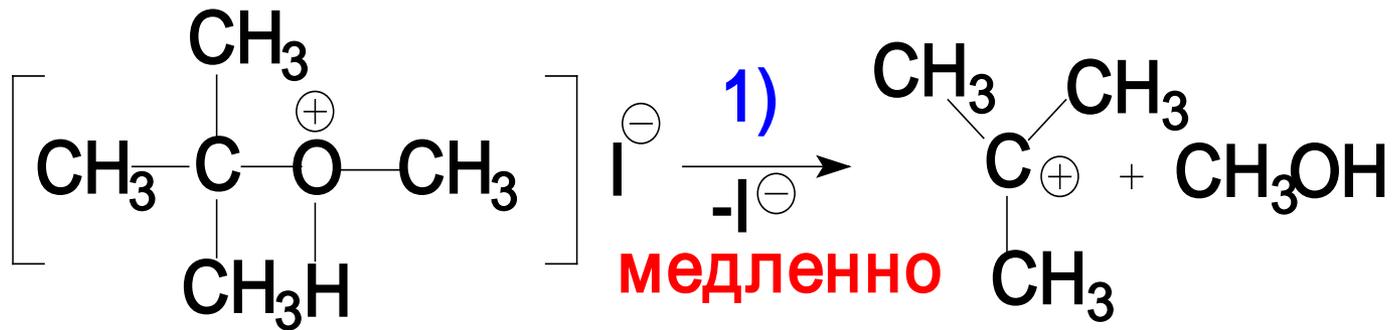
Доказательство: стереохимич.

результат S_N2

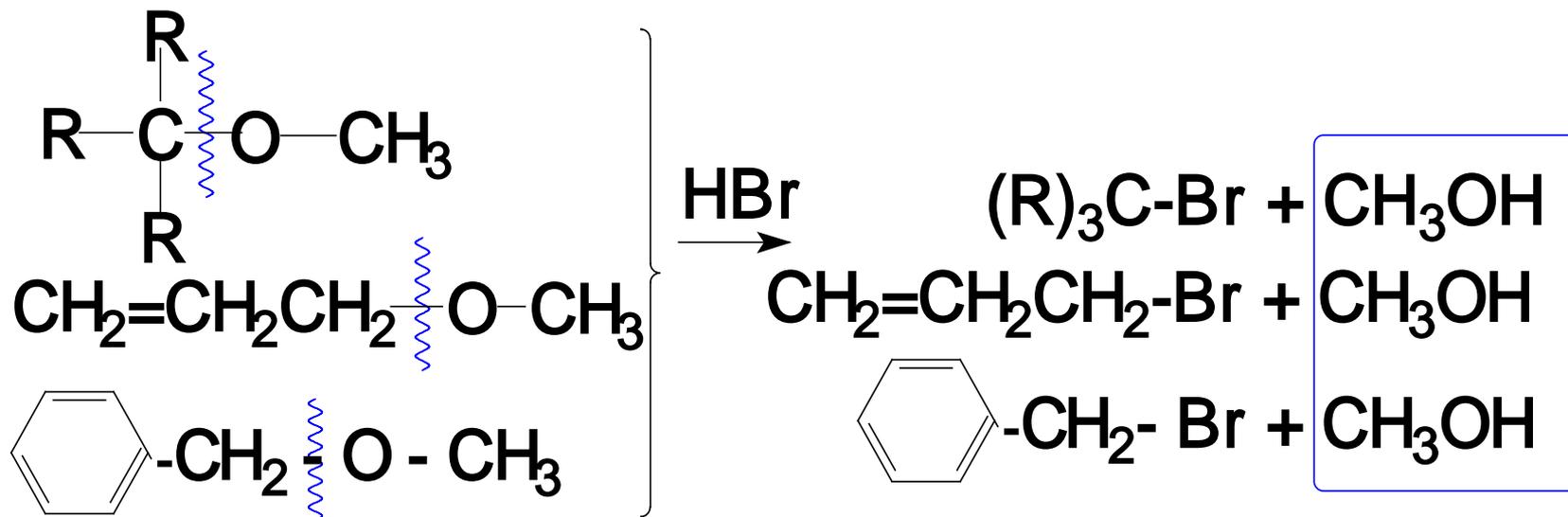
Образуется оптич. активный спирт с той же конфигурацией стереогенного центра
(сохранение конфигурации)



Расщепление простых эфиров, содержащих третичную алкильную группу, протекает по механизму S_N1 :



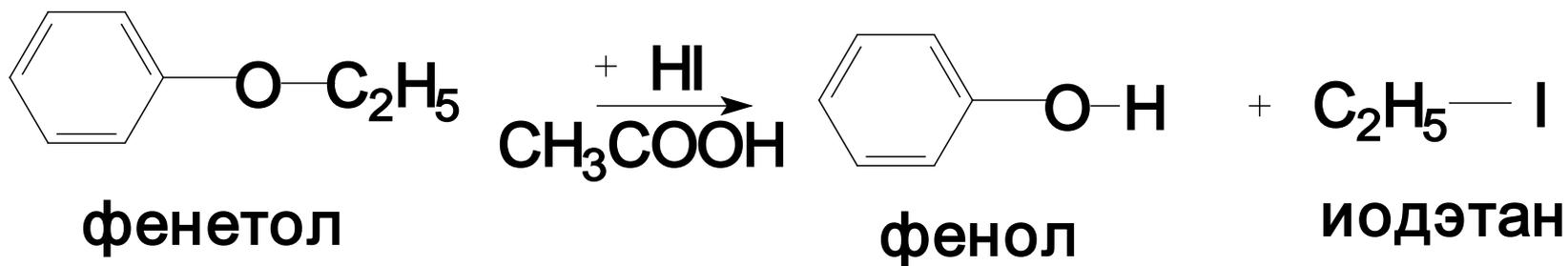
Продукты S_N1 -реакций

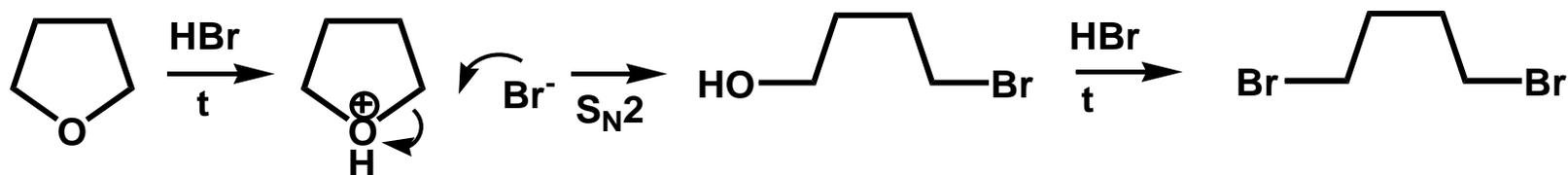
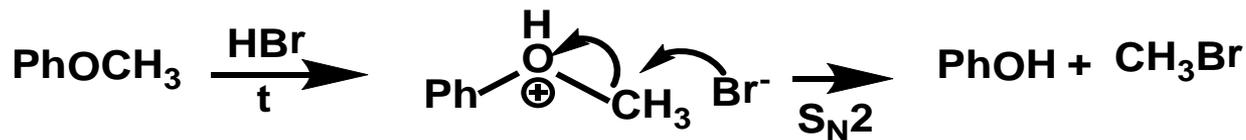
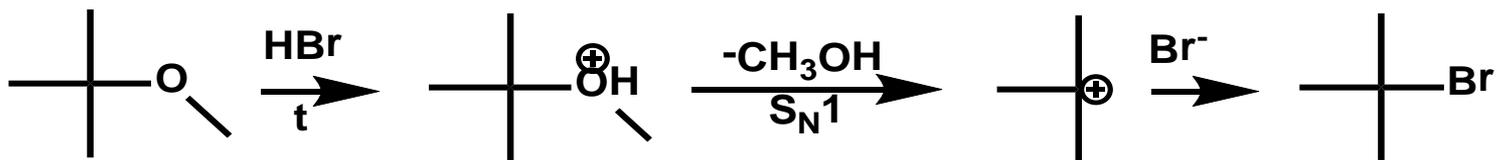


В результате расщепления связи $\text{C}-\text{O}$ образуется более стабильный к-катион:

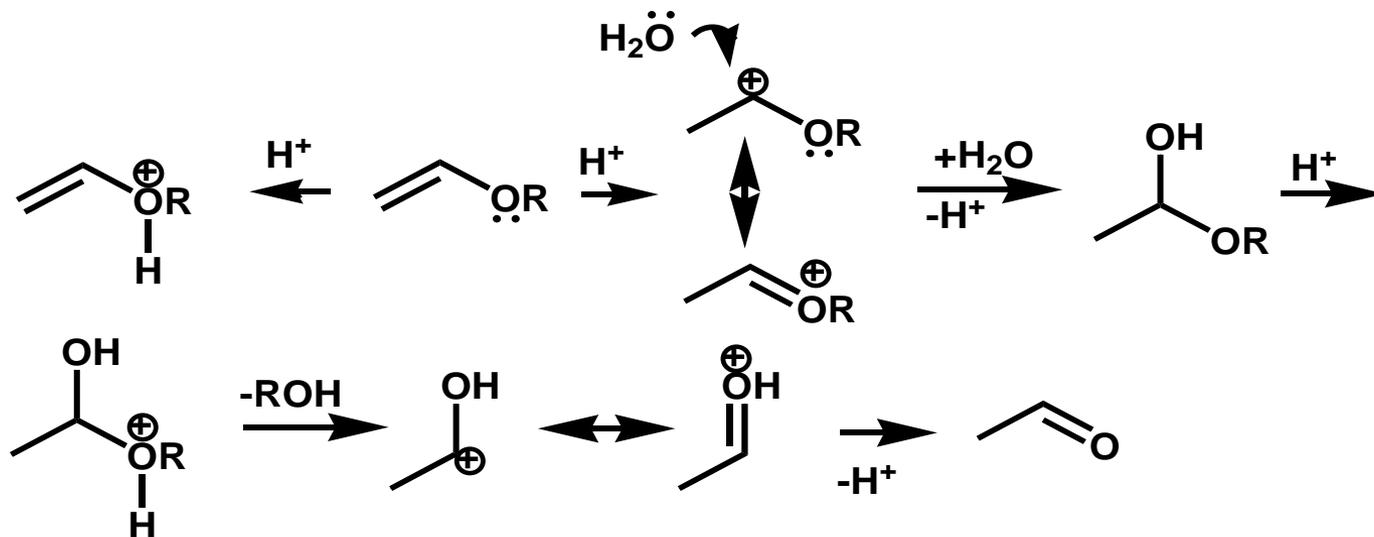
третичный, аллильный
или бензильный.

Расщепление арилалкиловых эфиров всегда протекает по связи O-Alk:

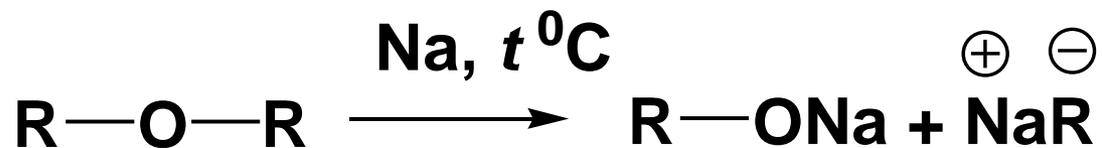




Легкость гидролиза виниловых эфиров (образование очень устойчивых катионов на всех стадиях)



При сплавлении с металлическим натрием простые эфиры расщепляются с образованием алкоголятов и Na- органических соединений, которые превращаются далее в алканы

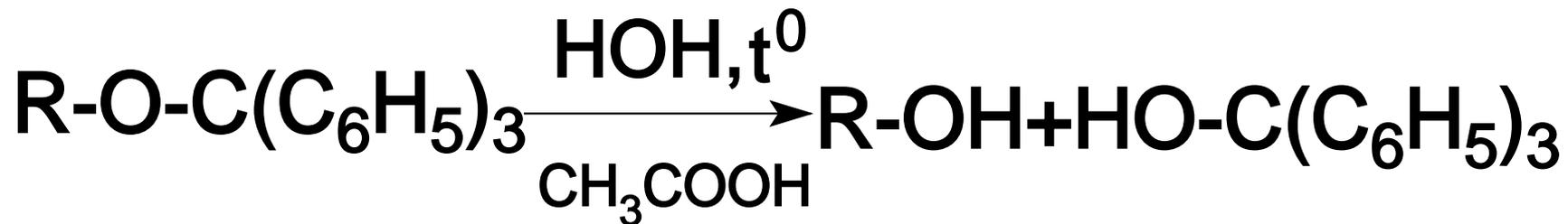


Введение эфирной группы – метод защиты гидроксила

Вводят защитную гр.: трет-бутильную или трифенилметильную (тритильную):



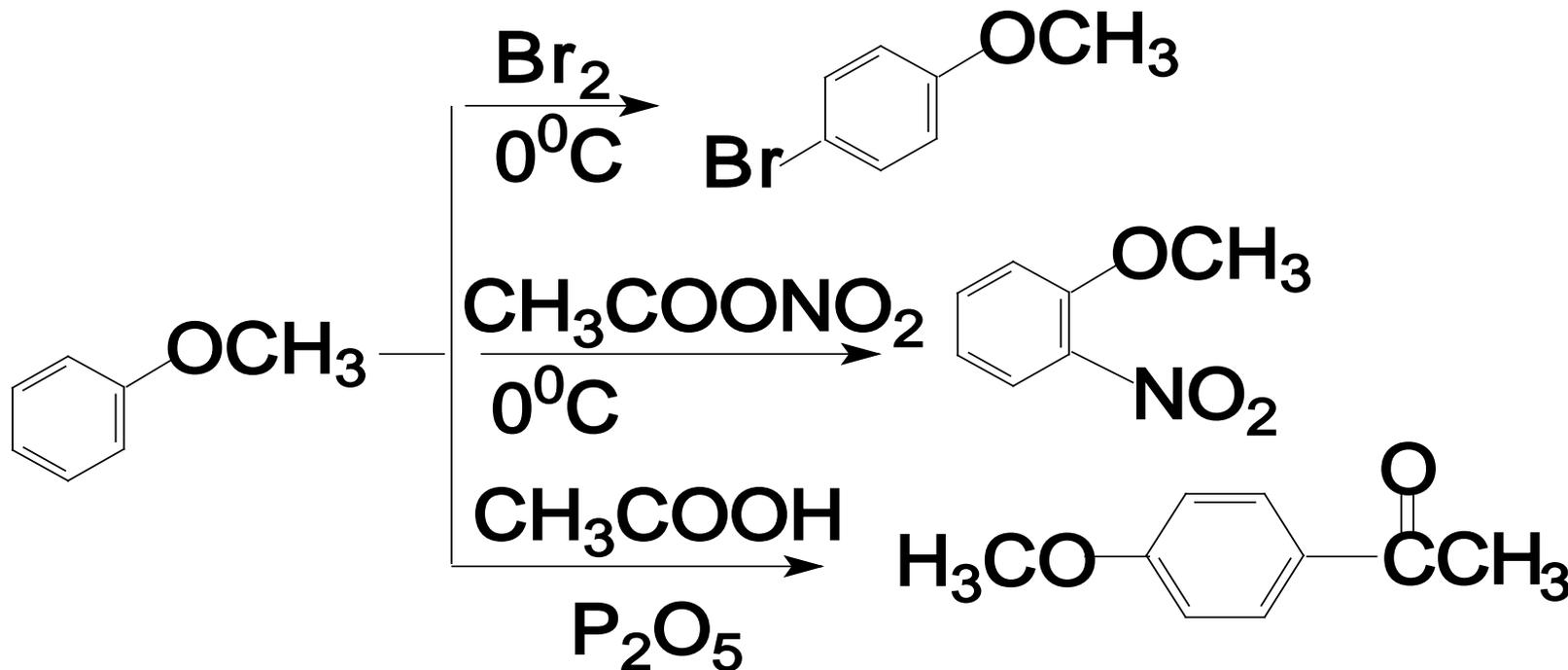
Затем, в **мягких условиях** снимают защиту:



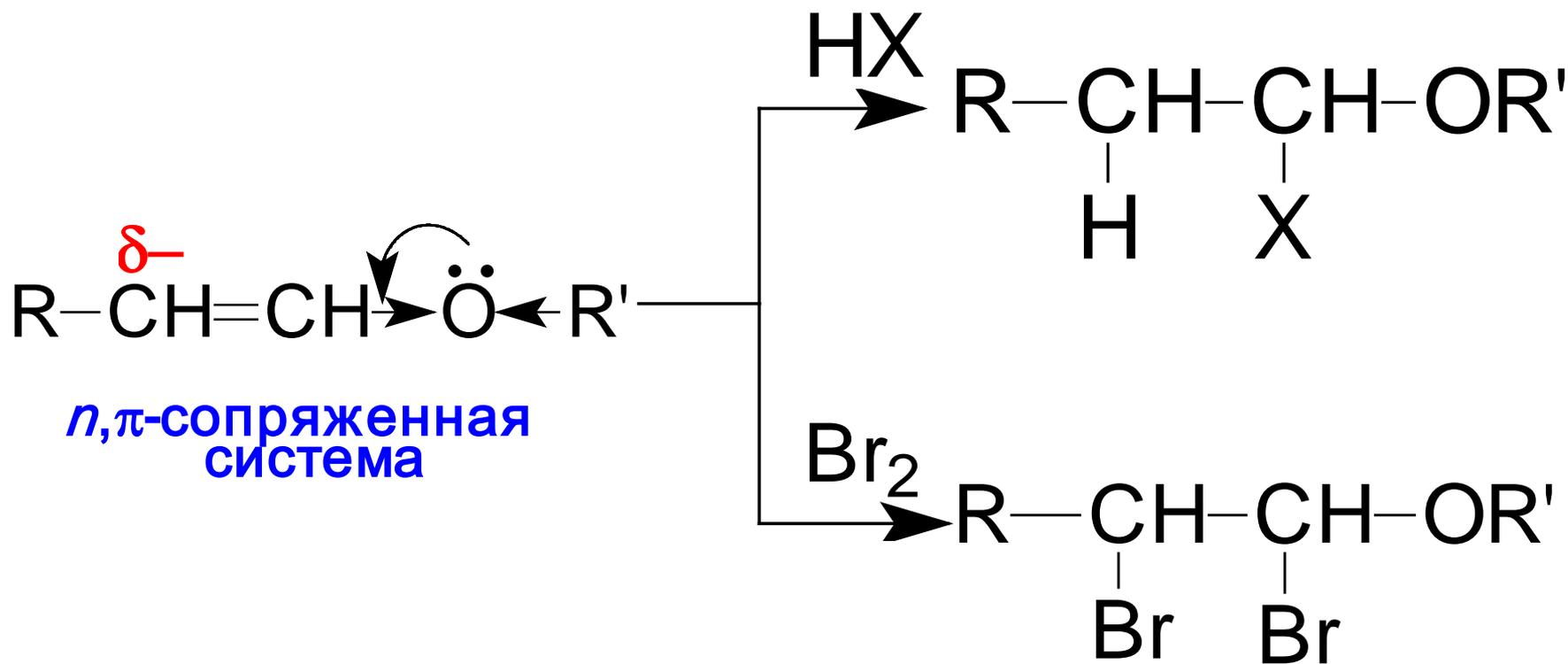
S_E-реакции аромат. эфиров

Алкокси-группа – ЭД, о- и п-ориентант.

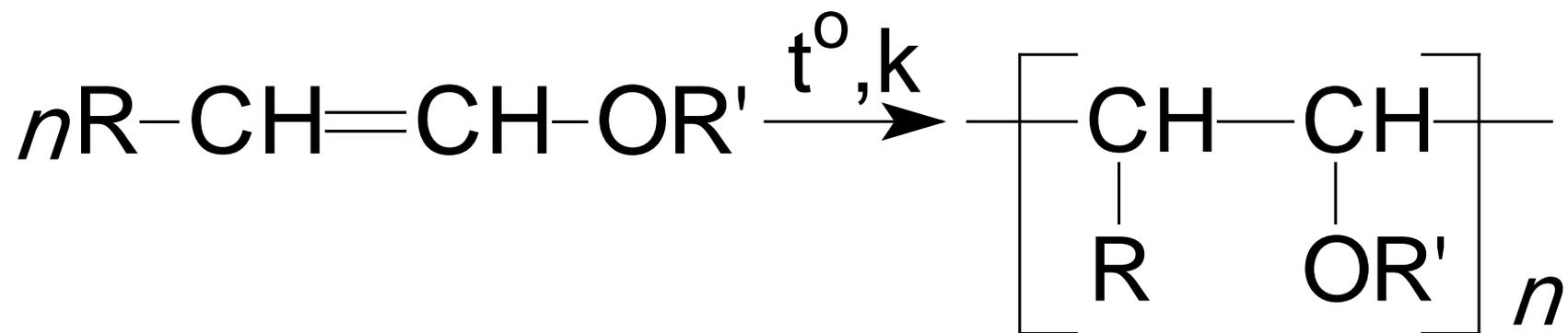
S_E-р-ции протекают в >мягких условиях без эффективных катализаторов и, преимущественно, по п-положению.



Реакции виниловых эфиров обусловлены наличием *поляризованной двойной связи*. Характерны реакции присоединения и полимеризации

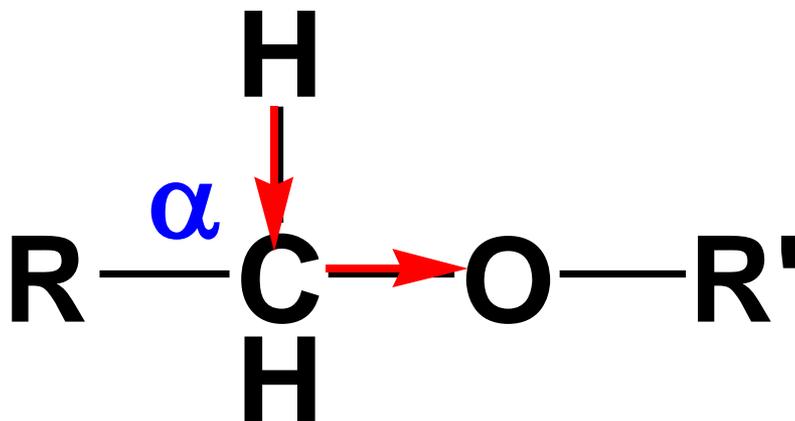


Направление реакции присоединения контролируется неравномерным распределением электронной плотности вследствие действия +M-эффекта алкокси-группы.

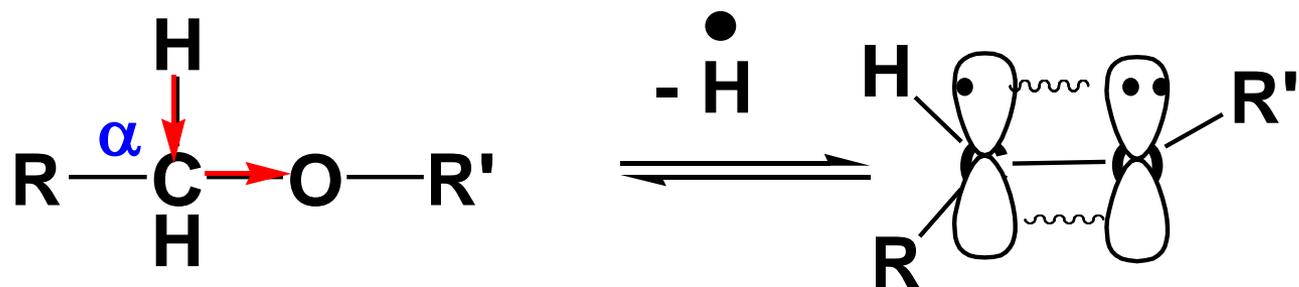


Реакции у α -углеродного атома

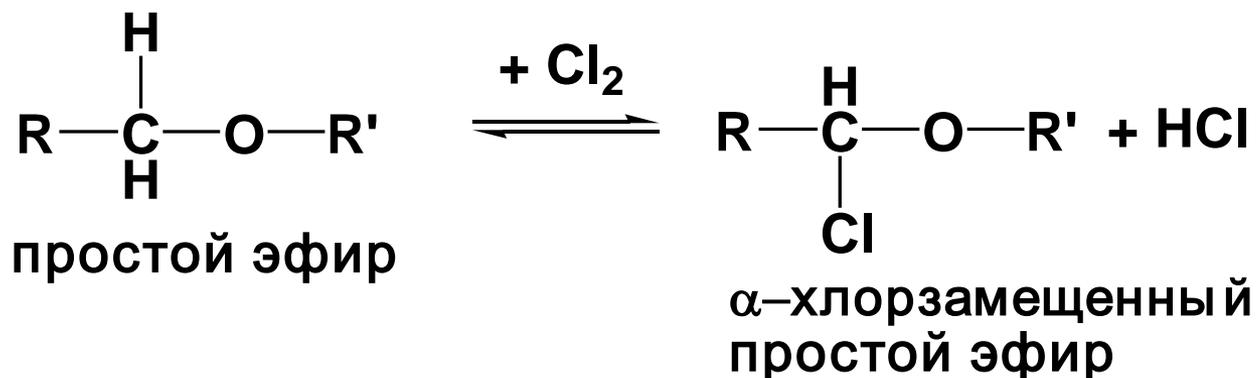
Связь С–Н у α -углеродного атома простых эфиров несколько более полярная, чем далее по цепи углеродных атомов, вследствие электроно-акцепторного влияния атома кислорода.

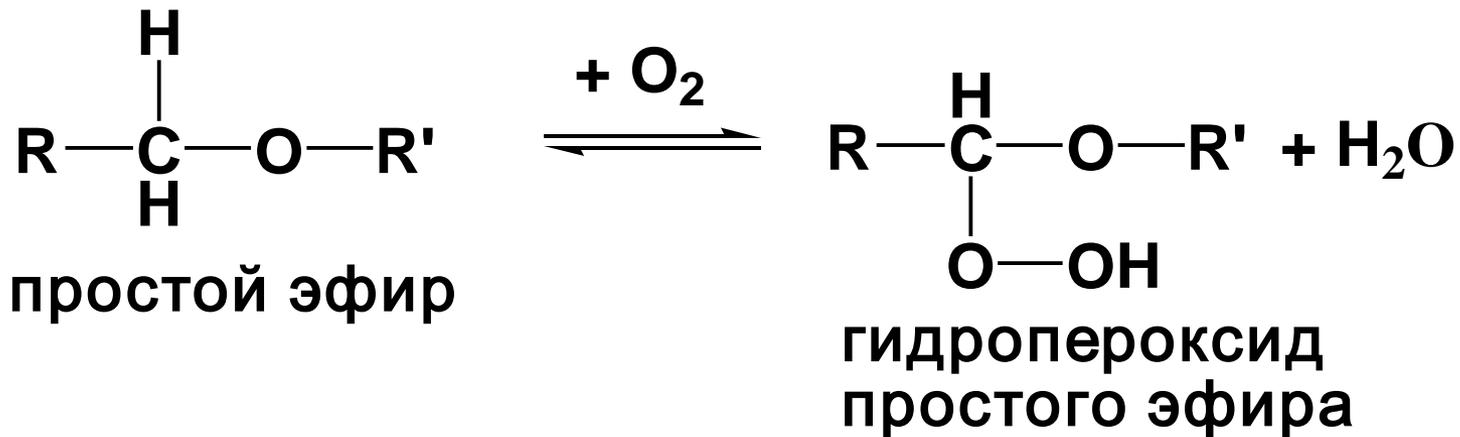


При гомолитическом разрыве этой связи образуется радикал, стабилизированный за счет сопряжения с электронной парой кислорода



Поэтому простые эфиры могут вступать в реакции свободно-радикального галогенирования и автоокисления



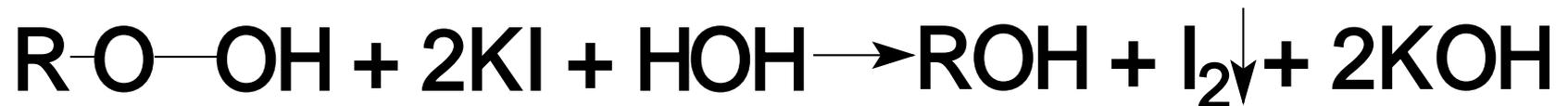


Гидропероксиды – неустойчивы, взрываются, что следует помнить при их перегонке после длительного хранения.

Обнаружение и удаление гидропероксидов

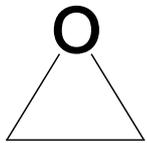
Ди-, три- и полимерные гидропероксиды (ГП) легко взрываются.

Проверка на присутствие ГП:

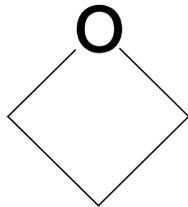


Пероксиды можно также удалить промывкой растворами солей Fe(II) или Sn(II).

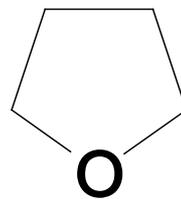
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ



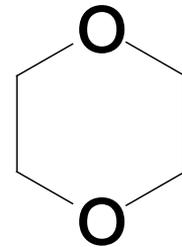
оксиран
(эпоксидэтан)
(этиленоксид)



оксетан



тетрагидрофуран



1,4-диоксан

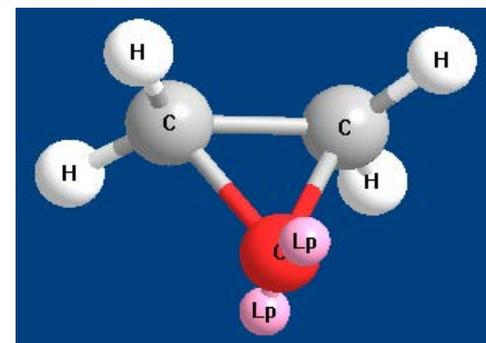
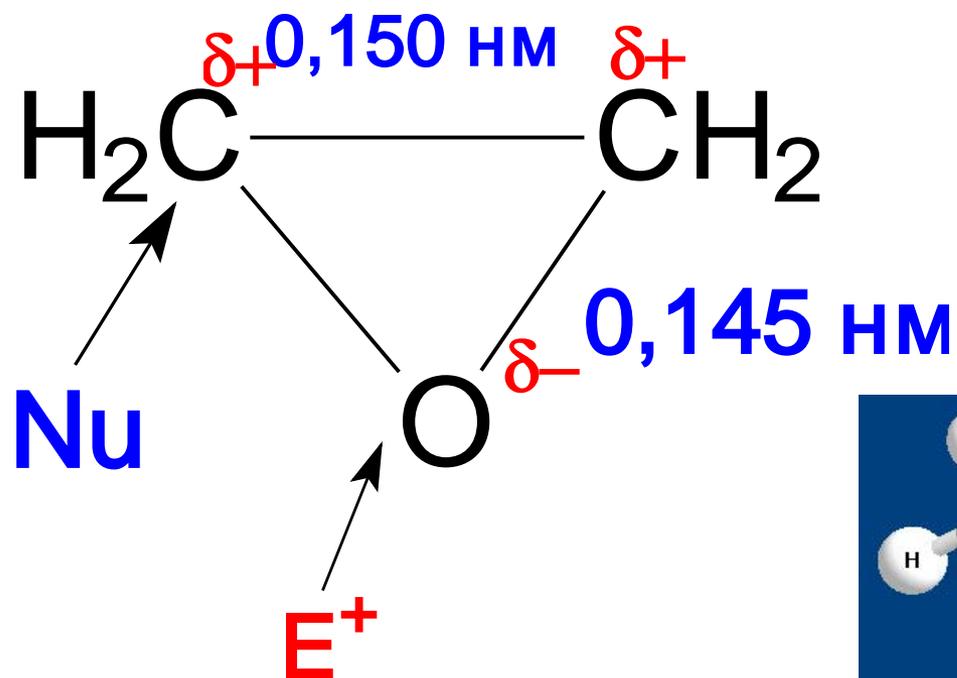
4) ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ - ЭПОКСИДОВ

**Эпоксиды в присутствии кислот
или оснований легко
подвергаются**

- гидролизу**
- алкоголизу**
- аминализу и др.**

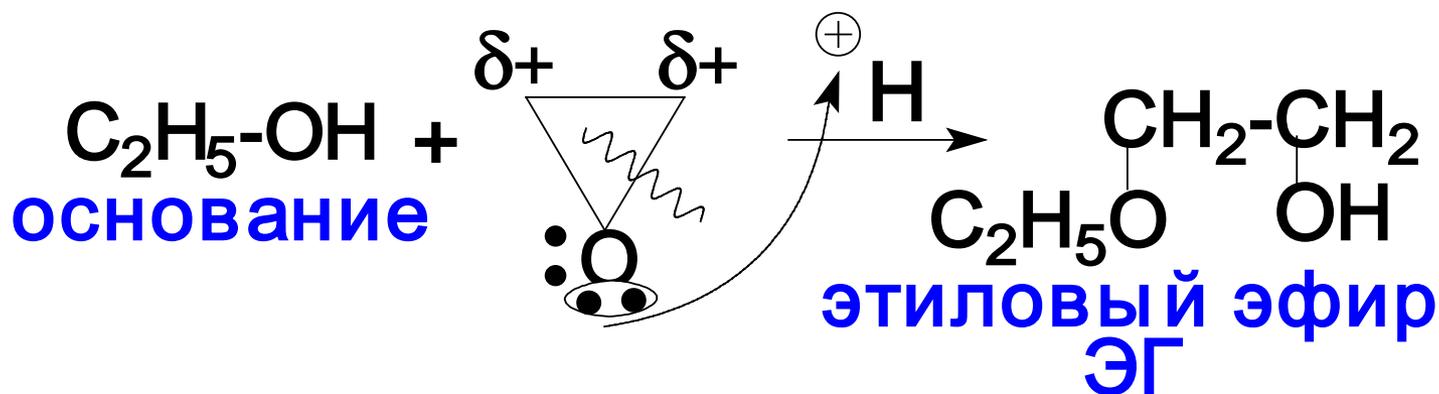
Оксираны.

Строение и характеристика реакционной способности.

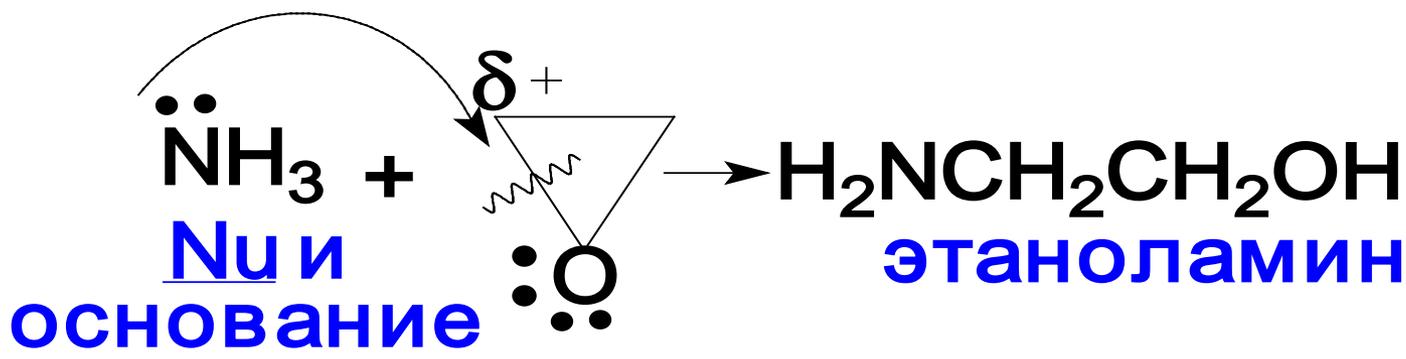


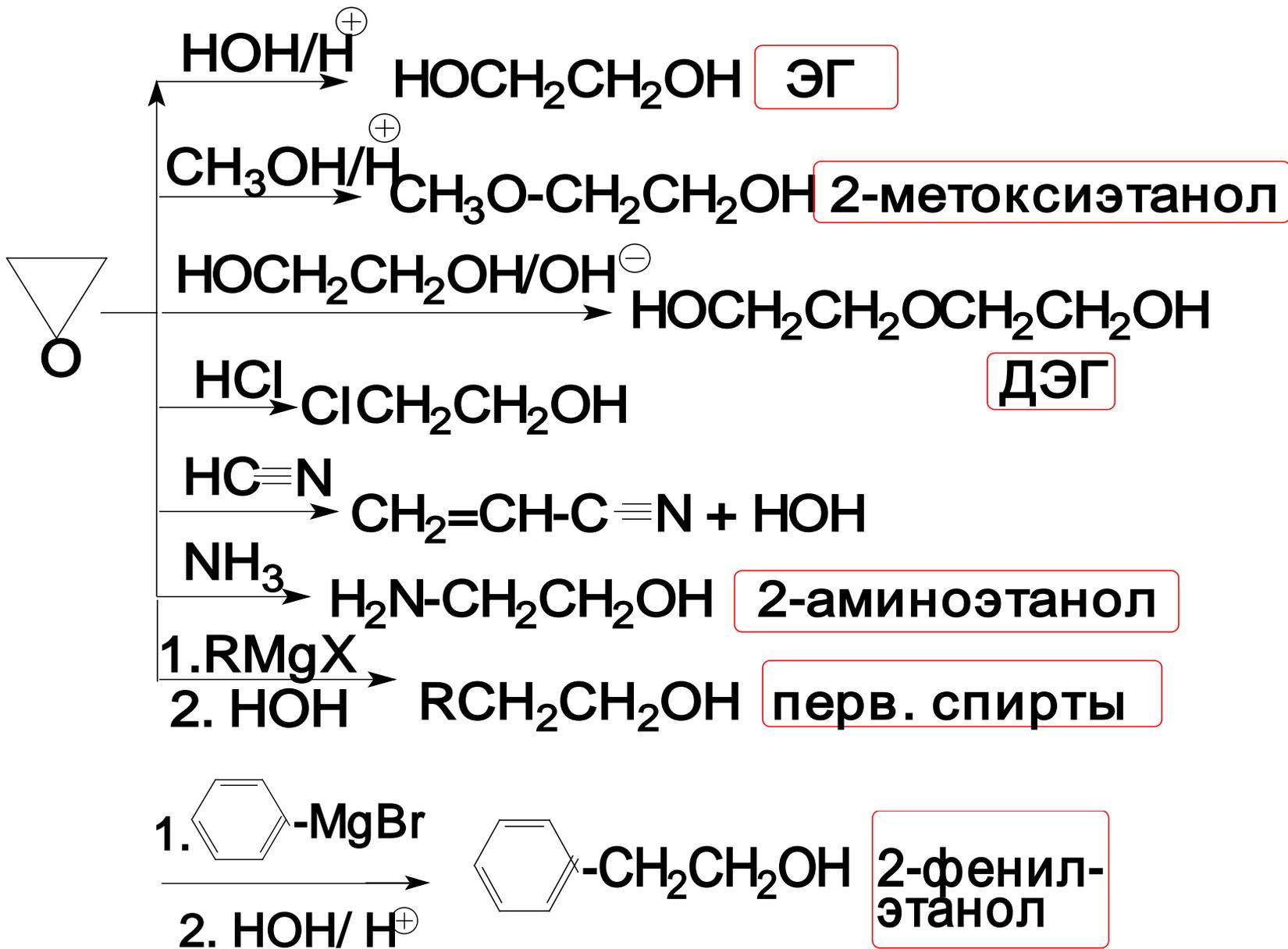
Катализаторы раскрытия кольца:

Кислотный катализ:

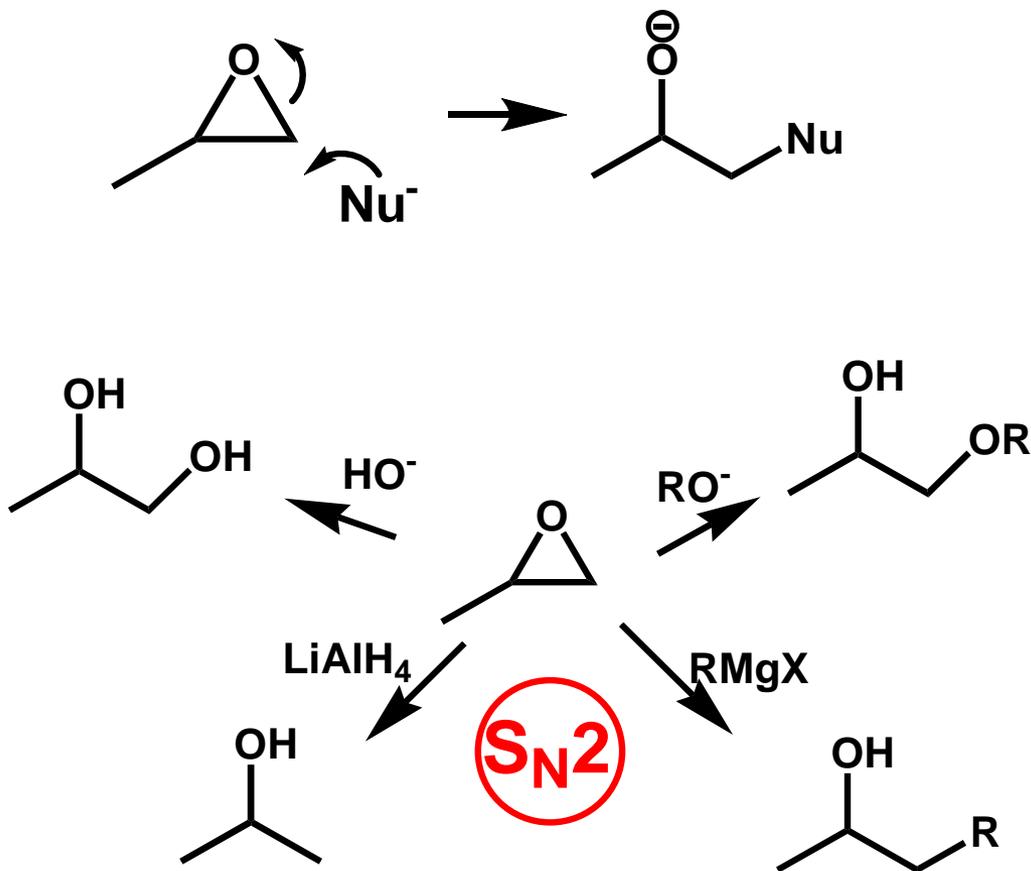


Основной катализ



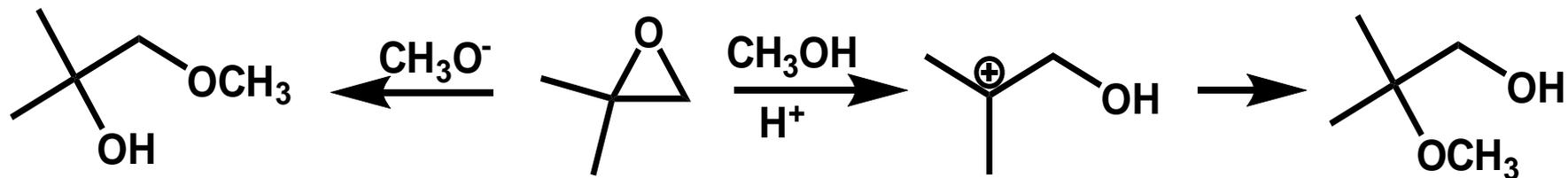


В случае механизма S_N2 направление атаки определяется стерической доступностью.

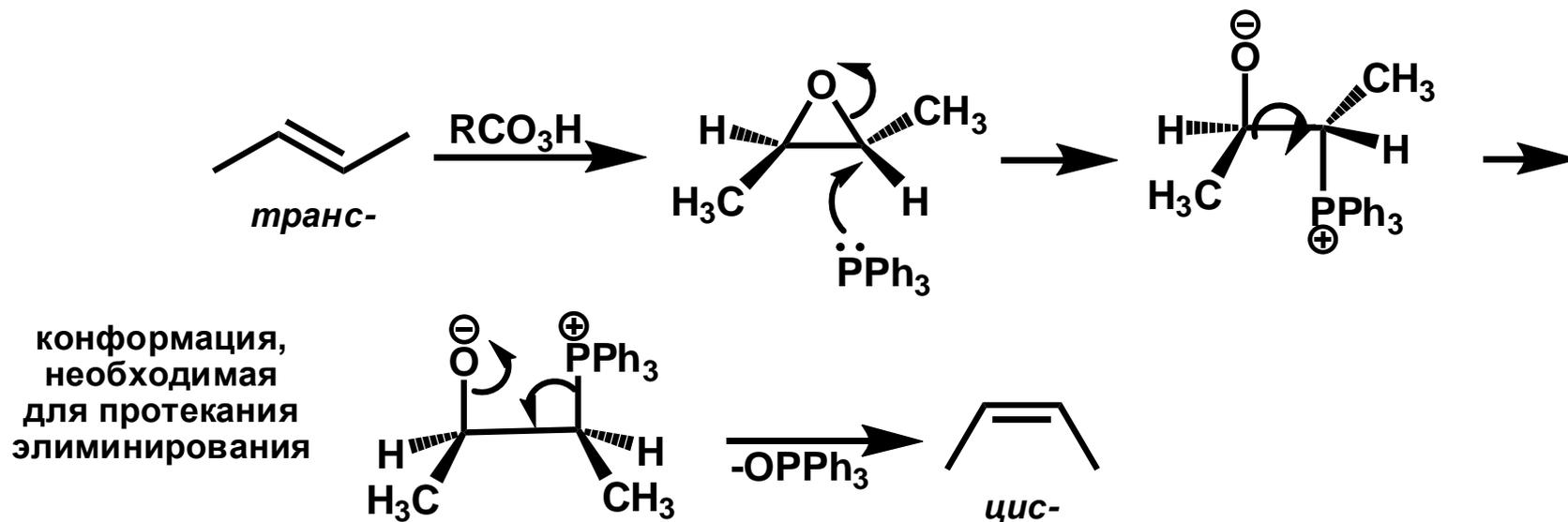


Пример:

региоселективный синтез моноэфиров гликолей



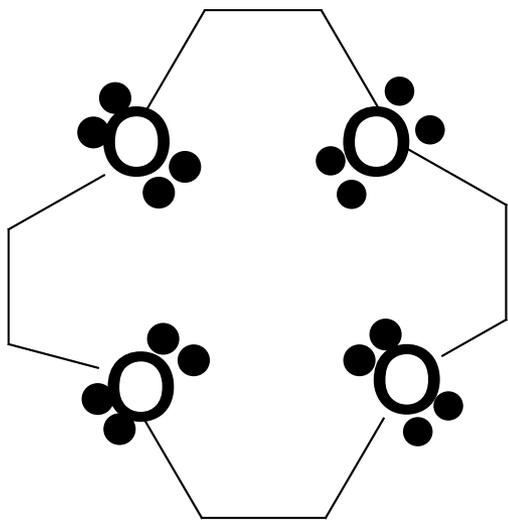
Изомеризация алкенов через эпоксиды



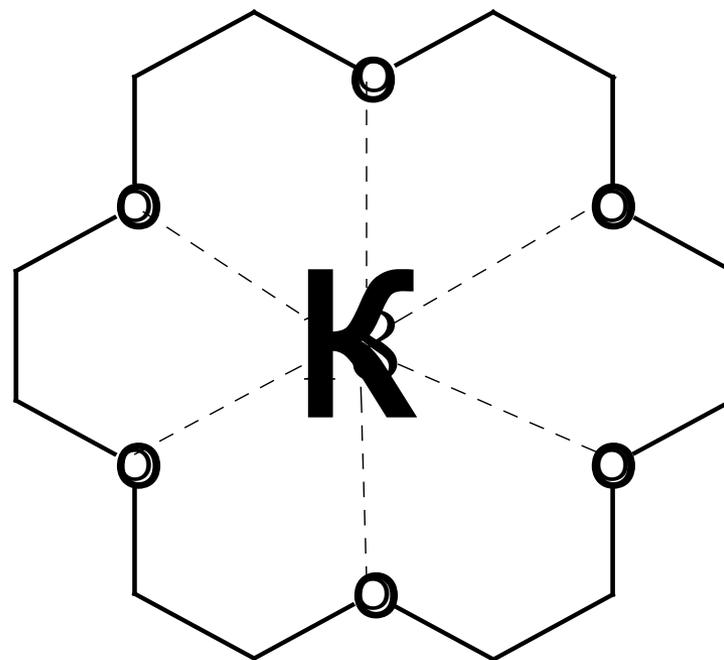
Краун-эфиры (англ. crown-корона)

Краун-эфиры - это макроциклич. полиэфиры
содерж. от 4 до 20 атомов кислорода в цикле.

См. с. 591-593

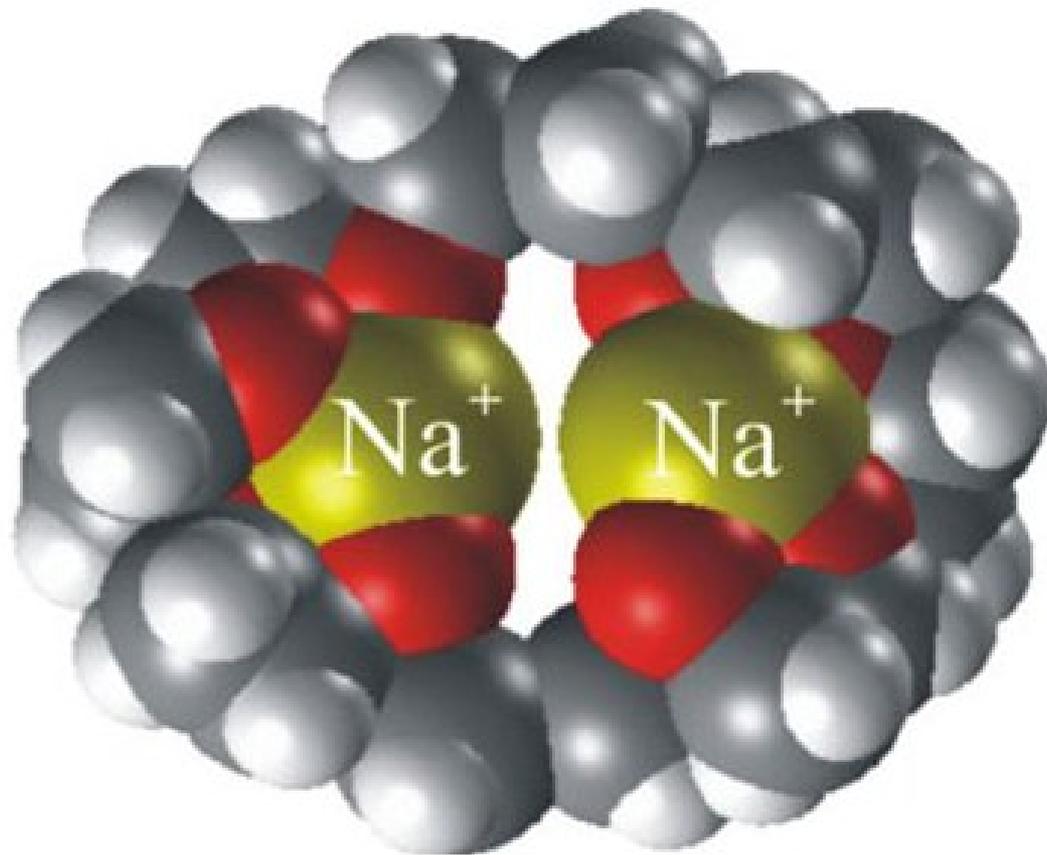


[12]-краун-4



18-краун-6

Два катиона Na^+ в полости молекулы
24-краун-8



Краун-эфир – макроциклические эфиры с четырьмя и более атомами кислорода в цикле. Главное – способны образовывать комплексы с металлами. Используются для улучшения растворимости солей в органических растворителях, генерирования несольватированных ионов в органических растворителях, в качестве межфазных катализаторов. **В биологических системах** соединения типа краун-эфиров играют большую роль – осуществляют транспорт ионов через мембраны

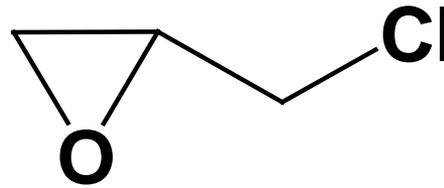
Важнейшие представители

Диэтиловый эфир (этиловый эфир, эфир, серный эфир) – жидкость с приятным запахом, $T_{кип.}$ 35,6 °C. Мало растворим в воде, легче воды. Легко испаряется. Его пары в 2,5 раза тяжелее воздуха. При хранении взрывоопасен. Эти свойства обуславливают специальные меры предосторожности при работе с эфиром.

Целлозольвы – $R-O-CH_2-CH_2-OH$ (моноалкиловые эфиры этиленгликоля. Они хорошие растворители для эфиров целлюлозы, природных и синтетических смол. Применяются для отделки кож, тканей, присадки к реактивным топливам (препятствуют образованию кристаллов льда), в синтезе пластификаторов.

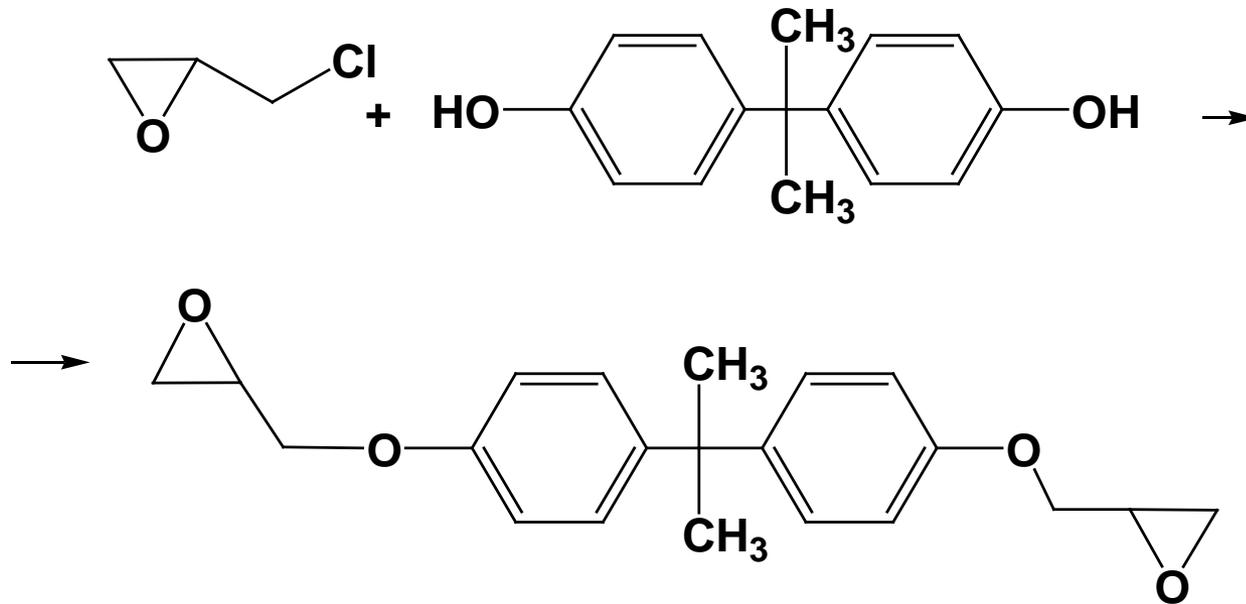
Монобензиловый эфир этиленгликоля – закрепитель запаха.

Эпихлоргидрин –



Является промежуточным продуктом при производстве эпоксидных смол.

Например, диановые эпоксиды



В присутствии бифункциональных соединений (диолов, диаминов) происходит сшивание макромолекул – процесс отверждения смолы