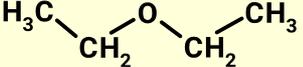
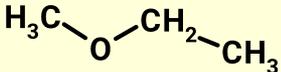
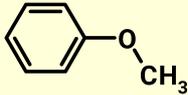
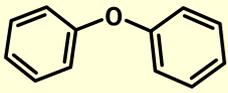


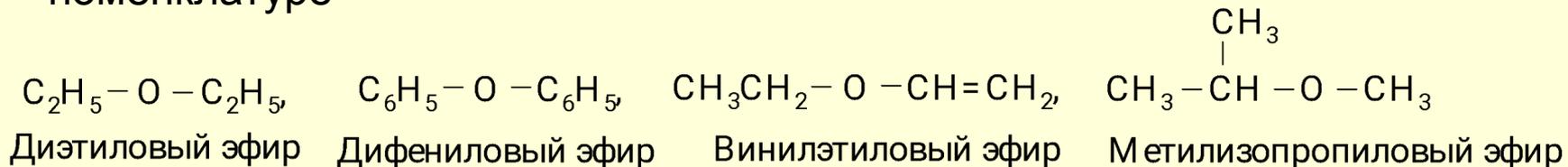
Простые эфиры



	По строению углеводородных радикалов	Тривиальная номенклатура	Номенклатура IUPAC
	Симметричный, диалкиловый	Диэтиловый эфир	2-Этоксизтан
	Несимметричный, диалкиловый	Метилэтиловый эфир	Метоксиэтан
	Несимметричный, алкиларилловый	Метилфениловый эфир	Метоксибензол
	Симметричный, диарилловый	Дифениловый эфир	Феноксидбензол
	Циклический, алкиловый	Тетрагидрофуран	Тетрагидрофуран
	Циклический, ароматический	Фуран	Оксациклопентадиен

Простые эфиры

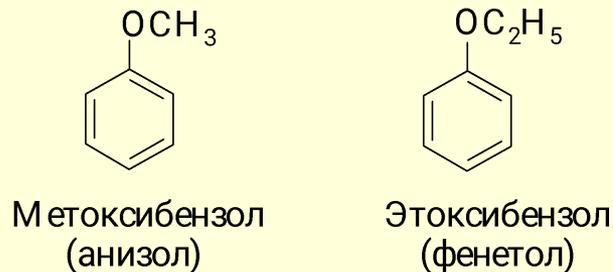
Низшие простые эфиры называют по радикально-функциональной номенклатуре



Простые эфиры сложного строения рассматривают как алканы или арены, в которых атом водорода замещен алкоксидной группой – алкоксиалканы или алкоксиарены



Для некоторых ароматических эфиров часто применяют и тривиальные названия



Простые эфиры

Физические свойства.

	Т пл., °С	Т кип., °С
CH_3OCH_3	-138,5	-23,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-117,3	64,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-116,3	34,6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-89,5	117,7

Простые эфиры

Физические свойства

Простые эфиры являются бесцветными жидкостями (кроме диметилового эфира, который в нормальных условиях является газообразным) и имеют своеобразный запах.

Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения, чем спирты, так как в эфирах отсутствуют межмолекулярные водородные связи. По той же причине простые эфиры (кроме диметилового эфира) плохо растворимы в воде.

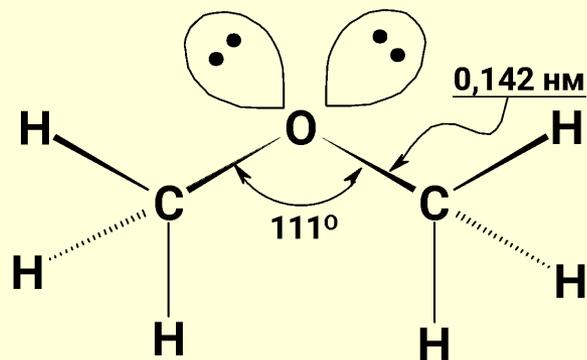
Простые эфиры менее полярны, чем спирты, их дипольный момент составляет $(4,0-4,3) \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Простые эфиры

Химические свойства

Простые эфиры отличаются низкой реакционной способностью. Они устойчивы к действию сильных оснований, восстановителей и разбавленных кислот. В частности, эфиры не вступают в реакции с $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, CH_3MgI , Na , LiAlH_4 . Химическая инертность простых эфиров обуславливает их широкое применение в качестве растворителей в химических реакциях.

Строение молекулы эфиров



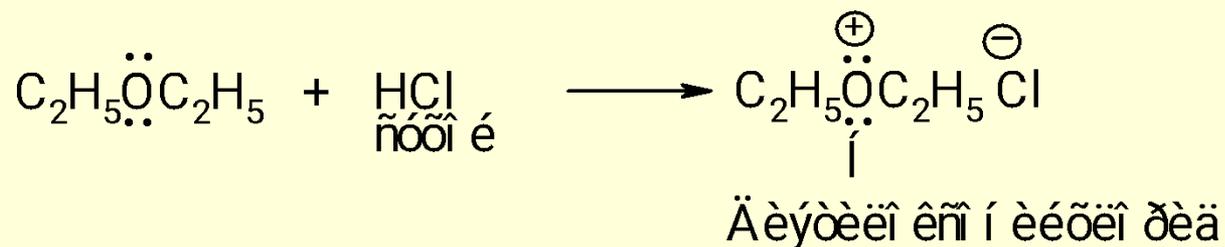
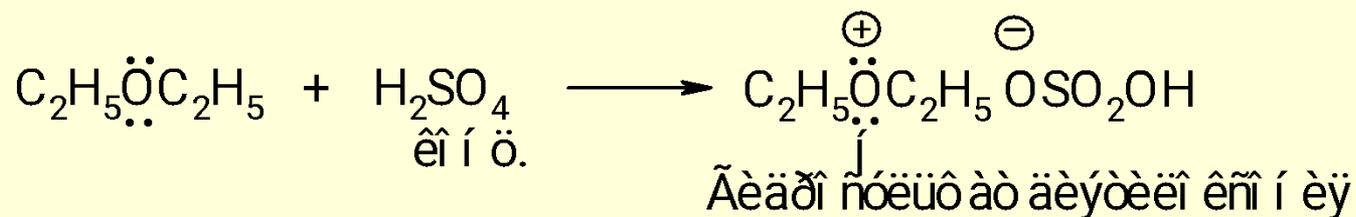
Слабые основания
Слабые нуклеофилы

- 1) Реакции у атома кислорода
- 2) Реакции у α -углеродного атома
- 3) Реакции расщепления связи C-O

Простые эфиры

Основность

Простые эфиры являются довольно слабыми основаниями и плохими нуклеофилами. Простые эфиры взаимодействуют с концентрированной серной кислотой, превращаясь при низкой температуре в кристаллические оксониевые соли



Простые эфиры

Расщепление галогеноводородными кислотами

Разрыв связи углерод-кислород происходит только в жестких условиях – при нагревании с концентрированными галогеноводородными кислотами HX:



реакционная способность уменьшается

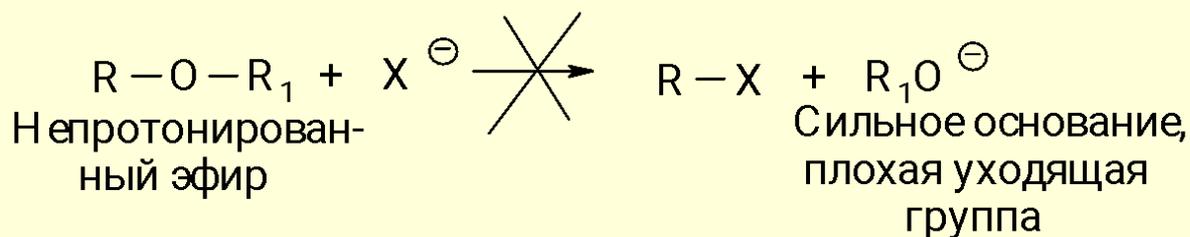
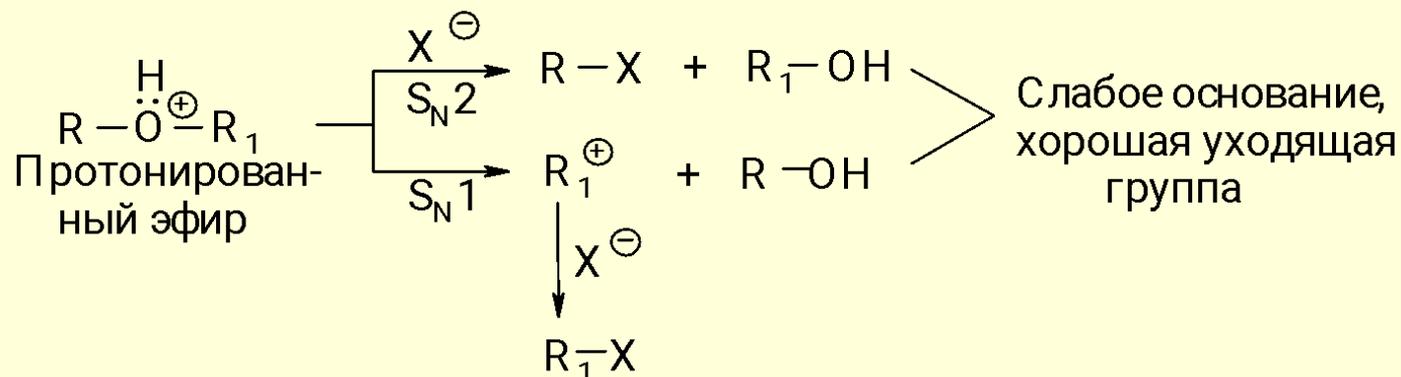
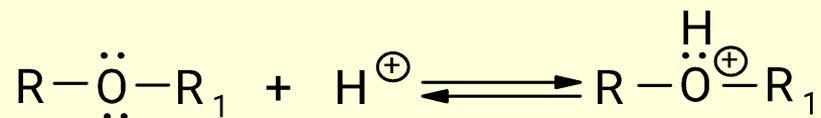
Условия реакции:

Конц. HBr, HI; 120-150 °C

Реакция представляет собой нуклеофильное замещение в протонированном эфире, более реакционноспособном, чем нейтральная молекула эфира (сравните с реакцией замещения в спиртах).

Простые эфиры

Расщепление галогеноводородными кислотами



Простые эфиры

Расщепление галогеноводородными кислотами

Реакция протекает по механизму S_N1 или S_N2 в зависимости от строения алкильных групп. Реакции расщепления эфиров, содержащих первичные и вторичные алкильные группы, протекают по механизму S_N2 . Простые эфиры, содержащие третичную алкильную группу, расщепляются преимущественно по механизму S_N1 .

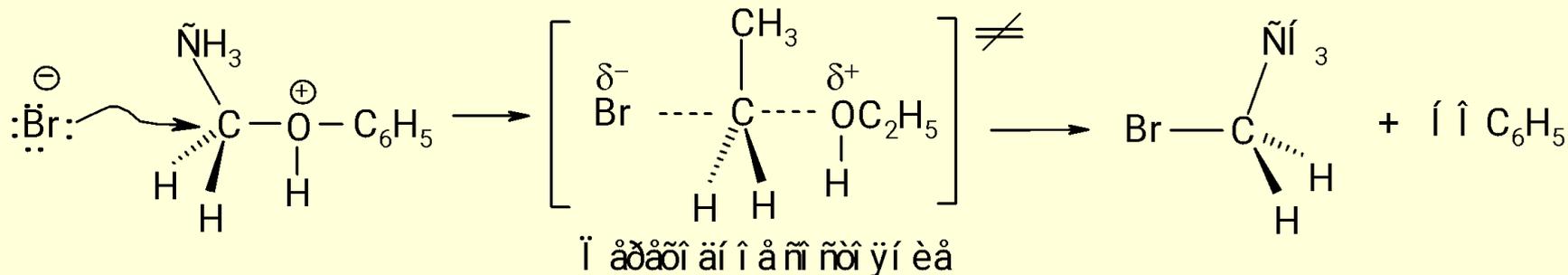
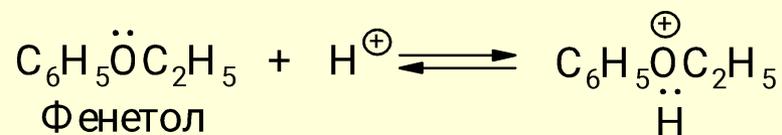
Расщепление эфира может протекать и одновременно по двум механизмам - S_N1 и S_N2 , что приводит к смеси двух алкилгалогенидов и двух спиртов.

Расщепление аралкиловых эфиров $Ar-O-Alk$ всегда протекает только по связи $ArO-Alk$ с образованием алкилгалогенида и фенола.

Простые эфиры

Расщепление галогеноводородными кислотами

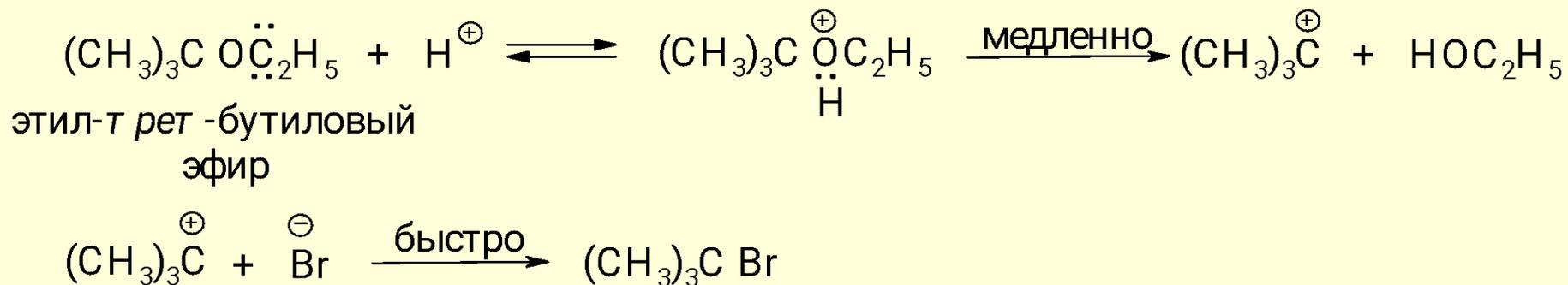
Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения



Простые эфиры

Расщепление галогеноводородными кислотами

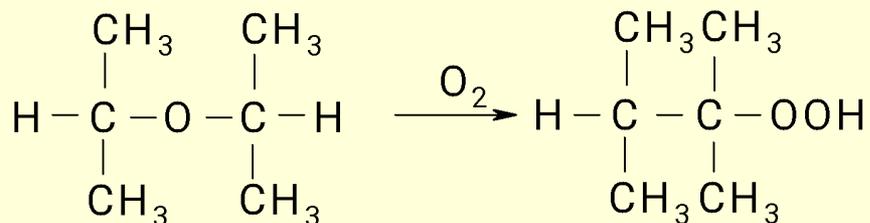
Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения



Простые эфиры

Окисление кислородом воздуха. Пероксиды

Простые эфиры на свету медленно окисляются кислородом воздуха с образованием гидропероксидов, которые со временем превращаются в полимерные пероксиды (**автоокисление**).



Диизопропиловый эфир

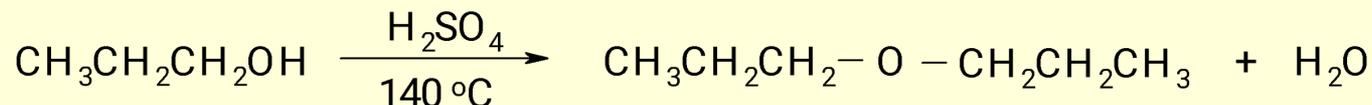
Гидропероксид
Диизопропиловый эфир

Гидропероксиды и пероксиды неустойчивы, легко взрываются. Поэтому перед применением эфиров в реакциях, в том числе, в качестве растворителей, их очищают от указанных примесей. В случае умеренного содержания пероксидов в эфире его энергично встряхивают с алюмогидридом лития или с водным раствором сульфата железа (II). При этом пероксиды разрушаются, а эфир становится пригодным для перегонки.

Простые эфиры

Способы получения

Межмолекулярная дегидратация спиртов.

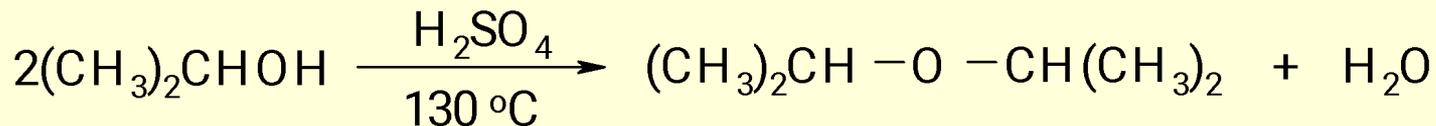


Пропанол

Дипропиловый эфир

Вторичные и третичные спирты при нагревании в присутствии минеральных кислот отщепляют воду, превращаясь в алкены.

В отличие от других вторичных и третичных спиртов изопропиловый спирт дает неплохой выход диизопропилового эфира.



Изопропиловый
спирт

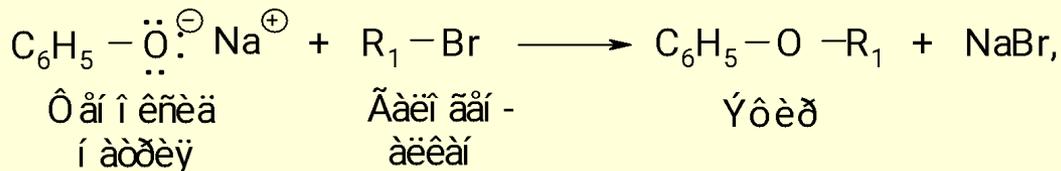
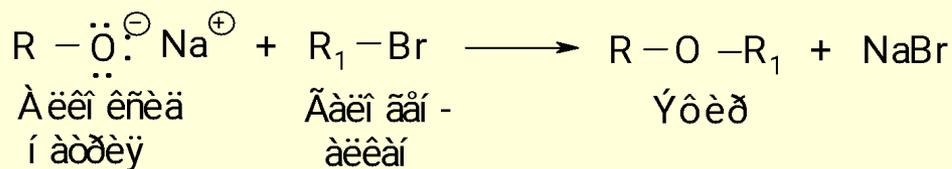
Диизопропиловый
эфир

Простые эфиры

Способы получения

Синтез Вильямсона - взаимодействие галогенпроизводных с алкоксидами и феноксидами

В лабораторных условиях простые эфиры получают по реакции Вильямсона взаимодействием галогенпроизводных, способных вступать в реакции SN2, с алкоксид- и феноксид-ионами. Реакция с хорошим выходом протекает с галогенметанами и первичными галогеналканами. В случае вторичных галогеналканов реакция Вильямсона может быть осложнена побочной реакцией элиминирования



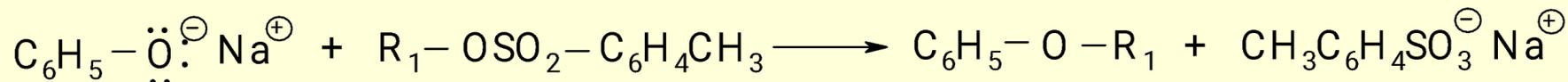
где R1 - первичный или вторичный алкил.

Простые эфиры

Способы получения

Синтез Вильямсона - взаимодействие галогенпроизводных с алкоксидами и феноксидами

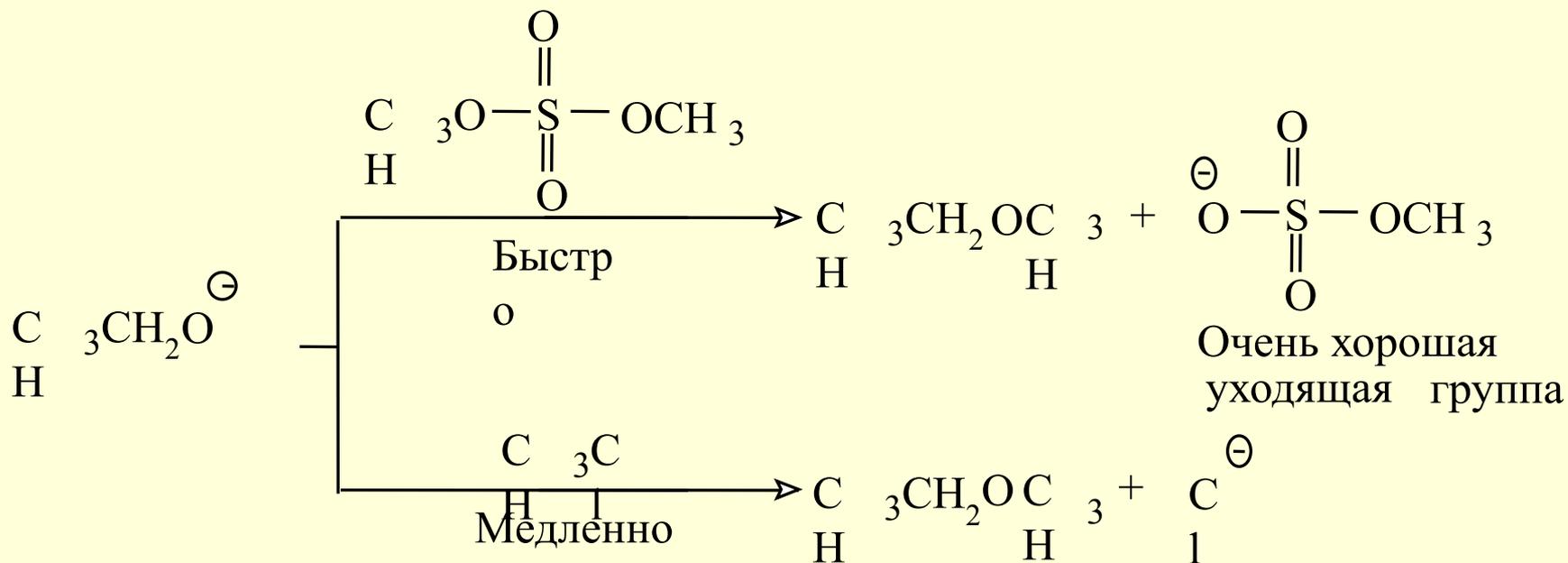
При применении алкилтозилатов получение простых эфиров проходит еще более гладко



Простые эфиры

Способы получения

Синтез Вильямсона - взаимодействие галогенпроизводных с алкоксидами и феноксидами

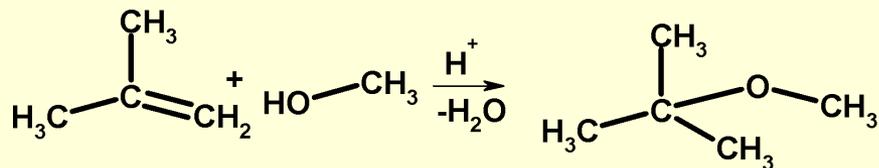
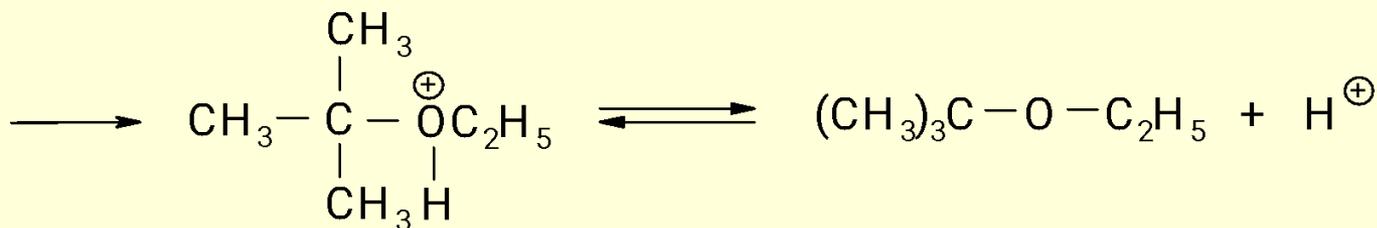
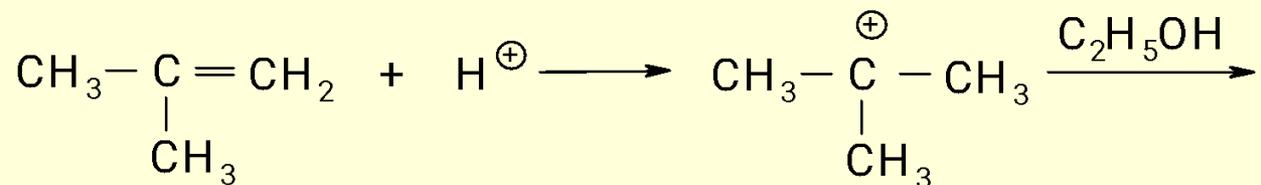


Простые эфиры

Способы получения

Взаимодействие спиртов с алкенами.

Действием спиртов на алкены в присутствии кислотных катализаторов в промышленности получают несимметричные простые эфиры (A_E).

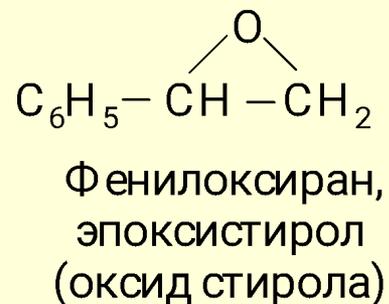
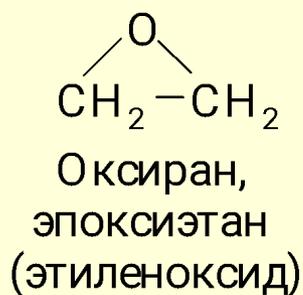


Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ).
Высокооктановая добавка

Циклические простые эфиры

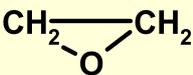
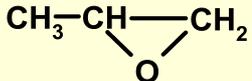
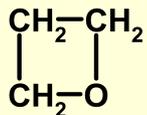
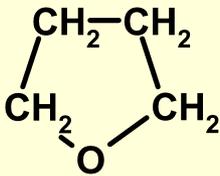
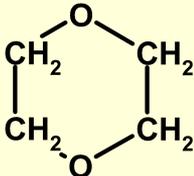
Оксираны или эпоксисоединения

Основу названия этих соединений составляет наименование углеводорода, наличие кислородного мостика обозначают префиксом *эпокси-*. Название такого эфира может быть образовано и как производное *оксирана*.



эпоксиды

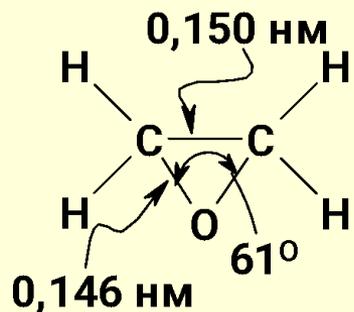
Циклические простые эфиры

				
Окись этилена, оксиран	Окись пропилена, 2-метилоксиран	1,3-эпоксипропан, оксетан	тетрагидрофуран, тетраметиленок- сид	1,4-диоксан

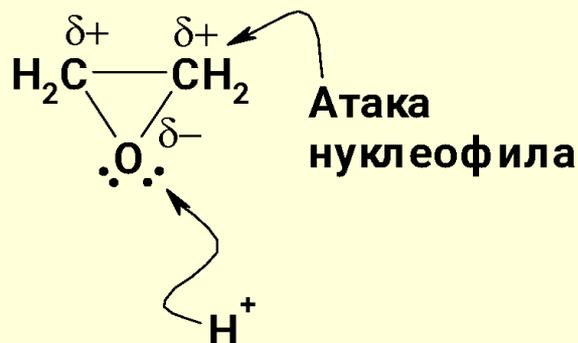
Циклические простые эфиры

Химические свойства

Трехчленные циклические эфиры представляют собой простые эфиры, но трехчленный цикл, подобно циклопропану, является сильно напряженным и легко раскрывается в мягких условиях. Поэтому они очень реакционноспособные соединения



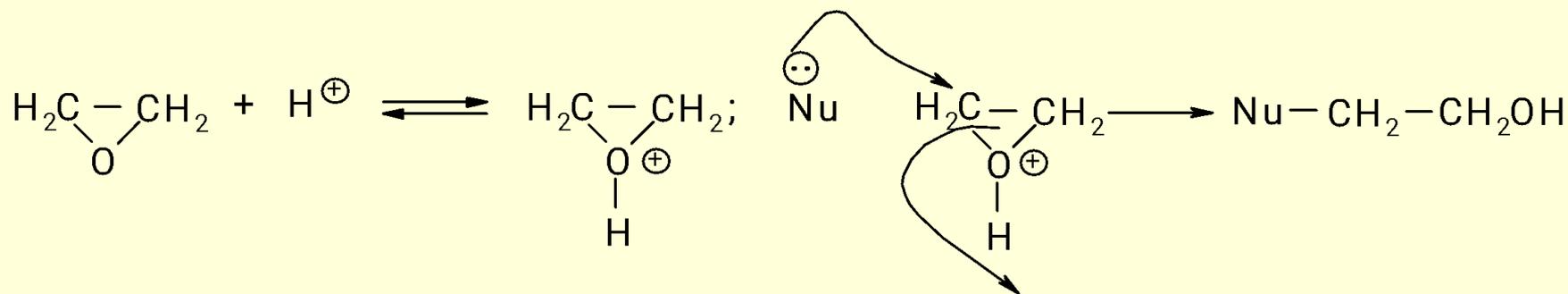
Энергия
напряжения
105 кДж/моль
(25 ккал/моль)



Циклические простые эфиры

Реакции, катализируемые кислотами

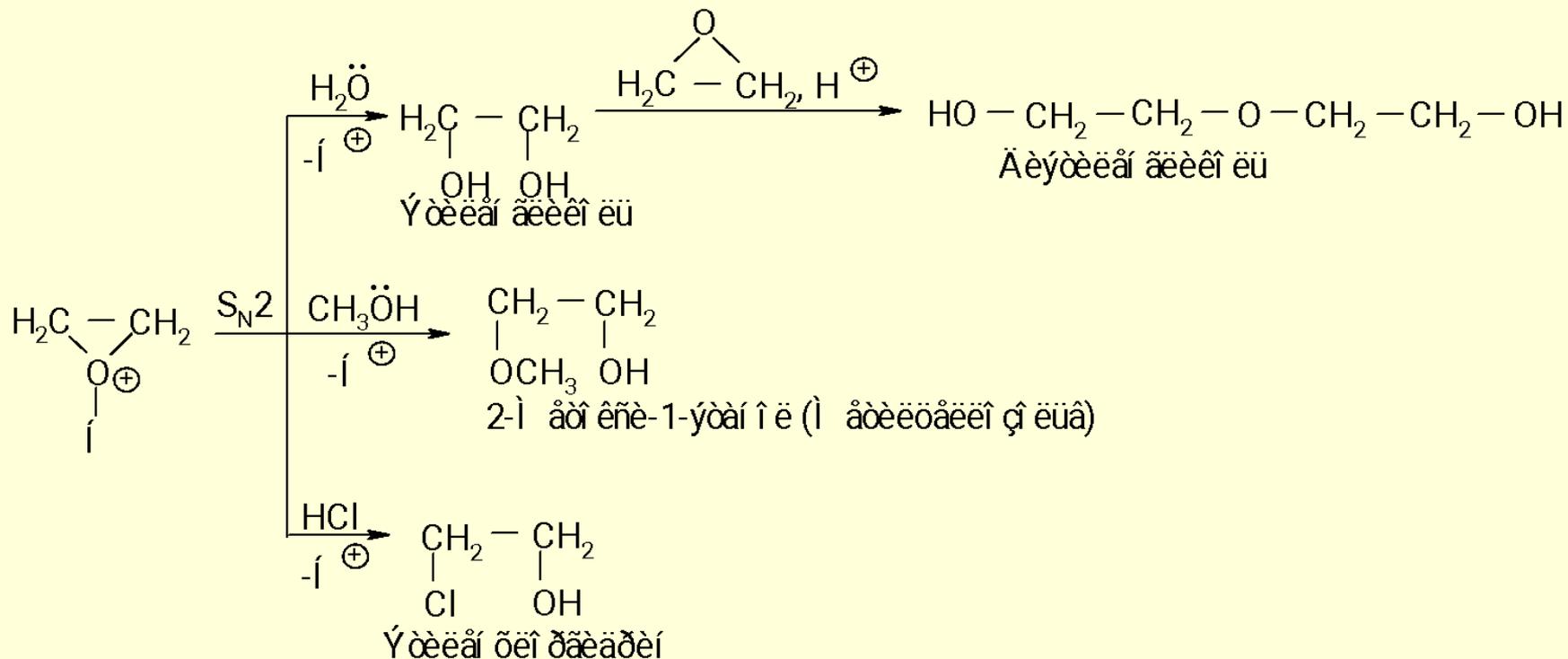
Оксираны в присутствии кислот превращаются в ионы оксония, которые вступают в реакции замещения с большим количеством нуклеофильных реагентов



Механизм этой реакции не отличается от ранее рассмотренных реакций нуклеофильного замещения (S_N2) за исключением того, что уходящая группа (кислород окисного кольца) является частью молекулы

Циклические простые эфиры

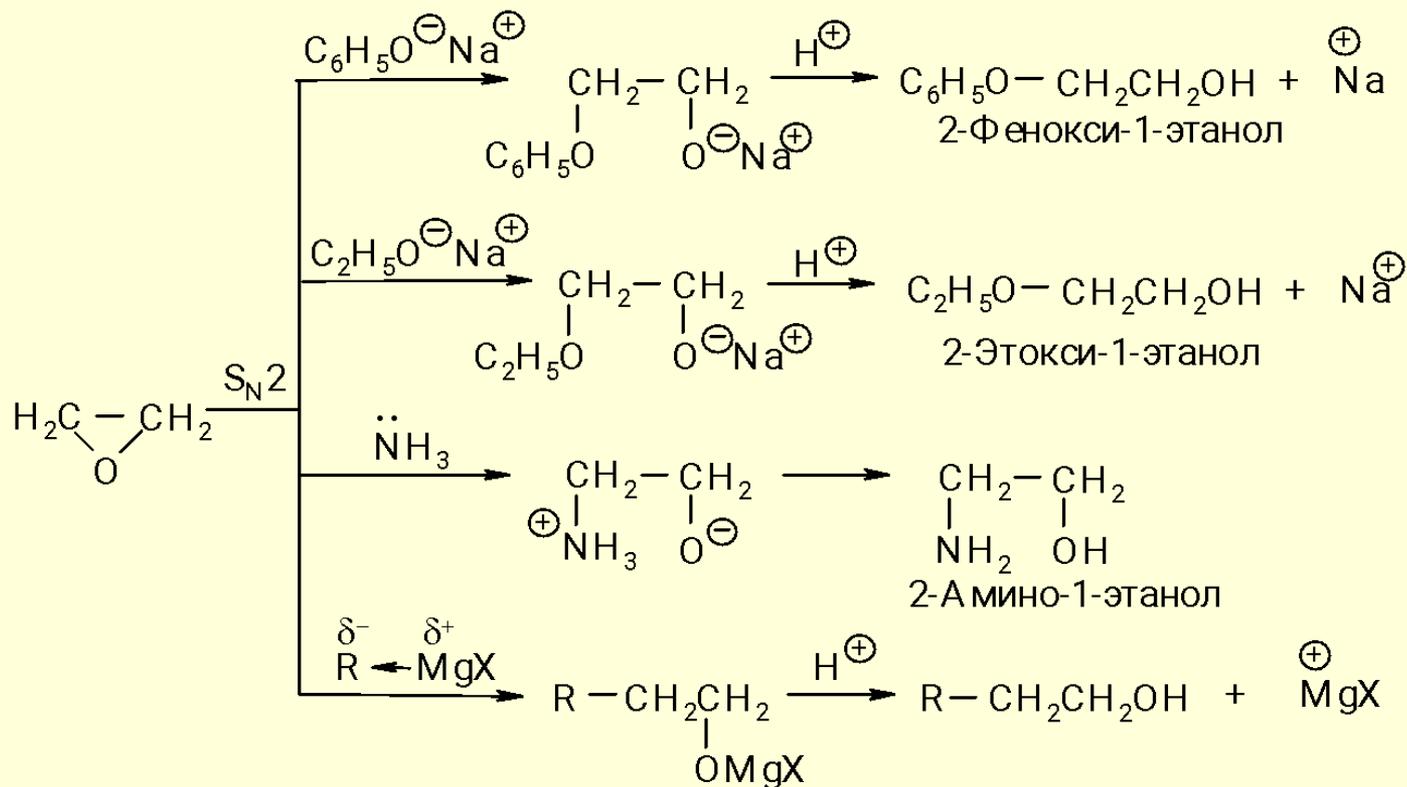
Реакции, катализируемые кислотами



Циклические простые эфиры

Реакции раскрытия кольца непротонированной эпокси

Более сильный нуклеофильный характер реагента компенсирует более низкую реакционную способность непротонированной эпокси.



Циклические простые эфиры

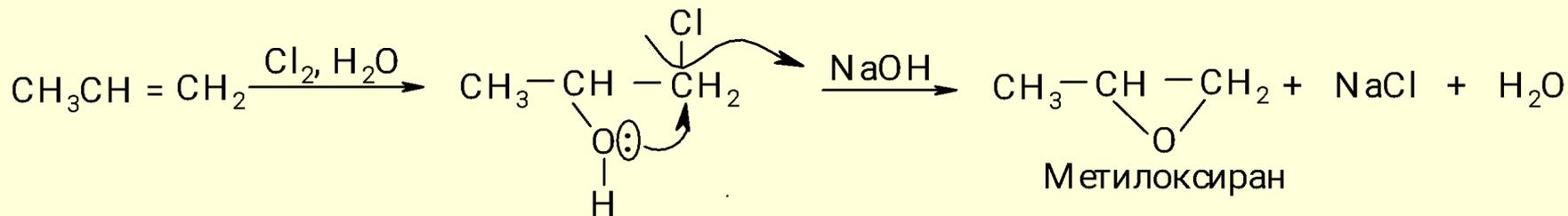
Четырехчленный циклический эфир – окись триметилэтилена $(\text{CH}_2)_3\text{O}$ расщепляется труднее, чем окись этилена. Тетрагидрофуран и 1,4-диоксан представляет собой устойчивое соединение, которое часто используется в качестве растворителя

Циклические простые эфиры

Способы получения

1. Превращение галогенгидринов под действием оснований

Алкены реагируют с галогенами в присутствии воды с образованием галогенгидринов, при обработке которых щелочью образуется эпоксид.

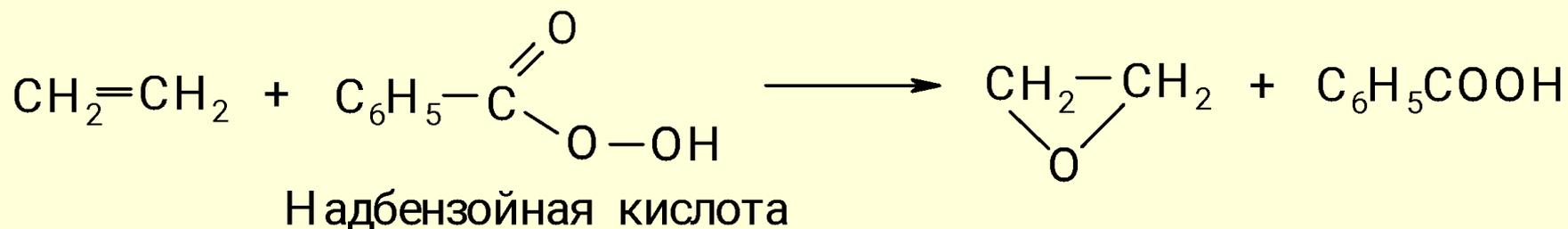


Циклические простые эфиры

Способы получения

2. Окисление алкенов гидропероксидами (реакция Прилежаева)

Гидропероксиды карбоновых кислот (надкислоты) количественно превращают алкены в эпоксиды



Циклические простые эфиры

Способы получения

3. Получение окиси этилена

