ЕТЕРИ

Етери - це органічні сполуки, в яких два вуглеводневих залишки зв’язані між собою через атом Оксигену або ще їх можна розглядати як похідні вуглеводнів, у яких атом Гідрогену заміщено алкоксигрупою. Їх загальна формула **R-O-R′**.

ІЗОМЕРІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА

Ізомерія етерів залежить від будови вуглеводневих залишків, зв’язаних з Оксигеном.

За систематичною номенклатурою їх називають за назвою алкану, з яким зв’язана алкоксигрупа (**R-O-**). Причому, в основі назви лежить алкан з найбільшою довжиною вуглецевого ланцюга. За радикало-функціональною номенклатурою назва утворюється з двох вуглеводневих залишків з додаванням слова **етер.**

Назви етерів

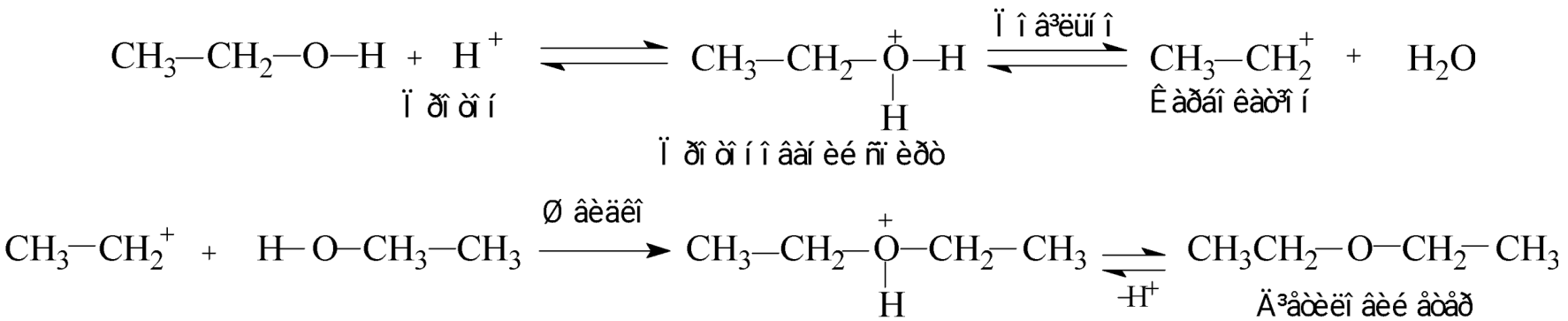
Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова IUPAC	Радикало-функціональна (тривіальна)
$CH_3—O—CH_3$	Метоксиметан	Диметиловий етер
$CH_3—O—CH_2CH_3$	Метоксіетан	Етилметиловий етер
$C_2H_5—O—C_2H_5$	Етоксіетан	Діетиловий етер (етиловий етер)
$CH_3—O—CH(CH_3)—CH_3$	2-Метоксипропан	Ізопропілметиловий етер
$C_2H_5—O—CH_2CH_2CH_3$	1-Етоксипропан	Етилпропіловий етер
$CH_3—O—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$	2-Метоксибутан	*втор*-Бутилметиловий етер
$CH_3—CH(CH_3)—O—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	1-Ізопропоксибутан	Бутилізопропіловий етер

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

1. Міжмолекулярна дегідратація спиртів у присутності мінеральних кислот

$$R{-}OH + HO{-}R \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R{-}O{-}R$$

Дана реакція є алкілуванням одного спирту іншим. Вона відбувається за умови, що кислота взята не у надлишку, а температура реакції не дуже висока (120-160°), інакше спирт відщепить воду і перетвориться у алкен. Алкілуючий агент (протонований спирт або карбокатіон) утворюється зі спирту при його взаємодії з кислотою:



Вторинні, а тим більше третинні спирти не дають етерів. У присутності кислоти вони дегідратують з утворенням алкенів. Тому етери третинних спиртів одержують іншим шляхом.

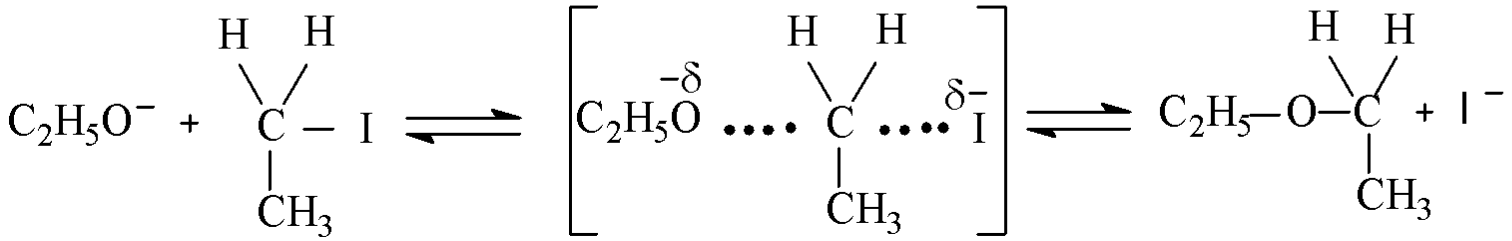
2. З галогеналкілів (реакція Вільямсона)

$$C_2H_5ONa + I{-}C_2H_5 \xrightarrow[-NaI]{} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$$

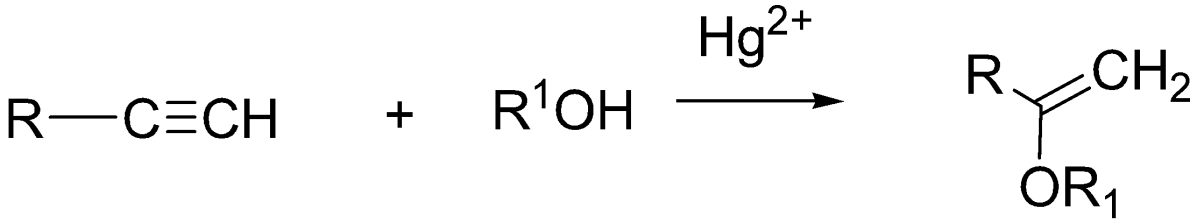
Натрій етилат

Механізм реакції Вільямсона

$$C_2H_5ONa \rightleftharpoons \underset{(Nu)}{C_2H_5O^-} + Na^+$$



3. Приєднання спиртів до **ацетилену** веде до утворення вінілалкілових етерів.



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У етерів відсутні водневі зв’язки, тому вони не розчиняються у воді і мають відносно низькі температури кипіння

C_2H_5-OH, t^oкип.= 78°C; C_2H_5-O-C_2H_5, t^o кип. = 34,6^{o}C.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

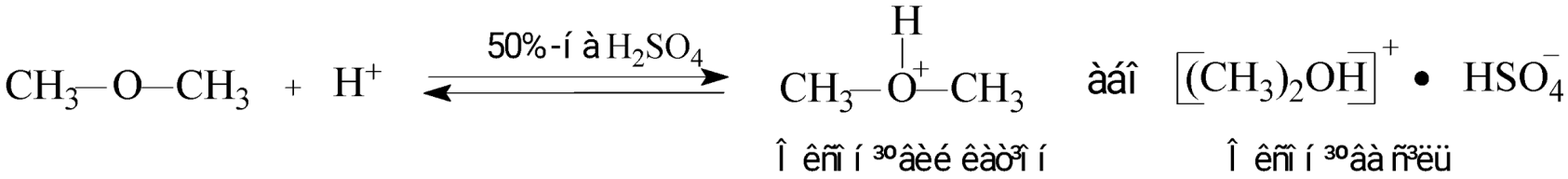
Етери проявляють сильніші електронодонорні властивості порівняно зі спиртами, за рахунок неподілених пар електронів атома кисню. Таке збільшення електроно-донорних властивостей пояснюється електронодонорним характером алкільних груп, що проявляють +І-ефект. Тому етери є основами Льюїса і розчиняються у сильних кислотах.

$$\overset{+\delta}{C}H_3 \longrightarrow \overset{-\delta}{O} \longleftarrow \overset{+\delta}{C}H_3$$

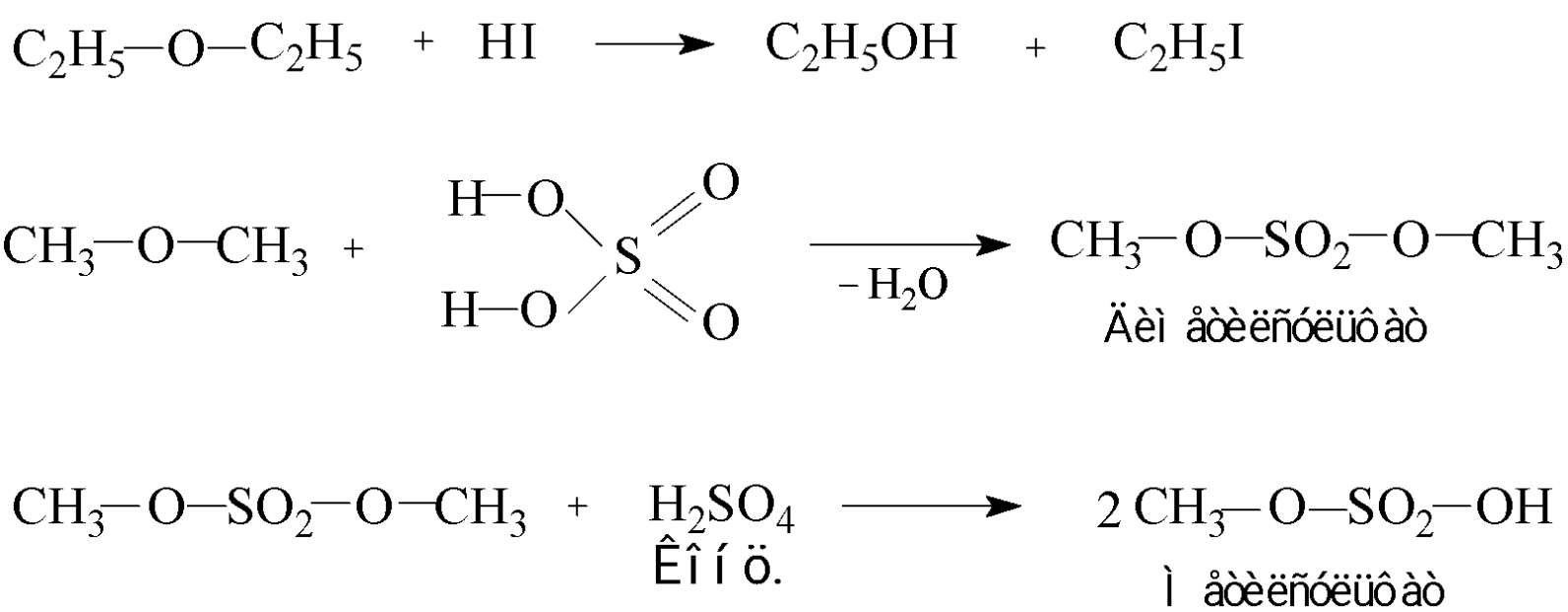
Однак уцілому етери є доволі інертними сполуками: не гідролізуються, не взаємодіють з лугами, розведеними кислотами.

1. Утворення оксонієвих сполук (оксонієвих солей)

У присутності сильних кислот утворюються протоновані етери (оксонієві солі або оксонієві катіони).



- **Реакції ацидолізу і розщеплення етерів**
- ***2.1. Ацидоліз кислотами.*** Ацидоліз – це розщеплення сполуки під дією кислоти.
- Концентровані кислоти розщеплюють етери за схемою:



2.2. Реакція розщеплення протікає також під дією металічного натрію (П.І.Шоригін)

$$C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + 2\,Na \longrightarrow C_2H_5ONa + C_2H_5Na$$

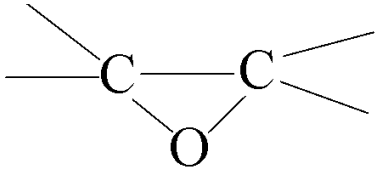
- **3. Окиснення етерів**
- Більшість етерів легко окиснюється киснем повітря, утворюючи пероксидні сполуки.

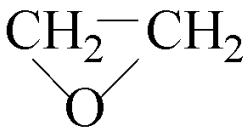
$$CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}{-}O{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{O_2}$$

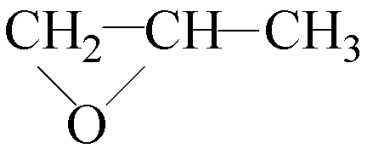
$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}{-}O{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}{-}O{-}O{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

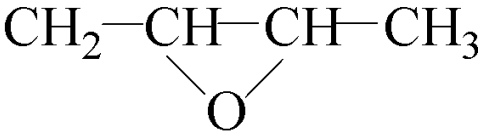
ЦИКЛІЧНІ ЕТЕРИ (ОРГАНІЧНІ ОКСИДИ)

- Циклічні етери містять одну, дві або більше етерних груп, і мають циклічну структуру. Циклічні етери з одним атомом кисню поділяються на α-, β-, γ- тощо, залежно від числа вуглецевих атомів у циклі.
- ***α-Оксиди або епоксисполуки*** мають у своїй структурі епоксидне кільце

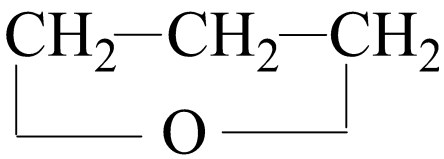




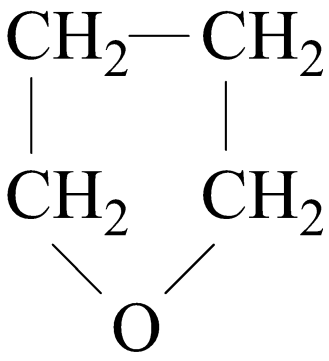




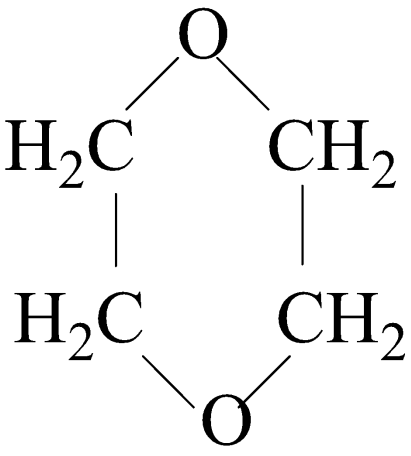
β-Оксиди мають у циклі три атоми Карбону



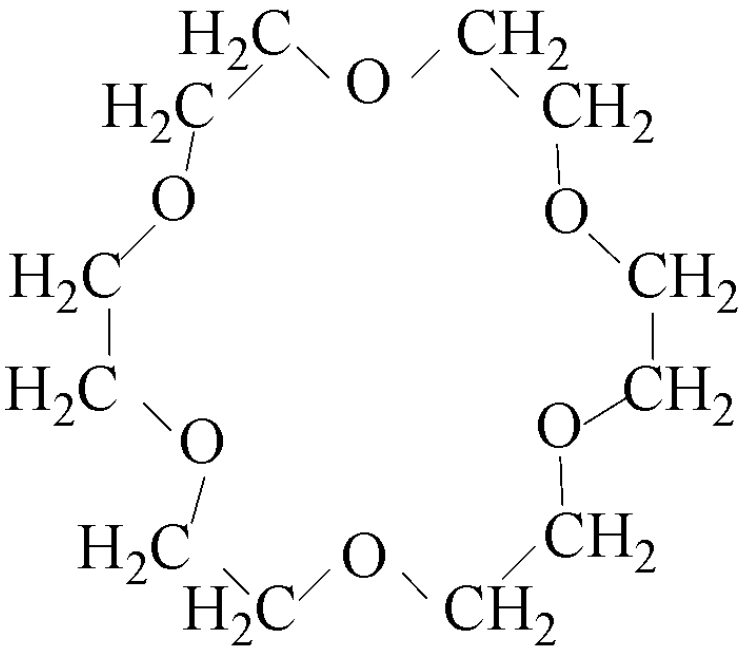
γ-Оксиди містять у циклі чотири атоми Карбону



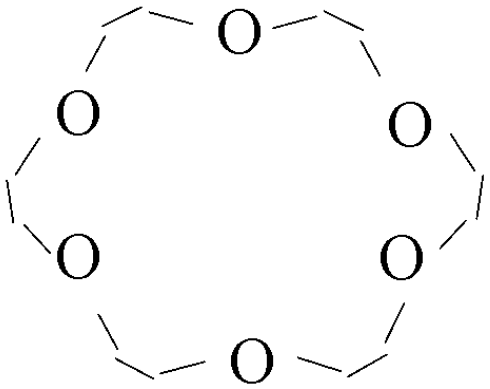
Циклічні етери можуть мати також два і більше атоми оксигену



В особливу групу виділені циклічні етери з кількома атомами оксигену, які називаються *краун-етерами*



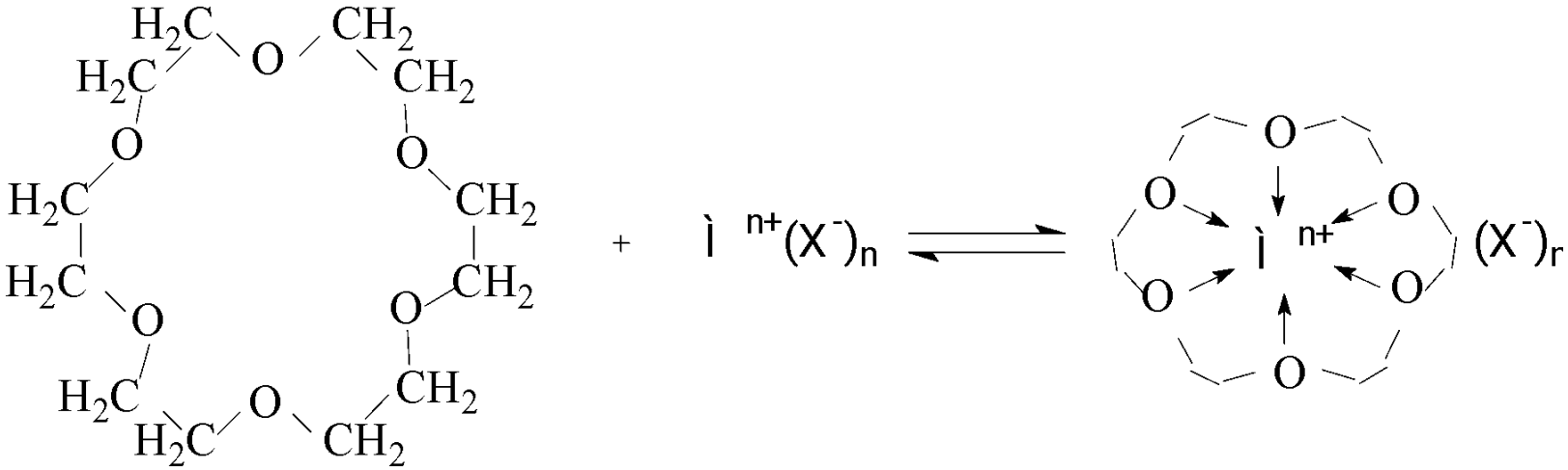
àáî



[18]-Краун-6

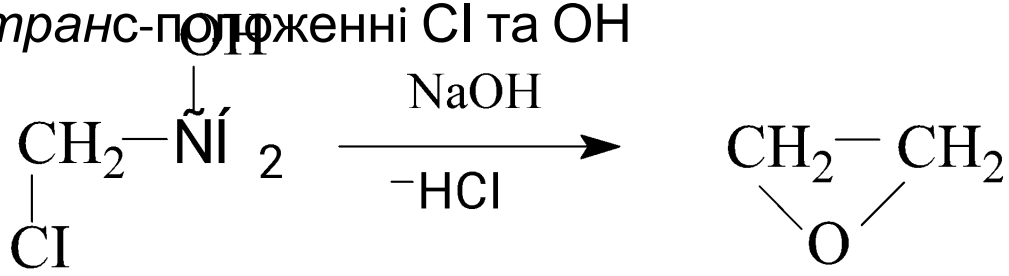
Краун-етери є в’язкими рідинами або кристалічними речовинами, розчинними як в органічних розчиннихка, так і у воді.

- Дуже важливою властивістю краун-етерів є їх здатність утворювати комплекси з йонами металів. Причому стійкість комплексу визначається співвідношенням йонного радіуса металу та внутрішнім радіусом макроциклу. Так, [15] краун-5 ефективно зв’язує йон натрію, а [18] краун-6 йони калію.
- Краун-етери застосовують для покращення розчинності неорганічних солей в органічних розчинниках, як ефективні каталізатори міжфазного переносу, лікарські препарати, пестициди, антидоти.

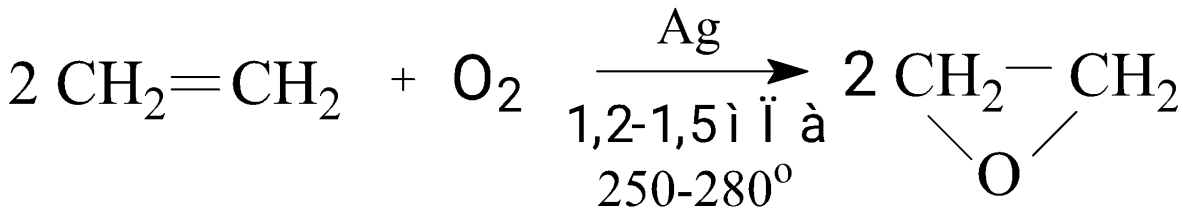


ОДЕРЖАННЯ ОКСИРАНІВ (ЕПОКСИДНИХ СПОЛУК)

- **1. Епоксисполуки** одержують з етену або пропену двома шляхами.
  - ***З алкіленхлорогідринів*** - реакцією дегідрохлорування (див. стор.) Причому утворення епоксидів можливе лише при *транс*-положенні Cl та OH



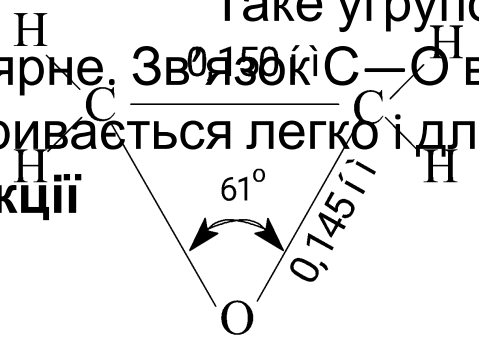
- ***1.2. Окиснення алкенів***
- Окиснення етилену ведуть в присутності срібного каталізатора



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ СПОЛУК

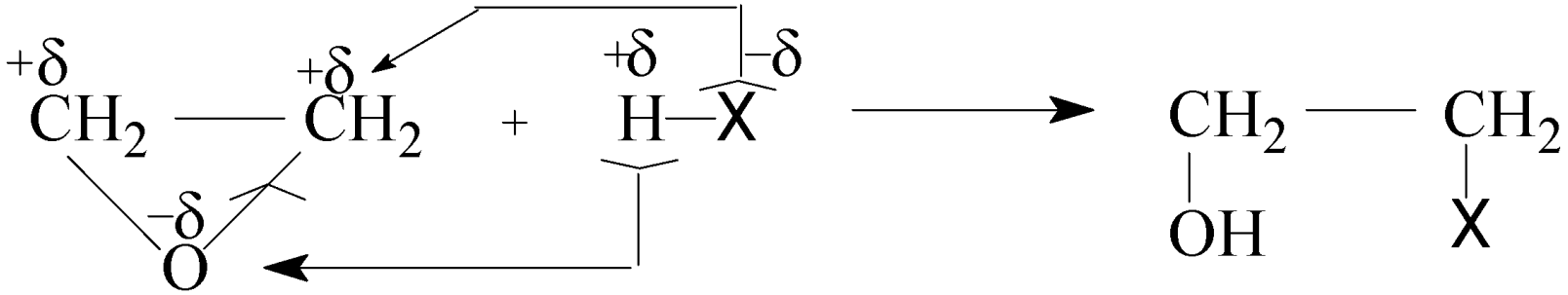
- Епоксидне кільце має вигляд правильного трикутника зі значно деформованими валентними кутами.

Таке угруповання відносно нестійке і полярне. Зв'язок С—О в епоксидному кільці розривається легко і для епоксидів характерні **реакції приєднання з розщепленням кільця.**

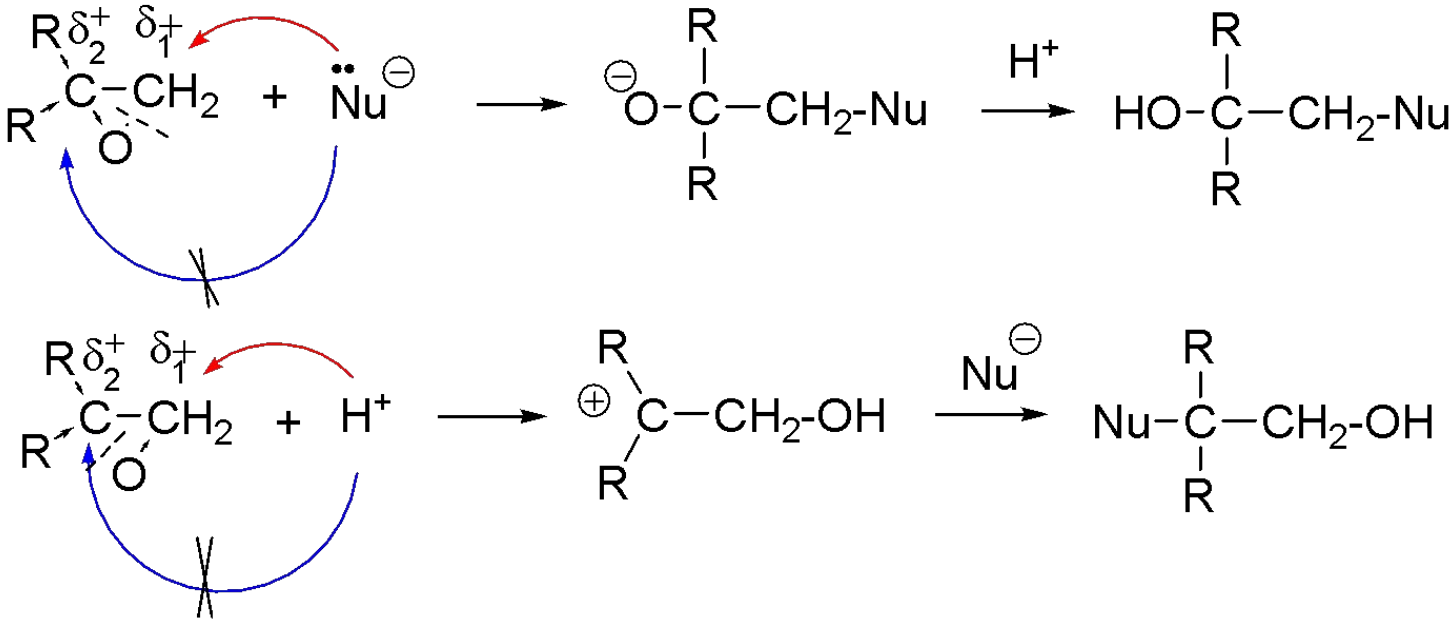


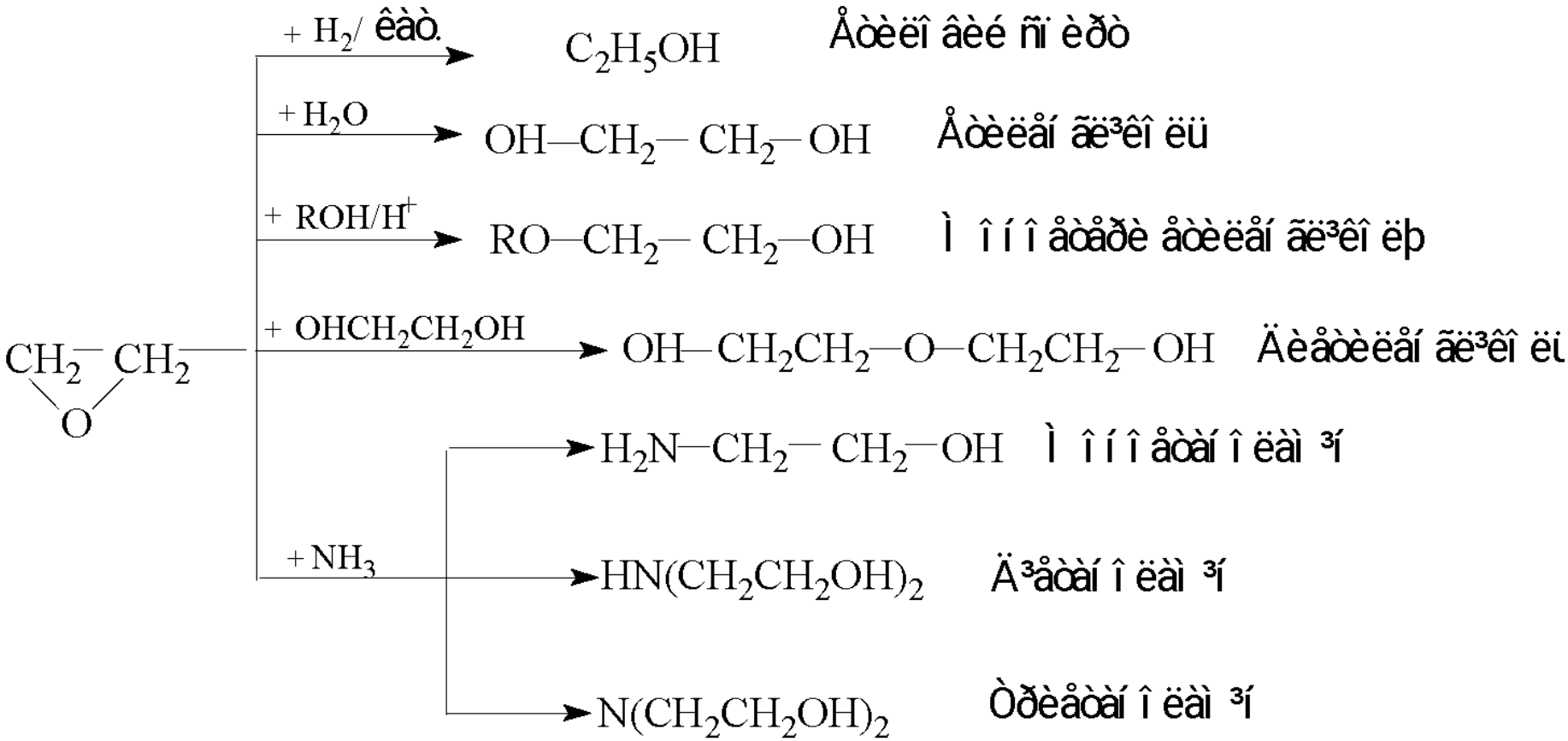
Вони відбуваються за механізмами S_N1 або S_N2.

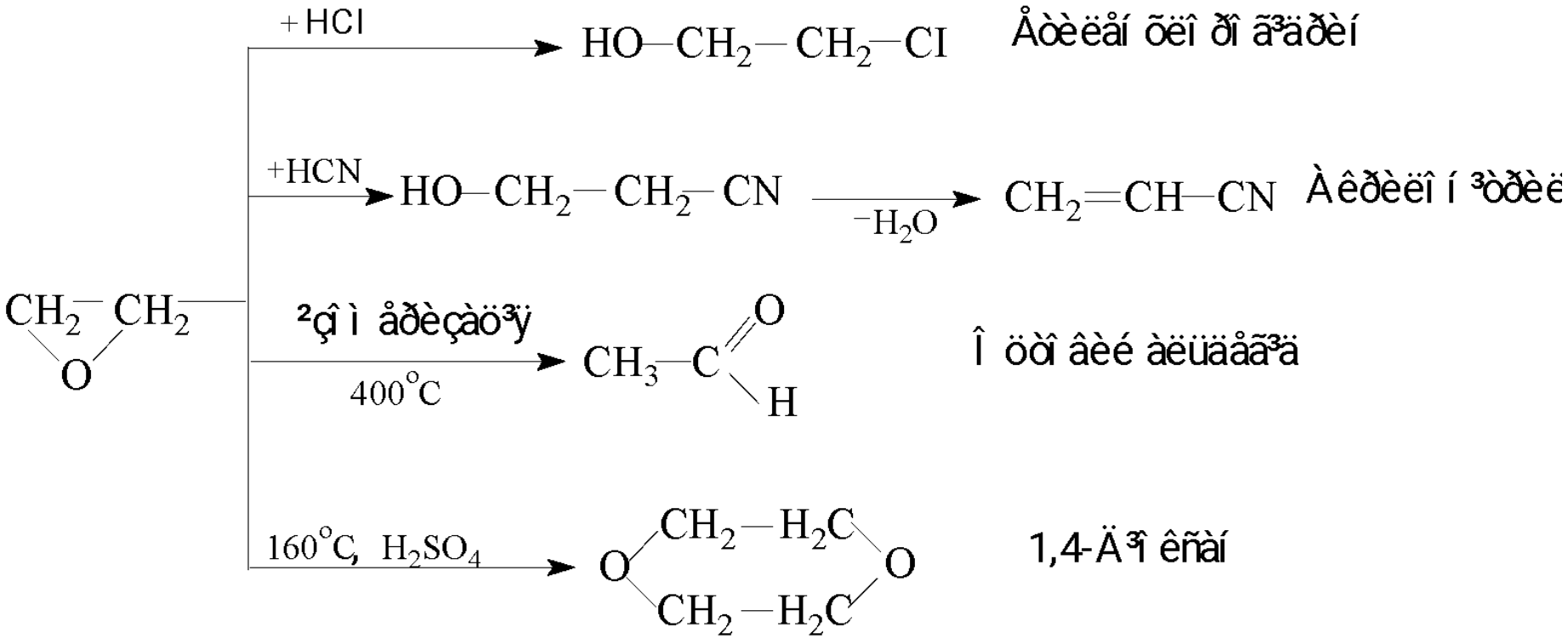
Якщо епоксид реагує з речовиною Н-Х, то протонізований атом Гідрогену приєднується до Оксигену, а нуклеофільна частина молекули (Х) - до Карбону епоксидного кільця (заміщує атом оксигену біля атома карбону) за схемою:



$\delta_1^+ > \delta_2^+$




+ H2/ êàò.
C2H5OH
Åòèëî âèé ñïèðò
+ H2O
OH—CH2— CH2—OH
Åòèëåí ãë³êî ëü
+ ROH/H+
RO—CH2— CH2—OH
Ì î í î åòåðè åòèëåí ãë³êî ëþ
+ OHCH2CH2OH
OH—CH2CH2—O—CH2CH2—OH
Äèåòèëåí ãë³êî ëü
CH2— CH2
O
H2N—CH2— CH2—OH
Ì î í î åòàí î ëàì ³í
+ NH3
HN(CH2CH2OH)2
Ä³åòàí î ëàì ³í
N(CH2CH2OH)2
Òðèåòàí î ëàì ³í

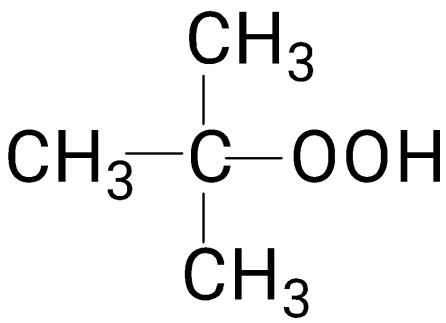

+HCl
HO—CH2—CH2—Cl
Åòèëåí õëî ðî ã³äðèí
+HCN
HO—CH2—CH2—CN
−H2O
CH2=CH—CN
Àêðèëî í ³òðèë
CH2—CH2
O
²çî ì åðèçàö³ÿ
400°C
CH3—C
O
H
Î öòî âèé àëüäåã³ä
160°C, H2SO4
CH2—H2C
CH2—H2C
O
O
1,4-Ä³î êñàí

ОРГАНІЧНІ ПЕРОКСИДИ

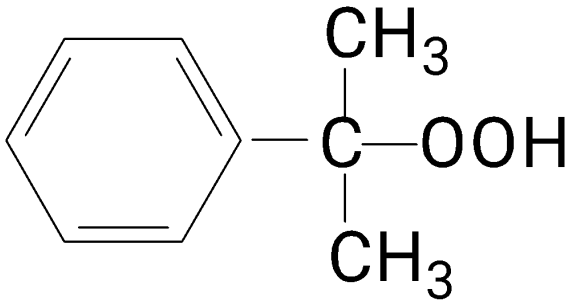
- Органічними пероксидами називають сполуки, які містять в молекулі пероксидну групу —OO—. Їх розглядають як похідні найпростішого пероксиду H—OO—H, пероксиду водню, у якого один або два атоми водню заміщені на вуглеводневі або інші залишки.

КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕРОКСИДІВ

- ***Гідропероксиди*** - загальна формула **R—OO—H**, де R – вуглеводневий радикал.

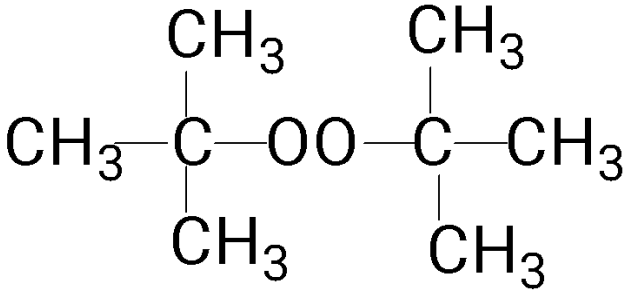


Ã³äðî ï åðî êñèä
ò ðåò -áóòèëó

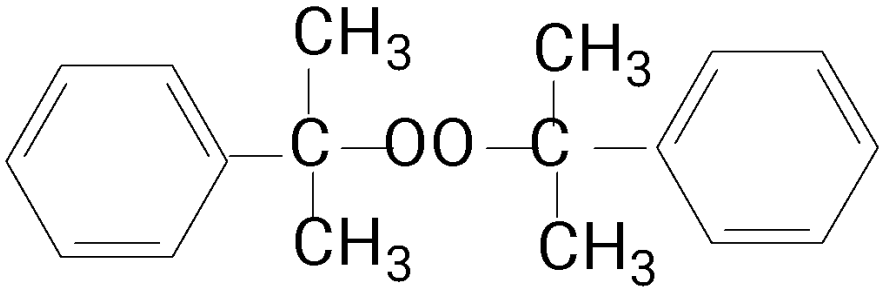


Ã³äðî ï åðî êñèä
³çî ï ðî ï ³ëáåí -
çåí ó(êóì î ëó)

Пероксиди - загальна формула **R—OO—R′**, де R і R′ – однакові або різні, вуглеводневі радикали:

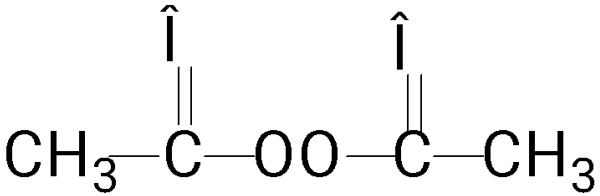


Äèò ðåò-áóòèëï åðî êñèä

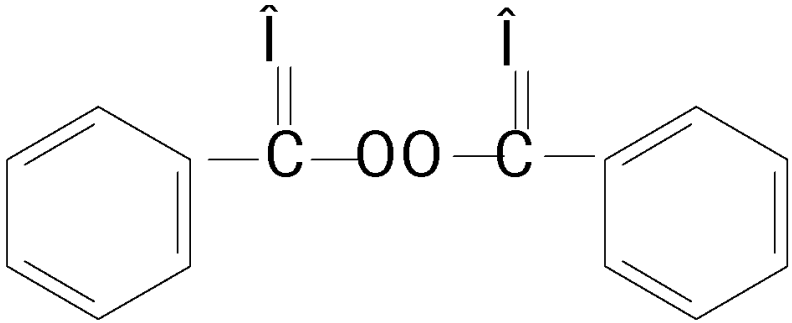


Äèêóì ³ëï åðî êñèä

Ацилпероксиди (пероксиди ацилів) - містять **—OO—** групу, з якою зв'язані залишки кислоти - ацили.

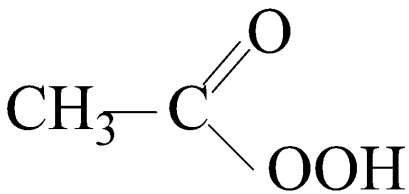


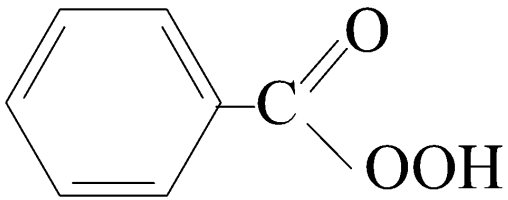
Ï åðî êñèä àöåòèëó



Ï åðî êñèä áåí çî ³ëó

***Пероксикислоти (гідропероксиди кислот, надкислоти*)** – сполуки формули:

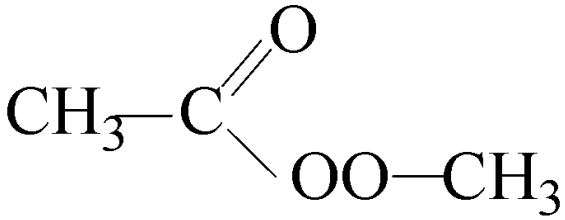


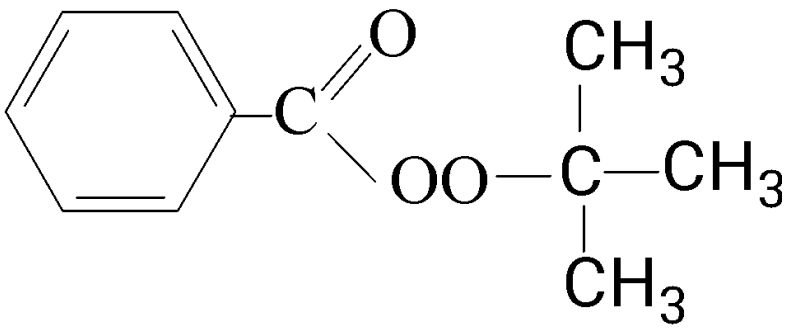


Пероксиацетатна кислота (надацетатна)

Пероксибензоатна кислота (надбензоатна)

Пероксиестери (пероксидні естери) - сполуки, що складаються з залишків кислот (ацилів) та алкільних груп, з'єднаних між собою пероксидною групою **—** OO**—** , загальної формули:





Загальною властивістю органічних пероксидів є гомолітичний розпад на вільні радикали при нагріванні

$$R{-}O{:}O{-}R \xrightarrow{t^{o}} 2RO^{\bullet}$$

- Тому їх застосовують для ініціювання реакцій полімеризації, вулканізації каучуків, затвердіння ненасичених смол тощо. Сьогодні вони все більше використовуються для модифікації різноманітних полімерів з метою надання їм специфічних властивостей, створення полімерних композитів та полімерів спеціального призначення. Органічні пероксиди, особливо гідропероксиди, є проміжними продуктами при окисненні вуглеводнів різних класів. Як правило, пероксиди нестійкі і у більшості випадків небезпечні у вжитку (вибухають від удару або нагрівання). Вони є сильними окиснювачами.