Министерство науки и высшего образования РФ ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии

Направление подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»

Органическая химия

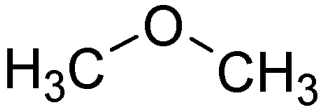
Тема: Простые эфиры и перекиси

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н

Простые эфиры – соединения (производные спиртов и фенолов), содержащие два углеводородных радикала, соединенных с атомом кислорода, $\mathbf{C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}}$

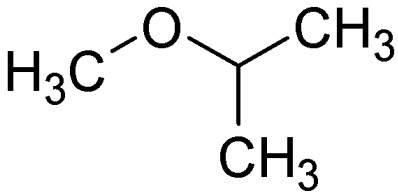
èñòèííûå

ROR

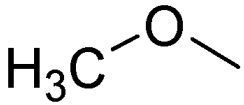


ñìåøàííûå

ROR^1



ìåòîêñèãðóïïà



-

- R-O-R¢ Ar-O-R Ar-O-Ar¢

- При R = R¢ и Ar = Ar¢ - это симметричные эфиры. При R ¹ R¢ и Ar ¹ Ar¢ - несимметричные эфиры.

Классификация

- Различают:
- **Простые эфиры, содержащие связь $C_{sp}3$-O**
  - ***Диалкиловые и дициклоалкиловые эфиры R-O-R¢***.
- $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
- диэтиловый эфир (этоксиэтан) дициклогексиловый эфир
  - ***Циклические эфиры*** различаются по величине цикла и числу атомов кислорода в цикле.
- Трехчленные циклы с одним О-атомом называются эпоксидами или оксиранами. Четырехчленные – оксетанами.
- **Простые эфиры, содержащие связь $C_{sp}2$-O**
  - ***Алкилариловые эфиры*** Ar-O-R.

метоксибензол (анизол) этоксибензол (фенетол)

  - ***Диариловые эфиры*** Ar-O-Ar’. Д ифенилоксид
  - ***Алкилалкениловые эфиры*** (виниловые эфиры) C=C-OR.

Изомерия

- Для простых эфиров характерны все виды структурной и пространственной изомерии. Изомерия углеводородной цепи и величины радикалов.

- Следует отметить, что простые эфиры относятся к спиртам как межклассовые изомеры.

- Примером межклассовых изомеров являются диметиловый эфир CH_3OCH_3 и этанол CH_3CH_2OH (брутто-формула $\mathbf{C_2H_6O}$).

- Метамерия: CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3 и C_2H_5-O-C_2H_5

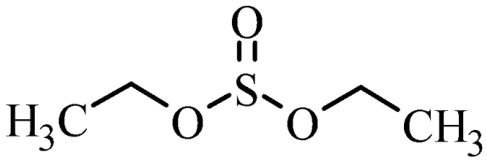
Получение простых эфиров

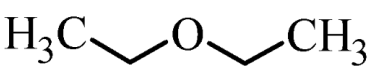
Реакция Вильямсона (SN2):

$$H_3C{-}I + H_3C{-}ONa \xrightarrow[-\,NaI]{} H_3C{-}O{-}CH_3$$

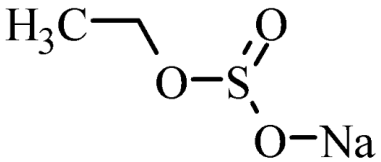
$$\begin{matrix} H_3C{-}I \\ H_3C{-}I \end{matrix} + Ag_2O \longrightarrow H_3C{-}O{-}CH_3 + 2\,AgI$$

C_2H_5ONa +





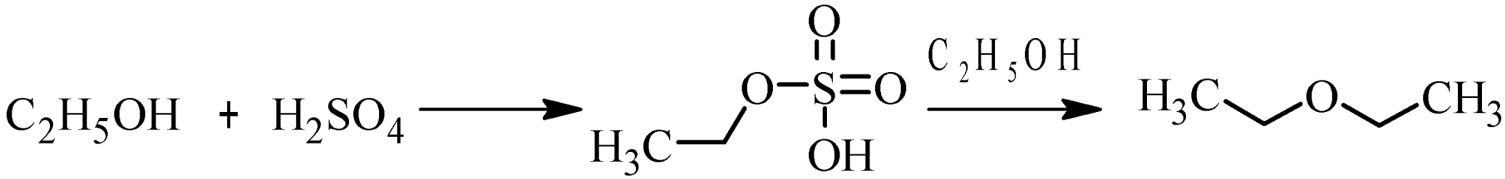
+



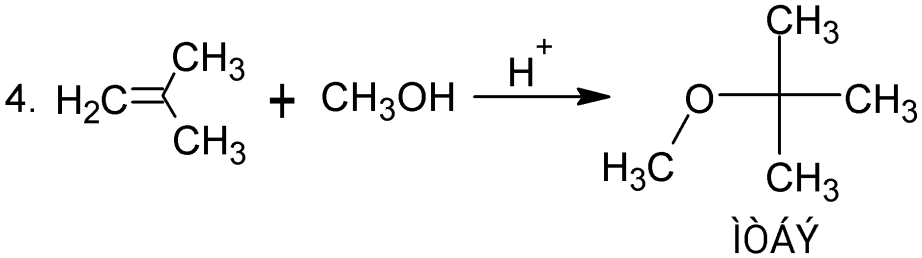
•

Получение простых эфиров

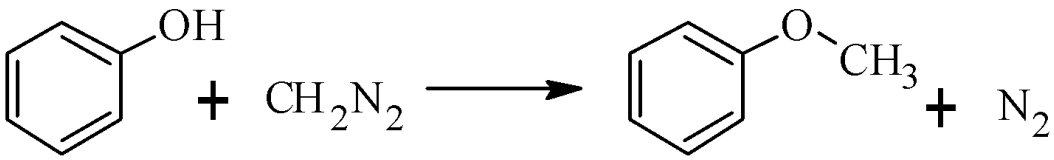
Межмолекулярная дегидратация первичных спиртов является одним из важнейших способов получения симметричных эфиров).
Вторичные и третичные спирты в этих условиях превращаются в алкены.



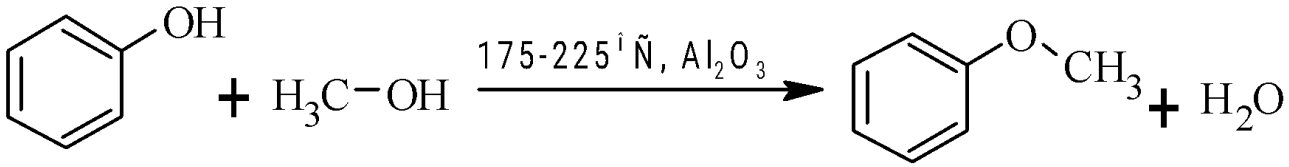
Присоединение спиртов к алкенам в присутствии кислотных катализаторов, в том числе различных сульфокатионитов.



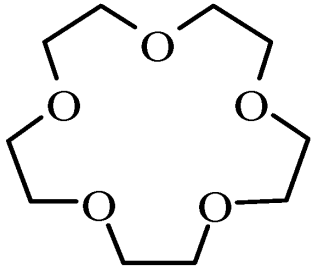
Получение анизола:



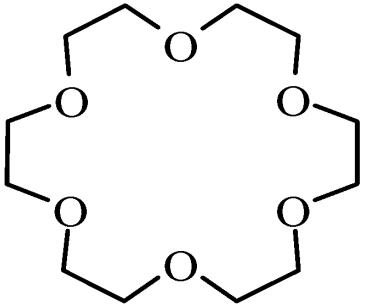
анизол



Краун-эфиры:



15-êðàóí -5



18-êðàóí -6

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

- Диметиловый эфир – газ остальные - бесцветные, подвижные, летучие жидкости с характерным приятным запахом.
- Простые эфиры легче воды; низшие - плохо, а высшие - не растворимы в воде. В 100 мл воды растворяется 7,5 г диэтилового эфира.
- Длина связи С-О составляет 0,142 нм, дипольный момент 1,2-1,3 D, валентный угол С-О-С 109-112°,
- Диариловые эфиры - твердые вещества, плохо растворимы в воде, легче воды.
- Температуры кипения простых эфиров значительно ниже температур кипения соответствующих спиртов и близки к алканам с таким же числом С-атомов, так как в эфирах нет межмолекулярной водородной связи.

	$T_{кип}$, °C
CH_3OCH_3	-24, нет водородных связей
C_2H_5OH	78

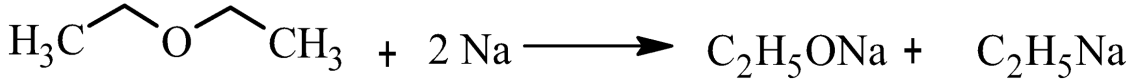
Химические свойства:

Характерны реакции с участием:

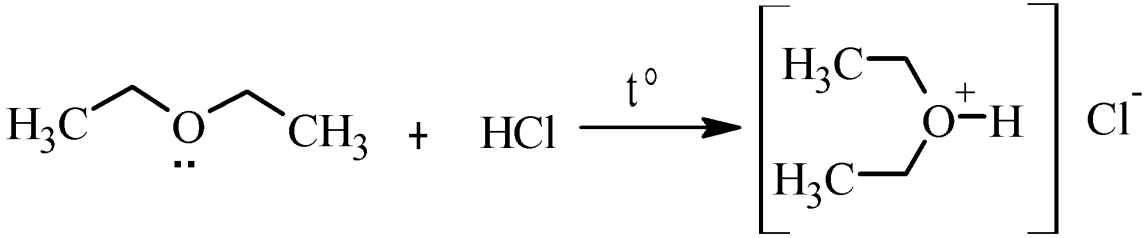
1) О-атома и его неподеленных электронных пар;
2) С−О связи;
3) углеводородного-радикала.

1. $H_3C-O-CH_3 \xrightarrow{HJ}$
   - 0^0C: $C_2H_5OH + C_2H_5I$
   - íàãðåâ: $2\,C_2H_5I + H_2O$

2. $H_3C-O-CH_3$
   - êîíö. H_2SO_4: $2\,H_3C-O-S(=O)_2-OH + H_2O$
   - íåäîñò.: $H_3C-O-S(=O)_2-O-CH_3 + H_2O$

3. 

- 4**. <u>Образование оксониевых соединений</u>**:
- благодаря наличию неподеленной электронной пары у атома кислорода эфиры могут присоединять протон или быть донорами электронной плотности, т. е. обладают основностью.
- Основность эфиров проявляется в реакциях с минеральными кислотами или кислотами Льюиса.
- При протонировании эфиров образуются диалкилгидроксониевые соли.
- ***Диалкиловые эфиры*** растворяются в сильных минеральных кислотах на холоду с образованием солей диалкилоксония, которые гидролизуются под действием воды.



êàòèîí äèýòèëîêñîíèÿ

Реакции по углеводородному остатку

- ***В диалкиловых эфирах*** реакции (например, хлорирование при облучении) идут по альфа С-атому, т. к. образующиеся свободные радикалы более стабильны, чем алкильные.

- Диалкиловые эфиры на свету медленно окисляются кислородом воздуха с образованием гидропероксидов.
- Последние при хранении полимеризуются в полимерные пероксиды.

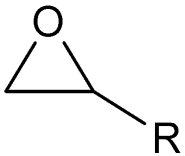
- ***Реакции алкилариловых эфиров*** по ароматическому кольцу.
- Алкокси-группа как электронодонорный заместитель активирует бензольное кольцо в S_E-реакциях, является *о*-, *п*-ориентантом (ориентантом I-го рода).

Реакции виниловых эфиров обусловлены наличием поляризованной двойной углерод-углеродной связи.

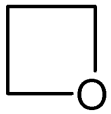
- Характерны реакции присоединения и полимеризации.
- Направление реакции присоединения контролируется неравномерным распределением электронной плотности вследствие действия +М-эффекта алкоксигруппы.

Циклические простые эфиры. Органические окиси. Эпоксиды.

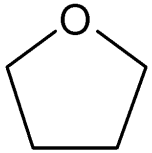
α–окиси β-окиси γ–окиси



оксиран



î êñàòàí



тетрагидрофуран

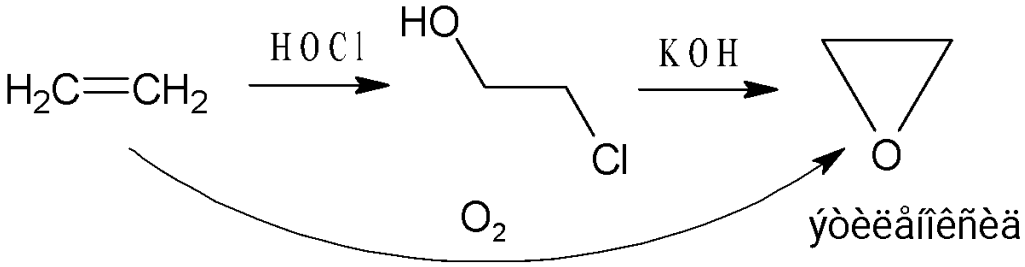
Этиленоксид (>20 млн. т/год): $t_{кип.}$=10°C, $E_{напр.}$=25 ккал/моль, d=0.897

Синтез эпоксидов (оксиранов).

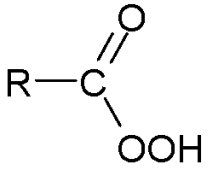
Из галогенгидринов под действием щелочей.

Эпоксидирование алкенов. В лаборатории эту реакцию проводят надкислотами (реакция Прилежаева, 1908 г.).

В промышленности этиленоксид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора.



O_2/Ag èëè í àäêèñëî òà

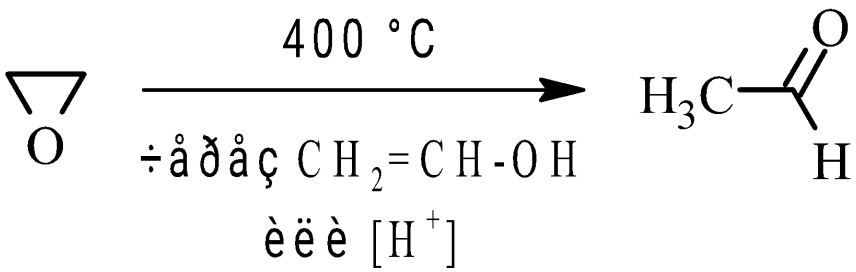


(ðåàêöèÿ Ï ðèëåæàåâà)

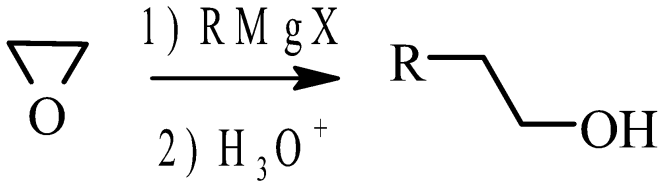
Химические свойства:

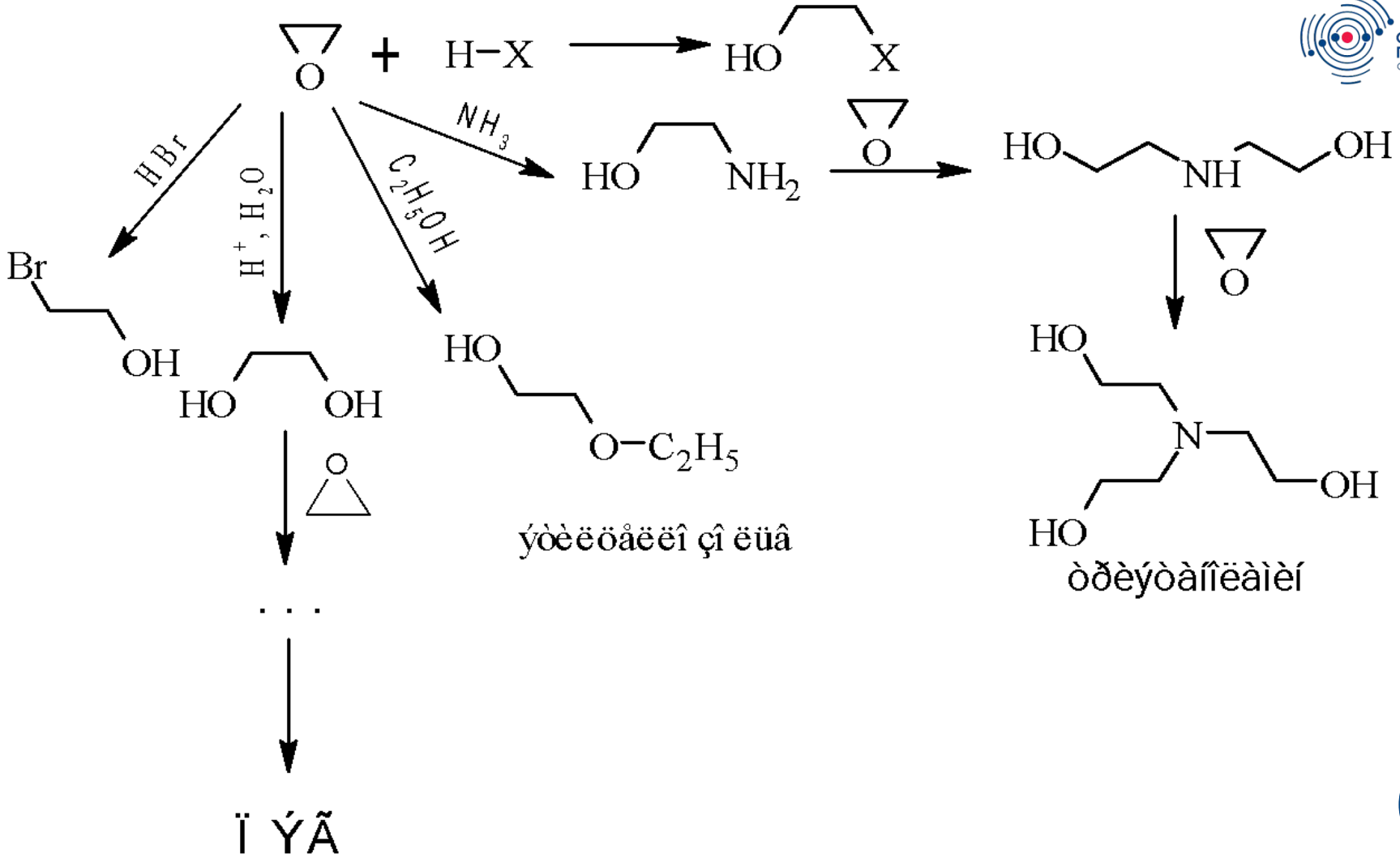
Трехчленный цикл оксиранов характеризуется высокой степенью различных видов напряжений . Кроме того, в трехчленном цикле оксирана имеются две полярные связи С-О.

- Эти факторы обусловливают высокую реакционную способность оксиранов, которые могут подвергаться атаке электрофилов по О- атому или нуклеофилов по С-атомам цикла
- Изомеризация



Реакция с реактивами Гриньяра




H−X
HO X
NH3
HO NH2
HBr
Br OH
H+, H2O
HO OH
C2H5OH
HO O−C2H5
HO NH OH
HO N OH HO
. . .
Ï ÝÃ

ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

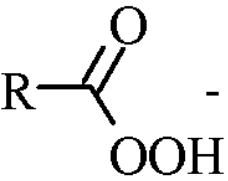
- **Диэтиловый эфир**

- **Диэтиловый эфир** — бесцветная жидкость с приятным запахом, очень летуч, легко воспламеняется. Получают из этилового спирта. Плохо растворим в воде (7% при 20° С), легче воды. Применяется как растворитель, в медицине.
  - **Эфиры этиленгликоля**
    - ***Целлозольвы*** - моноэфиры этиленгликоля RCH_2CH_2OH:
- R = CH_3, метилцеллозольв;
- R = CH_2CH_3, этилцеллозольв.
- Целлозольвы - хорошие растворители, особенно для сложных эфиров целлюлозы; используются для отделки кож, тканей, как присадки к ракетным топливам, в качестве пластификаторов.
    - ***Диметиловый эфир этиленгликоля*** (1,2-диметоксиэтан) $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ является хорошим растворителем.
    - ***Карбитолы*** - моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля, на-пример, н-$C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ - бутилкарбитол.
    - ***Полиглимы*** - диметиловые эфиры ди- и триэтиленгликоля.
    - ***Диглим*** - $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ - диметиловый эфир диэтиленгликоля; используется как хороший растворитель, сильно сольватирует катионы металлов.

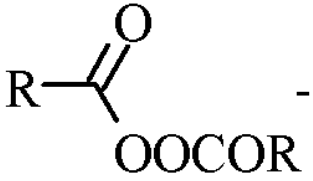
Органические перекиси

ROOH - ãèäðîïåðåêèñü àëêèëà

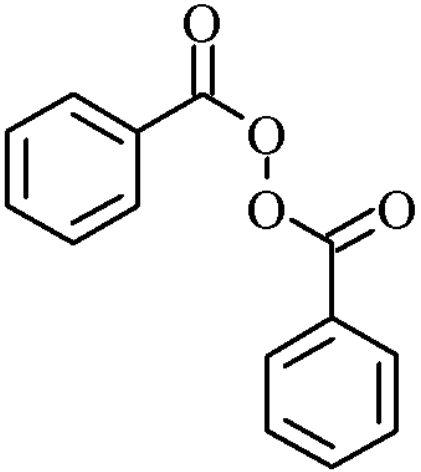
ROOR - ïåðåêèñü àëêèëà



- íàäêèñëîòà, ãèäðîïåðåêèñü àöèëà



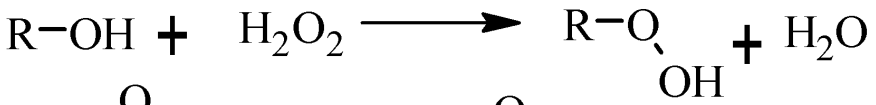
- ïåðåêèñü àöèëà

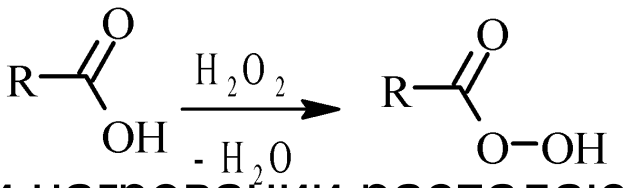


- ïåðåêèñü áåíçîèëà

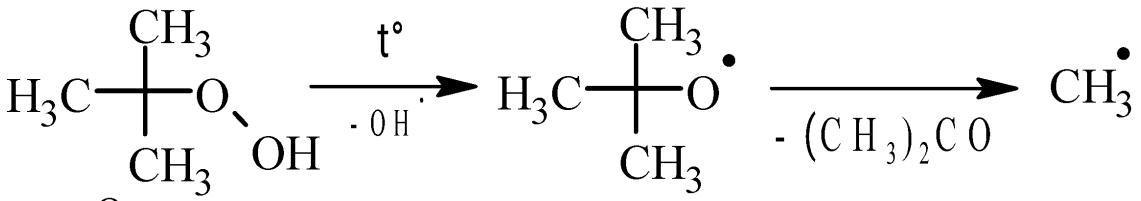
Получение.

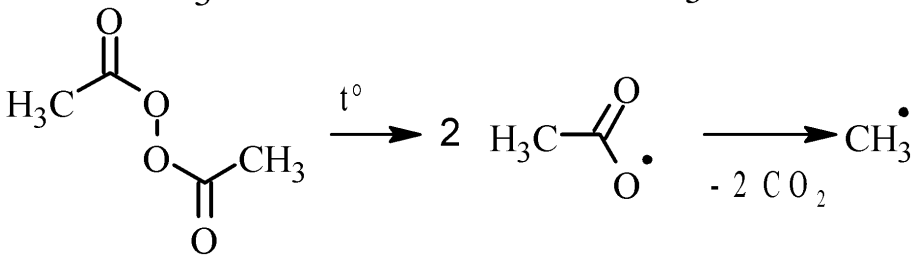
1.Действие спиртов (кислот) на H_2O_2:





Окислители при нагревании распадаются до свободных радикалов.





Инициаторы радикальных процессов и полимеризации