

**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

τ

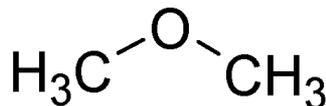
π

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

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

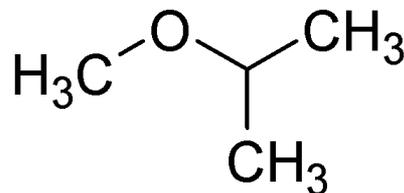
èñòèííûå

ROR

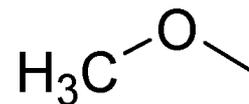


ñíàøàííûå

ROR¹



ìàòîêñèãðóíà



•

• R-O-Rϕ Ar-O-R Ar-O-Arϕ

• При R = Rϕ и Ar = Arϕ - это симметричные эфиры. При R¹ Rϕ и Ar¹ Arϕ - несимметричные эфиры.

Классификация

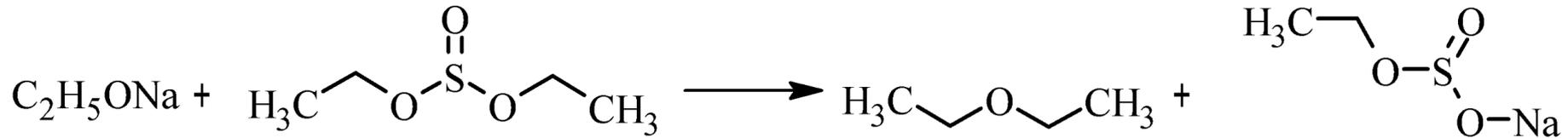
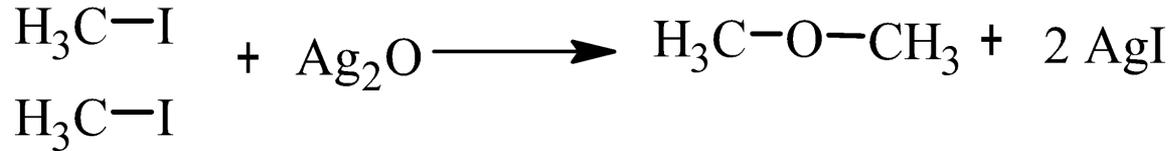
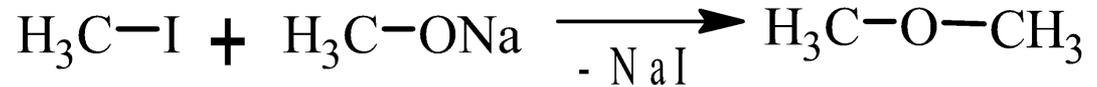
- Различают:
- **Простые эфиры, содержащие связь $C_{sp^3}-O$**
 - **Диалкиловые и дициклоалкиловые эфиры $R-O-R'$.**
- $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
- диэтиловый эфир (этоксиэтан) дициклогексильный эфир
 - **Циклические эфиры** различаются по величине цикла и числу атомов кислорода в цикле.
- Трехчленные циклы с одним O-атомом называются эпоксидами или оксиранами. Четырехчленные – оксетанами.
- **Простые эфиры, содержащие связь $C_{sp^2}-O$**
 - **Алкиларильные эфиры $Ar-O-R$.**
метоксибензол (анизол) этоксибензол (фенетол)
 - **Диарильные эфиры $Ar-O-Ar'$.** Дифенилоксид
 - **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 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (брутто-формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).
- Метамерия: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$

Получение простых эфиров

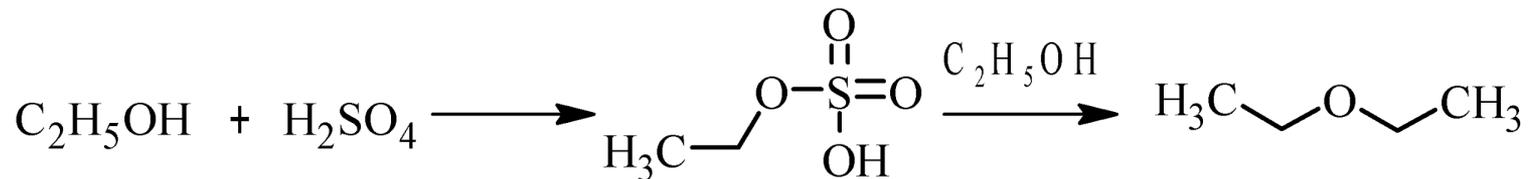
Реакция Вильямсона (SN2):



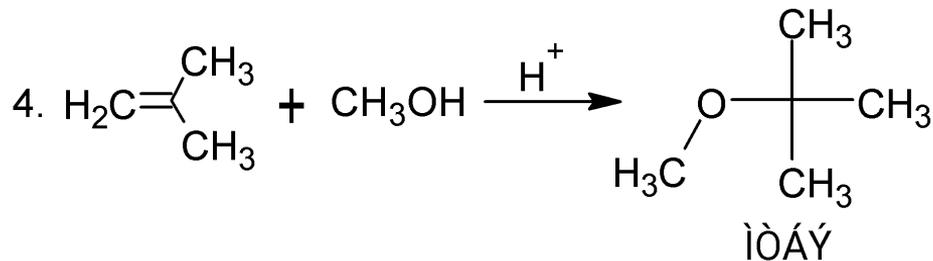
Получение простых эфиров

Межмолекулярная дегидратация первичных спиртов является одним из важнейших способов получения симметричных эфиров).

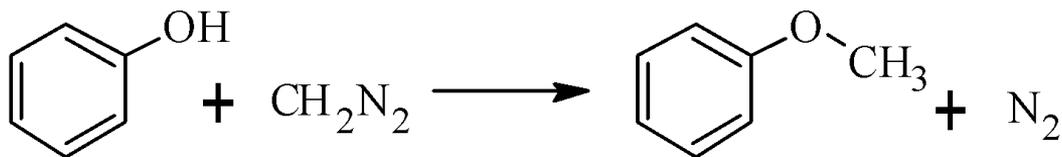
Вторичные и третичные спирты в этих условиях превращаются в алкены.



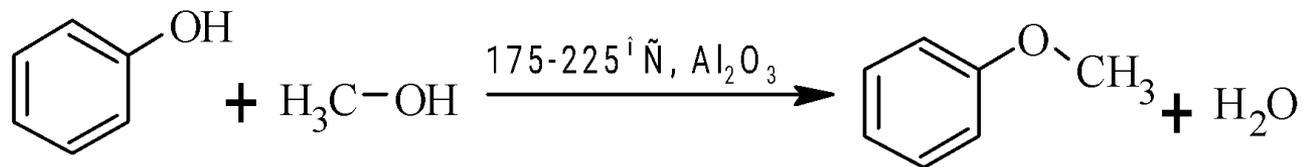
Присоединение спиртов к алкенам в присутствии кислотных катализаторов, в том числе различных сульфокатионитов.



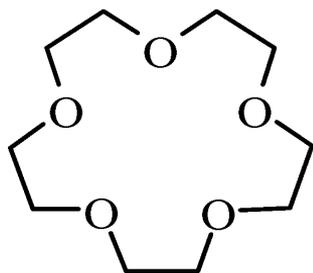
Получение анизола:



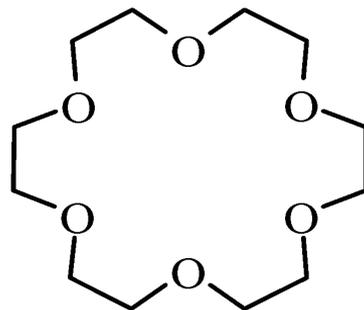
анизол



Краун-эфиры:



15-коро́на-5



18-коро́на-6

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

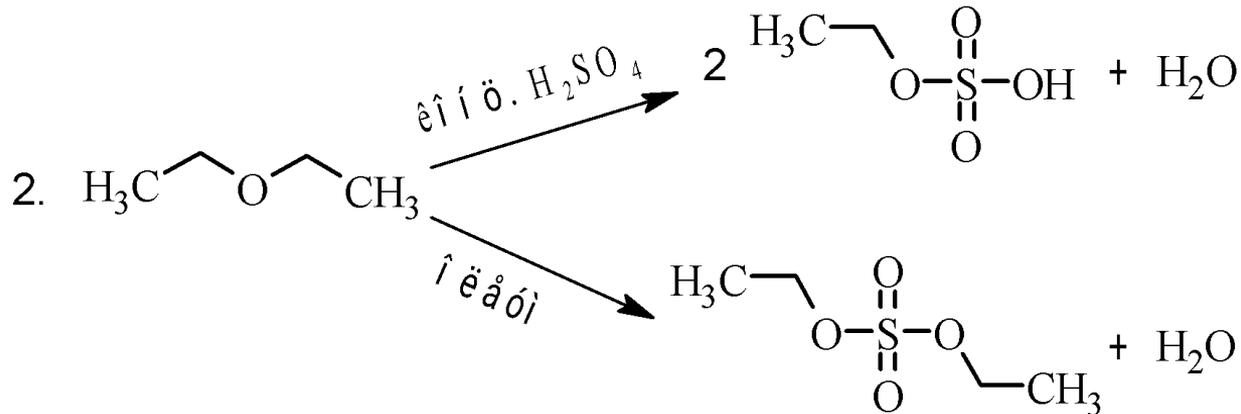
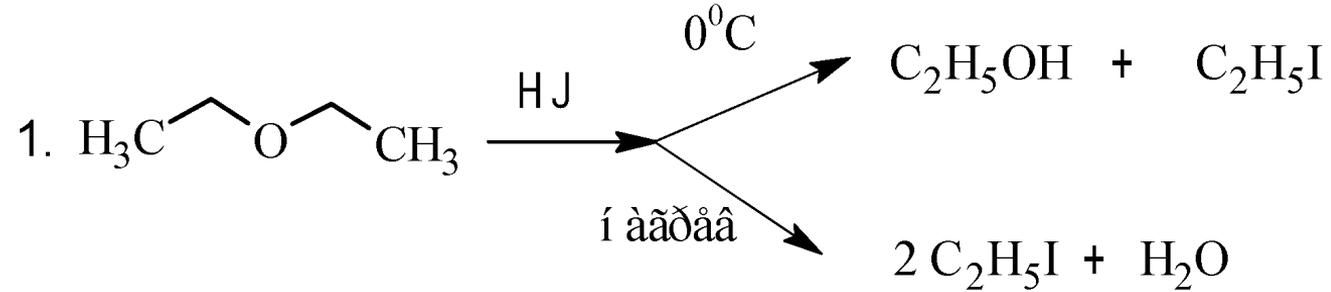
- Диметиловый эфир – газ остальные - бесцветные, подвижные, летучие жидкости с характерным приятным запахом.
- Простые эфиры легче воды; низшие - плохо, а высшие - не растворимы в воде. В 100 мл воды растворяется 7,5 г диэтилового эфира.
- Длина связи С-О составляет 0,142 нм, дипольный момент 1,2-1,3 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.

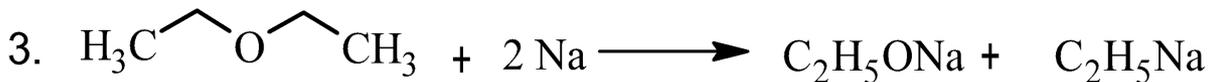
| | $T_{\text{кип}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$ |
|---------------------------------|--|
| CH_3OCH_3 | -24, нет водородных связей |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 78 |

Химические свойства:

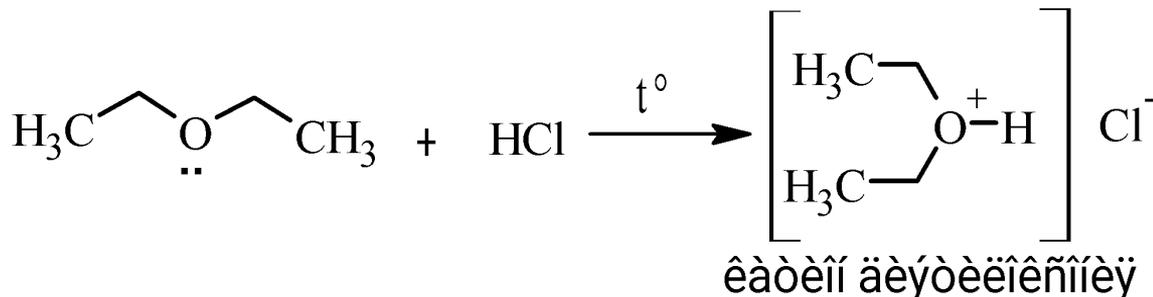
Характерны реакции с участием:

- 1) O-атома и его неподеленных электронных пар;
- 2) C–O связи;
- 3) углеводородного-радикала.





- **4. Образование оксониевых соединений:**
- 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.



Реакции по углеводородному остатку

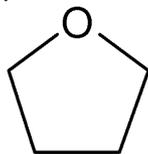
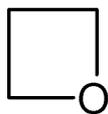
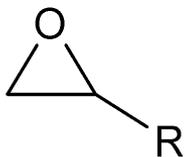
- **В диалкиловых эфирах** реакции (например, хлорирование при облучении) идут по альфа С-атому, т. к. образующиеся свободные радикалы более стабильны, чем алкильные.
- Диалкиловые эфиры на свету медленно окисляются кислородом воздуха с образованием гидропероксидов.
- Последние при хранении полимеризуются в полимерные пероксиды.
- **Реакции алкилариловых эфиров** по ароматическому кольцу.
- Алкокси-группа как электронодонорный заместитель активирует бензольное кольцо в S_E -реакциях, является *o*-, *p*-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 +M-эффекта алкоксигруппы.

Циклические простые эфиры. Органические окиси. Эпоксиды.

α-окиси

β-окиси

γ-окиси



оксиран

тетрагидрофуран

тетрагидрофуран

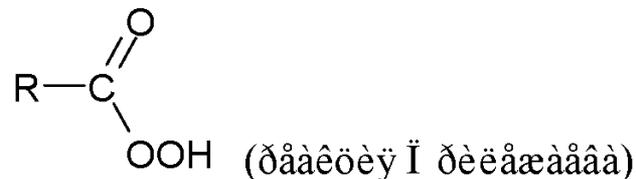
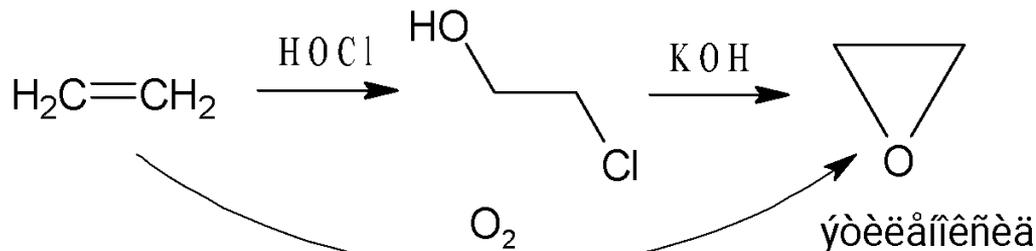
Этиленоксид (>20 млн. т/год): $t_{\text{кип.}} = 10^\circ\text{C}$,
 $E_{\text{напр.}} = 25$ ккал/моль, $d = 0.897$

Синтез эпоксидов (оксиранов).

Из галогенгидринов под действием щелочей.

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

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

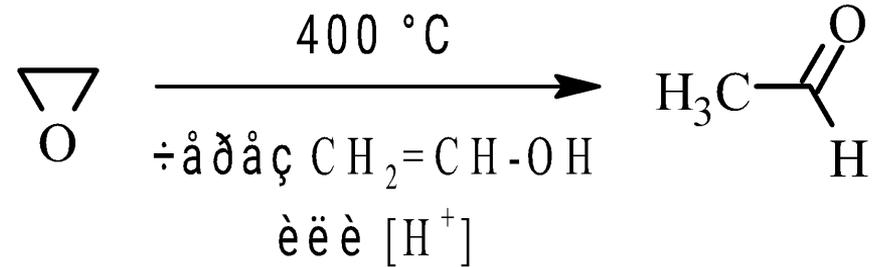


O_2/Ag катализатор

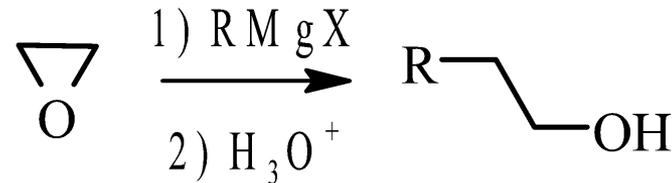
Химические свойства:

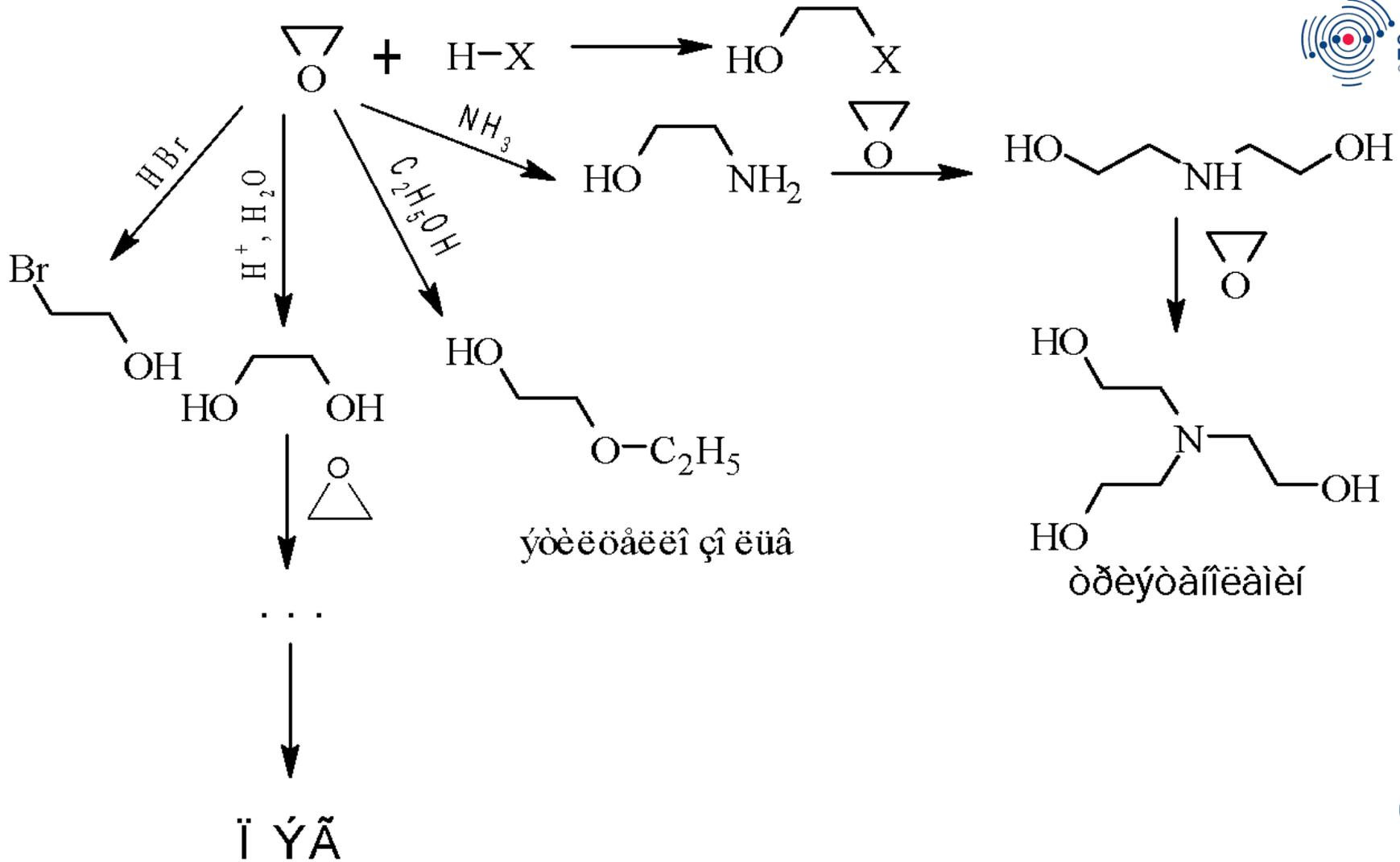
Трехчленный цикл оксиранов характеризуется высокой степенью различных видов напряжений. Кроме того, в трехчленном цикле оксирана имеются две полярные связи С-О.

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



Реакция с реактивами Гриньяра





ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

– Диэтиловый эфир

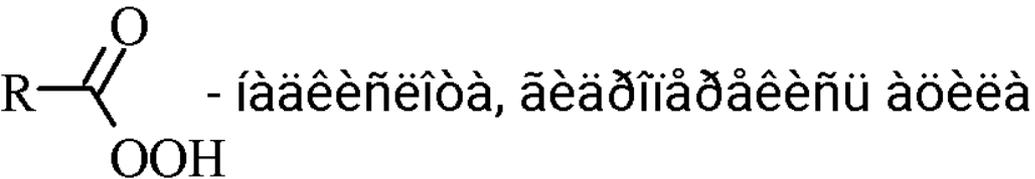
- **Диэтиловый эфир** — бесцветная жидкость с приятным запахом, очень летуч, легко воспламеняется. Получают из этилового спирта. Плохо растворим в воде (7% при 20° С), легче воды. Применяется как растворитель, в медицине.

– Эфиры этиленгликоля

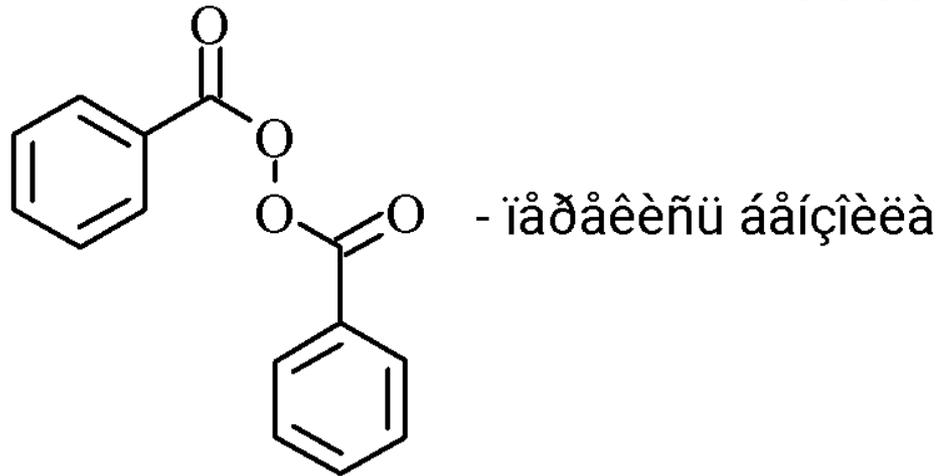
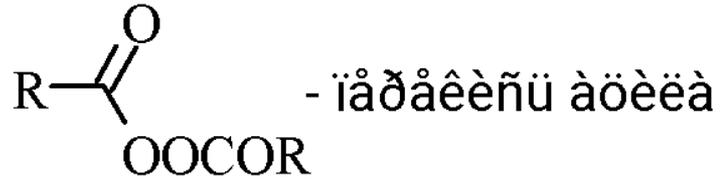
- **Целлозольвы** - моноэфиры этиленгликоля RCH_2CH_2OH :
 - $R = CH_3$, метилцеллозольв;
 - $R = CH_2CH_3$, этилцеллозольв.
- Целлозольвы - хорошие растворители, особенно для сложных эфиров целлюлозы; используются для отделки кож, тканей, как присадки к ракетным топливам, в качестве пластификаторов.
 - **Диметиловый эфир этиленгликоля** (1,2-диметоксиэтан) $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ является хорошим растворителем.
 - **Карбитолы** - моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля, на-пример, $n-C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ - бутилкарбитол.
 - **Полиглиммы** - 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 - органические пероксиды

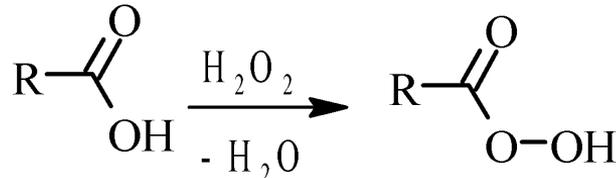


ROOR - органические пероксиды

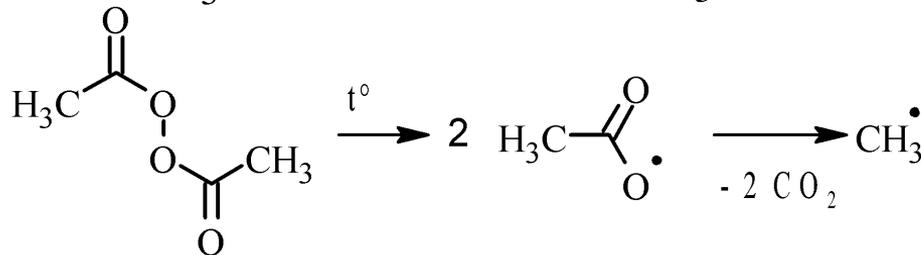
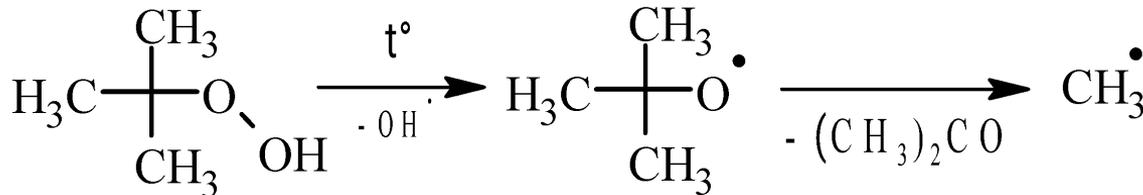


Получение.

1. Действие спиртов (кислот) на H_2O_2 :



Окислители при нагревании распадаются до свободных радикалов.



Инициаторы радикальных процессов и полимеризации