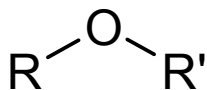


**Простые эфиры** – соединения общей формулы R-O-R'.

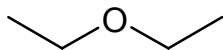


Простой эфир

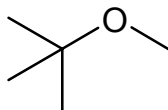
Валентный угол C-O-C соответствует  $112^\circ$  для  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , что близко к тетраэдрическому углу и указывает на  $sp^3$ -характер гибридизации атома кислорода.

## Номенклатура простых эфиров

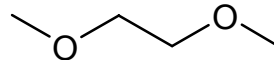
1. Радикало-функциональная (и *тривиальная*) номенклатура



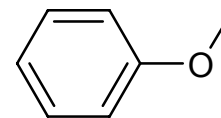
Диэтиловый эфир



Метил-*трет*-бутиловый эфир

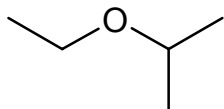


Диметиловый эфир этиленгликоля (*моноглим*)

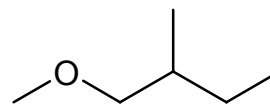


Метилфениловый эфир (*анизол*)

2. Номенклатура IUPAC (эфиры рассматривают как алкоксиалканы)



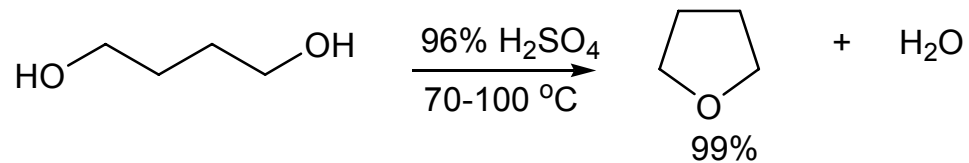
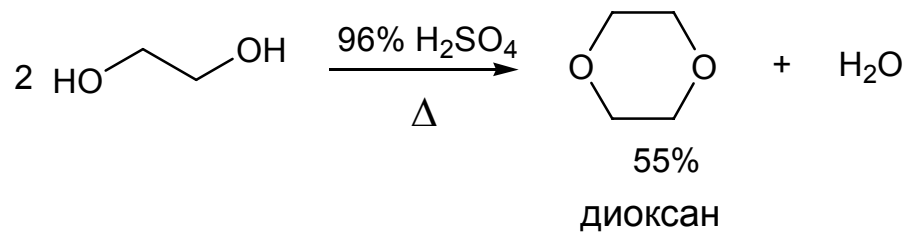
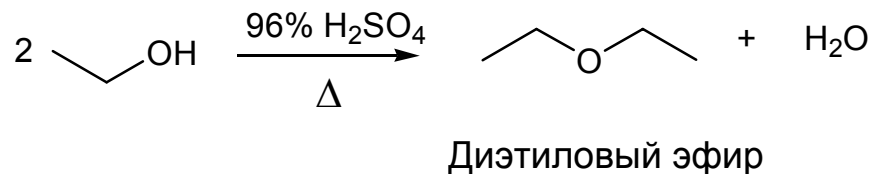
2-этоксипропан



1-метокси-2-метил-бутан

# Методы получения простых эфиров

## 1. Дегидратация спиртов.

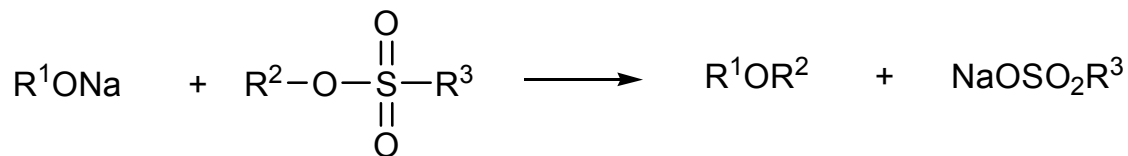


Тетрагидрофуран (ТГФ, THF)

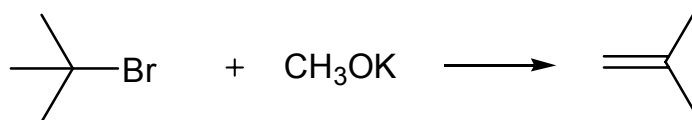
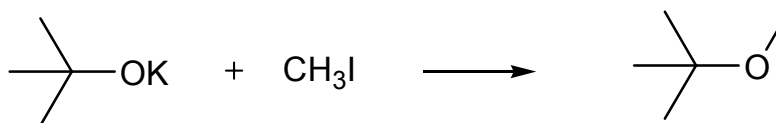
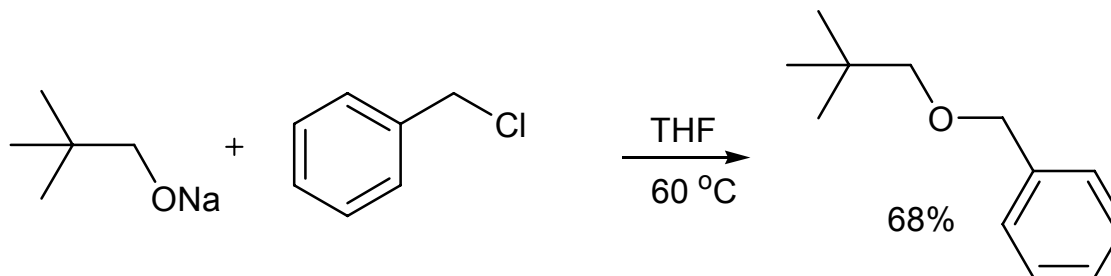
## 2. Взаимодействие алколюатов с галогенидами, тозилатами и т.п. (реакция ВИЛЬЯМСОНА).



X = Cl, Br, I и т.д.



Примеры:

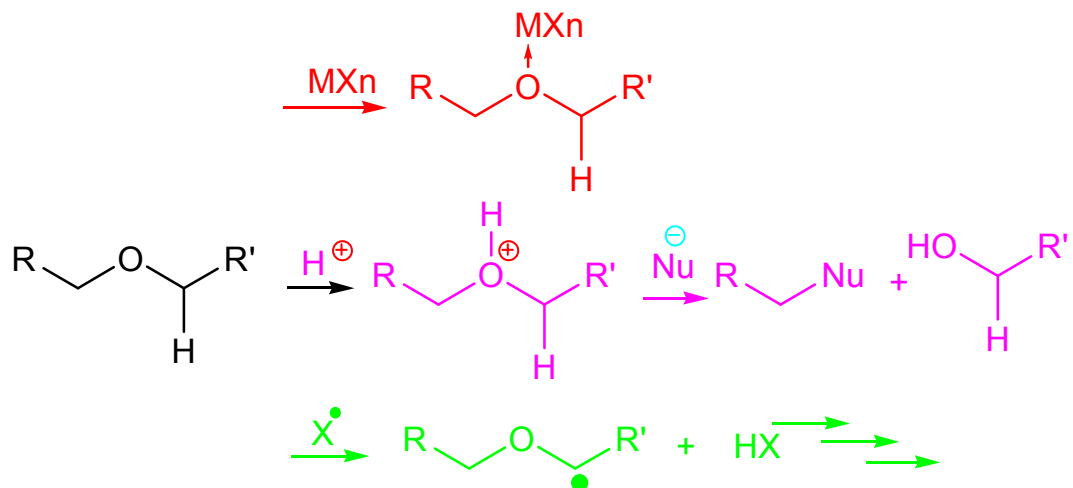


## Химические свойства простых эфиров

В целом, простые эфиры являются достаточно химически инертными веществами, особенно они малореакционны по отношению к основаниям. Поэтому, эфиры часто используют в качестве растворителей.

Реакционная способность простых эфиров, главным образом, обусловлена наличием пары электронов на атоме кислорода: они способны к комплексообразованию и кислотному расщеплению.

Для эфиров также характерны радикальные процессы, идущие по атому углерода, соседнему с атомом кислорода.

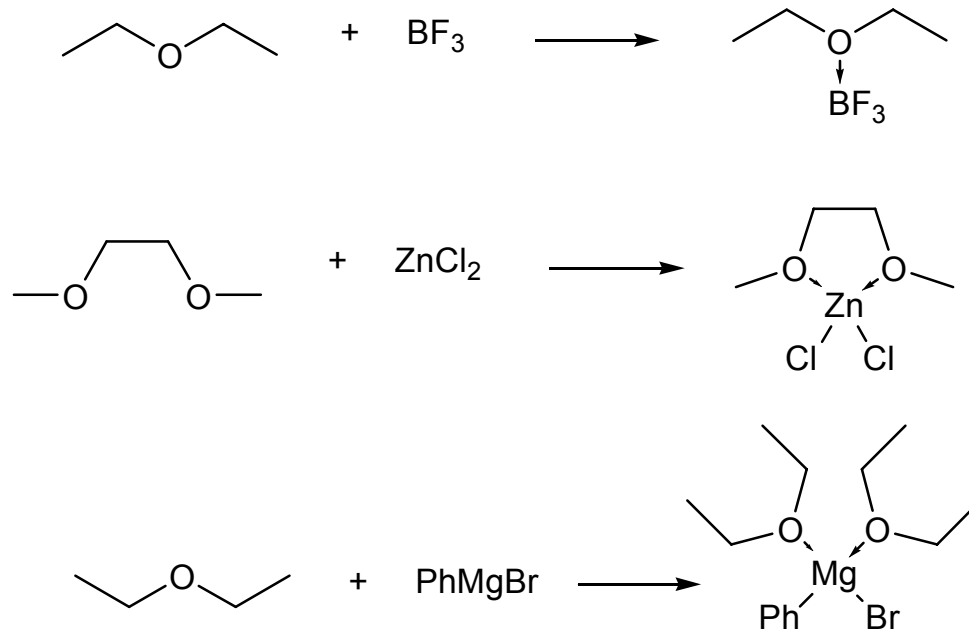


# 1. Комплексообразование.

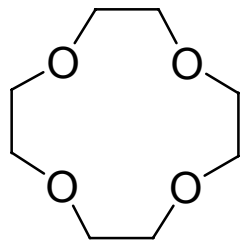
Эфиры, такие как диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диметилловый эфир диэтиленгликоля, диоксан и другие образуют прочные комплексы с реактивами Гриньяра  $\text{RMgX}$ , литийорганическими соединениями, катионами металлов.

В рассматриваемом случае простые эфиры проявляют свойства **жестких оснований**, взаимодействующих с **жесткими кислотами** - катионами магния, лития, и т.д.

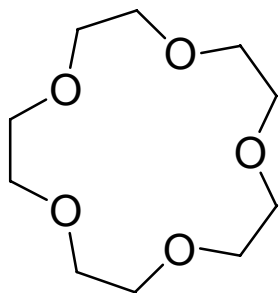
Эфиры образуют очень прочные комплексы с жесткими кислотами Льюиса:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и т.д. состава 1:1 или 1:2:



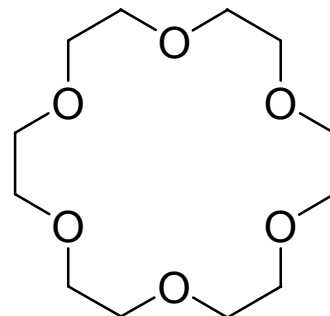
**Краун-эфиры** – особый класс эфиров.



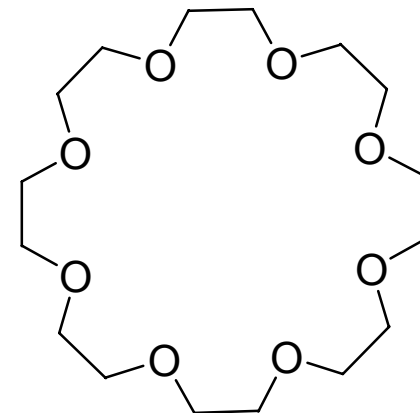
12-краун-4



15-краун-5

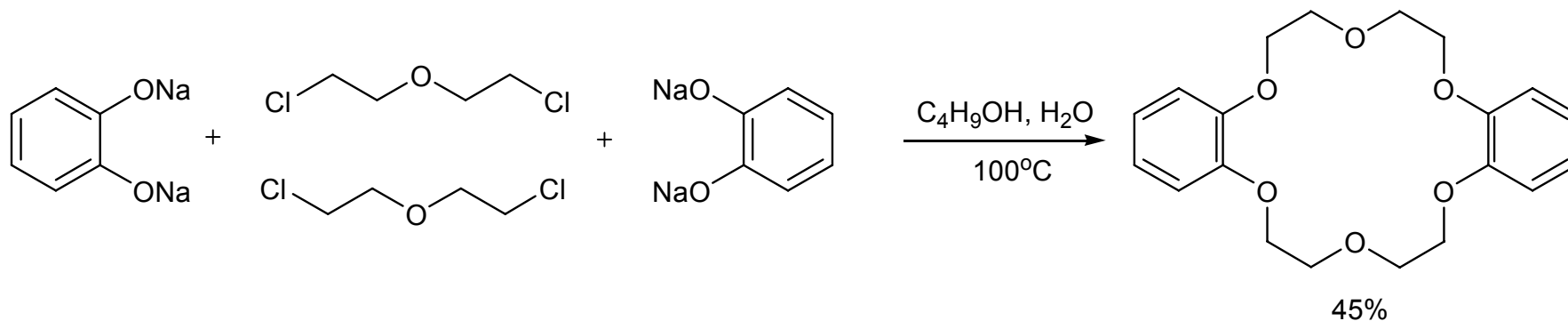


18-краун-6

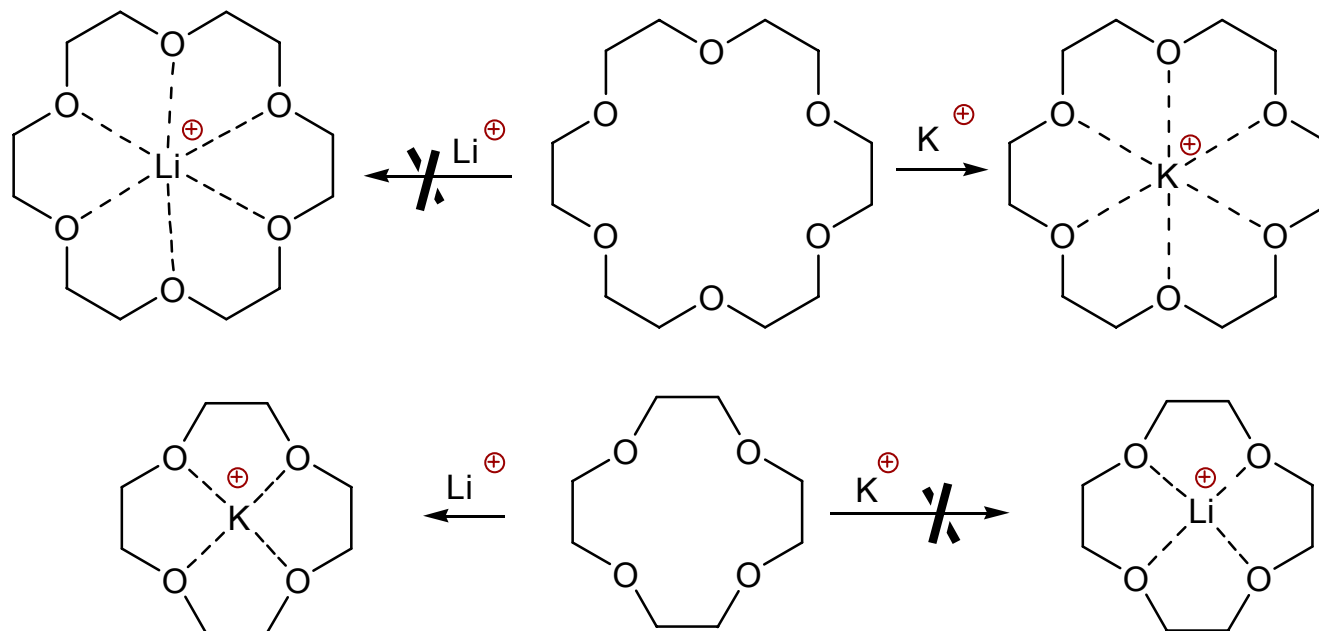


24-краун-8

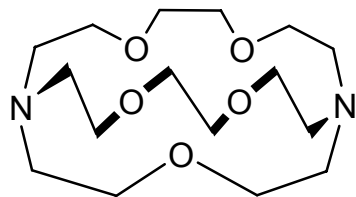
Синтез дибензо-18-краун-6:



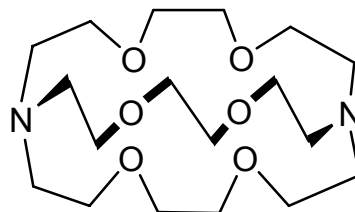
Краун-эфиры образуют стабильные комплексы с катионами непереходных и переходных металлов. Стабильность этих комплексов зависит от соответствия диаметра катиона размеру полости кольца, а также от координационного числа катиона металла. Катион лития с диаметром иона 1,20Å образует стабильный комплекс с 12-краун-4-эфиром с диаметром полости кольца 1,2—1,5Å; катион натрия ( $d = 1,9\text{Å}$ ) даст наиболее стабильный комплекс с 15-краун-5 ( $d = 1,7\text{--}2,2\text{Å}$ ), катион калия ( $d = 2,66\text{Å}$ ) - с 18-краун-6 ( $d = 2,6\text{--}3,2\text{Å}$ ). Например:



Помимо краун-эфиров большое внимание привлекают **криптанды** – макрогетероциклические соединения, состоящие из двух или более циклов, содержащих гетероатомы, соединенные между собой этиленовыми мостиками:



криптанд [1,2,2]

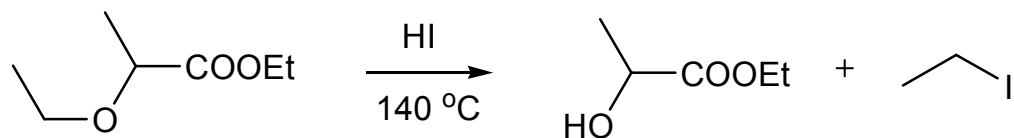


криптанд [2,2,2]

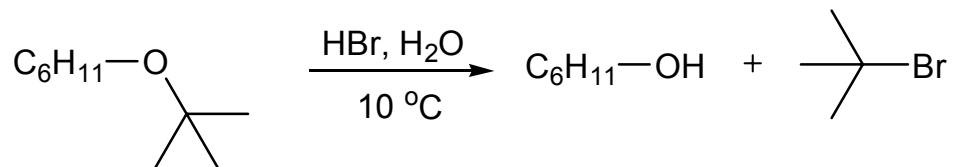


## 2. Кислотное расщепление.

Простые эфиры расщепляются при нагревании до 120-150 °С с концентрированными (48%) водными растворами HBr или HI.

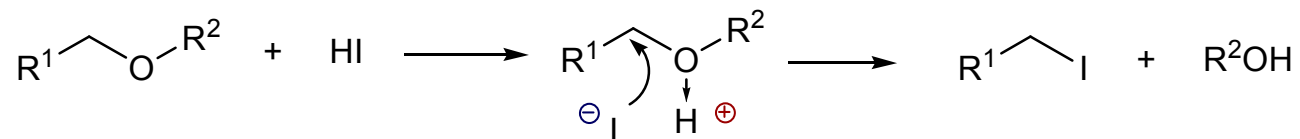


Однако эфиры, содержащие третичную алкильную группу, расщепляются очень легко:

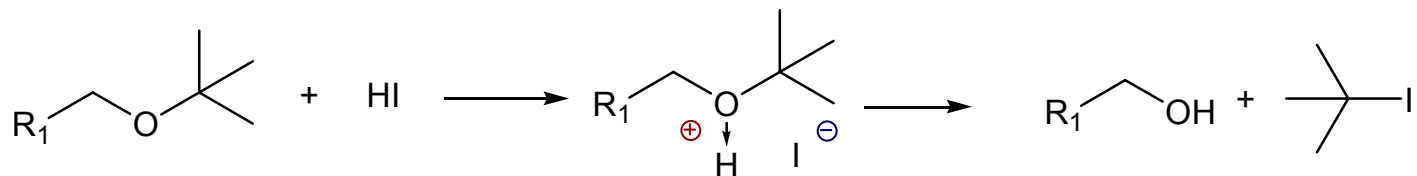


Механизм кислотного расщепления эфиров:

Если заместители при атоме кислорода первичные или вторичные, то расщепление идет по механизму  $S_N2$  аналогично взаимодействию спиртов с галогеноводородными кислотами:

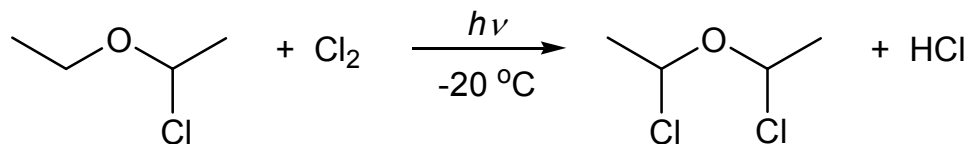
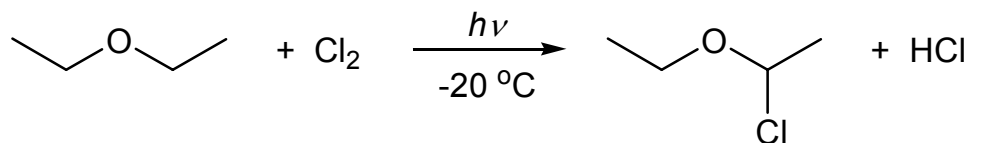


Если заместители при атоме кислорода третичные, бензильные или аллильные, расщепление идет по механизму  $S_N1$  аналогично взаимодействию третичных спиртов с галогеноводородными кислотами:

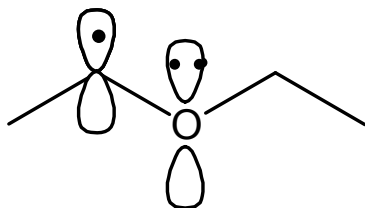


### 3. Радикальные реакции.

Подобно алканам, простые эфиры вступают в реакцию радикального галогенирования.

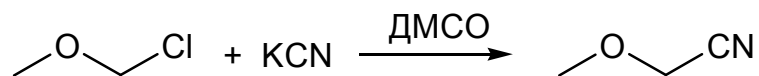


Галогенирование эфиров отличается высокой региоселективностью и осуществляется в  $\alpha$ -положение по отношению к атому кислорода. Столь высокая региоселективность галогенирования объясняется относительной стабильностью радикала



в котором частично заселенная  $2p$ -орбиталь углерода стабилизируется за счет перекрывания с занятой электронной парой  $2p$ -орбиталью атома кислорода.

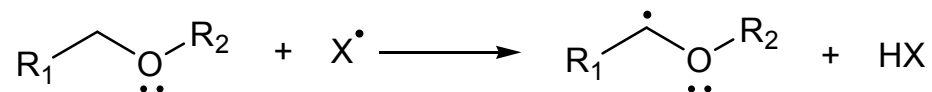
Кстати, хлорметилловые эфиры проявляют высокую активность в реакциях нуклеофильного замещения:



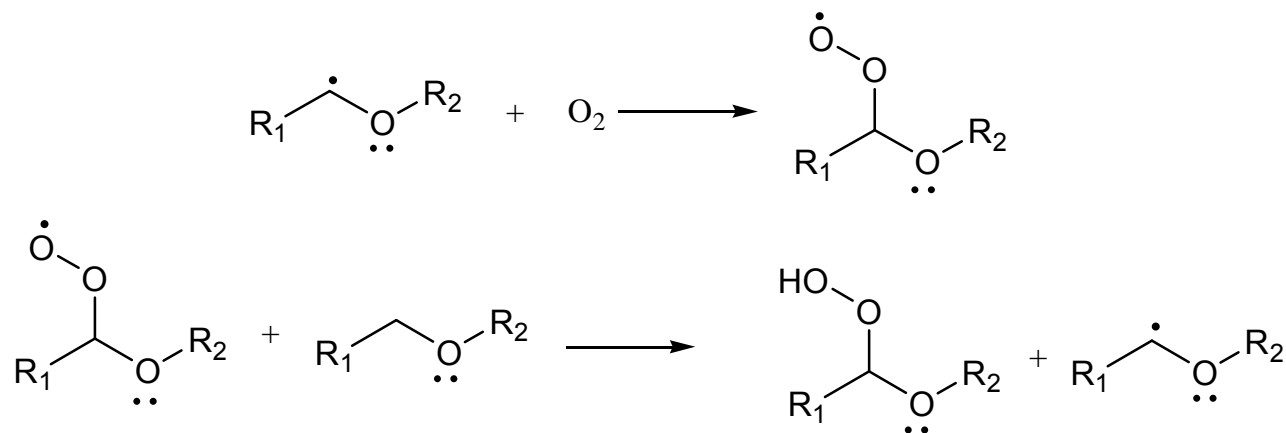
Скорость реакции с  $\alpha$ -галогензамещенными эфирами в  $10^3$ - $10^6$  раз выше по сравнению с соответствующими алкилгалогенидами

По радикальному механизму протекает не только галогенирование, но и окисление эфиров.

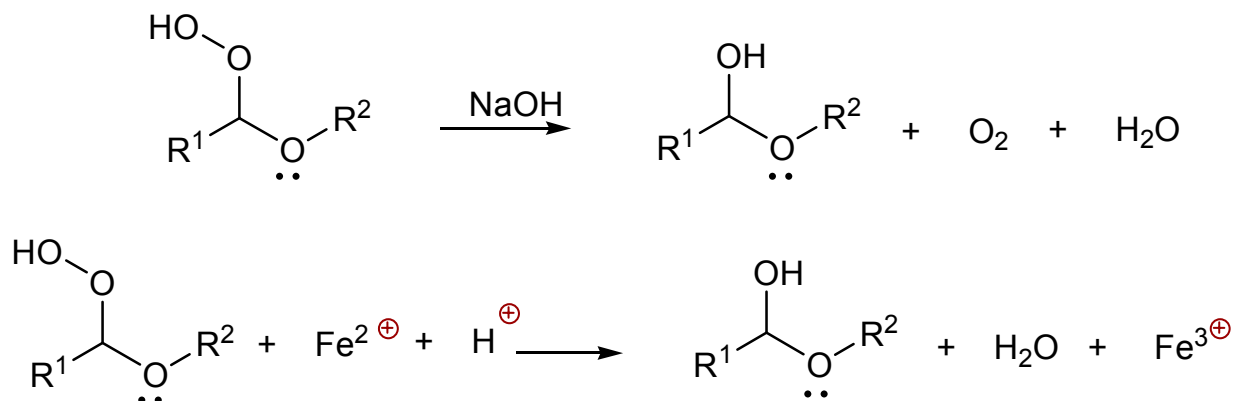
*Зарождение цепи:*



*Развитие цепи:*



Гидропероксиды взрываются при нагревании, поэтому перед перегонкой любого эфирного растворителя следует их удалить. Удаление осуществляется кипячением со щелочью, либо обработкой солью Fe(II).



Современные эфирные растворители содержат специальные стабилизаторы, предотвращающие их окисление, поэтому их специальная очистка от перекисей не требуется.

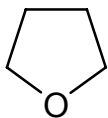
## Отдельные представители

**Диэтиловый эфир**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  – бесцветная подвижная жидкость с характерным запахом; т-ра замерзания -  $116,2\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $34,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

В промышленности получают как побочный продукт в производстве этилового спирта гидратацией этилена в присутствии фосфорной или серной кислот ( $65\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$ , 25 атм).

Применяют как растворитель нитратов целлюлозы (в производстве бездымного пороха), жиров, природных и синтетических смол и др.; как экстрагент, например, для разделения  $\text{Pu}$  и продуктов его деления при получении и переработке ядерного горючего, при выделении урана из руд.

Огне- и взрывоопасен: т. всп.  $-41\text{ }^\circ\text{C}$ , т. самовоспл.  $164\text{ }^\circ\text{C}$ , ниж. КПВ  $36,5\text{ г/м}^3$ , верхний -  $232\text{ г/м}^3$ .

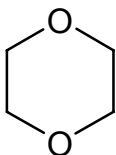


**Тетрагидрофуран** – бесцветная подвижная жидкость с характерным запахом; т.пл. -  $108,5\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $65,6\text{--}66,0\text{ }^\circ\text{C}$ .

В промышленности получают:

- декарбонилированием фурфурола (фуран-2-карбальдегида) с последующим гидрированием;
- синтезом по Реппе из ацетилена и формальдегида с последующим гидрированием до 1,4-бутандиола и дегидратацией в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- гидрированием малеинового ангидрида;
- гидрокарбонилированием аллилового спирта с последующим гидрированием  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  и дегидратацией 1,4-бутандиола.

Применяют как растворитель в промышленности и лабораторной практике (в особенности – в металлоорганической химии), в производстве ВМС.



**Диоксан** – тривиальное название 1,4-диоксана (одного из трех изомерных диоксанов). Бесцветная жидкость со своеобразным запахом; т.пл.  $11,3\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $101,3\text{ }^\circ\text{C}$ .

Получают: перегонкой этиленгликоля над серной кислотой, димеризацией этиленоксида, взаимодействием  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилового эфира с  $\text{NaOH}$ .

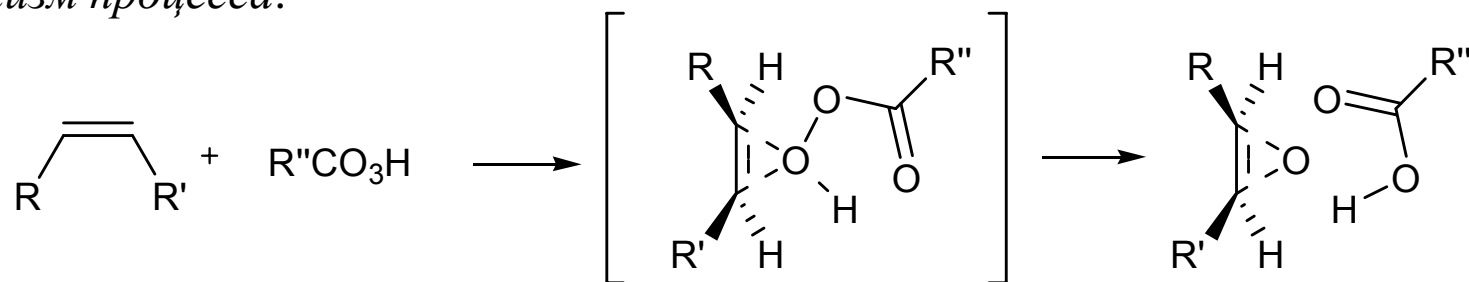
Используется в основном как растворитель в промышленности и лабораторной практике.

Образует достаточно устойчивые комплексы с  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , которые используются при проведении реакций электрофильного бромирования, сульфирования, фосфорилирования.

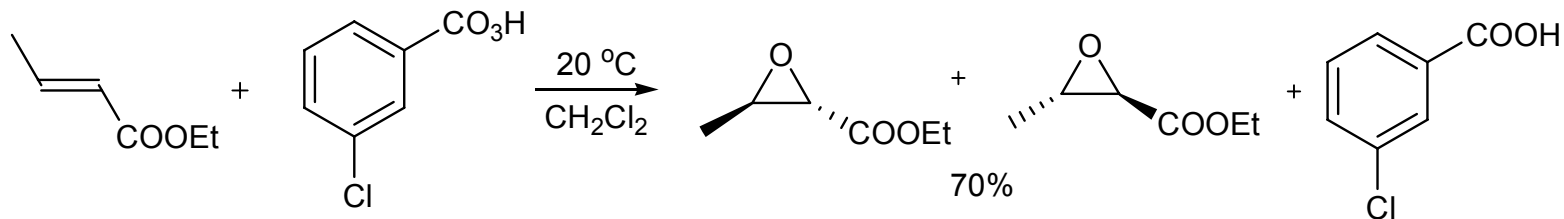
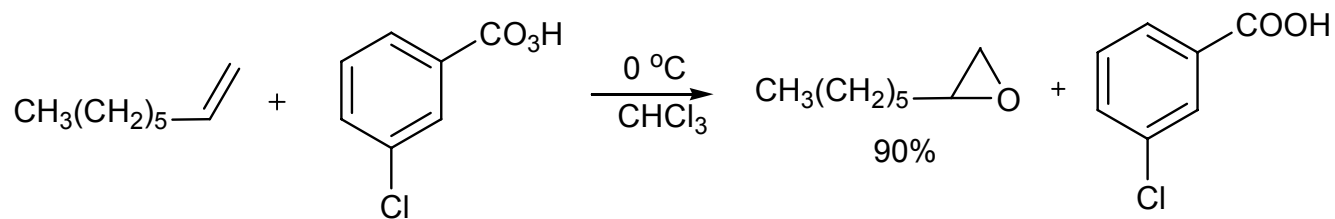
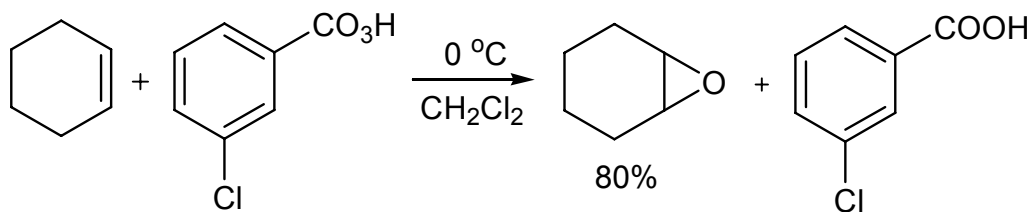




Механизм процесса:

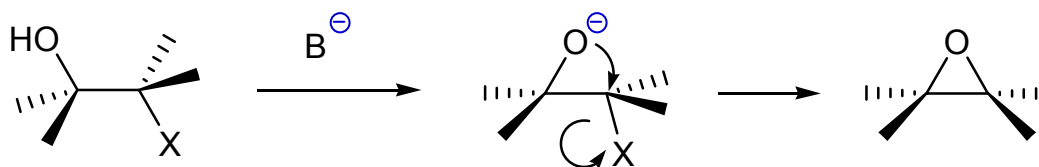


Примеры реакций:

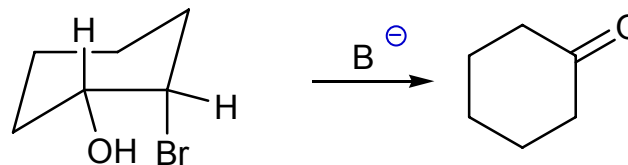
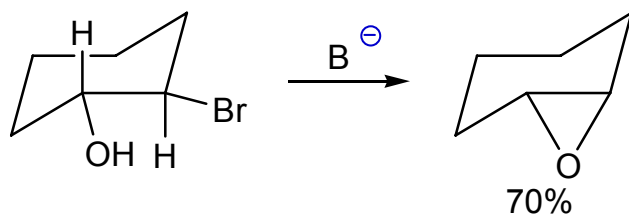


## 2. Взаимодействие галогенгидринов с основаниями.

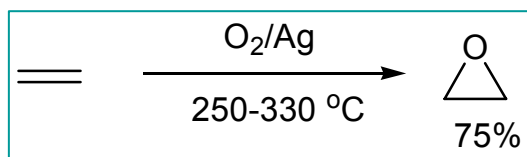
фактически – внутримолекулярный синтез простых эфиров по **Вильямсону**



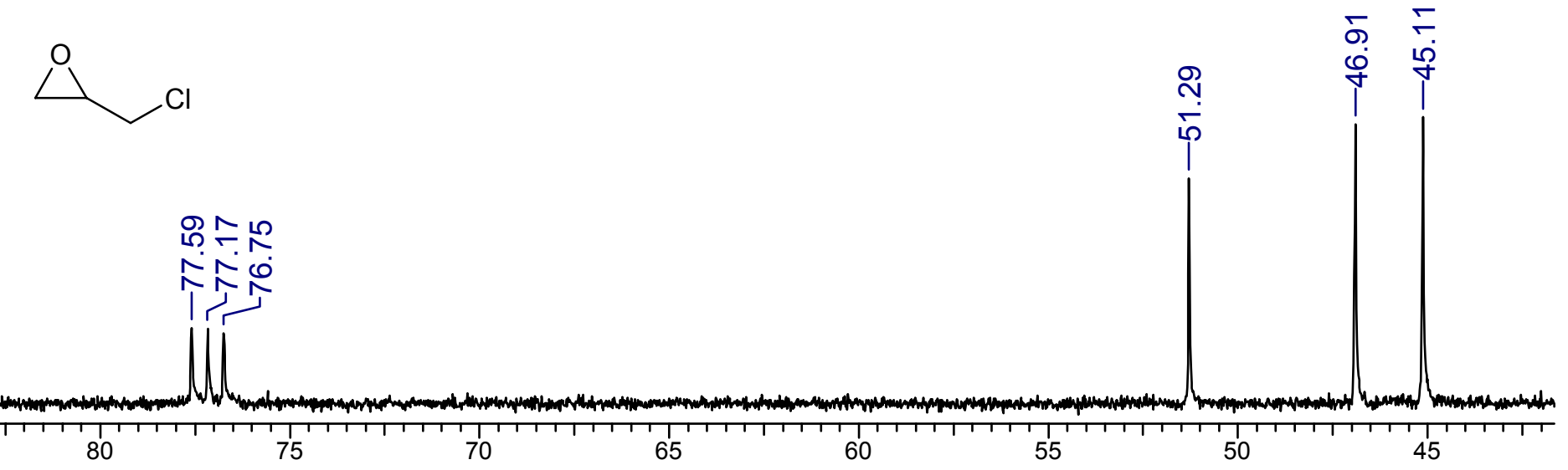
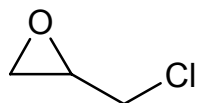
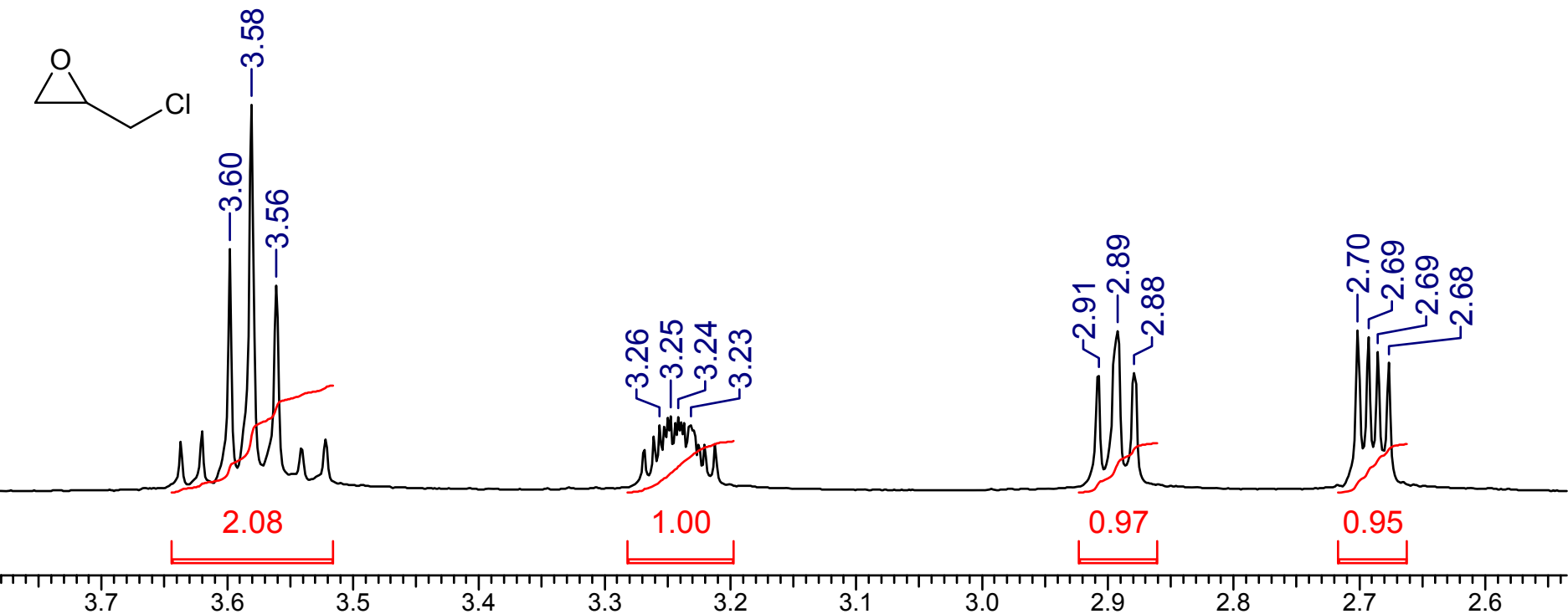
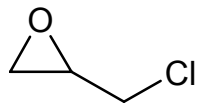
для получения оксиранов совершенно необходимо, чтобы -OH и -X могли находиться в заторможенной *анти*-конформации:

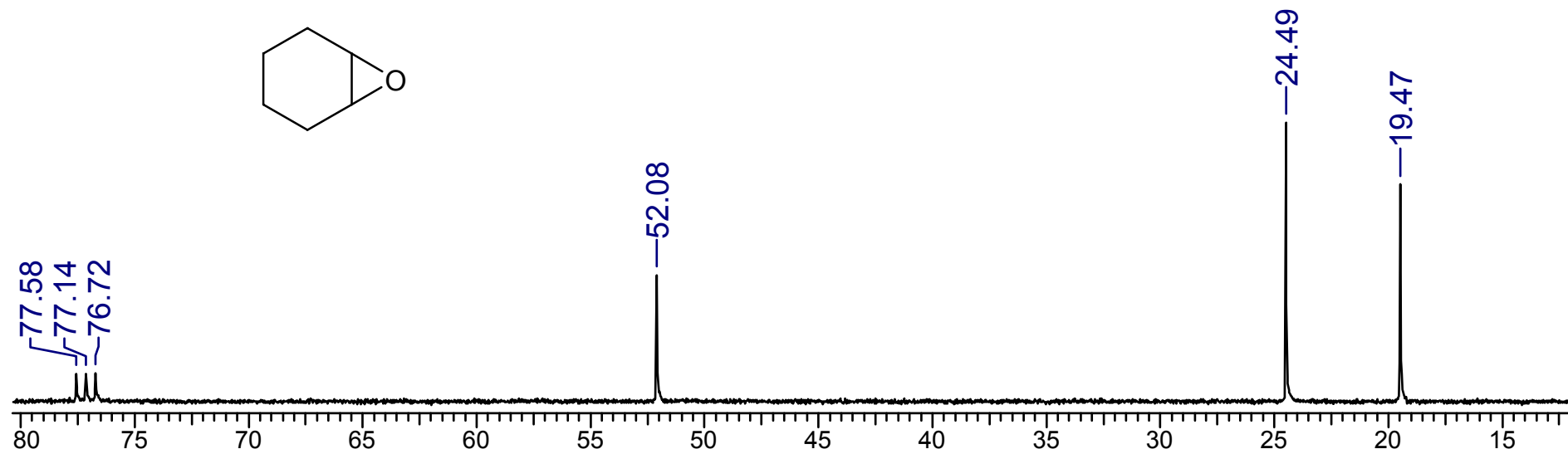
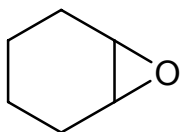
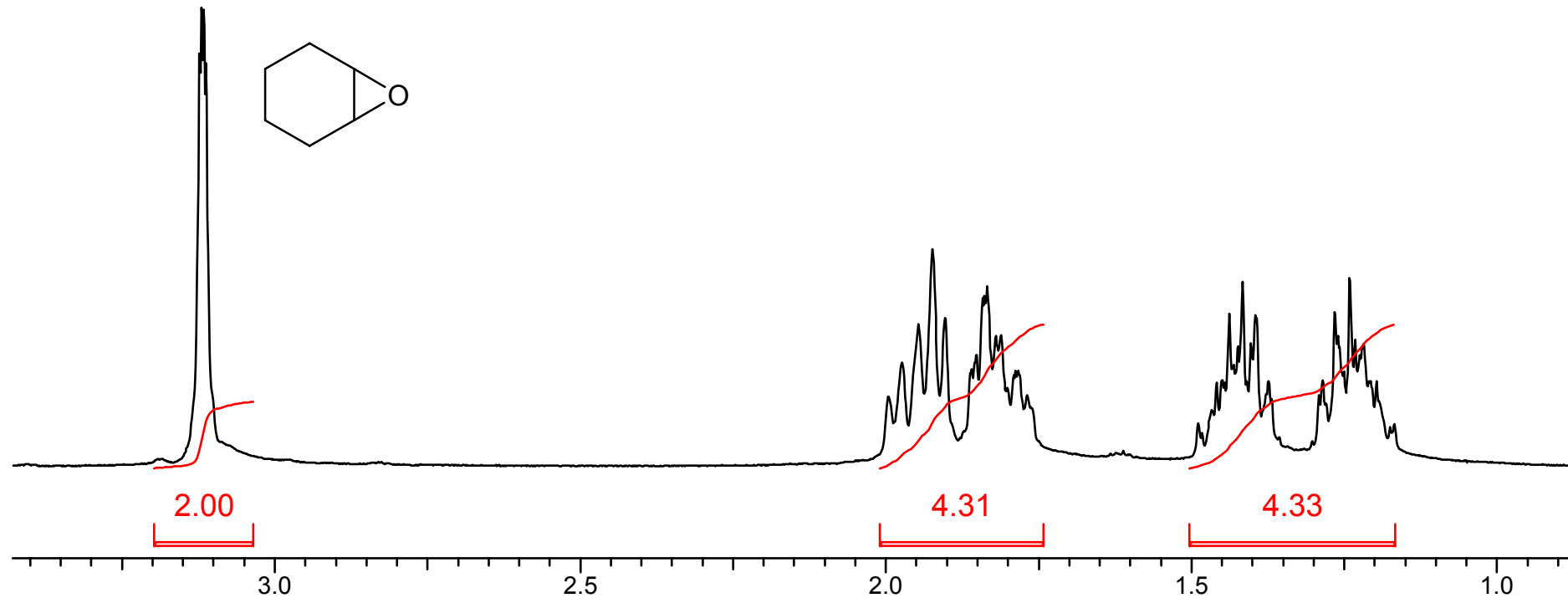
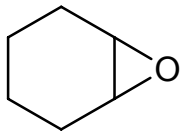


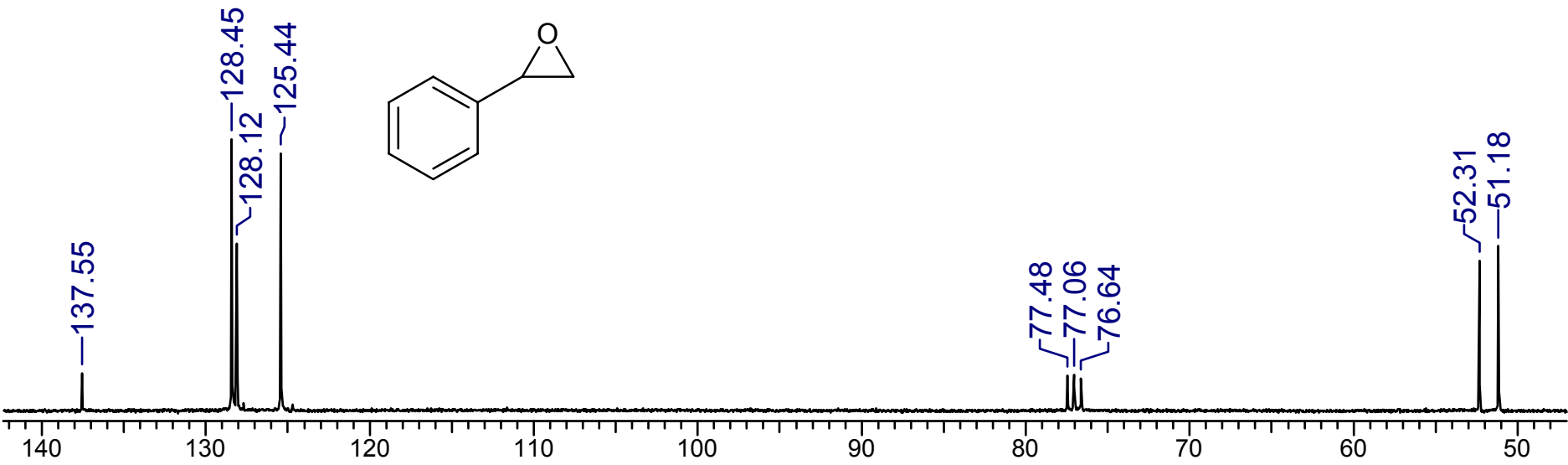
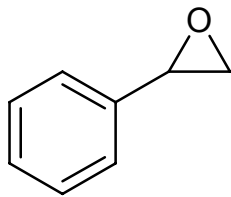
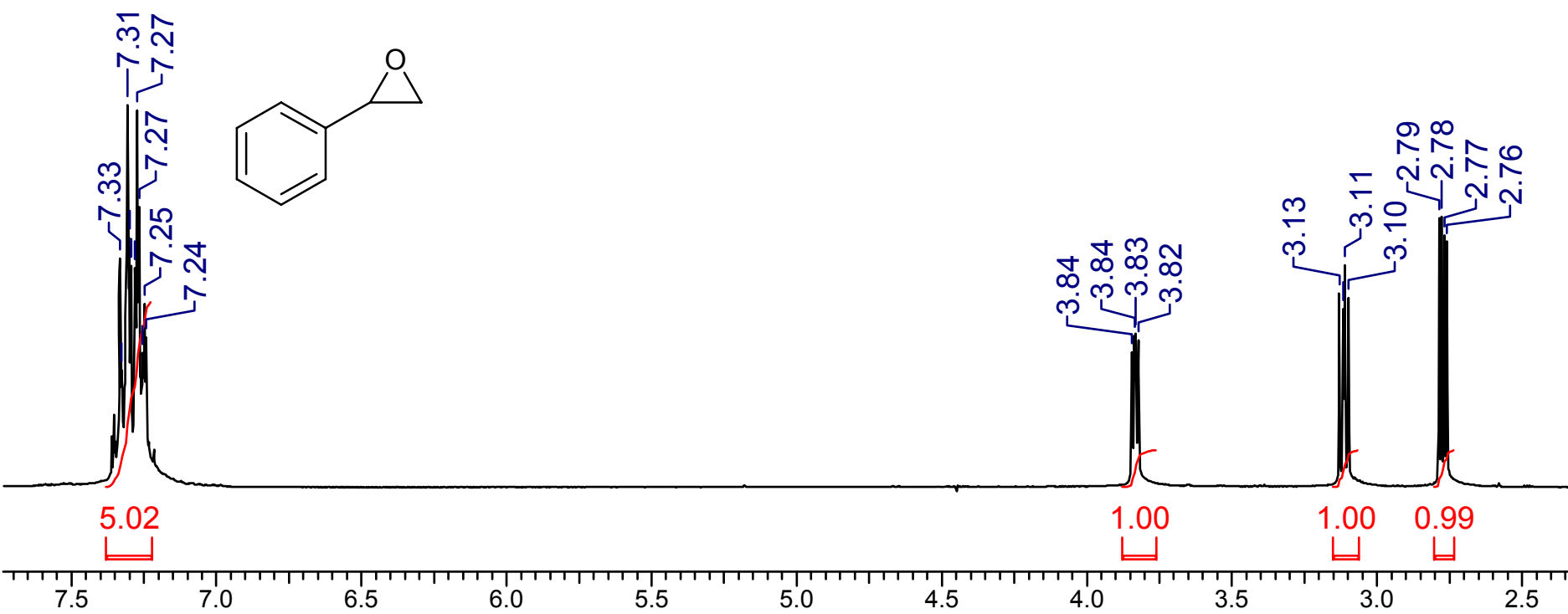
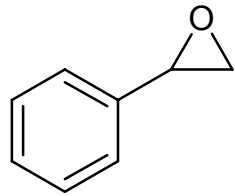
## 3. Каталитическое окисление алкенов O<sub>2</sub>.



- промышленный метод получения **этиленоксида**



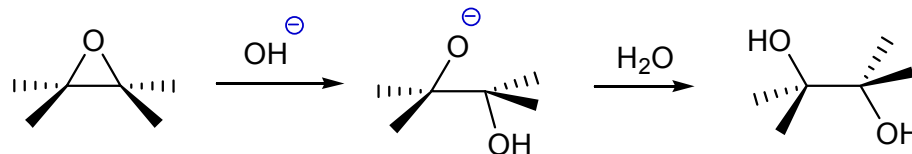




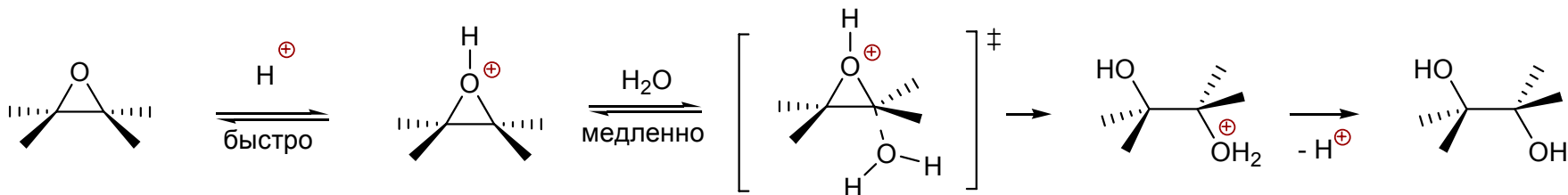
# Химические свойства оксиранов

## 1. Гидратация.

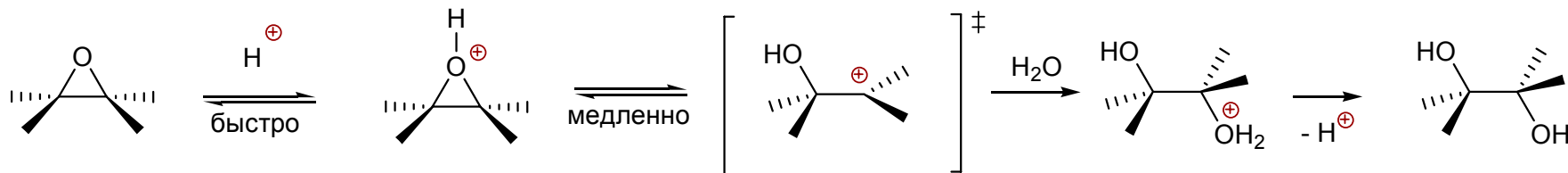
нуклеофил –  $\text{OH}^-$  (щелочной катализ) или  $\text{H}_2\text{O}$  (кислотный катализ)



$\text{S}_{\text{N}}2$  – механизм. *Анти*-атака. *Транс*-диол.



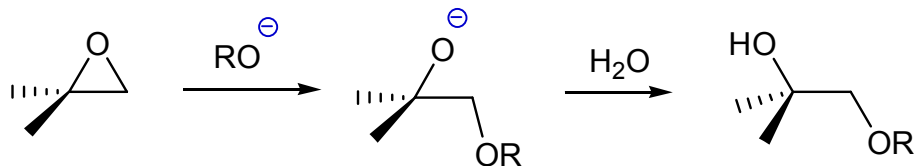
$\text{S}_{\text{N}}2$  – механизм. *Анти*-атака. *Транс*-диол.



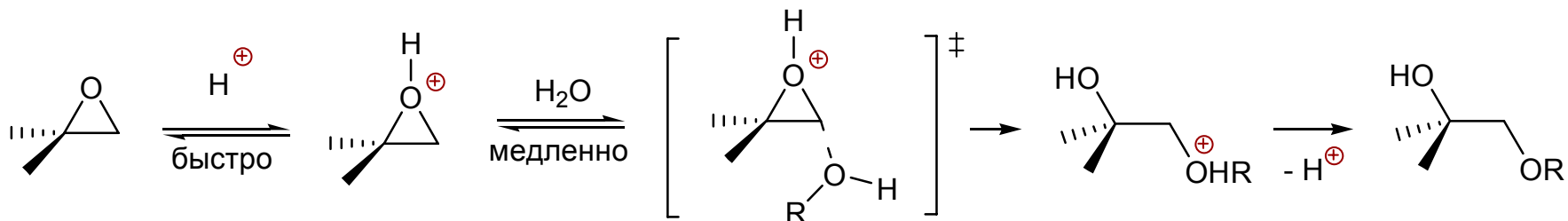
$\text{S}_{\text{N}}1$  – механизм. Возможна как *син*, так и *анти*-атака. *Цис*- и *транс*-диолы.

## 2. Взаимодействие с алкоголями и спиртами.

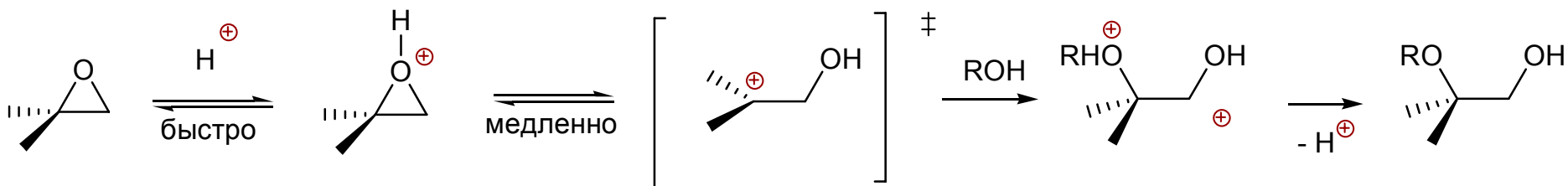
Взаимодействие с алкоголями:  $S_N2$  – реакция - атака  $RO^-$  по **менее** стерически нагруженному атому С



Взаимодействие со спиртами:  $S_N2$  – реакция - атака  $ROH$  по **менее** стерически нагруженному атому С



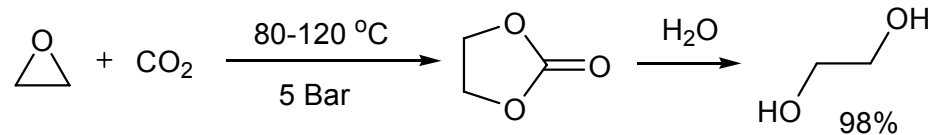
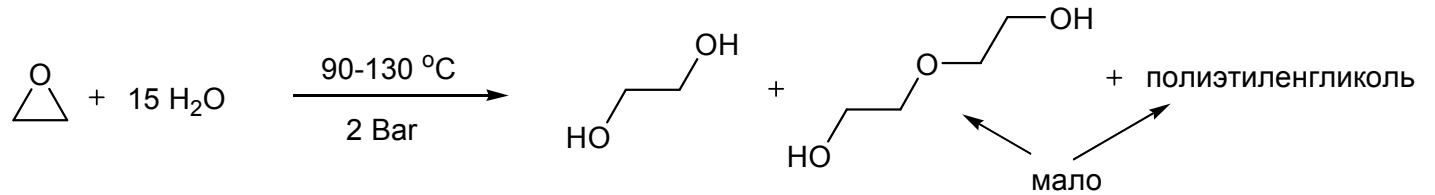
Взаимодействие со спиртами:  $S_N1$  – реакция - атака  $ROH$  по **более** стерически нагруженному атому С



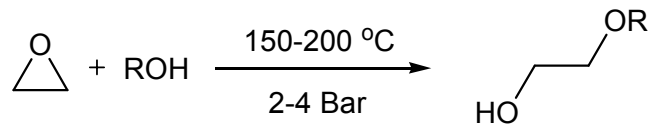
# 1 и 2. Взаимодействие с водой и спиртами (технологический аспект).

промышленное получение важных растворителей и полупродуктов органического синтеза

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

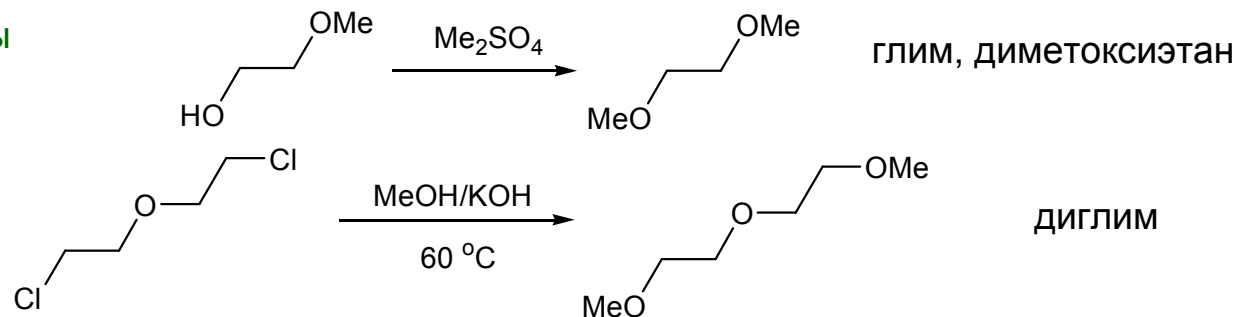


Целлозоливы



(происхождение названия:  
**растворители эфиров целлюлозы**)

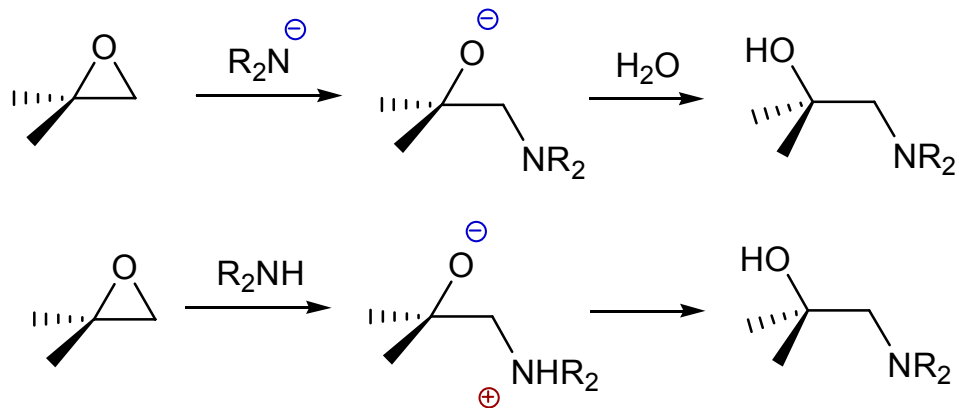
глимы (метилловые эфиры  
этиленгликолей)



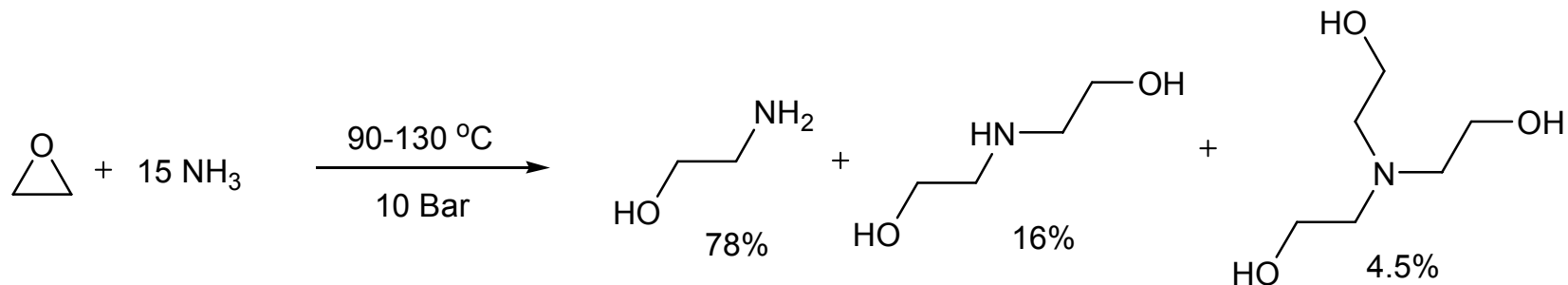


### 3. Взаимодействие с аминами и амидами.

Атака атома N - по **менее** стерически нагруженному атому C



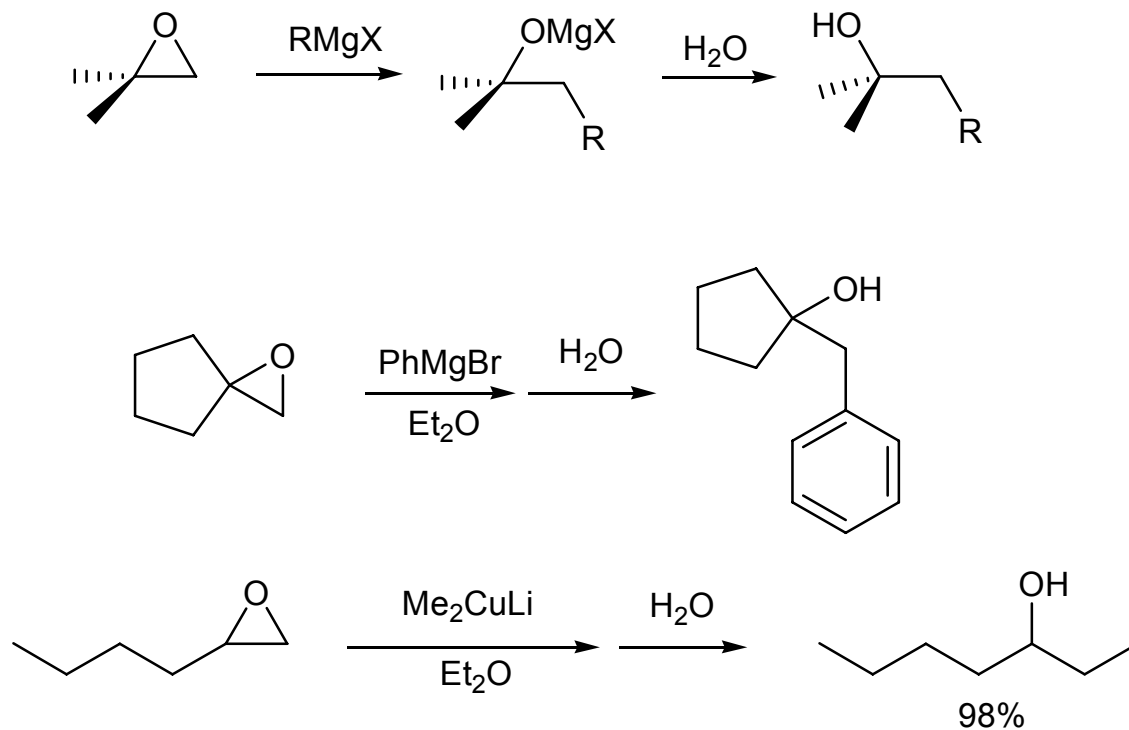
Промышленное производство этаноламинов:



## 4. Взаимодействие с литийорганическими соединениями и реактивами Гриньяра.

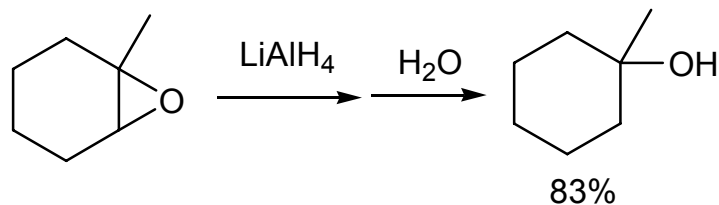
Атака - по **менее** стерически нагруженному атому С оксирана

иными словами: образуется **более** замещенный спирт

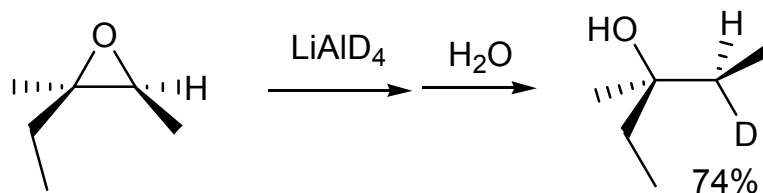


## 5. Взаимодействие с гидридами.

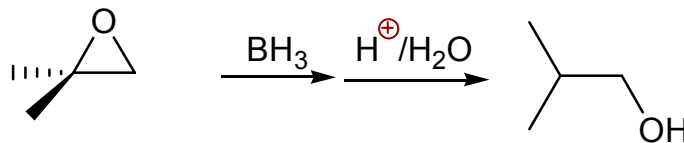
$\text{LiAlH}_4$  - атака H - по **менее** стерически нагруженному атому C оксирана, образуется **более** замещенный спирт



*хиральный спирт с изотопной меткой:*

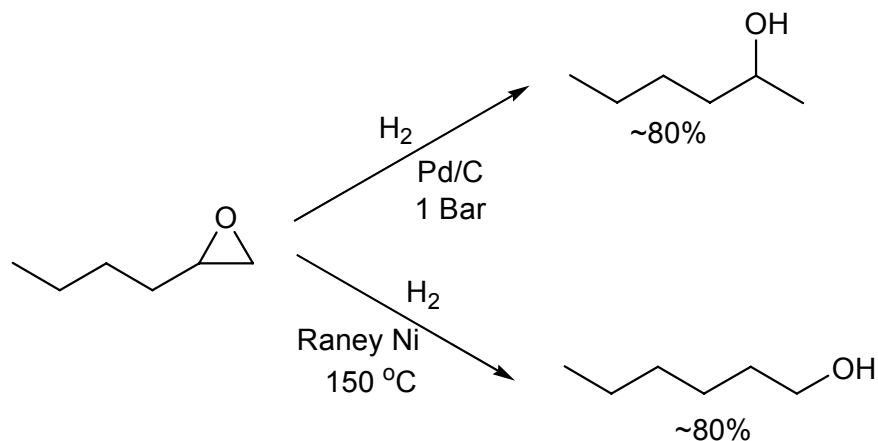


$\text{BH}_3$  - образуется **менее** замещенный спирт



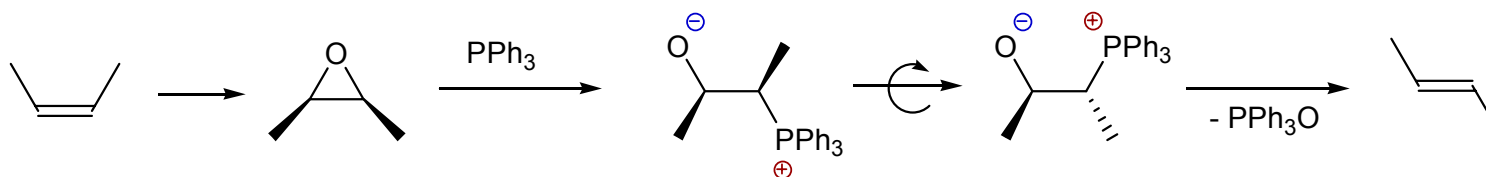
## 6. Гидрирование.

В зависимости от используемого катализатора можно получать избыток как **более**, так и **менее** замещенного спирта (однако второй изомер всегда присутствует):



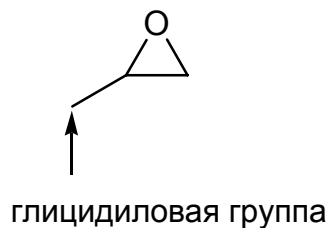
### Взаимопревращение *цис-транс*-алкенов

*изящное сочетание химии и электростатики*



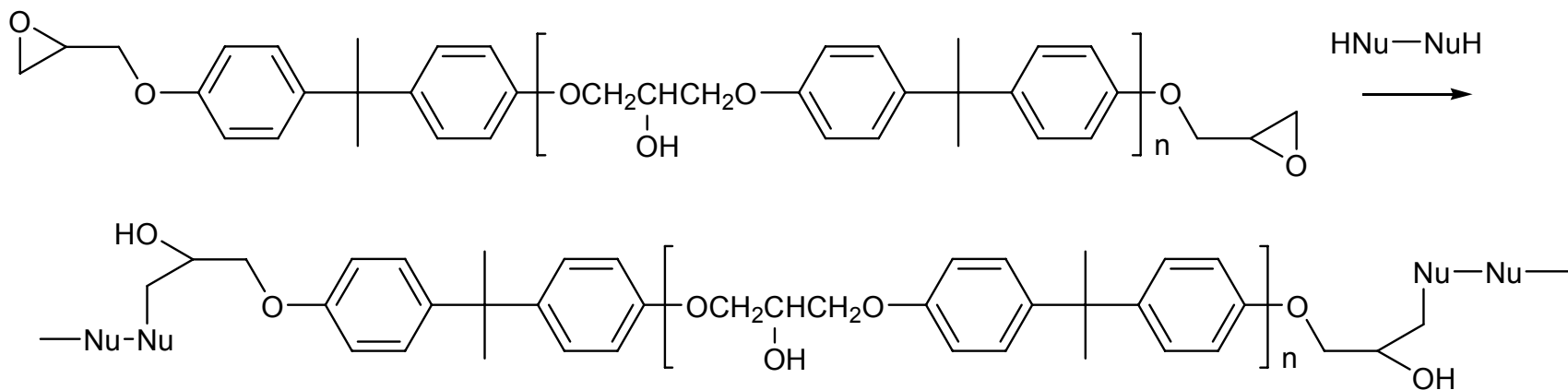


**Эпоксидные смолы** - олигомерные органические соединения, содержащие в молекуле одну или более глицидиловых или эпоксидных групп.



Под действием т.н. **отвердителей** эти соединения способны превращаться в сшитые полимеры. Отвердители – различные полифункциональные соединения, способные раскрывать эпоксидный цикл (широко распространены ди- и полиамины, многоатомные спирты и фенолы, производные ди- и поликарбоновых кислот).

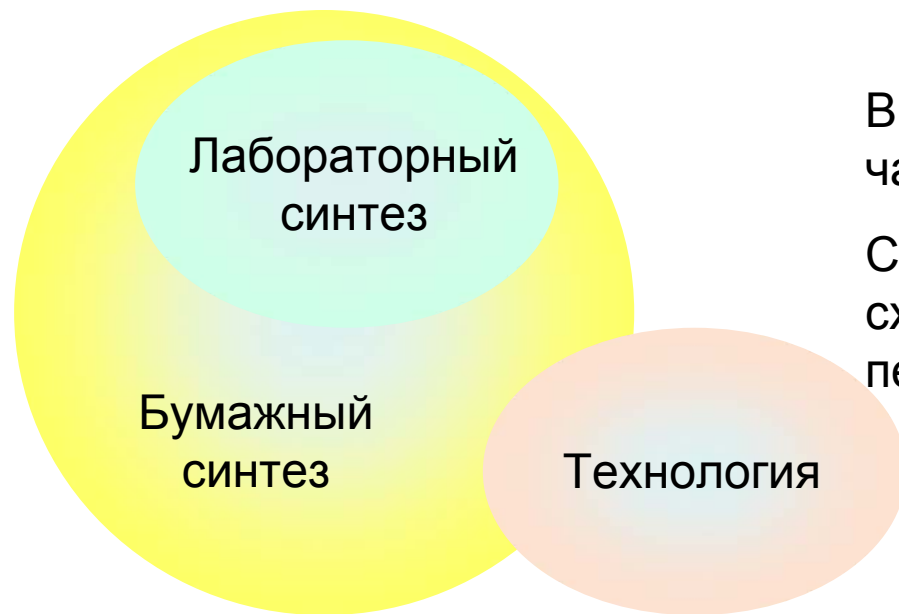
Наиболее широко распространены т.н. **диановые** эпоксидные смолы (на основе бисфенола А):



## "Бумажный синтез" (PAPIER CHEMIE)

3 ступени препаративной органической химии:

1. "Бумажный синтез" (бумага все стерпит, *но углерод должен быть четырехвалентным*)
2. Лабораторный синтез (критерии – простота, минимальные затраты времени экспериментатора, стоимость);
3. Технология (критерии – простота, минимальное количество отходов, стоимость).



В лаборатории применима лишь часть "бумажных" схем.

Современные технологические схемы зачастую неочевидны – и не пересекаются с "бумажными"

## Анализ поставленной задачи

Два типа задач:

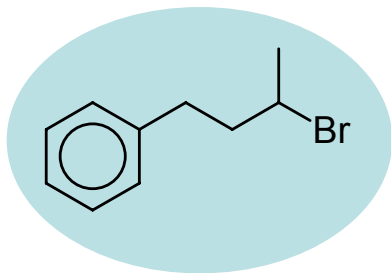
синтез целевого из конкретного набора исходных соединений (*написание контрольной работы*);

синтез целевого из чего попало с учетом доступности исходных (*реальная жизнь*).

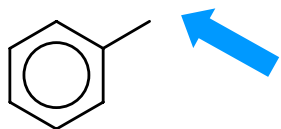
При синтезе из конкретного набора исходных:

1. Оценка того, что можно в принципе сделать с исходной молекулой (реакционные центры, ближайшие доступные синтетические производные)
2. Оценка структуры целевого соединения, разбиение ее на отдельные фрагменты, из которых она должна быть построена
3. Ретросинтетический подход. "Дерево" синтеза.

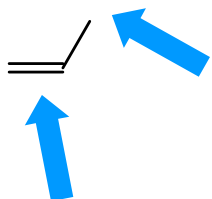
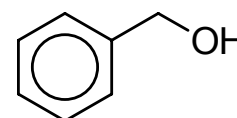
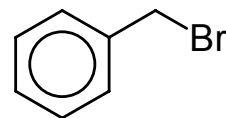




получить, исходя из толуола и пропилена



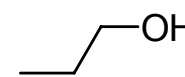
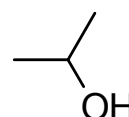
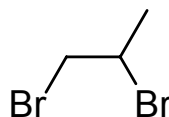
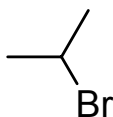
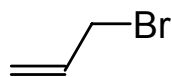
В рамках поставленной задачи нас интересует только это направление реакции.

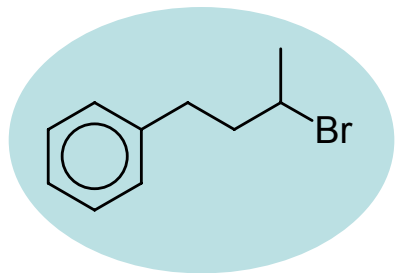


аллильное положение

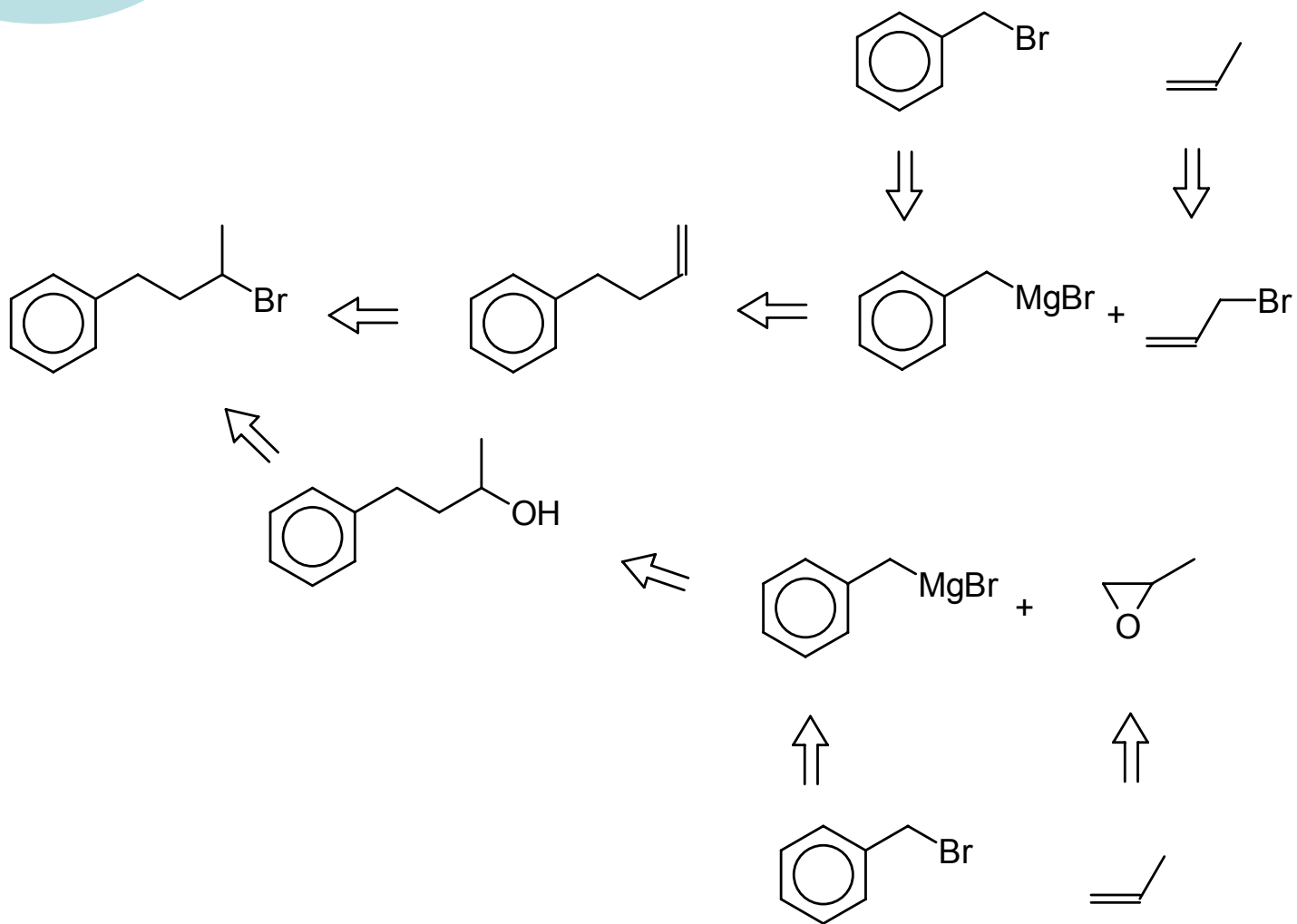
двойная связь

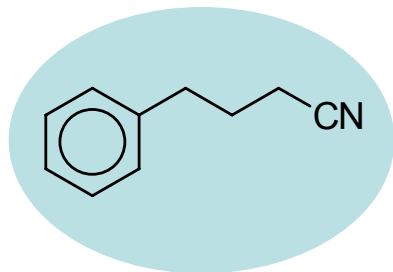
относительно легко может быть превращен в:



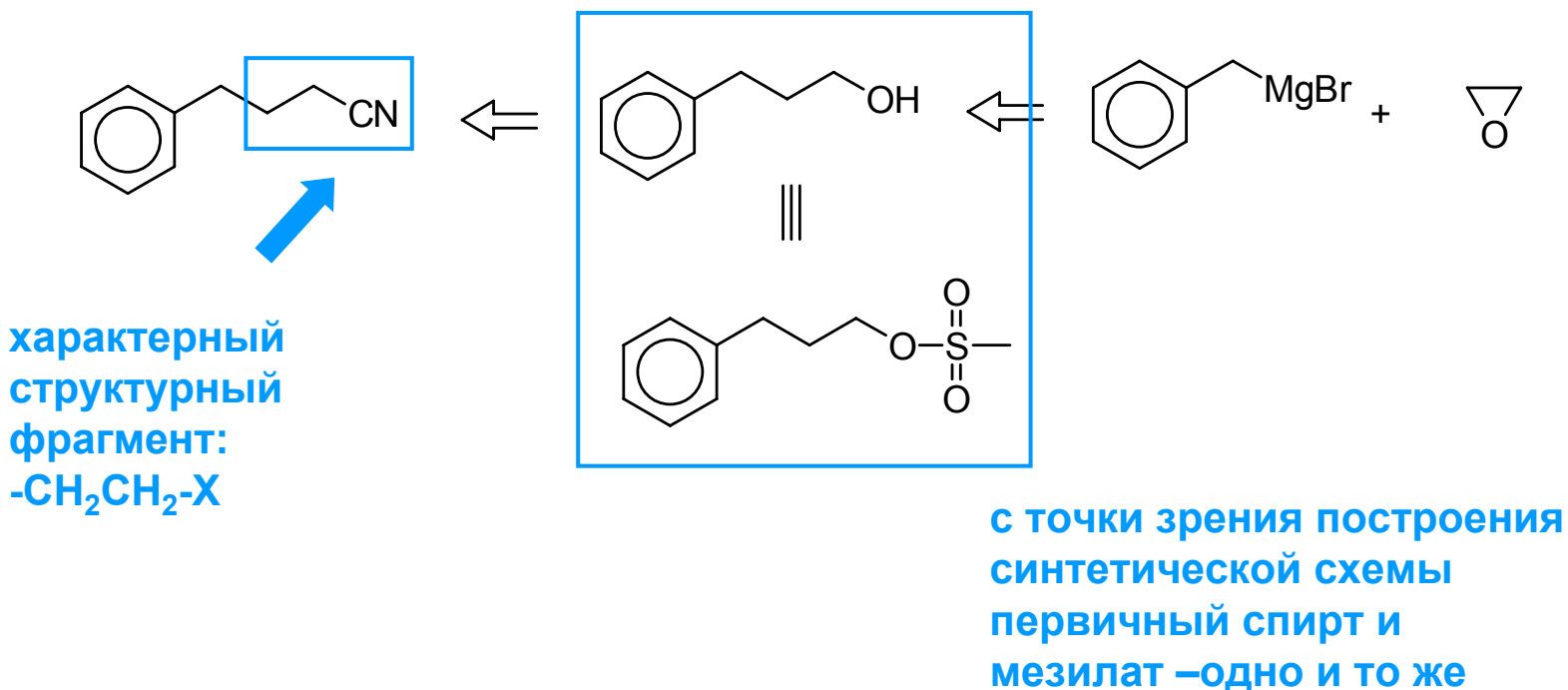


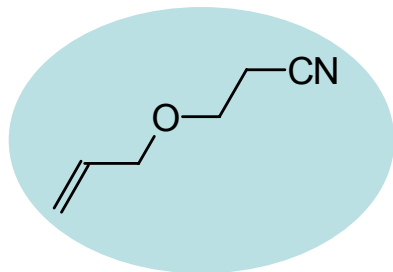
ретросинтетический подход



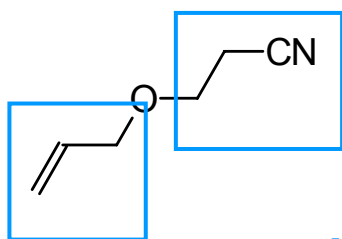
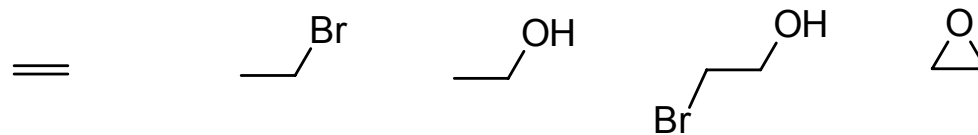


получить, исходя из толуола и этилена



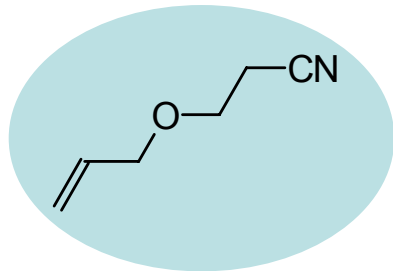


получить, исходя из пропилена и этилена

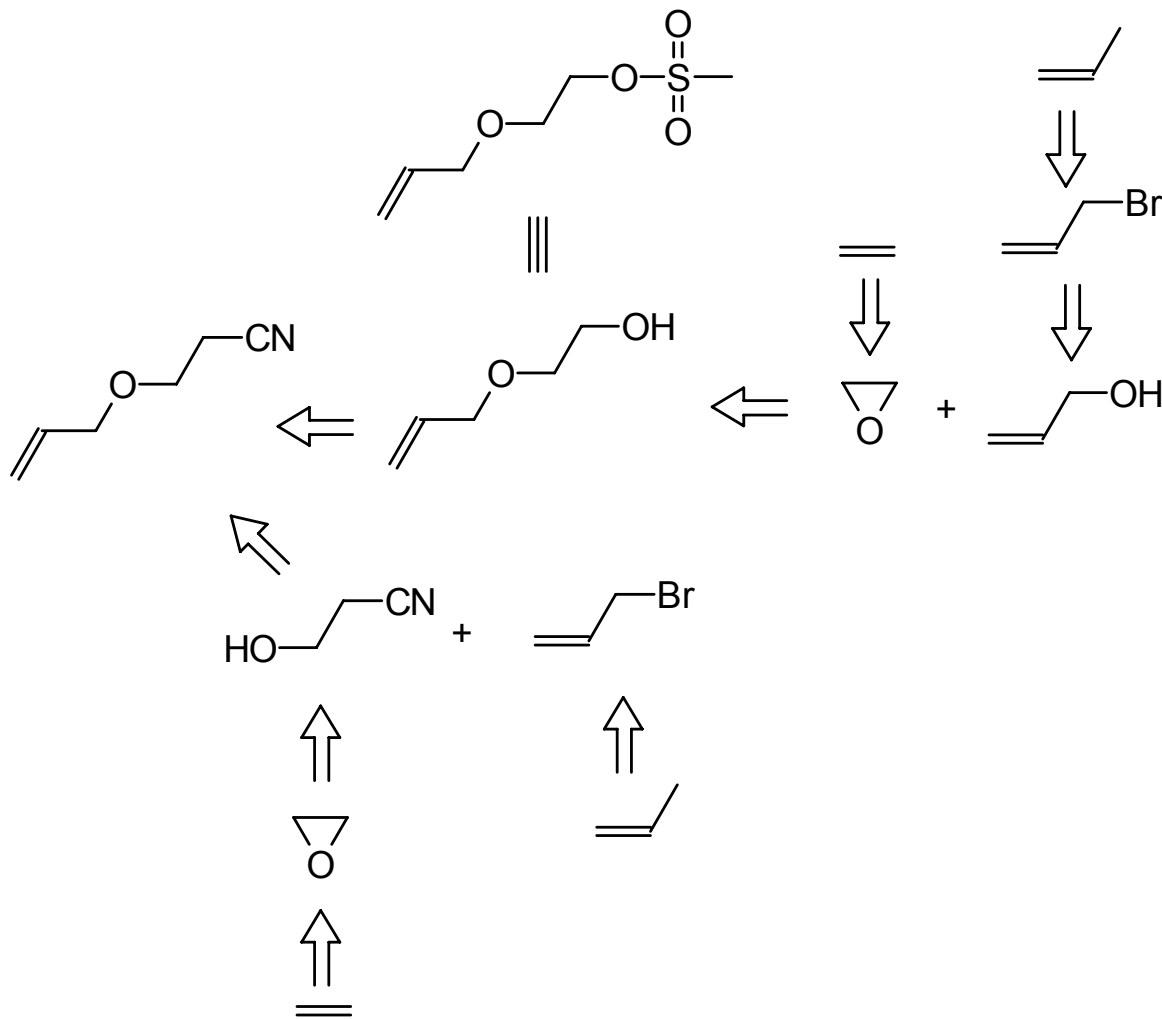


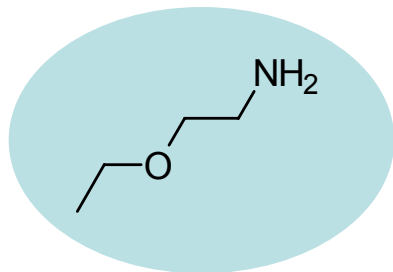
характерный  
структурный  
фрагмент:  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{X}$

аллильный  
фрагмент

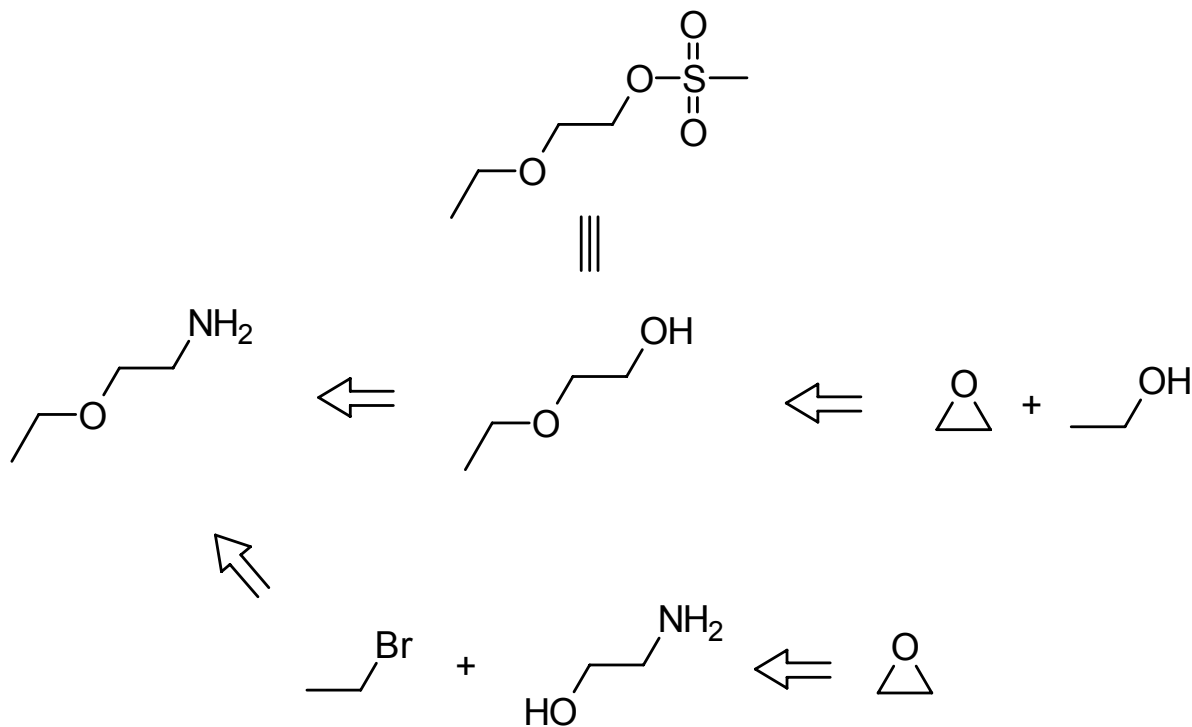


получить, исходя из пропилена и этилена

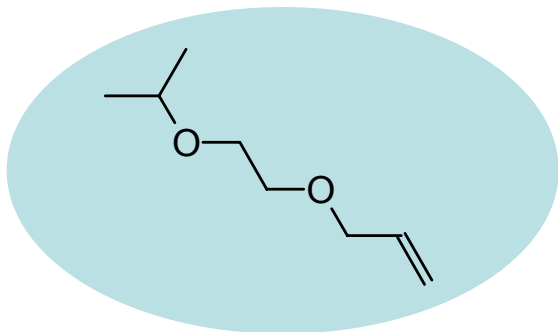




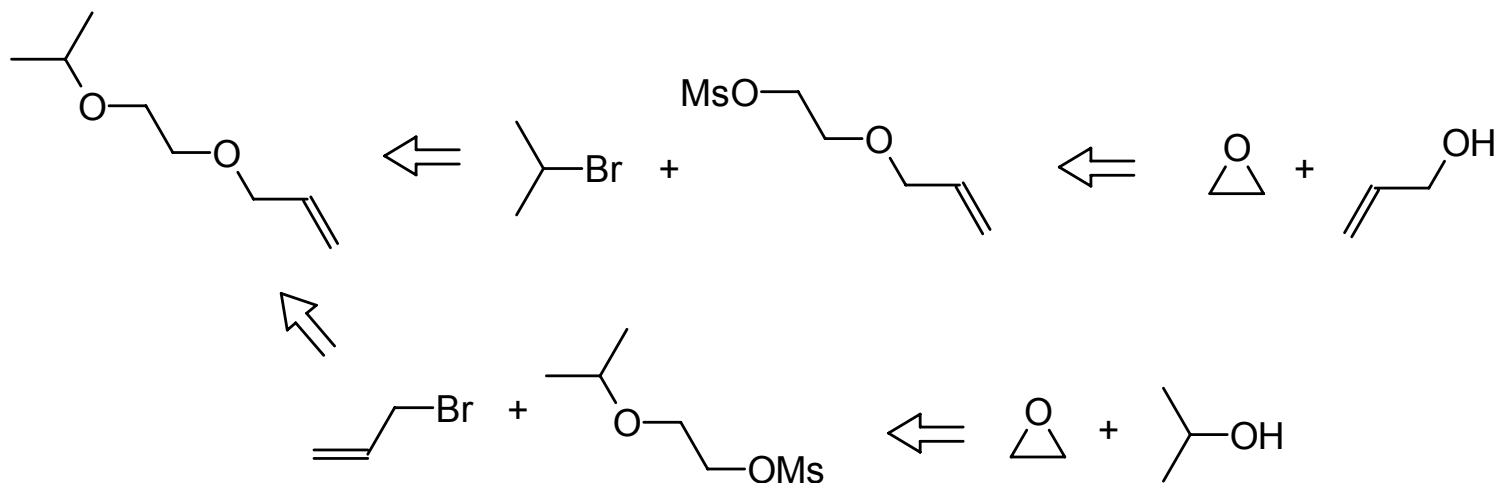
получить, исходя из этилена



При построении схемы следует избегать неоднозначности: если в молекуле более одного реакционного центра, **возможны проблемы!**



получить, исходя из пропилена и этилена



Корректно оценивайте "гладкость" протекания реакции на каждой стадии.

Верхний путь – не просто "не оптимален", он **ошибочен**.