Лекция 6. Спирты. Фенолы. Простые эфиры

План лекции:

1. Одноатомные спирты. Гомологический ряд, классификация, изомерия и номенклатура.
2. Методы получения.
3. Свойства спиртов.
4. Многоатомные спирты.
5. Основные представители, свойства, методы получения.
6. Фенолы. Методы получения.
7. Свойства фенолов.
8. Простые эфиры. Методы получения. Свойства простых эфиров.

Спиртами называются производные углеводородов, представляющие собой продукты замещения атома (атомов) водорода на гидроксильную группу – ОН. В зависимости от того, какое количество атомов водорода замещено, спирты бывают одноатомными и многоатомными. Т.е. число ОН-групп в молекуле спирта характеризует атомность последнего.

Наибольшее значение имеют предельные одноатомные спирты, состав которых может быть выражен общей формулой — **$C_nH_{2n+1}OH$ или R-OH.**

Гомологический ряд:

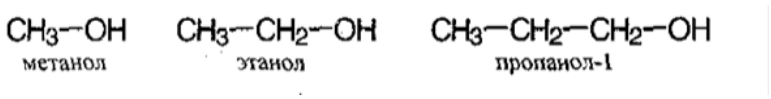
CH_3-OH - метиловый спирт, или метанол

C_2H_5OH - этиловый спирт, или этанол

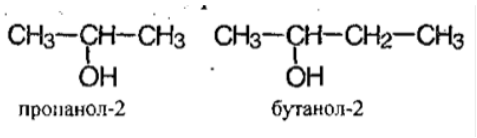
C_3H_7OH - пропиловый спирт, или пропанол

В зависимости от положения, где расположена ОН-группа, различают:

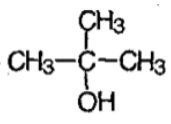
- *первичные спирты:*



- *вторичные спирты:*



- *третичные спирты:*



Для одноатомных спиртов характерна *изомерия углеродного скелета и изомерия положения гидрокси-группы.*

По радикально-функциональной номенклатуре название спиртов образуется из названия радикалов и слова «спирт», выражающего функциональное название класса, например, этиловый спирт. Международная IUPAC- номенклатура: к тривиальному названию углеводорода, производным которого является спирт, добавляют окончание –ол (алканолы). Локант указывает номер атома углерода, при котором расположен гидроксил. Главная углеродная цепь выбирается так, чтобы она включала углерод, несущий гидроксильную группу. Начало нумерации цепи так же определяет гидроксил. По

рациональной номенклатуре все спирты рассматриваются как производные метанола (CH3OH), который исторически называется карбинолом, и в котором водородные атомы замещены на один или несколько радикалов. Название спирта составляют из названий радикалов и слова – карбинол.

Метиловый и этиловый спирты не имеют изомеров. Несколько первых членов гомологического ряда спиртов и их названия по радикально-функциональной, заместительной и рациональной номенклатурам соответственно приведены ниже:

CH_3OH	метиловый спирт	метанол	карбинол
C_2H_5OH	этиловый спирт	этанол	метилкарбинол
н-C_3H_7OH	пропиловый спирт	пропанол	этилкарбинол
н-C_4H_9OH	бутиловый спирт	бутанол	пропилкарбинол
н-$C_5H_{11}OH$	амиловый спирт	пентанол	бутилкарбинол

Изомерия и номенклатура бутиловых спиртов (C_4H_9OH)

Формула и строение	Название		
	Радикально-функциональное	заместительное	рациональное
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2$ | OH	бутиловый спирт (первичный)	1-бутанол	пропилкарбинол
$CH_3—CH_2—CH—CH_3$ | OH	втор-бутиловый спирт	2-бутанол	метилэтил карбинол
CH_3 | $CH_3—CH—CH_2—OH$	изобутиловый спирт(первичный)	2-метил-1-пропанол	изопропил карбинол
CH_3 | $CH_3—C—OH$ | CH_3	трет-изобутиловый спирт	2-метил-2-пропанол	триметил карбинол

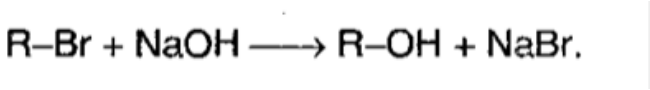
Получение одноатомных спиртов

1. Гидратация алкенов (промышленный способ). Реакция протекает под воздействием фосфорнокислого катализатора и при пропускании через пары воды:

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3–CH_2–OH.$$

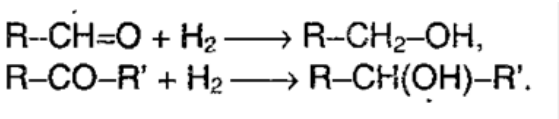
Реакция идет по правилу Марковникова, поэтому из первичных алкенов можно получить только певичный спирт.

2. Гидролиз алкилгалогенидов при воздействии водных растворов щелочей:



$$R–Br + NaOH \longrightarrow R–OH + NaBr.$$

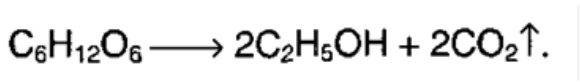
3. Восстановление карбонильных соединений. При восстановлении альдегидов получаются первичные спирты, кетонов – вторичные:



$$R–CH=O + H_2 \longrightarrow R–CH_2–OH,$$
$$R–CO–R' + H_2 \longrightarrow R–CH(OH)–R'.$$

Реакция протекает в присутствие никелевого катализатора.

4. Этанол можно получить в результате спиртового брожения глюкозы:



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow.$$

Физические свойства одноатомных спиртов

Газов в гомологическом ряду спиртов нет. Низшие спирты – подвижные жидкости, начиная с $C_{12}H_{25}OH$ до $C_{20}H_{41}OH$ – маслообразные, а с $C_{21}H_{43}OH$ — твердые вещества. Ткип. их значительно выше, чем углеводородов с тем же числом С-атомов: ТкипCH_3OH = 65 °С, Ткип. C_2H_5OH = 78 °С (ТкипCH_4 = –164,5 °С, Ткип C_2H_6 = –88,6 °С). Первичные спирты изостроения имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные первичные спирты. Более высокие Ткип спиртов обусловлены ассоциацией их молекул друг с другом за счет образования межмолекулярной водородной связи.

Поэтому метанол – жидкость, а метан – газ. Чтобы разрушить водородные связи, надо затратить энергию, напр. нагреть. Спирты легче воды: их плотности меньше 1,0 (плотность этанола 0,8 г/см3). Метиловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой во всех соотношениях. По мере увеличения и усложнения углеводородных радикалов растворимость спиртов уменьшается. Бутиловый спирт растворяется частично.

Высшие спирты в воде не растворяются, т.е. выталкиваются из воды.

Низшие спирты хорошо растворимы в воде. По мере увеличения молекулярной массы спирта растворимость уменьшается.

Метиловый спирт - сильный яд!

Этиловый спирт - медленно действующее наркотическое вещество, вызывающее постепенное отравление организма (действует на печень и мозг, рождение умственно отсталых детей).

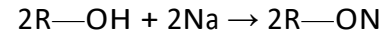
Метанол, этанол и пропанол-1 имеют алкогольный запах!



$$ROH + HCl \rightleftharpoons RCl + H_2O$$

Химические свойства

1.Спирты реагируют со щелочными металлами (Na, K и т.д.) с образованием алкоголятов:



$$2R—OH + 2Na \rightarrow 2R—ONa + H_2$$

Реакция протекает не так бурно, как при использовании воды. Причем с увеличением молярной массы спирта его активность в указанной реакции уменьшается. Первичные спирты значительно активнее в реакциях со щелочными металлами, чем изомерные им вторичные и, особенно, третичные.

Спирты в данной реакции проявляют свойства кислот, но они еще более слабые кислоты, чем вода: $K_{дис}$ $H_2O=10^{-16}$; $K_{дис}$ $CH_3OH=10^{-17}$; $K_{дис}$ $C_2H_5OH = 10^{-18}$. Последнее объясняется влиянием радикала на алкильную группу (R- доноры).

Практически же спирты нейтральные вещества: они не показывают ни кислой, ни щелочной реакции на лакмус, не проводят электрического тока.

2. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген:

$$R—OH + \underset{\text{галогено-водород}}{H—X} \leftrightarrow \underset{\text{галоген-алкил}}{R—X} + H_2O$$

$$CH_3—OH + HBr \xrightarrow[H_2SO_4]{} CH_3—Br + H_2O$$

Где H_2SO_4 водоотнимающее средство.

$$CH_3—CH_2—OH + PCL_5 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CL + \underset{\text{хлорокись фосфора}}{POCL_3} + HCL$$

$$3CH_3—CH_2—OH + PBr_3 \longrightarrow 3CH_3 - CH_2 - Br + \underset{\text{фосфорная кислота}}{P(OH)_3}$$

3. Взаимодействие спиртов с кислотами называют реакциейэтерификации. В результате ее образуются сложные эфиры:

$$R—OH + HO—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R_1 \leftrightarrow R—O—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R_1 + H_2O$$

Легче всего этерификации подвергаются первичные спирты, труднее –

вторичные и наиболее трудно этерифицируются третичные спирты.

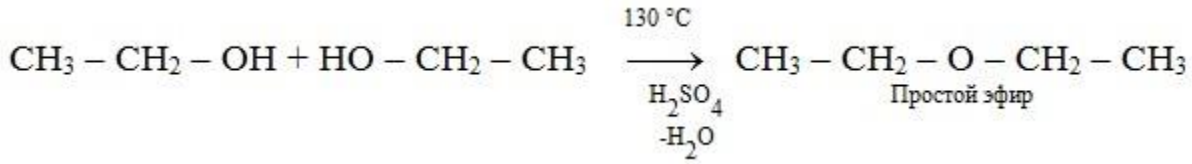
4. Дегидратация спиртов под действием водоотнимающих средств (H_2SO_4):

Внутримолекулярная:

$$\begin{array}{l} CH_2 - H \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} \xrightarrow[H_2SO_4]{160\ ^\circ C} \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O$$

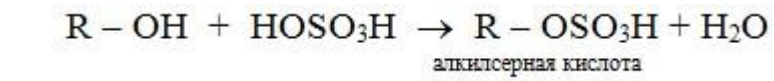
Видно, что результат реакции зависит от условий ее проведения.

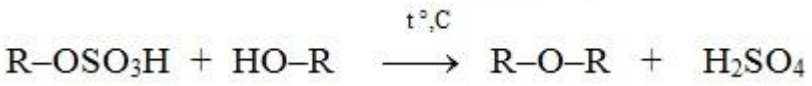
Межмолекулярная:



В первом случае образующаяся вначале при смешивании H_2SO_4 (избыток) со спиртом алкилсерная кислота при нагревании разлагается, вновь выделяя серную кислоту и этиленовый углеводород.

Во втором случае образующаяся вначале алкилосерноя кислота реагирует со второй молекулой спирта с образованием молекулы простого эфира:

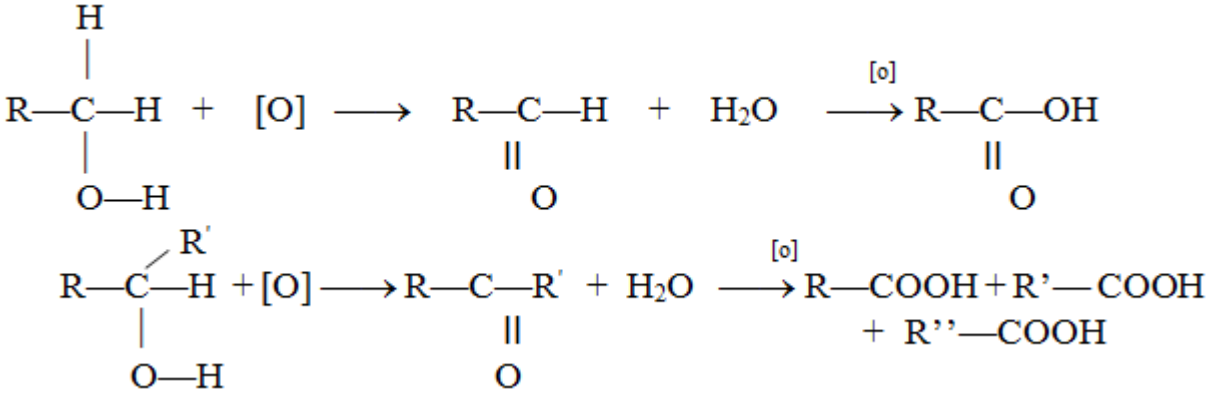




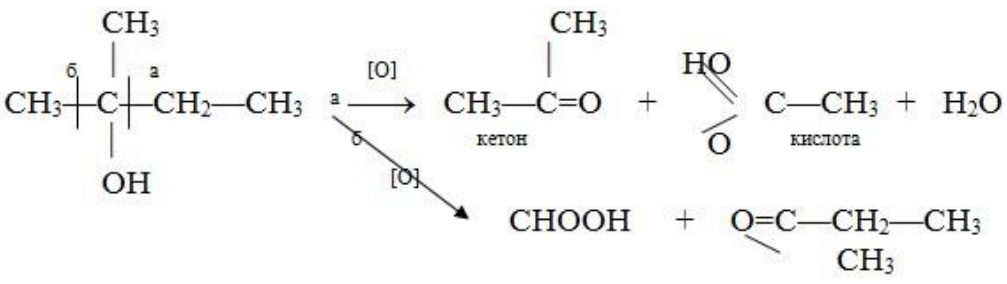
5. При высокой температуре кислород воздуха окисляет спирты с образованием CO_2 или H_2O (процесс горения). Метанол и этанол горят почти несветящимся пламенем, высшие – более ярким коптящим. Это связано с увеличением относительного увеличением углерода в молекуле.

Растворы $KMnO_4$ и$K_2Cr_2O_7$ (кислые) окисляют спирты. Раствор $KMnO_4$ обесцвечивается, раствор $K_2Cr_2O_7$ становится зеленым [$Cr_2(SO_4)_3$].

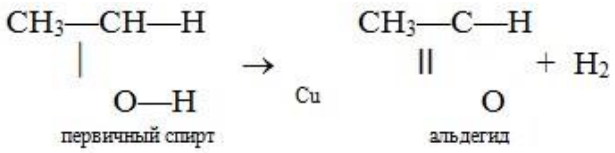
Первичные спирты при этом образуют альдегиды, вторичные – кетоны, дальнейшее окисление альдегидов и кетонов приводит к получению карбоновых кислот:

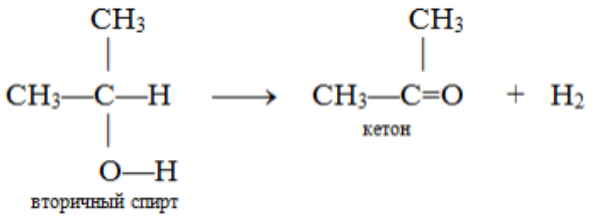


Третичные спирты в мягких условиях устойчивы к действию окислителей, в жестких условиях разрушаются, образуя при этом смесь кетонов и карбоновых кислот:



6. При пропускании паров первичных и вторичных спиртов над поверхностью наколенных мелкораздробленных металлов (Cu, Fe) происходит их дегидрирование:

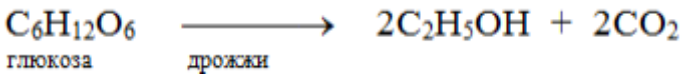




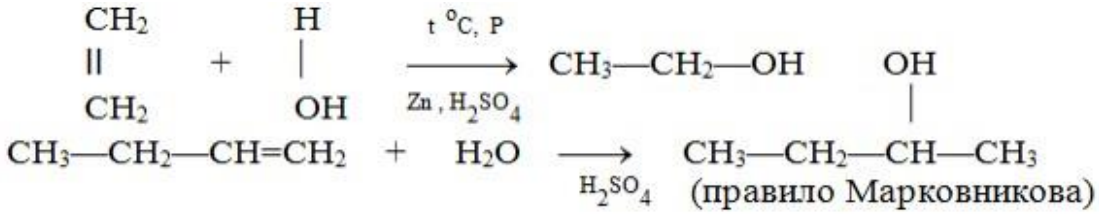
Способы получения

В свободном виде в природе спирты встречаются редко.

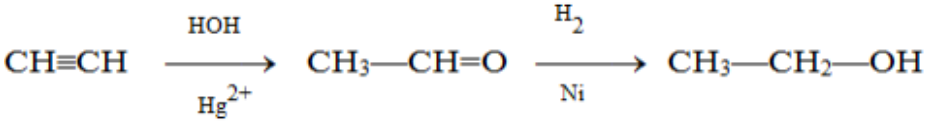
1. Большое количество этилового спирта, а также пропиловый, изобутиловый и амиловый спирты получают из природных сахаристых веществ в результате брожения. Например:



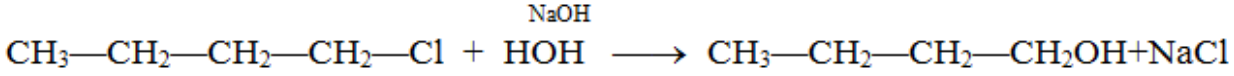
2. Из этиленовых углеводородов гидратацией:



3. Из ацетилена гидратацией (по реакции Кучерова):

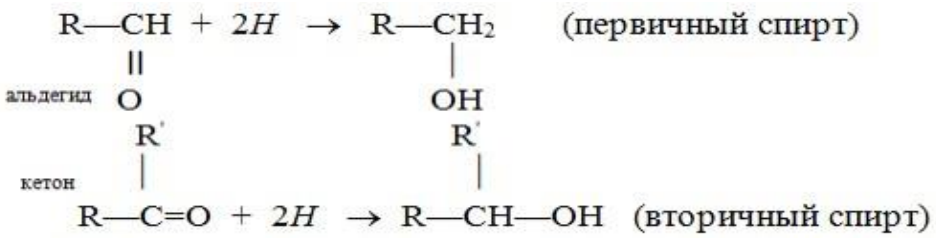


4. При гидролизе галогеналкилов:



(для смещения равновесия реакцию ведут в щелочной среде).

4. При восстановлении альдегидов*водородом в момент выделения* образуются первичные спирты, кетонов – вторичные:



Отдельные представители одноатомных спиртов

Метиловый спирт. **Следует отметить сильную ядовитость CH_3OH**. В то же время он используется как растворитель, из него получают формальдегид (необходимый для производства пластмасс), им денатурируют этиловый спирт и используют как горючее. В промышленности его получают из смеси CO и H_2 под давлением над нагретым катализатором (ZnO и др.), при сухой перегонке древесины (древесный спирт):

$CO + 2H_2 = CH_3OH$ (метанол)

(Пары спирта с воздухом образуют взрывоопасные смеси. ЛВЖ, $T_{всп.}$=8 °С).

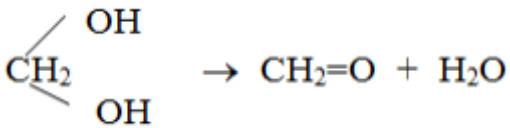
От контакта с сильными окислителями (дымящая HNO_3), CrO_3 и Na_2O_2 метанол самовозгорается.

Этиловый спирт (этанол, винный спирт). Бесцветная жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. С водой образует азеотроп (96 % C_2H_5OH + 4 % H_2O). Химическим способом (осушая CaO, $CuSO_4$, Ca) можно получить абсолютный спирт. Используется при получении каучуков, а также как растворитель, в парфюмерии (духи, одеколоны), горючее, дезинфицирующее средство, алкогольный напиток, на его основе готовят лекарства. (ЛВЖ, $T_{всп.}$=13 °С). С добавкой ядовитых дурно пахнущих веществ он называется денатуратом. Получают спирт в результате брожения сахаристых веществ, из целлюлозы (гидролизный спирт), гидратацией этилена в присутствии серной кислоты, восстановлением уксусного альдегида водородом, уксусный альдегид в свою очередь получают по реакции Кучерова с использованием ацетилена (см. стр. 66). *Добавка метилового и этилового спиртов к моторному топливу способствует полноте сгорания топлива и устраняет загрязнение атмосферы.*

Физиологически этиловый спирт действует на организм как наркотик, к которому появляется пристрастие, и который разрушает психику.

Многоатомные спирты

Двухатомные спирты называются гликолями, трехатомные – глицеринами. По международной заместительной номенклатуре двухатомные спирты называются алкандиолами, трехатомные – алкантриолами. Спирты сдвумя гидроксилами при одном углеродном атоме обычно в свободном виде не существуют; при попытках получить их они разлагаются, выделяя воду и превращаясь в соединение с карбонильной группой – альдегиды или кетоны:

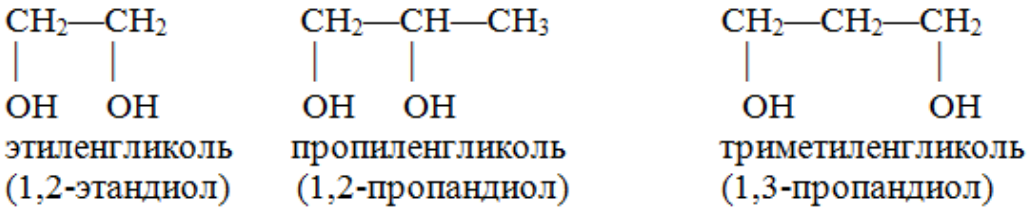


Трехатомные спирты с тремя гидроксилами при одном углеродном атоме еще более неустойчивы, чем аналогичные двухатомные, и в свободном виде неизвестны:



муравьиная кис-та

Поэтому первым представителем двухатомных спиртов является производное этана состава $C_2H_4(OH)_2$ с гидроксильными группами при различных углеродных атомах – 1,2-этандиол, или иначе - этиленгликоль (гликоль). Пропану соответствует уже два двухатомных спирта – 1,2-пропадиол, или пропиленгликоль, и 1,3-пропандиол, или триметиленгликоль:

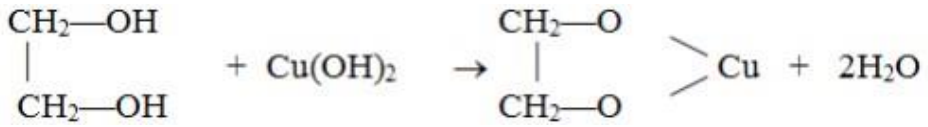


Гликоли, в которых две спиртовые гидроксильные группы расположены в цепи рядом – при соседних атомах углерода, называются a-гликолями (например, этиленгликоль, пропиленгликоль). Гликоли со спиртовыми группами, расположенными через один углеродный атом, называются b-гликолями (триметиленгликоль). И так далее.

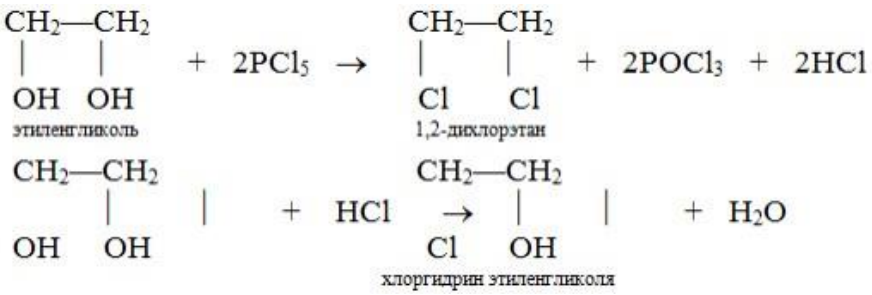
Среди двухатомных спиртов этиленгликоль представляет наибольший интерес. Он используется в качестве антифриза для охлаждения цилиндров автомобильных, тракторных и авиационных двигателей; при получении лавсана (полиэфир спирта с терефталевой кислотой).

Это бесцветная сиропообразная жидкость, не имеющая запаха, сладкая на вкус, ядовита. Смешивается с водой и спиртом. $T_{кип.}$=197 °C, $T_{пл.}$= —13 °C, d^{20}_4=1,114 г/см^3. Горючая жидкость.

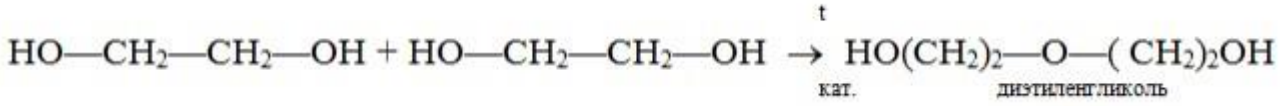
Дает все реакции, характерные для одноатомных спиртов, причем в них может участвовать одна или обе спиртовые группы. Вследствие наличия двух OH-групп гликоли обладают несколько более кислыми свойствами, чем одноатомные спирты, хотя и не дают кислой реакции на лакмус, не проводят электрического тока. Но в отличие от одноатомных спиртов они растворяют гидроксиды тяжелых металлов. Например, при приливании этиленгликоля к голубому студенистому осадку $Cu(OH)_2$ образуется синий раствор гликолята меди:



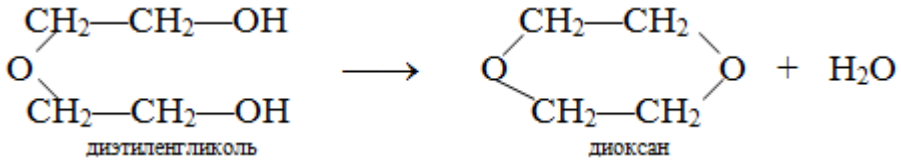
При действии PCl_5 хлором замещаются обе гидроксидьные группы, при действии HCl – одна и образуются так называемые хлоргидрины гликолей:



При дегидратации из 2-х молекул этиленгликоля образуется диэтиленгликоль:



Последний, может, выделяя внутримолекулярно одну молекулу воды, превращаться в циклическое соединение с двумя группами простого эфира – диоксан:



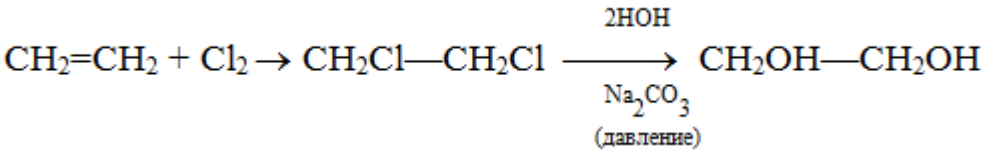
С другой сторон, диэтиленгликоль может реагировать со следующей молекулой этиленгликоля, образуя соединение тоже с двумя группами простого эфира, но с открытой цепью – триэтиленгликоль. Последовательное взаимодействие по такого рода реакции многих молекул гликоля приводит к образованию полигликолей – высокомелекулярных соединений, содержащих множество группировок простого эфира. Реакции образования полигликолей относятся к реакциям поликонденсации.
Полигликоли используются в производстве синтетических моющих средств, смачивателей, пенообразователей.

Окисление

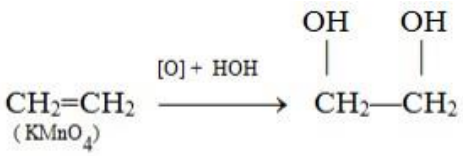
При окислении первичные группы гликолей превращаются в альдегидные, вторичные - в кетонные группы.

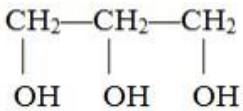
Способы получения

Этиленгликоль получают щелочным гидролизом 1,2-дихлорэтана, а последний – хлорированием этилена:



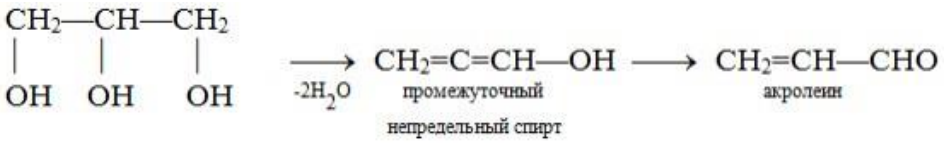
Из этилена этиленгликоль может быть получен и путем окисления в водном растворе (*реакция Е.Е. Вагнера, 1886)*:



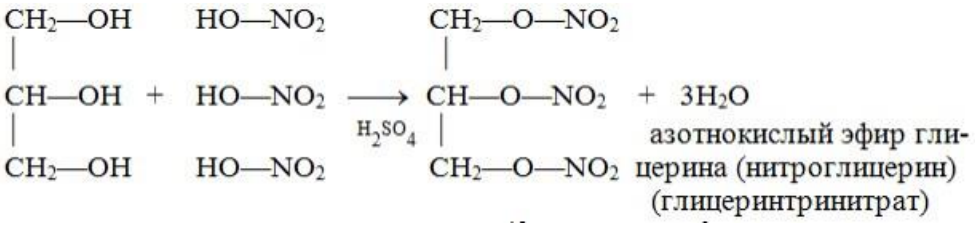
Глицерин 

1,2,3-пропантриол

В природе в свободном виде почти не встречается, но очень распространены и имеют большое биологическое и практическое значение его сложные эфиры с некоторыми высшими органическими кислотами – так называемые жиры и масла.
Используется в парфюмерии, фармации, в текстильной промышленности, в пищевой промышленности, для получения нитроглицерина и т.д. Это бесцветная горючая жидкость, без запаха, сладкая на вкус. (Следует сказать, что с увеличением числа групп ОН в молекуле сладость вещества увеличивается.) Очень гигроскопичен, смешивается с водой и спиртом. $T_{кип.}$ 290 °С (с разложением), d^{20}_4=1,26 г/см^3. (Температуры кипения более высокие, чем у одноатомных спиртов – больше водородных связей. Это ведет к более высокой гигроксопичности и более высокой растворимости.)
Глицерин нельзя хранить с сильными окислителями: контакт с этими веществами приводит к возникновению пожара. (Например взаимодействие с $KMnO_4$, Na_2O_2, $CaOCl_2$ приводит к самовоспламенению.) Тушить рекомендуется водой и пеной.
Кислотность спиртовых групп в глицерине еще выше. В реакциях может участвовать одна, две или три группы. Глицерин также как и этиленгликоль растворяет $Cu(OH)_2$, образуя интенсивно- синий раствор глицерата меди. Тем не менее, так же как одноатомные и двухатомные спирты, нейтрален на лакмус. Гидроксильные группы глицерина замещаются на галогены.
При действии водоотнимающих средств или при нагревании от глицерина отщепляется две молекулы воды (дегидратация). При этом образуется неустойчивый непредельный спирт с гидроксилом при углероде с двойной связью, который изомеризуется в непредельный альдегид акролеин (имеет раздражающий запах, как от дыма пригоревших жиров):



При взаимодействии глицерина с азотной кислотой в присутствии H_2SO_4 идет следующая реакция:



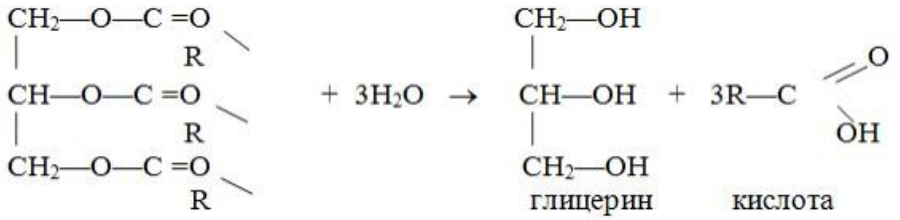
Нитроглицерин – тяжелое масло (d^{15}= 1,601 г/см^3), не растворяется в воде, но хорошо растворимое в спирте и других органических растворителях. При охлаждении кристаллизуется ($T_{пл.}$=13 °С), очень ядовит.
Нитроглицерин – сильное бризантное взрывчатое вещество. [Синтезировал это соединение Альфред Нобель. На производстве этого соединения он создал себе колоссальное состояние. Проценты от того капитала используются до сих пор в качестве премиального фонда Нобелевских премий]. При ударе и детонации он мгновенно разлагается с выделением огромного количества газов:

$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 12CO_2 + 6N_2 + O_2 + 10H_2O$$

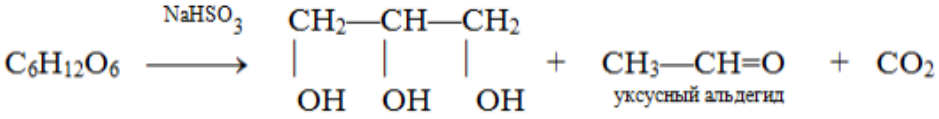
Для обеспечения безопасности при проведении взрывных работ им пользуются в виде так называемого динамита – смеси, состоящей из 75 % нитроглицерина и 25 % инфузорной

земли (горная порода из кремнистых оболочек диатомовых водорослей). 1 % спиртовый раствор нитроглицерина используется в качестве сосудорасширяющего средства, взрывчатыми свойствами не обладает.

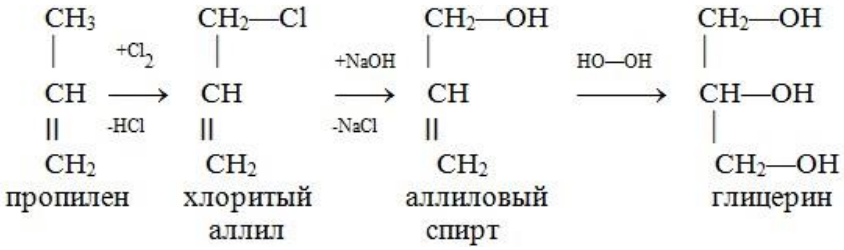
В технике глицерин получают гидролизом (омылением) природных жиров и масел:



Другой способ получения глицерина заключается в сбраживании глюкозы (полученной осахариванием крахмала) в присутствии, например, бисульфита натрия по схеме:



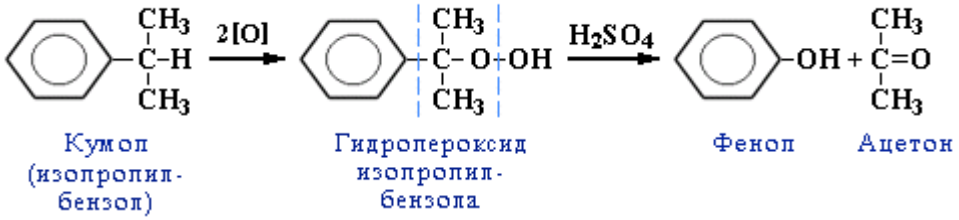
При этом C_2H_5OH почти не образует. В последнее время глицерин получают и синтетическим путем исходя из пропилена газов крекинга или пропилена, получаемого из природных газов. По одному из вариантов синтеза, пропилен хлорируют при высокой температуре (400-500 °С), полученный хлористый аллил путем гидролиза переводят в аллиловый спирт. На последний действуют перекисью водорода, которая в присутствии катализатора и при умеренном нагревании присоединяется к спирту по двойной связи с образованием глицерина:



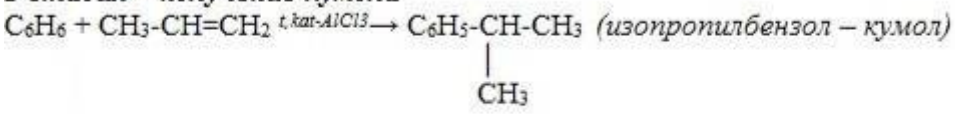
Фенолы – гидроксилпроизводные ароматических углеводородов, в которых группа OH связана с атомом углерода ароматического ядра.

Получение фенола *в промышленности*

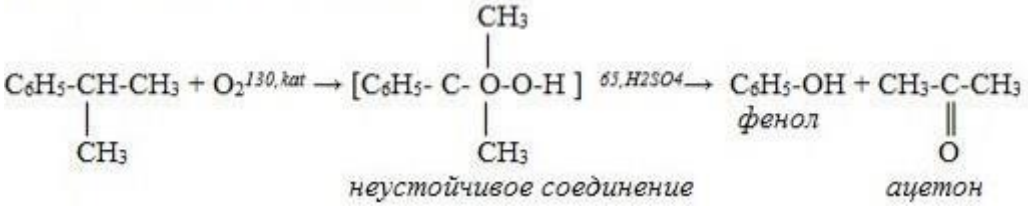
1). Кумольный способ получения фенола (СССР, Сергеев П.Г., Удрис Р.Ю., Кружалов Б.Д., 1949 г.). Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



1 стадия – получение кумола



2 стадия – каталитическое окисление



2). Из каменноугольной смолы(как побочный продукт – выход мал):

$C_6H_5ONa + H_2SO_4$(разб) → $C_6H_5 – OH + NaHSO_4$

фенолят натрия

(продукт обработки смолы едким натром)

3). Из галогенбензолов*:*

C_6H_5-Cl + NaOH^{t,p} → $C_6H_5 – OH$ + NaCl

4). Сплавлением солей ароматических сульфокислот с твёрдыми щелочами*:*

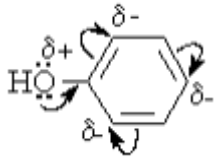
C_6H_5-SO_3Na + NaOH ^{t} → $Na_2SO_3 + C_6H_5 – OH$

натриевая соль

бензолсульфокислоты

Физические свойства и строение

Фенолы – жидкие или кристаллические вещества с сильным характерным запахом. При хранении на воздухе быстро темнеют из-за окисления. Ограниченно растворимы в воде.



Гидроксигруппа и ароматическое кольцо образуют сопряженную систему. Гидроксигруппа проявляет электронодонорные свойства за счет +М-эффекта, который превышает по силе –I-эффект.

Фенол и его гомологи – полярные соединения. Дипольный момент направлен в сторону бензольного кольца. Взаимодействии неподеленной пары электронов кислорода с -системой кольца обусловливает электронодонорные свойства этих соединений. Энергия ионизации фенола составляет 8,5-8,6 эВ, что ниже, чем у бензола и спиртов.

Химические свойства фенола

I. Свойства гидроксильной группы

Кислотные свойства – выражены ярче, чем у предельных спиртов (окраску индикаторов не меняют):

– **С активными металлами-**

$2C_6H_5$-OH + 2Na → $2C_6H_5$-ONa + H_2

фенолят натрия

– **Со щелочами -**

C_6H_5-OH + NaOH*(водн. р-р)* ↔ C_6H_5-ONa + H_2O

! Фенoляты – соли слабой карболовой кислоты, разлагаются угольной кислотой –

C_6H_5-ONa + H_2O + CO_2 → C_6H_5-OH + $NaHCO_3$

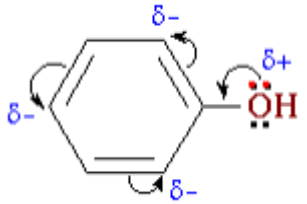
По кислотным свойствам фенол превосходит этанол в 10^6 раз. При этом во столько же раз уступает уксусной кислоте. В отличие от карбоновых кислот, фенол не может вытеснить угольную кислоту из её солей

C_6H_5-OH + $NaHCO_3$ = реакция не идёт – прекрасно растворяясь в водных растворах щелочей, он фактически не растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия.

Кислотные свойства фенола усиливаются под влиянием связанных с бензольным кольцом электроноакцепторных групп (NO_2^-, Br^-)

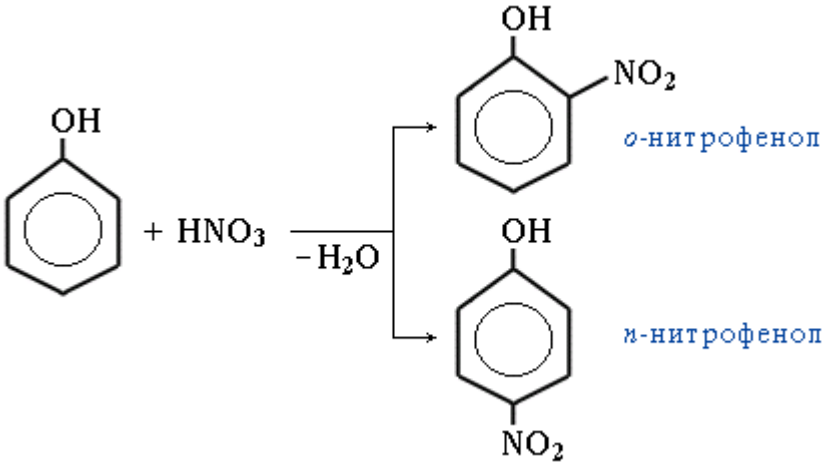
II. Свойства бензольного кольца

1). Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы (см. выше), но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто-* и *пара*-положениях (+*M*-эффект ОН-группы):

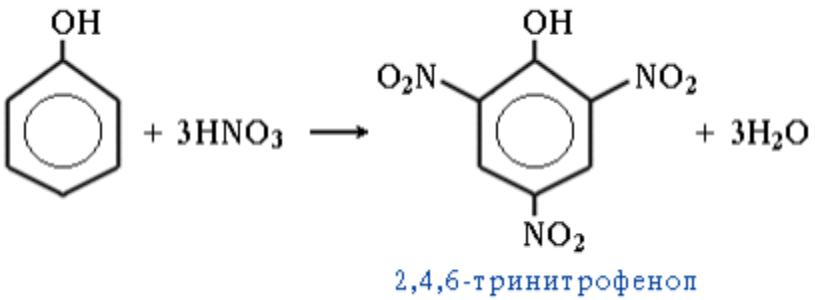


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце.

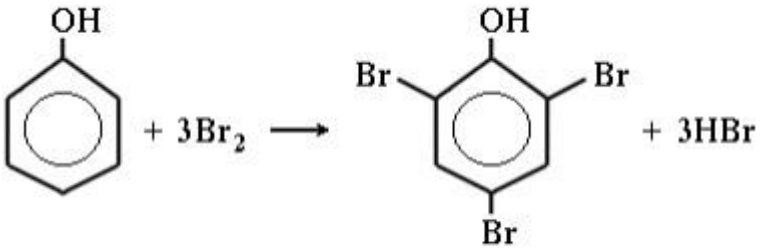
Нитрование. Под действием 20% азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь *орто-* и *пара*-нитрофенолов:



При использовании концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (*пикриновая кислота*):



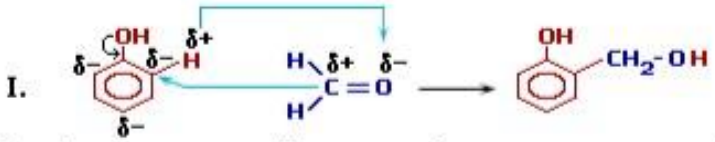
Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (качественная реакция на фенол):



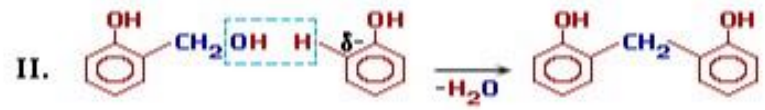
2,4,6-трибромфенол

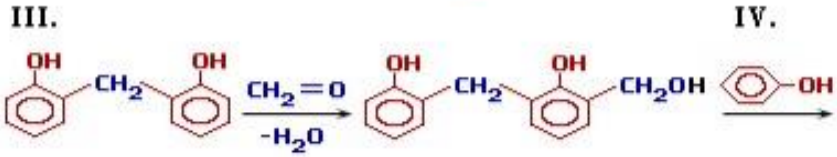
Конденсация с альдегидами. Например:

Конденсация фенола с формальдегидом



Для фенола реакция I - электрофильное замещение (S_E), для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).





и так далее . . .

Фенолформальдегидные смолы

2). Гидрирование фенола

$C_6H_5\text{-}OH + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ 170^oC} C_6H_{11} - OH$ *циклогексиловый спирт (циклогексанол)*

III. Качественная реакция **- обнаружение фенола**

$6C_6H_5\text{-}OH + \mathbf{FeCl_3} \rightarrow \mathbf{[Fe(C_6H_5\text{-}OH)_3](C_6H_5O)_3} + 3HCl$

$FeCl_3$ - *светло-жёлтый раствор*

$[Fe(C_6H_5\text{-}OH)_3](C_6H_5O)_3$ - *фиолетовый раствор*

Применение фенолов

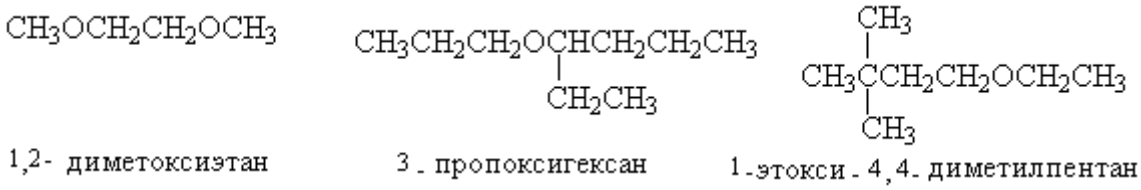
1. Производство синтетических смол, пластмасс, полиамидов
2. Лекарственных препаратов
3. Красителей
4. Поверхностно-активных веществ
5. Антиоксидантов
6. Антисептиков
7. Взрывчатых веществ

Простые эфиры

Согласно тривиальной номенклатуре простые эфиры называют по радикалам, связанным с атомом кислорода, добавляя слово "эфир".

$(CH_3)_2CHOC_2H_5$	$CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3$	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$
изопропилэтиловый эфир	н-бутилметиловый эфир	диизопропиловый эфир

По номенклатуре ИЮПАК эфиры рассматривают как алкоксиалканы. Корень слова определяет самая длинная алкильная группа.



1,2- диметоксиэтан 3 - пропоксигексан 1-этокси - 4,4- диметилпентан

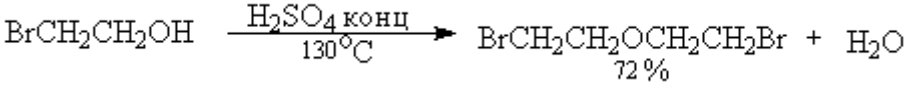
Простые эфиры относятся к числу малореакционноспособных веществ и стабильны по отношению ко многим реагентам, но они чувствительны по отношению к кислороду и легко образуют взрывчатые гидроперекиси, которые являются причиной взрыва при неосторожном обращении.

Получение простых эфиров

Существует три общих метода получения простых эфиров: межмолекулярная дегидратация спиртов, алкоксимеркурирование алкенов и реакция Вильямсона.

А. ***Межмолекулярная дегидратация спиртов***

Это наиболее старый способ получения простых эфиров пригоден для получения симметричных простых эфиров из неразветвленных первичных спиртов.

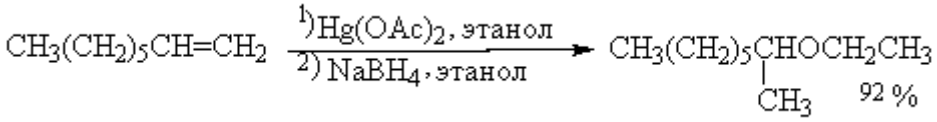


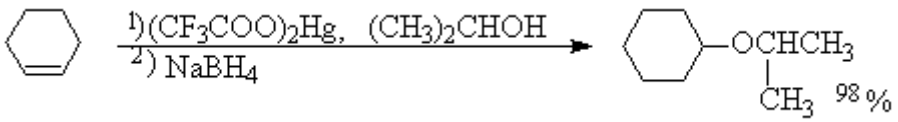
Третичные спирты в этих условиях образуют алкены в результате внутримолекулярной дегидратации. Межмолекулярная дегидратация имеет крайне ограниченное применение в практике. В промышленности этим способом получают диэтиловый, дибутиловый и ряд простейших эфиров,

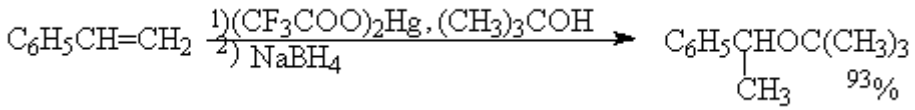
Б. ***Алкоксимеркурирование алкенов***

Алкоксимеркурирование алкенов по существу аналогично оксимеркурированию, где роль "внешнего" нуклеофильного агента выполняет спирт, который используют в качестве растворителя. Для получения эфиров, содержащих третичную или вторичную алкильную группу в качестве электрофильного агента целесообразно использовать трифторацетат ртути.

Демеркурирование осуществляет с помощью боргидрида натрия. Суммарный результат соответствует присоединению спирта по двойной связи алкена в соответствии с правилом Марковникова.

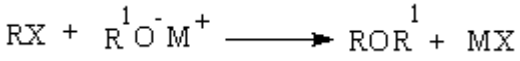




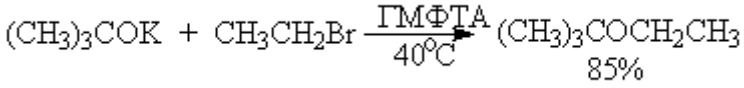


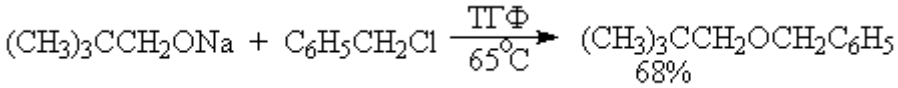
Синтез простых эфиров по Вильямсону

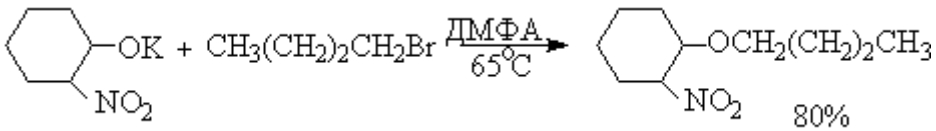
Синтез простых эфиров по Вильямсону заключается во взаимодействии алкилгалогенидов с алкоголятами щелочных металлов. По существу реакция Вильямсона представляет собой классический пример S_{N2} замещения у насыщенного атома углерода.



Так можно получать как симметричные, так и несимметричные эфиры.

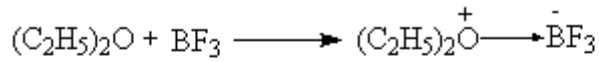


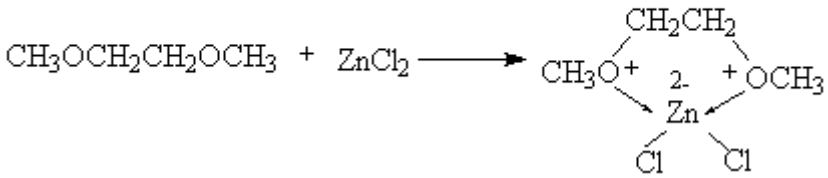




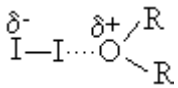
Свойства простых эфиров

В химическом отношении простые эфиры характеризуются высокой инертностью по отношению ко многим реагентам, особенно основной природы. Они не расщепляются металлоорганическими соединениями, гидридами и амидами щелочных металлов, а также комплексными гидридами бора и алюминия. Простые эфиры практически незаменимы в качестве растворителей при получении магнийорганических и других металлоорганических соединений, а также для реакций восстановления алюмогидридами и его производными. Сольватирующая способность эфиров как растворителей основана на их свойствах жестких оснований Льюиса. Эфиры образуют очень прочные комплексы с жесткими кислотами Льюиса - BF_3, $AlBr_3$, AlR_3, $SbCl_5$, SbF_5, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ и т.д. состава 1:1 или 2:1.

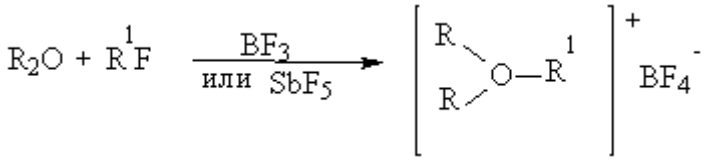




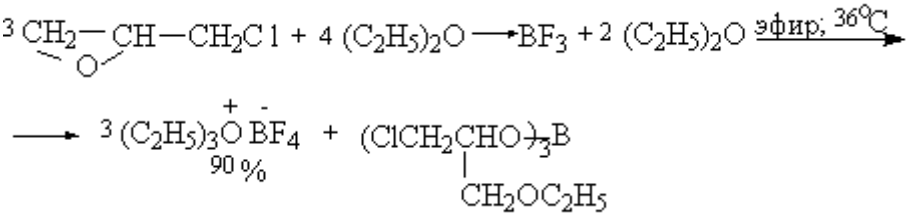
Как основания Льюиса простые эфиры образуют комплексы с галогенами, в которых эфир играет роль донора, а галоген акцептора. Раствор иода в эфире окрашен в коричневый цвет в отличие от фиолетовой окраски иода в растворах в алканах.



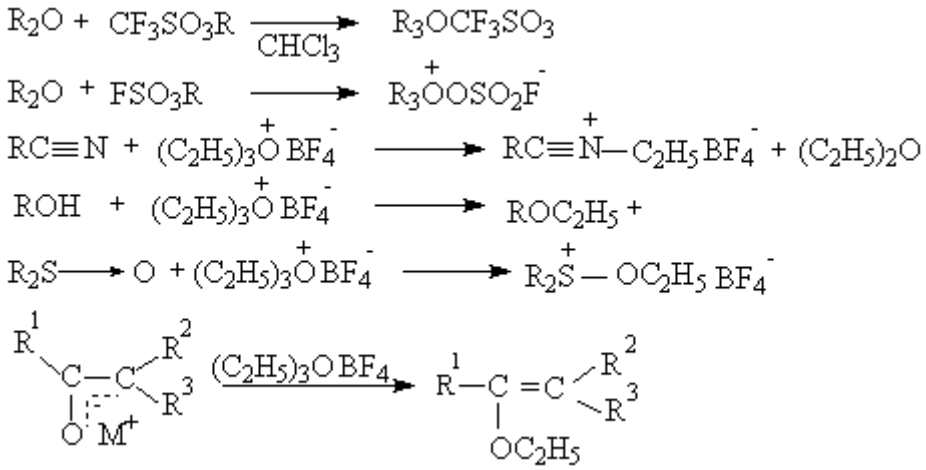
Сдвиг максимума поглощения при комплексообразовании позволяет оценить прочность комплекса. Кроме того в ультрафиолетовой области появляется новая полоса поглощения, называемой полосой переноса заряда. Такие комплексы получили название комплексов с переносом заряда (КПЗ). Эфиры образуют соли триалкилоксония при взаимодействии с очень сильными алкилирующими агентами.



Триэтилоксонийборфторид легко получается при взаимодействии эфирата трехфтористого бора с эпихлоргидрином в абсолютном эфире.



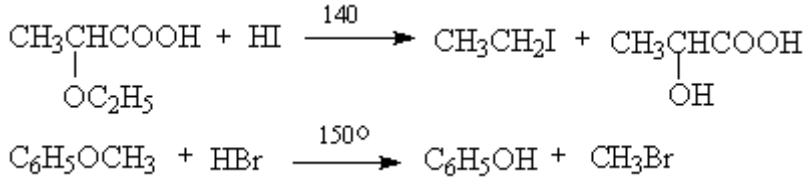
В настоящее время соли триалкилоксония получают при взаимодействии простых эфиров с алкилтрифлатами или алкилфторсульфонатами. Катион триалкилоксония - сильнейший алкилирующий агент почти для любого, даже слабого нуклеофильного агента.



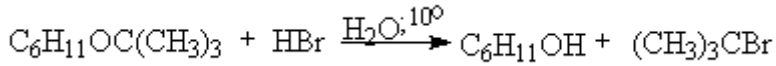
На способности простых эфиров давать соли оксония основаны способы расщепления простых эфиров под действием бромистоводородной или иодистоводородной кислот, а также тригалогенидов бора.

1. Кислотное расщепление простых эфиров

Простые эфиры расщепляются при нагревании до 120-150° с концентрированными водной 48% HBr или HI. В столь же жестких условиях расщепляются простые эфиры фенолов.

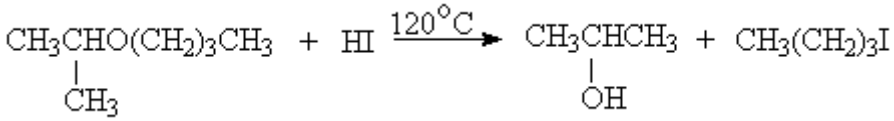


Однако эфиры, содержащие третичную алкильную группу, расщепляются очень легко.



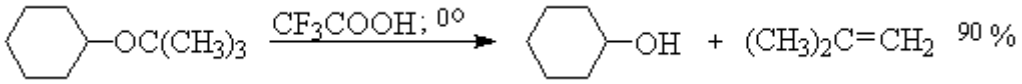
Кислотное расщепление простых эфиров следует рассматривать как реакцию нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. В зависимости от природы алкильных групп, связанных с кислородом, реализуется либо S_N1, либо S_N2- механизмы. Если эфир содержит первичные или вторичные алкильные группы, реализуется S_N2-

механизм, в котором бромид- или иодид-ион атакует протонированную форму эфира по менее замещенному атому углерода. В этом случае расщепление отличается высокой региоселективностью и, как правило, образуется только один их двух возможных спиртов (вторичный) и первичный алкилгалогенид.

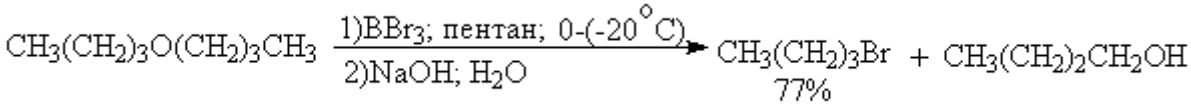


Хлорид- и фторид-ионы в воде сильно сольватированы за счет водородных связей и обладают недостаточной нуклеофильностью для кислотного расщепления простых эфиров по S_N2- механизму.

Простые эфиры с третичной алкильной, бензильной или аллильной группами реагируют по S_N1- механизму с образованием карбокатиона в качестве интермедиата. Эти реакции идут в мягких условиях, а в качестве кислотного агента можно использовать трифторуксусную кислоту.

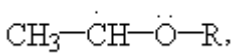


В препаративном отношении гораздо более удобными реагентами для расщепления эфиров являются BCl_3 или BBr_3. В этих случаях расщепление проходит уже при -20°C. Это особенно необходимо при наличии других функциональных групп или тогда, когда возможна изомеризация углеродного скелета.

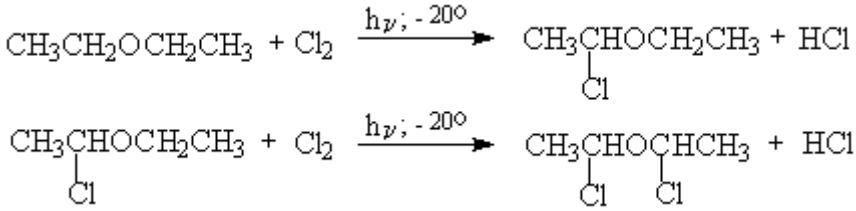


2. Радикальные реакции простых эфиров

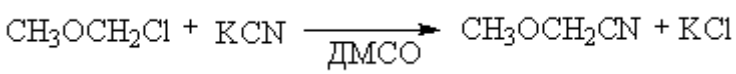
Подобно алканам простые эфиры вступают в реакции радикального замещения, однако галогенирование эфиров отличается региоселективностью и осуществляется в а-положение по отношению к атому кислороду. Столь высокая региоселективность галогенирования объясняется относительной стабильностью радикала



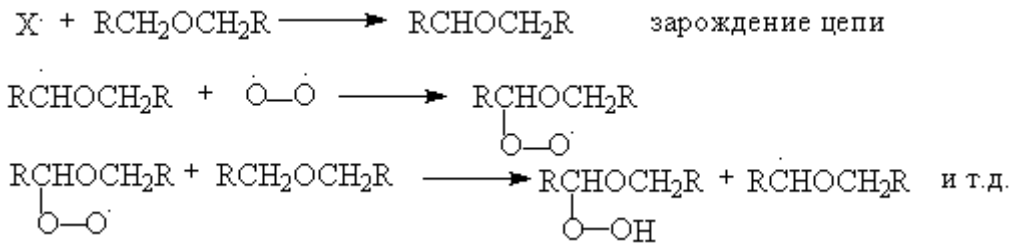
где неспаренный электрон на 2p-орбитали перекрывается с неподеленной парой 2p-электронов атома кислорода.



Атом галогена в а-галогензамещенных эфирах легко замещается под действием различных нуклеофилов, например:



Простые эфиры проявляют повышенную склонность к автоокислению в присутствии кислорода с образованием перекисей. Эта реакция протекает по цепному радикальному механизму.



Аутоокисление эфиров представляет большую опасность при работе с эфирами, поскольку гидроперекиси, накапливающиеся при перегонке, могут детонировать при слабом нагреве. Поэтому они должны быть тщательно удалены из любого простого эфира до перегонке с помощью восстановителей: солей железа (II) или олова (II).

Контрольные вопросы:

1. По каким признакам классифицируют спирты?
2. К какому виду фенолов относится фенол?

Рекомендуемая литература:

1. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы: учебник для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 143 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09419-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/585896/p.28

2. Гаршин, А. П. Органическая химия: учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 189 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20434-6. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/584325/p.3

3. Каминский, В. А. Органическая химия: учебник для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 583 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20926-6. — Текст: электронный — URL: https://urait.ru/bcode/590051/p.528.

4. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-53553-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/508910.

5. Реутов, О.А. и др. Органическая химия: В 4-х ч. /О.А. Реутов, А.И Курц, К.П. Бутин.- 3-е изд.- М.:БИНОМ, 2011.