

9. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры – соединения общей формулы R–O–R₁; Ar–O–R; Ar–O–Ar, в которых углеводородные радикалы соединены между собой атомом кислорода (эфирным кислородом – C – O – C –). Их можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в гидроксиле оксисоединения – на радикал.

Соединенные кислородом радикалы могут быть предельными, непредельными, циклическими, ароматическими. Есть циклические эфиры, в молекулах которых эфирный кислород замыкает карбоцикл, т.е. гетероциклические соединения.

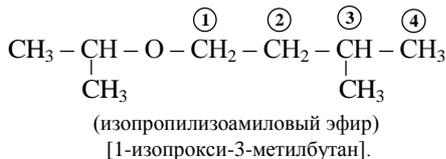
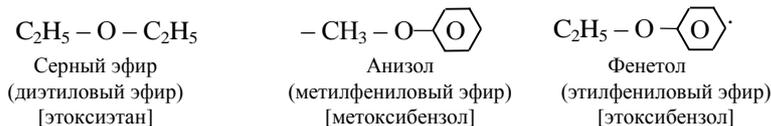
9.1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Изомерия простых эфиров связана с изомерией их радикалов.

По р.н. названия простых эфиров образуются от названий радикалов. Для м.н. группы (–OR) называются алкоксигруппами



Многие эфиры с несложными радикалами имеют широко употребляемые тривиальные названия.

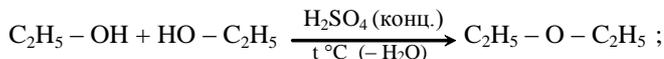


9.2. ПОЛУЧЕНИЕ

Низшие простые эфиры в природе не встречаются, хотя во многих сложных природных молекулах содержатся различные алкокси- и арилоксигруппы.

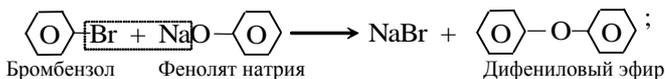
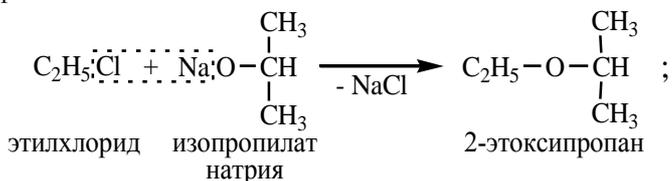
Получают простые эфиры синтетическими способами:

– межмолекулярной дегидратацией спиртов

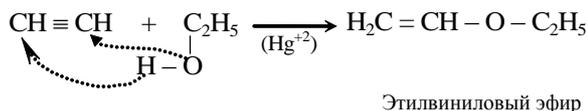
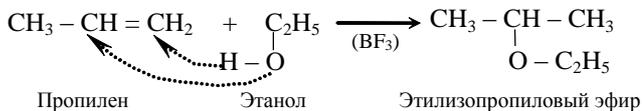


Серный эфир

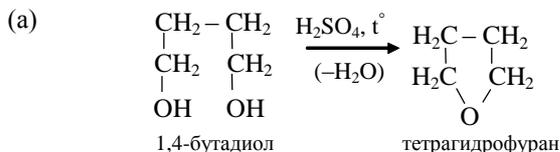
– по Вильямсону – взаимодействием галогеналкилов с алкогодлятами или фенолятами:

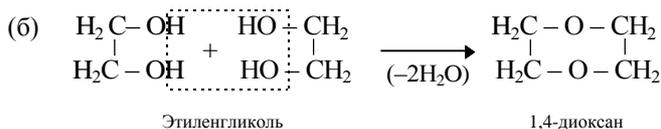


– присоединением спиртов к алкенам и алкинам



– циклические эфиры получают дегидратацией многоатомных спиртов, как (а) внутри, так и (б) межмолекулярной

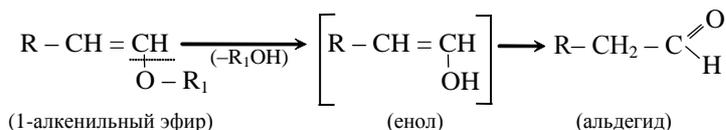




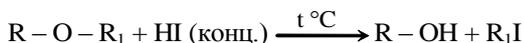
9.3. СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Первые эфиры – диметиловый и метилэтиловый – газы; начиная с диэтилового – жидкости с невысокими температурами кипения и приятными запахами, плохо растворимы в воде, хорошо – во многих органических растворителях, сами таковыми являются и в этом качестве широко используются.

Простые эфиры – довольно инертные вещества: на холоде не взаимодействуют с металлическим натрием, с PCl_5 , с большинством разбавленных кислот и щелочей, очень трудно гидролизуются. Исключение – 1-алкенильные эфиры, которые гидролизуются в кислой среде с образованием альдегидов

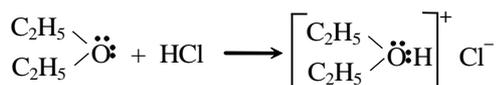


Одно из общих свойств простых эфиров – разложение их при нагревании с HI с образованием спирта и алкилиодида

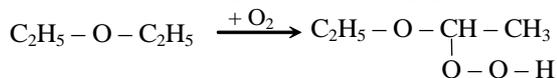


(при этом иод соединяется с меньшим радикалом).

Сильные кислоты дают с простыми эфирами продукты присоединения типа оксониевых солей (эфираты)



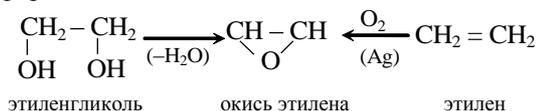
При хранении на свету эфиры медленно окисляются на воздухе с образованием крайне взрывчатых гидроперекисей, что может быть причиной несчастного случая при перегонке эфира



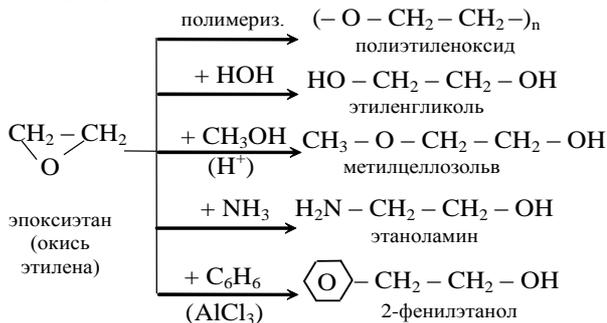
Гидроперекись эфира легко обнаруживается по посинению иод-крахмальной пробы (KI + крахмал) и удаляется перед перегонкой раствором едкой щелочи или восстановителя (FeSO₄, Na₂SO₃ и др.).

9.4. ЭПОКСИДЫ (ОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ)

Эпоксисоединения $R-\text{CH}-\text{CH}-R$ получают дегидратацией α-гликолей или окислением этиленовых углеводородов и резко отличаются по своим свойствам от других циклических (а тем более ациклических) эфиров.



Окись этилена – исключительно реакционноспособное соединение, вступает в реакции полимеризации (эпоксидные смолы) и присоединения, идущие с разрывом цикла



9.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Так как многие простые эфиры являются весьма химически инертными веществами, они широко используются как органические растворители, прежде всего диэтиловый эфир, тетрагидрофуран и диоксан.

Этиленгликоль и его производные (эпоксиды) употребляются в качестве сырья для получения высококипящих моноалкиловых эфиров этиленгликоля (метилцеллозольва) и карбитолов R-OCH₂CH₂-OCH₂CH₂OH,

используемых для растворения эфиров целлюлозы и для получения эпоксидных смол.

Простые эфиры фенолов и нафтолов имеют своеобразные запахи и применяются в парфюмерии.