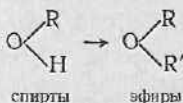


Глава XIV

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И ЭФИРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Замещая в молекуле спирта атом водорода гидроксильной группы на какой-либо радикал, получаем различные эфиры:

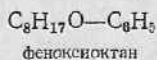
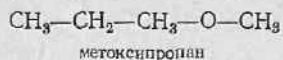


В зависимости от характера радикала R' различают три типа эфиров:

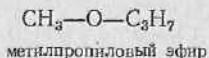
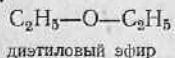
- 1) простые эфиры, R' — углеводородный радикал;
- 2) сложные эфиры неорганических кислот, R' — остаток неорганической кислородсодержащей кислоты: азотной (—NO₂), азотистой (—NO), серной (—SO₃H) и т. п.;
- 3) сложные эфиры карбоновых кислот, R' — остаток карбоновой кислоты — ацил, например CH₃CO—, C₂H₅CO— и т. д.

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

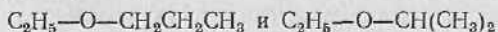
Согласно номенклатуре ЮПАК, простые эфиры называют, прибавляя к названию старшего (наиболее длинного) углеводородного радикала в качестве приставки название алкоксигруппы (R—O) или для эфиров фенолов — арилоксигруппы (Ar—O). Например,



Простые эфиры называют также, используя названия радикалов и слово «эфир»:



Помимо обычной изомерии, обусловленной строением углеводородных радикалов, например



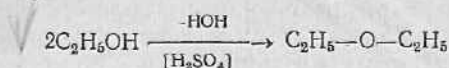
у эфиров имеется еще один вид изомерии, называемый *метамерией*. Так, названные выше диэтиловый и метилпропиловый эфиры являются метамерами.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Общим способом получения эфиров является действие алкоголятов на алкилгалогениды:



Диэтиловый эфир (серный эфир) получают действием серной кислоты на этиловый спирт:




3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температура кипения простых эфиров значительно ниже, чем соответствующих спиртов (см. табл. 20), несмотря на то что эфиры содержат удвоенное число атомов углерода. Это объясняется тем, что из-за отсутствия подвижного атома водорода они не образуют водородных связей. Низшие члены гомологического ряда хорошо растворимы в воде (диметиловый эфир и тетрагидрофуран смешиваются с ней), диэтиловый эфир умеренно растворим в воде (6%).

Таблица 20

Свойства простых эфиров

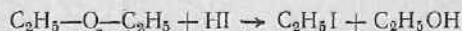
Эфир	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
Диметиловый эфир	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	-137	-24	0,7142
Диэтиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	-116	+35	
Тetraгидрофуран*		—	65	0,8881

* Строго говоря, тетрагидрофуран относится к классу гетероциклов, но в связи с тем, что в главе «Гетероциклы» будут рассмотрены только ароматические гетероциклы, мы сочли возможным упомянуть о нем в этой главе, тем более что по свойствам он очень близок к эфирам.

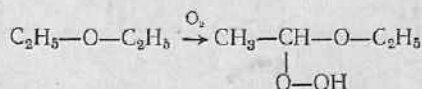
4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционная способность эфиров невелика. Они не изменяются при нагревании с водой, щелочами и разбавленными кислотами. В отличие от спиртов при взаимодействии с металлическим натрием в обычных условиях они не выделяют водорода.

Только концентрированная иодистоводородная кислота разлагает эфиры:



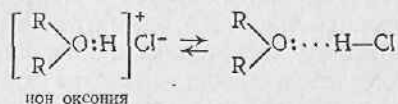
При хранении простые эфиры медленно окисляются кислородом воздуха, образуя крайне взрывчатые гидроперекиси, которые могут послужить причиной несчастного случая при перегонке эфира:



Эфиры перед использованием всегда необходимо проверять на присутствие перекисей реакцией с KI в присутствии крахмала.

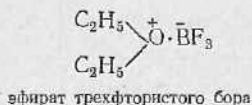
Своеобразно отношение простых эфиров к концентрированным протонным кислотам: эфиры растворяются в них с выделением тепла. При этом образуются непрочные соединения солеобразного характера—*оксониевые соединения* (по аналогии с аммониевыми соединениями).

Образование оксониевых соединений можно представить следующим образом. У эфирного атома кислорода имеется пара неподеленных электронов: протон кислоты образует связь с этой парой, в результате чего получается непрочный оксониевый положительно заряженный ион:



Оксониевая соль находится в равновесии с системой, состоящей из молекул эфира и кислоты, связанных водородной связью. Только этим можно объяснить малую электропроводность оксониевых солей.

По такому же типу построено и соединение эфира с трехфтористым бором:



В соединениях этого типа имеется типичная координационная связь (см. гл. I).

5. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

В связи с прочностью связи С—О—С в простых эфирах их химическая идентификация затруднена. Применяют реакцию в жестких условиях с HI с образованием алкилиодидов.

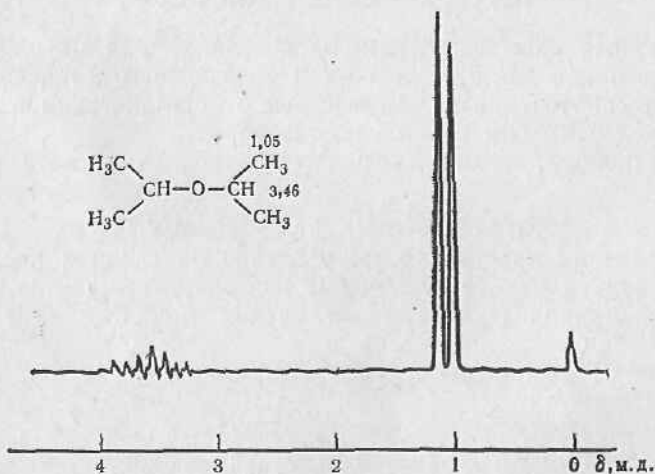


Рис. 48. ПМР-спектр диизопропилового эфира ($J = 6,1$ гц)

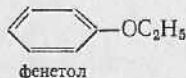
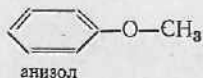
В ИК-спектре простые эфиры обычно имеют интенсивную полосу поглощения в области $1150-1070\text{ см}^{-1}$, вызванную асимметричными валентными колебаниями группировки $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

В УФ-области поглощение простых эфиров лежит в труднодоступной коротковолновой части спектра и поэтому не применяется для идентификации.

Кислород в простых эфирах в спектрах ПМР оказывает такое же влияние на соседнюю алкильную группу, как и гидроксильная группа. На рис. 48 приведен спектр ПМР диизопропилового эфира. На нем отчетливо видны дублет от четырех эквивалентных групп CH_3 ($J = 6,1\text{ гц}$, интенсивность 12 протонов) и септет двух эквивалентных групп CH , обусловленный расщеплением на соседних 6 протонах ($J = 6,1\text{ гц}$, интенсивность 2 протона).

6. ЭФИРЫ ФЕНОЛОВ

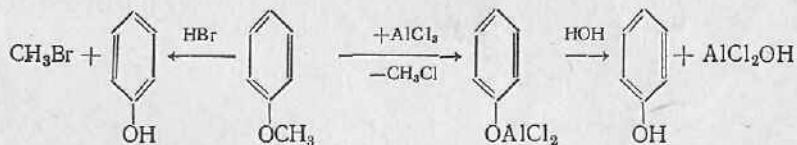
Простейшие эфиры фенолов



могут быть получены обычной реакцией алкилирования фенолята иодистым алкилом:



Простые эфиры фенолов, как и простые эфиры спиртов, мало реакционноспособные соединения, но разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ в них происходит все же несколько легче. Отщепление алкильной группы можно осуществить действием AlCl_3 или концентрированной HBr :



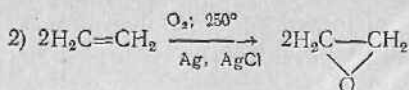
7. ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

Формально окись этилена $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ представляет собой внутренний эфир

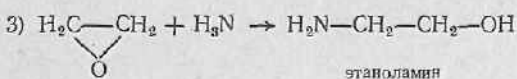
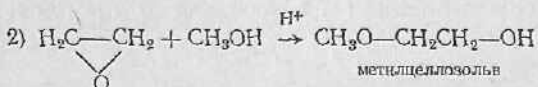
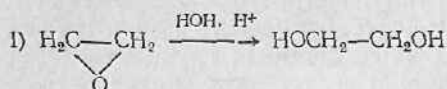


этиленгликоля $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Получают ее двумя способами:





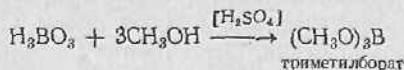
Окись этилена — низкокипящее вещество (т. кип. 11°C) с эфирным запахом. В отличие от простых эфиров она очень реакционноспособна. Это объясняется большой напряженностью цикла (как в циклопропане). Атака как нуклеофильных, так и электрофильных агентов приводит к разрыву связи $\text{C}-\text{O}$:



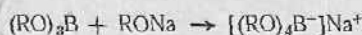
Другие циклические эфиры с ненапряженными циклами обладают очень малой реакционной способностью.

8. ЭФИРЫ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

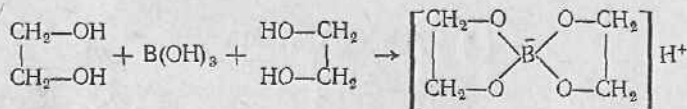
Эфиры борной кислоты — *триалкилбораты* — получают при нагревании борной кислоты и спиртов в присутствии серной кислоты:



Как элемент III группы, бор имеет три валентных электрона и, следовательно, в $(\text{RO})_3\text{B}$ у бора не октет, а секстет электронов. Поэтому $(\text{RO})_3\text{B}$ легко присоединяют алкоксид-анион с образованием устойчивых солей:



Тем же объясняется и образование так называемых *боратных комплексов* этиленгликолем, глицерином и другими полигидроксилсодержащими соединениями, у которых два соседних гидроксила находятся в *цис*-положении:



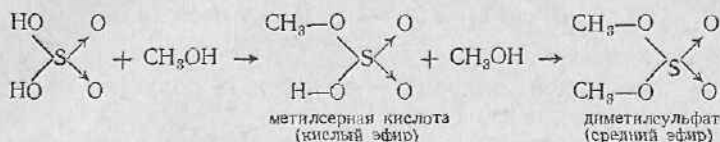
Образующийся эфир (боратный комплекс) ведет себя как сильная кислота. Эта реакция очень важна для установления конфигурации сахаров.

Эфиры борной кислоты, как, впрочем, и эфиры всех других неорганических кислот, гидролизуются под действием водных щелочей:

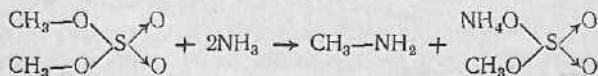


9. ЭФИРЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

При взаимодействии концентрированной серной кислоты и спиртов можно получить кислые и средние эфиры:



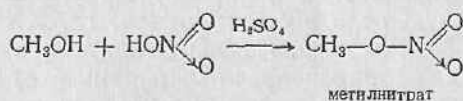
Одна из связей $\text{H}_3\text{C—O—}$ в диметилсульфате очень лабильна (реакционноспособна) к действию нуклеофильных агентов и поэтому диметилсульфат широко применяется в качестве метилирующего агента:



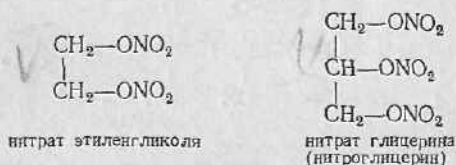
Диметилсульфат очень ядовит и при работе с ним надо соблюдать осторожность, избегая попадания его на кожу.

10. ЭФИРЫ АЗОТНОЙ И АЗОТИСТОЙ КИСЛОТ

При действии на спирты смеси азотной и серной кислот легко образуются эфиры, носящие общее название *нитратов*.

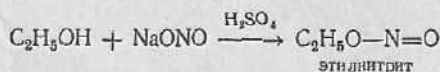


Все эфиры азотной кислоты сильно взрывчаты, особенно это относится к эфирам многоатомных спиртов:



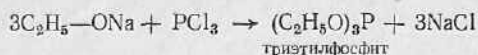
Сам нитроглицерин очень легко взрывается, поэтому применяется не в чистом виде, а в смеси с кизельгуром (пористый SiO_2) или другими пористыми веществами, такие смеси называются *динамитом*.

Эфиры азотистой кислоты называются *нитритами*, они способны понижать кровяное давление:

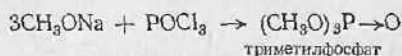


11. ЭФИРЫ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА

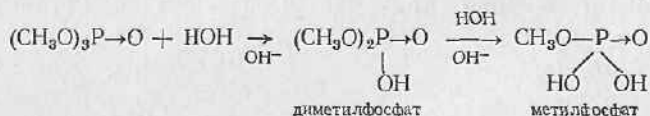
Эфиры фосфористой кислоты — *фосфиты* — легко получают при взаимодействии PCl_3 с алкоголями:



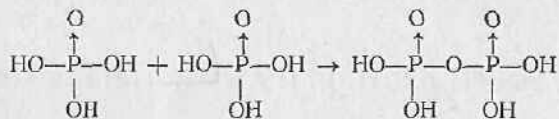
Эфиры фосфорной кислоты — *фосфаты* — получают действием алкоголей на хлорокись фосфора:



Постепенным гидролизом можно получить и кислые эфиры:



Фосфорная кислота способна к ангидризации с образованием пиррофосфорной кислоты:



Некоторые производные сложных органических оснований, содержащие остатки фосфорной и пиррофосфорной кислот, играют исключительно важную роль в биохимии (см. гл. XXV). Дело в том, что связь $-P-O-P-$ очень реакционноспособна; при переносе каждой молекулы фосфорной кислоты, например от аденозинтрифосфата на другую молекулу, выделяется значительное количество энергии: около 10 ккал/моль. В биохимии такие связи называются *макроэргическими связями*:

