

РОЗДІЛ 10. ЕТЕРИ, ОРГАНІЧНІ ОКСИДИ Й ПЕРОКСИДИ

10.1 Етери

Етери – це органічні сполуки, у яких два вуглеводневих залишки зв'язані між собою через атом оксигену. Їх загальна формула – $R-O-R'$, де залишки R та R' можуть бути однаковими або різними.

Ізомерія етерів залежить від будови вуглеводневих радикалів, зв'язаних з оксигеном.

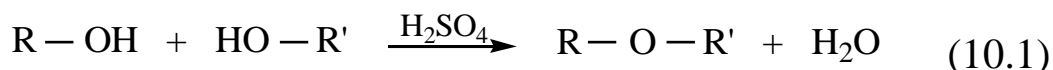
За систематичною номенклатурою їх називають за назвою алкану, з яким зв'язана алкоксигрупа ($R-O-$). Причому в основі назви лежить алкан з найбільшою довжиною вуглеводневого ланцюга. За раціональною номенклатурою назва утворюється з двох вуглеводневих залишків з додаванням слова “етер” (табл.10.1).

Таблиця 10.1

Формула	Назви етерів	
	ІUPAC	Раціональна
CH_3-O-CH_3	Метоксиметан	Диметилловий етер
$CH_3-O-C_2H_5$	Метоксиетан	Етилметилловий етер
$C_2H_5-O-C_2H_5$	Етоксиетан	Діетилловий етер
$C_2H_5-O-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$	2-Етоксипропан	Етилізопропіловий етер
$C_2H_5-O-C_3H_7$	1-Етоксипропан	Етилпропіловий етер
$C_2H_5-O-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$	2-Етоксипутан	втор-Бутилетиловий етер

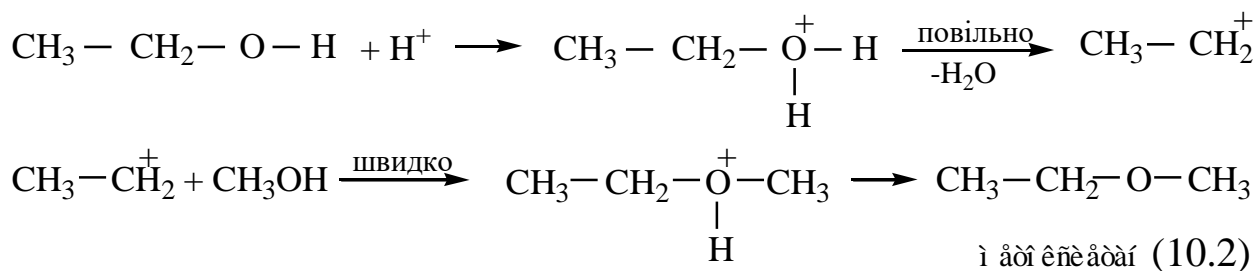
10.1.1 Методи одержання

1. Дегідратація спиртів у присутності мінеральних кислот:



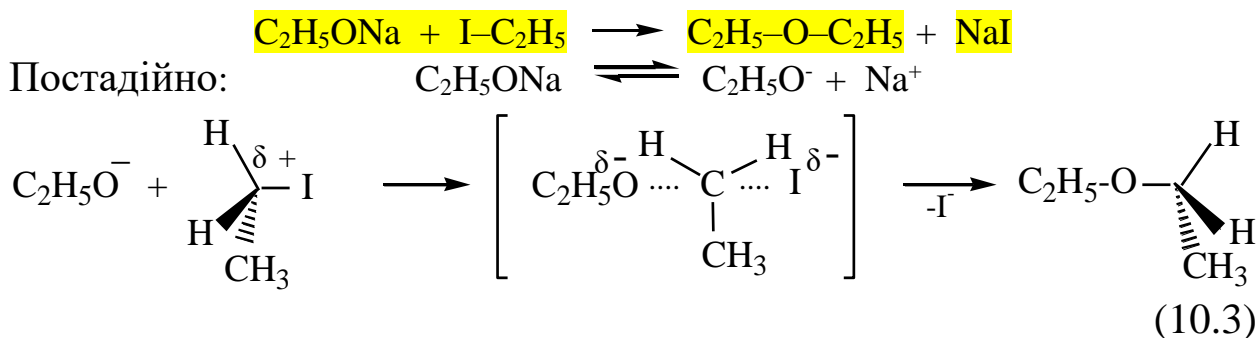
Реакція відбувається за рахунок алкілування (введення алкілу) спирту його протонуваним аналогом. Алкілюючий агент утворюється зі спирту під час його взаємодії з кислотою (протонований спирт).

Механізм реакції (S_N1):



2. З галогеналканами за реакцією Вільямсона.

Під час нуклеофільного заміщення галогену алкоксирадикалом утворюються етери за механізмом S_N2:



3. Конденсація ацетилену зі спиртами (див. розділ 7).

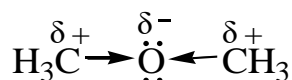
10.1.2 Фізичні властивості

Диметилловий і метилетилловий етери при нормальних умовах – гази, наступні представники – рідини, вищі – тверді речовини. В етерів відсутні водневі зв'язки, тому вони не розчиняються у воді й мають відносно низькі температури кипіння в порівнянні зі спиртами:

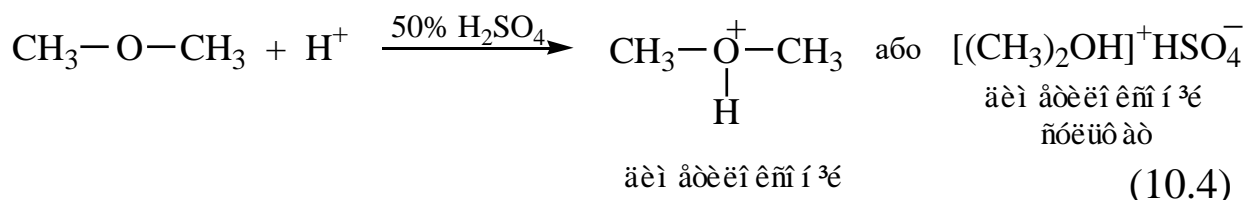


10.1.3 Хімічні властивості

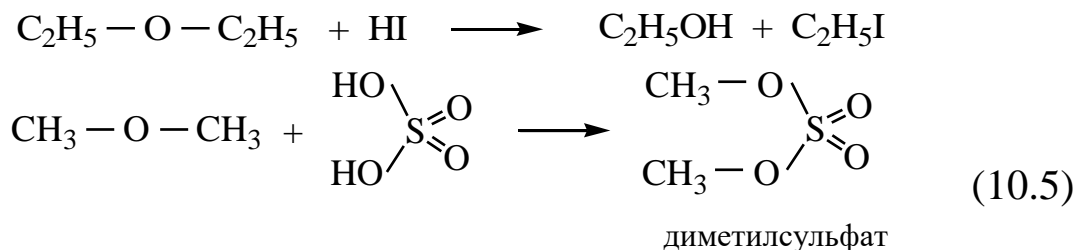
Етери виявляють за рахунок неподілених пар електронів атома кисню сильніші електронодонорні властивості порівняно зі спиртами. Таке збільшення електронодонорності пояснюється електронодонорним характером алкільних груп (+I-ефект). Однак, у цілому, етери є досить інертними сполуками: не гідролізуються, не взаємодіють з PCl₅, розведеними кислотами. Їх відносять до основ Льюїса:



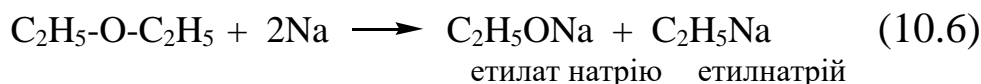
1. Утворення оксонієвих сполук (оксонієвих солей). У присутності сильних кислот утворюються протоновані етери (оксонієві солі або оксонієві катіони):



2. Реакції розщеплення. Розщеплення під дією кислот (ацидоліз). Концентровані кислоти вже за кімнатної температури розщеплюють етери:

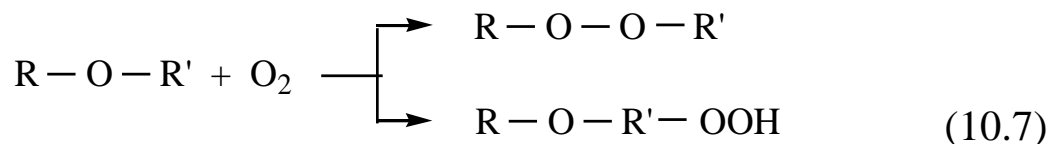


Реакція розщеплення під дією лужних металів. Під дією металічного натрію (**П. Шоригін**) етери здатні під час нагрівання розщеплюватися на алкоголяти та алкілнатрій:



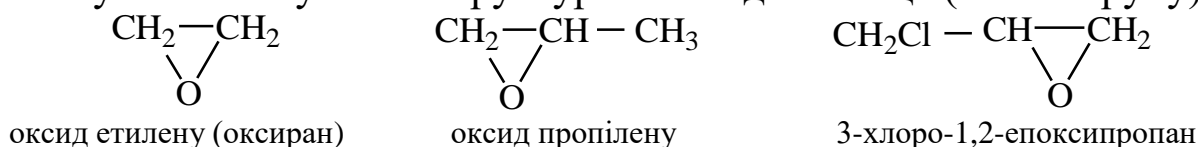
Ще легше взаємодіють з етерами калій і особливо літій.

3. Окиснення етерів. Більшість етерів легко окиснюється киснем повітря на світлі, утворюючи пероксидні сполуки. Це може призводити до вибухів під час детонації (струшування), що складає велику небезпеку в технологічних процесах:

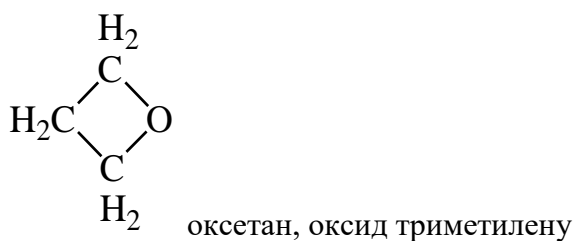


11. Циклічні етери (органічні оксиди)

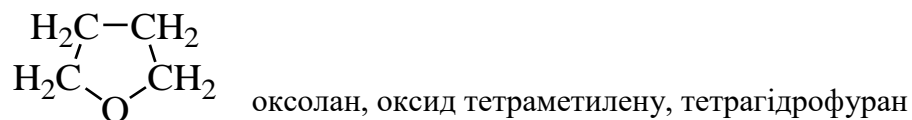
Циклічними етерами називаються сполуки, які містять одну, дві або більше етерних груп і мають циклічну структуру. Циклічні етери з одним атомом кисню поділяються на α -, β -, γ - тощо, залежно від кількості атомів карбону в циклі. α -Оксиди або епоксидні сполуки мають у своїй структурі епоксидне кільце (епоксигрупу):



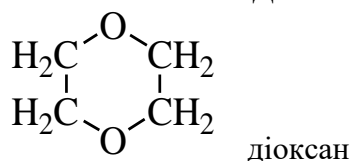
β -Оксиди мають у циклі три атоми карбону:



γ-Оксиди містять у своєму циклі чотири атоми карбону:



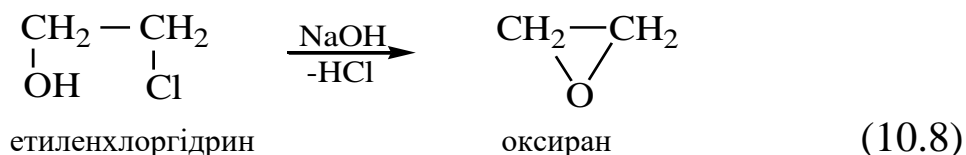
Циклічні етери можуть також мати два етерних оксигени:



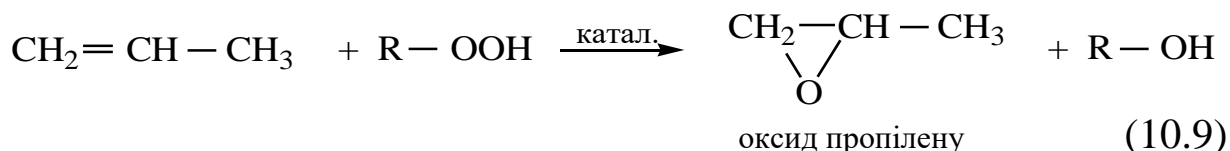
В особливу групу виділені циклічні етери з кількома атомами оксигену, вони називаються краун-естерами. Найбільше практичне значення мають α-оксиди або епоксисполуки.

10.2.1 Методи одержання

Епоксисполуки одержують з етену або пропену двома шляхами: з алкіленхлоргідринів – реакцією дегідрохлорування, причому утворення епоксидів можливе лише за *транс*-розташування атома Cl і OH-групи:



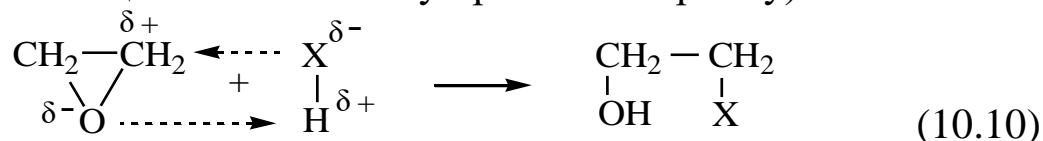
та окисненням алкенів. Окиснення етилену в присутності каталізатора – срібла (розділ 5); окиснення пропілену проводять за допомогою гідропероксидів у присутності каталізатора на основі Мо за реакцією Прилежаєва (розділ 5):



10.2.2 Фізичні й хімічні властивості

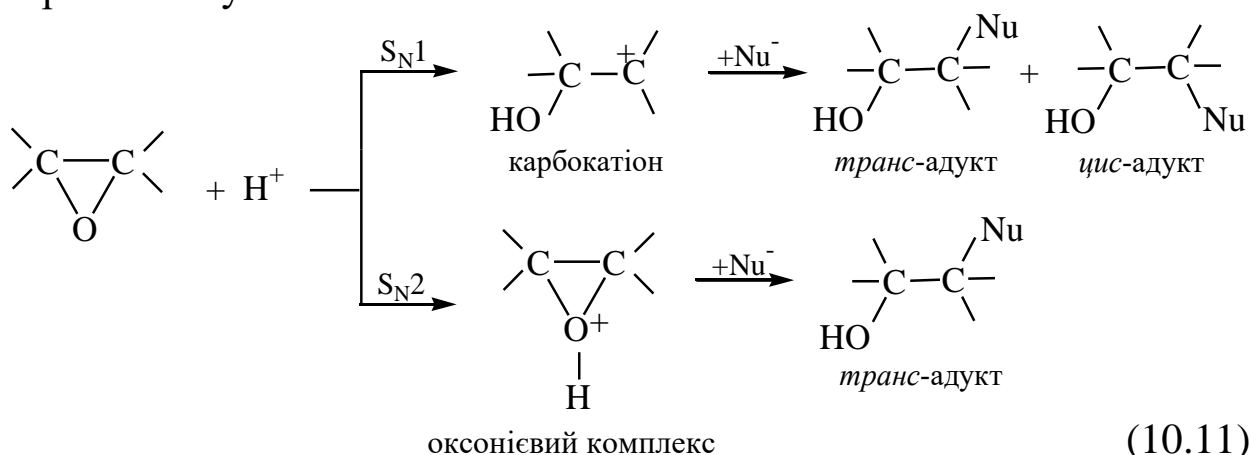
Епоксидне кільце має вигляд правильного трикутника з незначно деформованими валентними кутами. Тому відбувається тільки часткове перекривання АО оксигену та sp^3 -орбіталей карбону. Таке угруповання відносно нестійке й полярне. Зв'язок С–О в епоксидному кільці розривається легко й для епоксидів характерні

реакції приєднання (розщеплення кільця), які відбуваються за механізмом S_N1 та S_N2 . Атом гідрогену приєднується до кисню, а нуклеофільна частинка молекули приєднується до атома карбону кільця (ніби заміщає атом кисню при атомі карбону) за схемою:



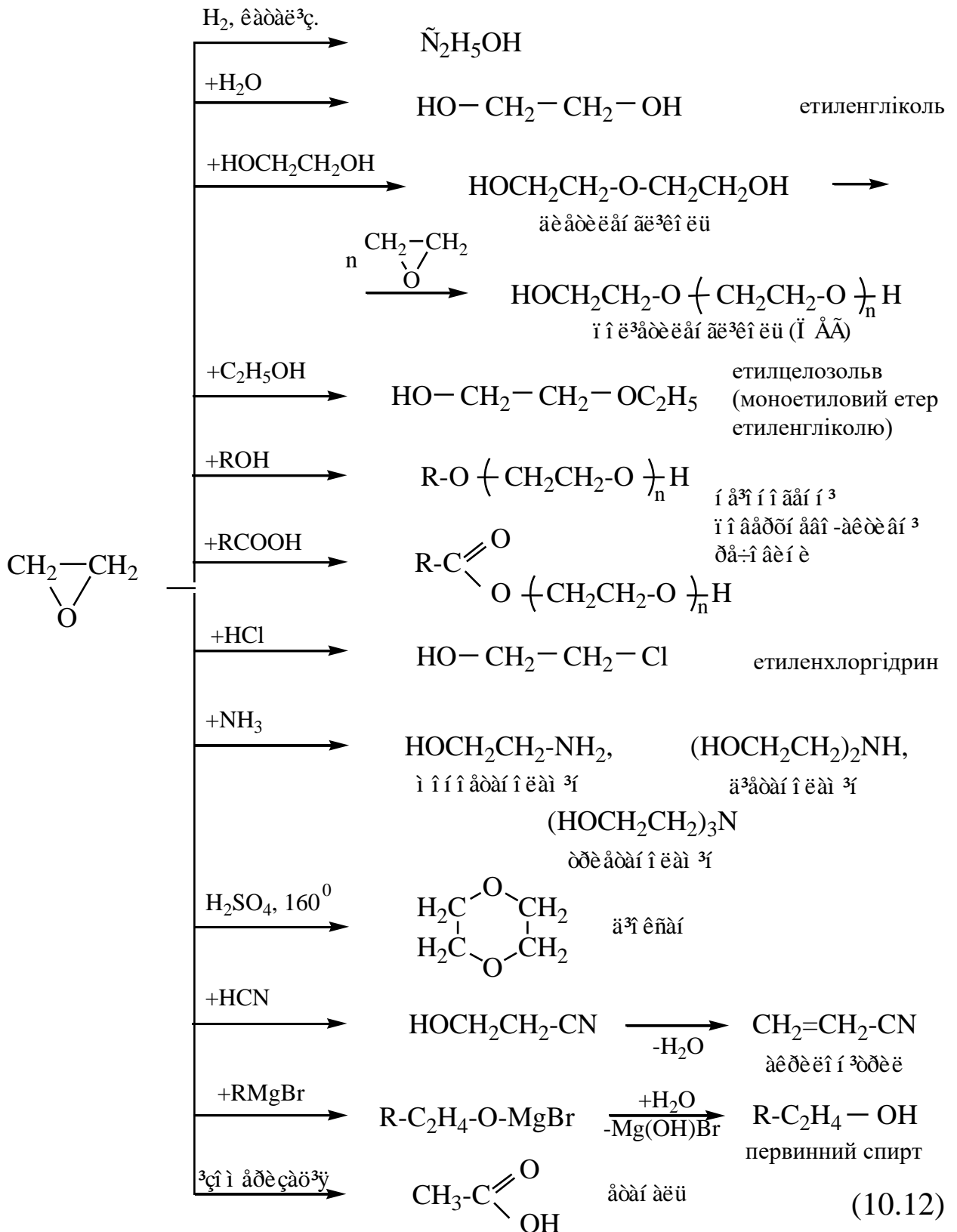
Існують різні закономірності розкриття епоксидного кільця залежно від природи каталізу (кислотний або лужний) та хімічної будови епоксидів. Так, під час кислотного каталізу розщеплення циклу протікає як за S_N1 , так і за S_N2 механізмами, а під час лужного – за S_N2 .

Віднесення реакції до механізму S_N1 ґрунтується на відсутності стереоспецифічності в кінцевих продуктах (утворюється суміш *цис*- і *транс*-продуктів), що вказує на появу стійкого проміжного карбокатиону.



У разі утворення проміжного циклічного оксонієвого катіона місткової будови спостерігається утворення *транс*-продуктів (обернення конфігурації) – механізм S_N2 . Оксид етилену застосовують як напівпродукт промислового органічного синтезу.

10.2.3 Схема промислового використання оксиду етилену



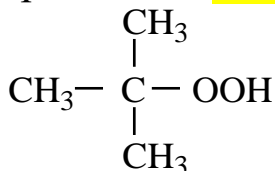
10.3 Органічні пероксиди (перекиси)

Органічними пероксидами називають сполуки, які містять пероксидну групу **[-OO-]** у молекулі. Їх розглядають як похідні

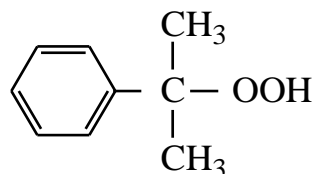
найпростішого пероксиду $\text{H}-\text{OO}-\text{H}$ – пероксиду гідрогену, у якого один чи два атоми гідрогену заміщені на вуглеводневі чи інші залишки.

Пероксиди можна класифікувати за кількома типами.

Гідропероксиди – загальна формула $\text{R}-\text{OO}-\text{H}$, де R – різні вуглеводневі радикали: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OOH}$ – гідропероксид етилу:



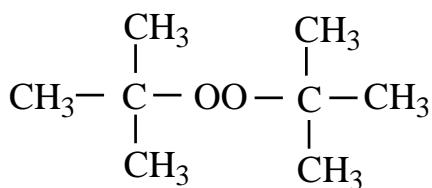
гідропероксид *трет*-бутилу



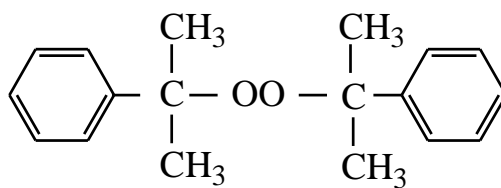
гідропероксид кумолу
(ізопропілбензену).

Пероксиди – загальна формула $\text{R}-\text{OO}-\text{R}'$, де R і R' – однакові або різні, насичені чи ненасичені, лінійні або циклічні вуглеводневі радикали:

$\text{CH}_3-\text{OO}-\text{CH}_3$ – диметилпероксид

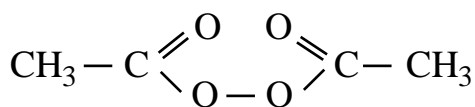


ди-*трет*-бутилпероксид

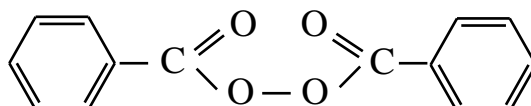


дикумілпероксид

Ацилпероксиди (пероксиди ацилів) містять $(-\text{OO}-)$ групу, а також зв'язаний залишок кислоти – ацил:

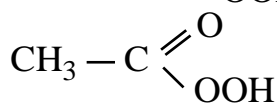


пероксид ацетилу (діацетилпероксид)

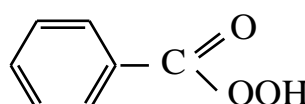


пероксид бензоїлу (добензоїлпероксид)

Пероксикислоти (гідропероксиди кислот, надкислоти) мають загальну формулу $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OOH} \end{array}$. Наприклад:



пероксиоцтова кислота

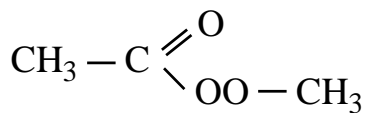


пероксибензойна кислота

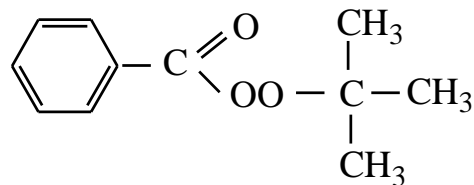
Пероксиестери (пероксидні естери) – сполуки, що складаються із залишків кислот (ацилів) та алкільних груп, з'єднаних між собою

пероксидними групами $(-\text{OO}-)$ загальної формули: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OOR}' \end{array}$.

Наприклад:

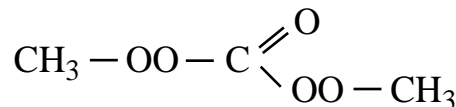
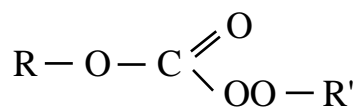


метилпероксиацетат



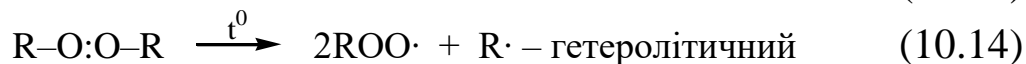
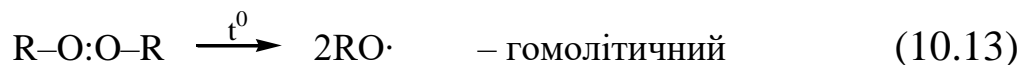
трет-бутилпероксибензоат

Пероксикарбонати – пероксиди, похідні карбонатної кислоти типу:

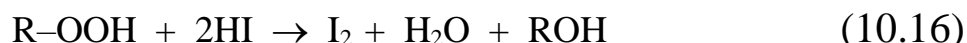


диметилпероксикарбонат

Загальною рисою органічних пероксидів є гомолітичний розпад на вільні радикали під час нагрівання:



Тому їх застосовують для ініціювання реакцій полімеризації, вулканізації каучуків, затвердження ненасичених смол тощо. Органічні пероксиди є проміжними продуктами під час окиснення вуглеводнів різної структури, мають нестійкий характер і в більшості випадків небезпечні у використанні (вибухають від удару або нагрівання). Вони є сильними окисниками й можуть виділяти йод з підкислених розчинів йодидів лужних металів. Цю реакцію широко використовують для аналітичного визначення пероксидів:

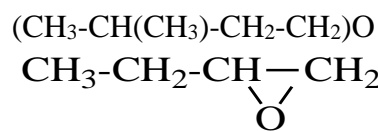


10-11. Питання для самоконтролю

10-11. Органічні Етери і Пероксиди

1. Етери, будова, ізомерія, номенклатура. Способи синтезу, хімічні властивості.
2. Напишіть структурні формули таких сполук: бутилетилового етеру; 2-етоксипропану; моноетилового етеру етиленгліколю; оксиду пропілену.
3. Напишіть структурні формули перелічених нижче сполук: а) диметилловий етер; б) діетилловий етер; в) етилметилловий етер; г) ізобутил-*втор*-бутиловий етер; д) діаліловий етер; е) дивініловий етер.
4. Напишіть структурні формули сполук: 2-метоксибутану; діізопропілового етеру; бутилвінілового етеру; 2-метил-1,2-епоксипропану.
5. Напишіть структурні формули ізомерних етерів складу $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ і $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ і назвіть їх.
6. Напишіть структурні формули α -, β - та γ -оксидів, які містять п'ять атомів карбону.

7. Назвіть сполуки:



8. Поясніть, чому діетиловий етер: а) має більшу леткість, ніж етанол; б) легший від води; в) розчиняє органічні речовини краще, ніж вода.

9. Діетиловий етер і *n*-бутиловий спирт мають однакову розчинність у воді – 80 г/дм³, але в спирту температура кипіння 118°C, а в етеру 35°C. Чим можна пояснити таку відмінність в температурі кипіння?

10. Отримайте діізопентиловий етер: а) дегідратацією спирту; б) алкілуванням. Перелічіть дегідратуючі й алкілюючі агенти.

11. З ізопропілового спирту через стадію утворення галогенпохідного отримайте змішаний етер.

12. З пропілену за методом Фаворського отримайте відповідний діоксан.

13. Як із бензену, метанолу й неорганічних речовин можна синтезувати бензилметиловий етер?

14. Як можна з 1-пропанолу отримати: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

15. Які сполуки отримують при пропусканні суміші парів етилового й пропілового спиртів над оксидом алюмінію при різних температурах?

16. Які сполуки утворюються при дії вологого оксиду аргентуму на йодистий пропіл? Запропонуйте інші методи утворення цього продукту.

17. Які продукти утворюються при реакції перелічених нижче сполук з метилмагнійхлоридом (1 моль): а) етиленоксид; б) 2-хлороетанол; в) епоксциклогексан?

18. Напишіть реакцію пропілового етеру з металічним натрієм при нагріванні (реакція Шоригіна).

19. На бутиловий спирт подійте п'ятихлористим фосфором, а потім на отриману сполуку – етилатом натрію. Напишіть схему реакцій отриманої сполуки з HI (при нагріванні), металічним натрієм і HCl.

20. Запропонуйте схему отримання оксиду етилену різними способами. Напишіть реакції оксиду етилену з амоніаком, етиламіном, йодистим етилмагнієм, ціанідною кислотою.

21. Отримайте діетиловий етер дегідратацією етилового спирту в присутності сульфатної кислоти. Укажіть умови й механізм реакції.

22. Які речовини утворюються при нагріванні етилпропілового етеру з концентрованою йодидною кислотою, яку взято у великому надлишку? Напишіть механізм реакції.

23. Виходячи з галогеналкілу й алкоголяту спирту, запропонуйте раціональний метод отримання: а) *трет*-бутилового етеру; б) етилізопропілового етеру. За яким механізмом будуть проходити ці реакції?

24. Напишіть реакції за допомогою яких можна відділити діетиловий етер від бромистого етилу.

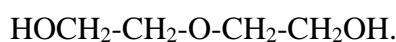
25. Напишіть реакцію утворення гідропероксиду при окисненні киснем повітря таких етерів: етилметилового, діетилового. Запропонуйте реакції, які дозволяють визначити присутність пероксидів в етері.

26. Дві сполуки мають молекулярну формулу $C_5H_{12}O$. Вони обидві швидко реагують з концентрованою сульфатною кислотою, утворюючи нерозчинні у воді сполуки. Одна з них взаємодіє з натрієм (з виділенням водню), а інша – ні. Що це за сполуки?

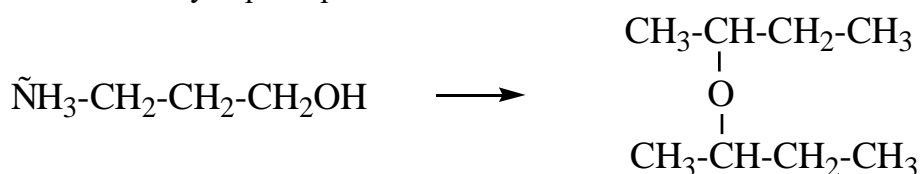
27. Напишіть формулу і назву етеру, який утворюється з 2-бутанолу й концентрованої сульфатної кислоти. Які ще органічні речовини утворюються в цій реакції? Якими повинні бути умови проведення реакції, щоб вихід етеру був максимальним?

28. Укажіть реагенти й умови реакцій, необхідні для синтезу етилфенілового етеру. Напишіть хоча б дві реакції, у які вступає цей етер.

29. Напишіть схему утворення і назвіть продукт



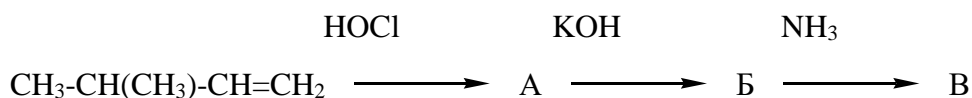
30. Напишіть схему перетворення:



31. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:



32. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:



33. Етиловий етер. Методи одержання, технічного використання, властивості.

34. З пропілену отримайте дізопропіловий етер. Укажіть галузі його використання.

35. Напишіть схему отримання бутилвінілового етеру, його полімеризації і вкажіть галузі використання полімеру.

36. Напишіть схему отримання моноетилового етеру етиленгліколю (етилцелзольву), виходячи з етилену. Укажіть галузі його використання.

37. Оксид етилену. Одержання та властивості, хімічні перетворення.

38. Отримайте оксид тетраметилену (тетрагідрофуран) і вкажіть галузі його використання.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).

6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).

7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.

8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.

9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:prints@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.

10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.

11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського