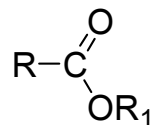


ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

1. СТРОЕНИЕ И ИЗОМЕРИЯ

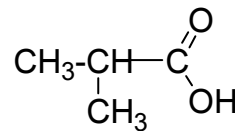
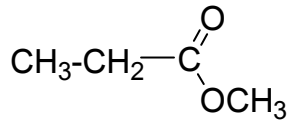
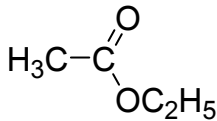
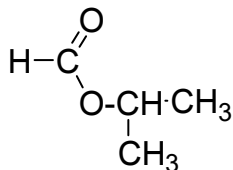
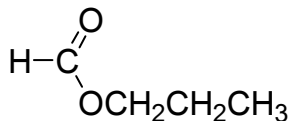
Сложные эфиры — это соединения общей формулы



где R — атом водорода (для эфиров метановой кислоты) или углеводородный радикал, а R₁ — углеводородный радикал.

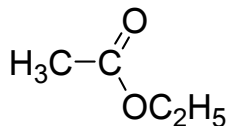
Сложные эфиры являются функциональными производными карбоновых кислот. Они могут быть получены из карбоновых кислот и спиртов. При гидролизе в кислой среде сложный эфир превращается в спирт и кислоту. Сложные эфиры могут быть алифатическими и ароматическими, замещёнными различными функциональными группами и незамещёнными.

Изомерия сложных эфиров обусловлена изомерией радикалов R и R₁ и количеством атомов углерода в них. Межклассовыми изомерами сложных эфиров являются карбоновые кислоты. Примеры структурных изомеров состава C₄H₈O₂:

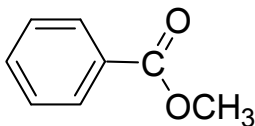


2. НОМЕНКЛАТУРА

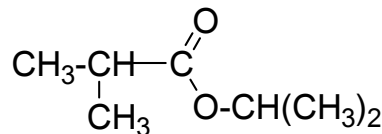
Сложные эфиры называют несколькими способами. Самое длинное название состоит из четырёх слов и образуется из названия кислоты и спирта, из которых был получен эфир, например:



этиловый эфир
уксусной кислоты

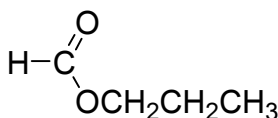


метиловый эфир
бензойной кислоты

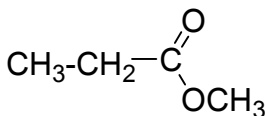


изопропиловый эфир
изомасляной кислоты

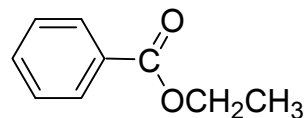
Чаще эфиры называют подобно солям карбоновых кислот, используя названия ацилатов RCOO^- : перед названием ацилата указывают название углеводородного радикала спирта:



пропилметаноат или
пропилформиат



метилпропаноат или
метилпропионат



этилбензоат

Названия некоторых ацилатов



формиат, метаноат;



ацетат, этаноат;



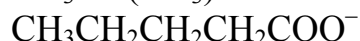
пропионат, пропаноат;



бутират, бутаноат;



изобутират, 2-метилпропаноат;



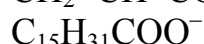
валерат, пентаноат;



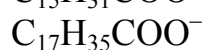
бензоат;



акрилат;



пальмитат;



стеарат.

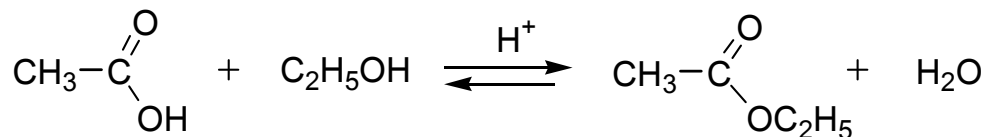
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Благодаря группе $C=O$ сложные эфиры являются полярными соединениями. Температуры кипения сложных эфиров близки по значениям к температурам кипения альдегидов и кетонов с близким молекулярным весом и много ниже температур кипения изомерных им карбоновых кислот. Это связано с тем, что эфиры не образуют межмолекулярных водородных связей. Сложные эфиры растворимы во многих органических растворителях. Низшие члены ряда ($C_2 - C_5$) растворимы в воде. Летучие сложные эфиры обладают характерным приятным запахом, что позволяет использовать их в пищевой и парфюмерной промышленности.

4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

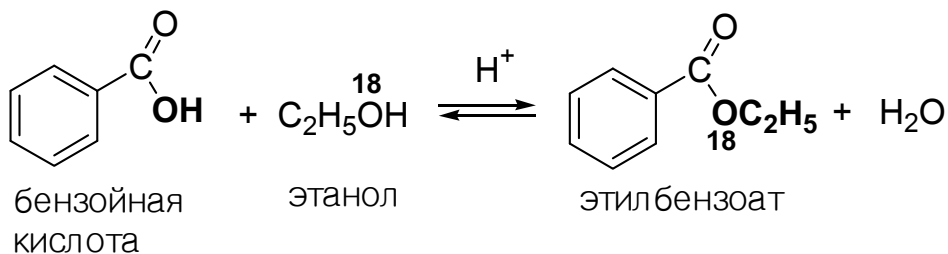
4.1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И СПИРТОВ (РЕАКЦИЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ)

Важнейшим методом получения сложных эфиров является ацилирование спиртов карбоновыми кислотами или *реакция этерификации*. Реакция протекает как нуклеофильное замещение в карбоксильной группе. В качестве катализаторов этой реакции используют сильные минеральные кислоты H_2SO_4 , H_3PO_4 , хлороводород и др.



Карбоновые кислоты являются слабыми ацилирующими реагентами из-за значительного +М-эффекта группы OH. Использование сильных нуклеофилов, которые одновременно являются и сильными основаниями (например, основной катализ), в данном случае невозможно, так как они переводят карбоновые кислоты в еще менее реакционноспособные соли карбоновых кислот. Реакцию проводят в условиях кислотного катализа. Роль кислотного катализатора состоит, как уже говорилось, в увеличении эффективного положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы, и, кроме того, протонирование OH группы на стадии отщепления превращает её в хорошую уходящую группу — H_2O .

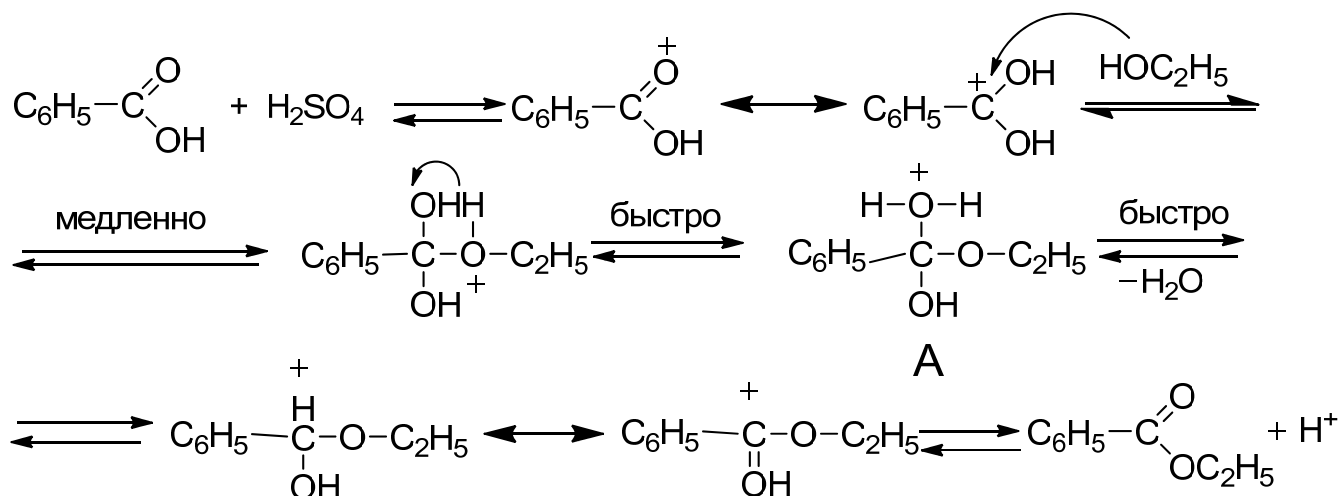
Реакцией с меченым атомом кислорода в спирте удалось установить, что в кислоте разрывается связь C–O, а в спирте O–H.



Механизм реакции этерификации

Карбоновая кислота, протонируя карбонильный атом кислорода, увеличивает электрофильность карбонильного углерода и облегчает присоединение слабого

нуклеофила (спирта). Потеря воды продуктом присоединения **A** приводит к сложному эфиру:



Особенностью реакции этерификации является её обратимость. Сместить равновесие в сторону образования сложного эфира, согласно принципу Ле-Шателье, можно, используя избыток одного из реагентов (особенно, спирта) и удаляя из зоны реакции один из продуктов (воду или эфир).

Все стадии реакции этерификации обратимы. Для смещения равновесия в сторону процесса этерификации используют избыток одного из реагентов (как правило, более дешёвого) или удаление одного из продуктов из сферы реакции. Если эфир низкокипящий, то в процессе реакции его можно отгонять. Если образующийся эфир имеет высокую температуру кипения, то можно удалять воду в виде азеотропа с органическим растворителем. Такие приёмы позволяют получать эфиры с высокими выходами.

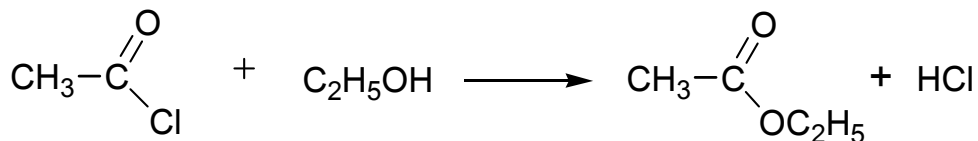
Реакция этерификации замедляется, если в спирте или кислоте присутствуют объёмные группировки вблизи реакционного центра молекулы. Подобные *пространственные препятствия* могут сделать реакцию этерификации невозможной. Для получения эфиров из пространственно затруднённых исходных соединений (третичных спиртов или 2,4,6-триметилбензойной кислоты) требуются специальные методы. По реакционной способности в реакциях этерификации спирты и кислоты располагаются следующим образом:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{первичные} > \text{вторичные} > \text{третичные}$

$\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{C-COOH}$.

4.2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ АГИДРИДОВ, ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ И СПИРТОВ

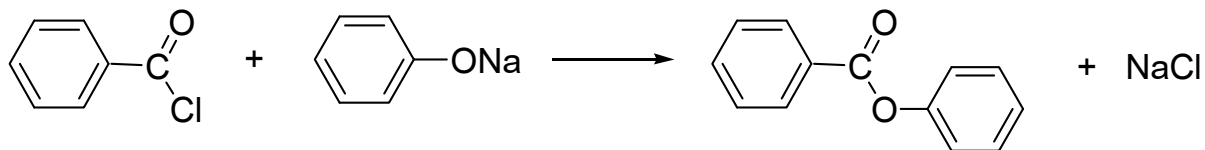
В отличие от этерификации реакции ацилирования спиртов ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот (алкоголиз) практически необратимы и протекают с большой скоростью. Поэтому в лабораторных условиях алкоголиз используют чаще, чем реакцию этерификации.



ацетилхлорид

этилацетат

Ароматические хлорангидриды (ArCOCl) менее реакционноспособны, чем алифатические.

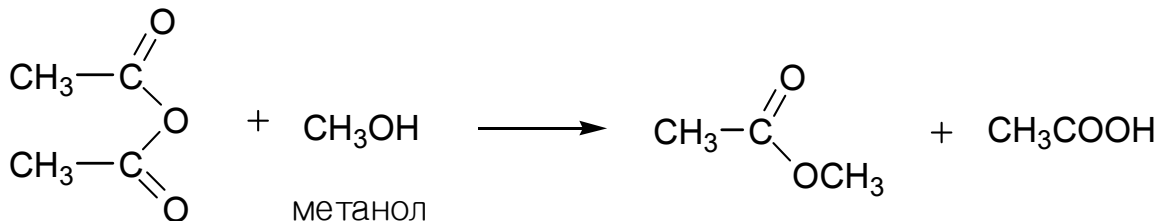


бензоилхлорид

фенолят натрия

фенилбензоат

Ангидриды реагируют несколько медленнее, чем хлорангидриды. Реакция катализируется кислотами. При взаимодействии спирта с ангидридом выделяется молекула карбоновой кислоты:



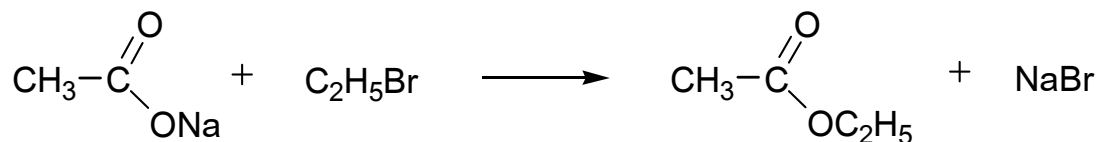
метанол

уксусный ангидрид

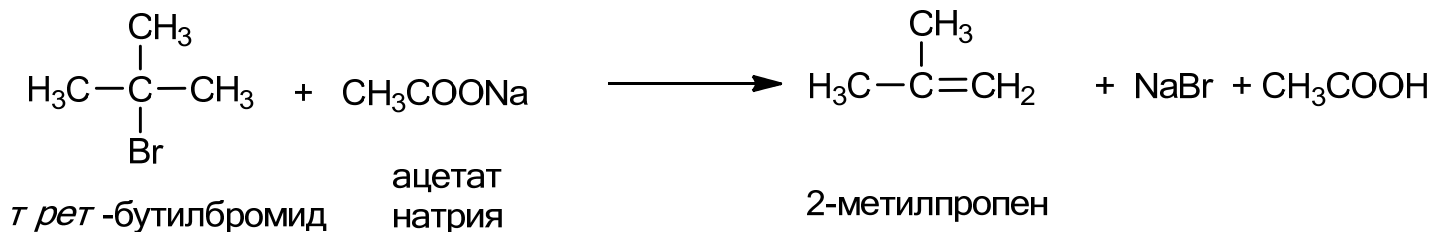
метилацетат

4.3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Этот метод применим только для первичных алкилгалогенидов:

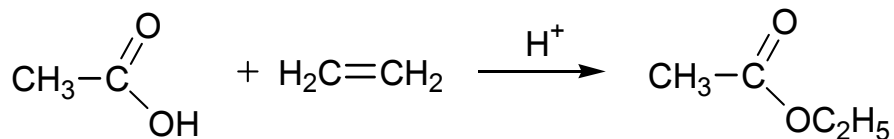


Вторичные и третичные галогениды в присутствии сильных оснований — ацилат-анионов будут подвергаться элиминированию до алкенов.



4.4. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АЛКЕНОВ

В промышленности сложные эфиры можно получать из кислот и алкенов в присутствии кислого катализатора:



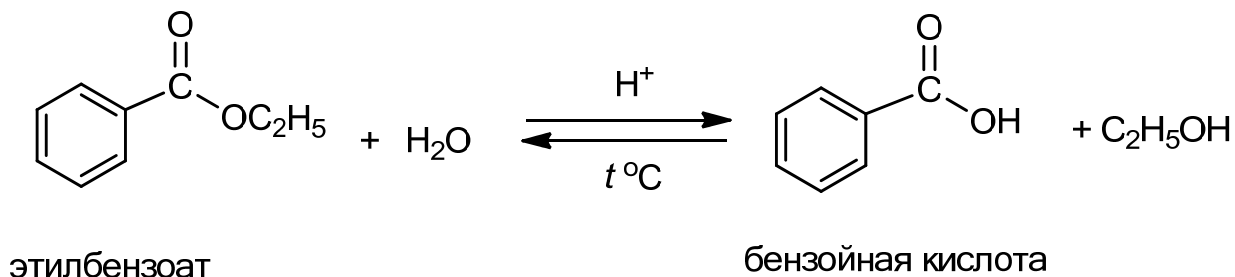
5. РЕАКЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

5.1. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АЛКОКСИКАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Сложные эфиры — более слабые ацилирующие реагенты, чем ангидриды и хлорангидриды. S_N -реакции в алкоксикарбонильной группе протекают в более жёстких условиях и требуют кислотного или основного катализа. Важнейшими реакциями этого типа являются гидролиз, аммонолиз и переэтерификация.

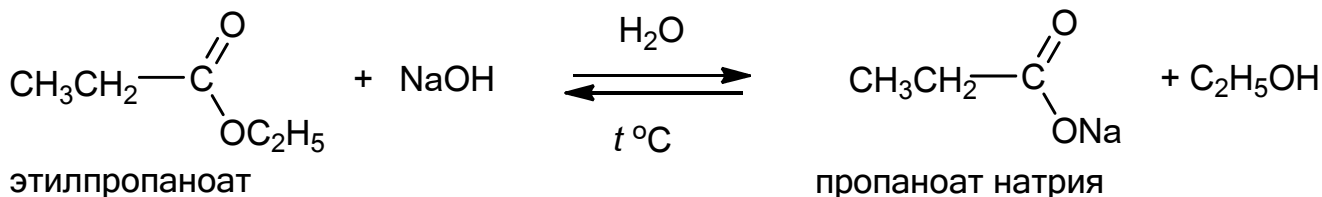
5.1.1 Гидролиз сложных эфиров

Гидролиз сложных эфиров катализируется кислотами и основаниями. Гидролиз в кислой среде приводит к кислоте и спирту. Эта реакция обратна реакции этерификации:

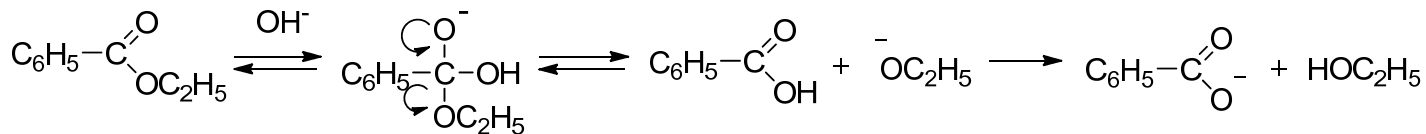


Механизм кислотного гидролиза включает те же стадии, что и процесс этерификации, но в обратной последовательности.

В щелочной среде гидролиз необратим, и в результате его образуются спирт и соль кислоты, при этом требуется эквимольное количество щёлочи:



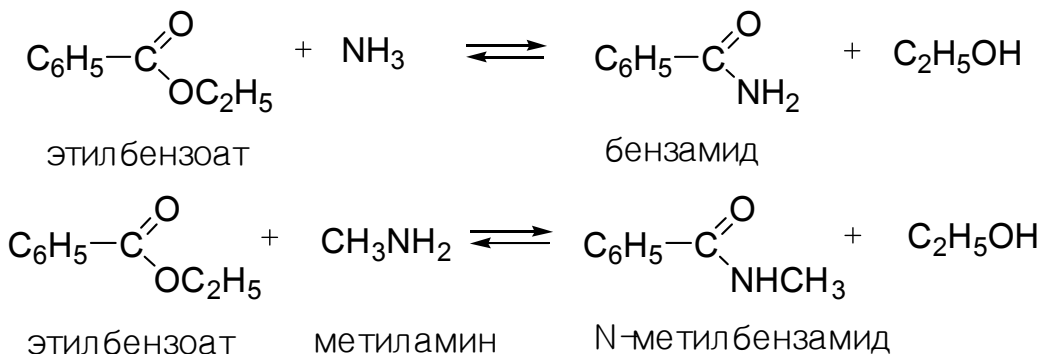
Суть щелочного катализа состоит в использовании вместо слабого нуклеофила (воды), более сильного нуклеофила — гидроксид-иона:



Необратимость процесса обеспечивается низкой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам продукта гидролиза — карбоксилат-аниона.

5.1.2 Аммонолиз

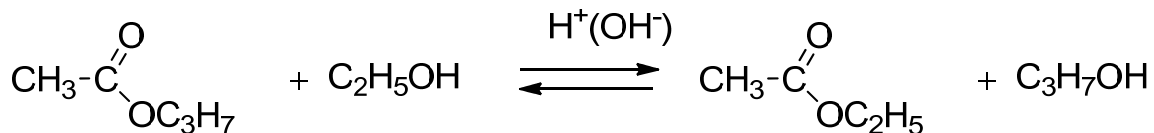
Сложные эфиры ацилируют аммиак и амины с образованием амидов карбоновых кислот:



Эта реакция протекает как нуклеофильная атака основанием (амином или аммиаком) по электронодефицитному карбонильному атому углерода.

5.1.3 Переэтерификация

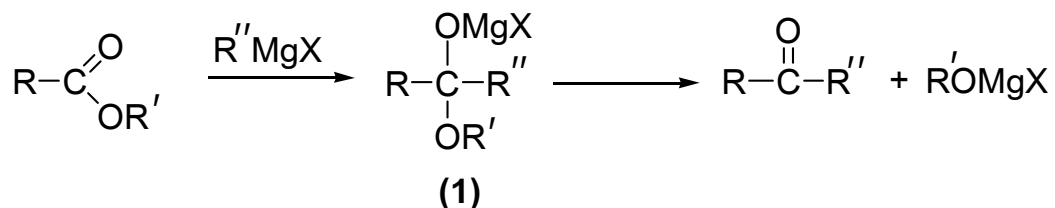
В реакции переэтерификации роль нуклеофила выполняет молекула спирта. Процесс катализируется кислотами или основаниями.



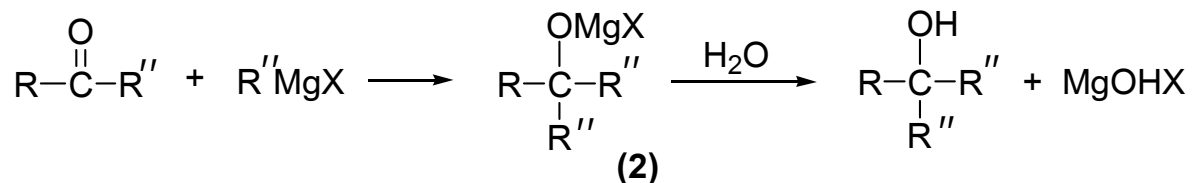
Механизм реакции аналогичен гидролизу сложных эфиров. Переэтерификация — обратимый процесс. Для сдвига равновесия вправо необходимо использовать большой избыток того спирта, эфир которого хотят получить или удалять один из продуктов из реакционной смеси. Реакция переэтерификации находит применение для получения сложных эфиров жирных кислот из триацилглицеридов.

5.2. РЕАКЦИИ С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЯРА

Взаимодействие эфиров с реактивами Гриньяра используется для получения третичных спиртов. Нуклеофил из реактива Гриньяра присоединяется к электронодефицитному атому углерода карбонильной группы, а металл присоединяется к карбонильному атому кислорода. Далее от соединения (1) отщепляется алкоксигруппа ($R'OMgX$) и образуется кетон:

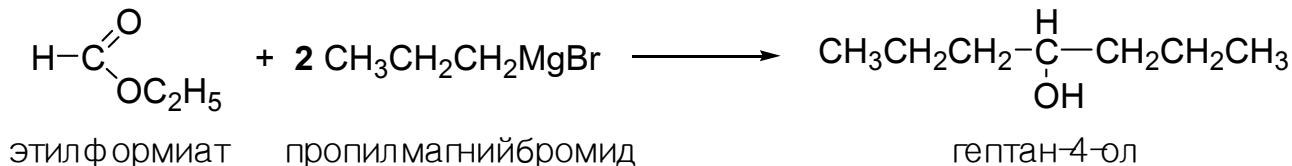


Кетон в свою очередь реагирует с новой молекулой реактива Гриньяра, образуя алколят (2), который при гидролизе даёт третичный спирт:



Применение сложных эфиров для получения третичных спиртов с двумя одинаковыми углеводородными радикалами часто предпочтительнее использования для этой цели менее доступных кетонов.

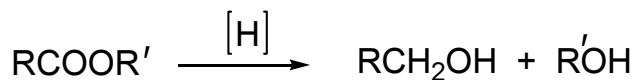
Эфиры муравьиной кислоты при взаимодействии с реактивом Гриньяра образуют симметричные вторичные спирты:



Следует помнить, что в этих реакциях используют 2 моль реактива Гриньяра на 1 моль эфира.

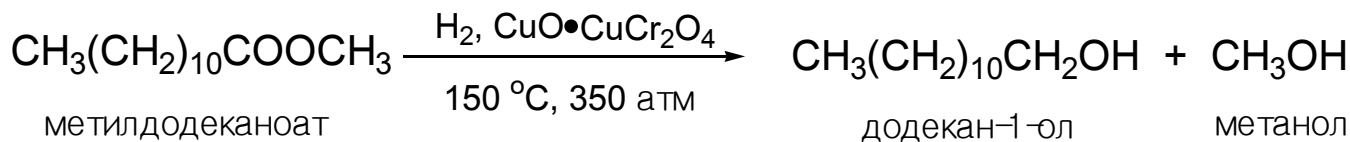
5.3. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Для восстановления эфиров используют каталитические (гидрогенолиз) или химические методы. При восстановлении эфир расщепляется, образуя спирт или фенол, из которых он был образован, а также первичный спирт, соответствующий кислотному остатку эфира.



5.3.1. Гидрогенолиз

Гидрогенолиз или расщепление эфира водородом происходит в жёстких условиях (высокое давление и температура). В качестве катализатора используют хромит меди, который представляет собой смесь окислов состава $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$.



5.3.2. Химическое восстановление

Сложные эфиры восстанавливают натрием в спирте (метод Буво и Блана) или алюмогидридом лития LiAlH_4 .

