

## ХІІ тарау ЖАЙ ЭФИРЛЕР

### 1. Жалпы сипаттамасы, классификациясы

Эфирлер дегеніміз спирттер немесе фенолдардың гидроксил тобындағы сутек атомын әлдебір радикал орын басқан қосылыстар. Жалпы формуласын былай беруге болады:



Мұндағы, R – алкил немесе арил;

R' – орын басқан радикал.

R' радикалының түріне қарай эфирлер үшке бөлінеді:

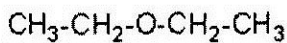
- 1) жай эфирлер, R' – көмірсутек радикалы;
- 2) бейорганикалық қышқылдардың күрделі эфирлері, R' – бейорганикалық оттекті қышқылдардың қышқыл қалдығы (-NO<sub>2</sub>, -NO, -SO<sub>3</sub>H, т.с.с.);
- 3) карбон қышқылдарының күрделі эфирлері, R' – карбон қышқылының

қалдығы – ацил ( $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(=\text{O})\text{-}$ , т.с.с.).

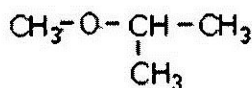
### 2. Изомериясы, номенклатурасы

Жай эфирлердің изомериясы екі факторға байланысты:

- 1) көмірсутек радикалдарының құрылысы:



диэтил эфирі

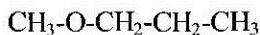


метилизопропил эфирі

- 2) Көмірсутек радикалдарының құрамы. Изомерияның бұл түрі **метамерия** деп аталады. Мысалы:



диэтил эфирі



метилпропил эфирі

Тривиалды номенклатура тек қарапайым эфирлер үшін қолданылады. Мысалы:

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – күкірт эфирі,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-CH<sub>3</sub> – анизол,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – фенестол.

ИЮПАК номенклатурасы бойынша жай эфирлер көмірсутектің атының алдына алкилокси (алкокси) қосымшасын қосу арқылы аталады. Қосылыстың негізі ретінде үлкен радикал алынады, мысалы:

CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – метилоксиэтан (этоксиметан емес). Алкокси немесе арилокси топтарының аттары радикалдың аты мен –окси жалғауы арқылы жасалады:

$\text{CH}_3\text{O}$	– метилокси-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	– этилокси-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	– пропилокси-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$	– аллилокси-
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}$	– изопропилокси-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	– фенилокси-

Көбіне алкилокси және арилокси топтарын қысқаша атайды:

$\text{CH}_3-\text{O}$	– метокси-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	– этокси-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	– пропокси-
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}$	– изопропокси-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	– фенокси-

Мысалдар:

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  1-метоксипропан

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  1-этоксипутан

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2$  3-этокси-1-пропен

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  1-метокси-3-метилбутан

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$  метоксифензол

Сонымен қатар, жай эфирлерді радикалдардың атына эфирі сөзін қосып та атайды. Мысалы:

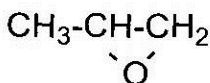
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$  диметил эфирі

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  диэтил эфирі

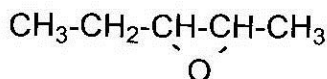
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$  дифенил эфирі

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  винилпропил эфирі

Циклды жай эфирлерді көмірсутектің атына эпокси- қосымшасын қосып, оттек атомы байланысқан көміртек атомдарының нөмірлерін көрсетіп атайды:



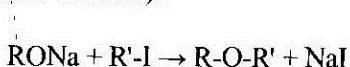
1,2-этоксипропан



2,3-этоксипентан

### 3. Алу жолдары

1) Жай эфирлерді жалпы алу жолы - алкоголяттар мен алкилгалогенидтерді әрекеттестіру (Вильямсон синтезі):

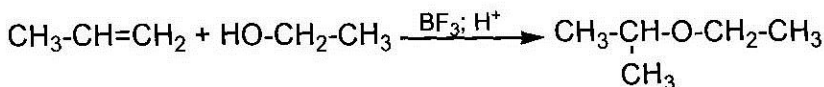


2) Спирттерді дегидратациялау – аса маңызды өнеркәсіптік әдіс:



Мысалы, диэтил эфирін (күкірт эфирі) осы әдіспен алады.

3) Спирттердің алкендерге қосылуы. Реакция қышқыл ортада  $\text{BF}_3$  қатысымен жүреді. Қосылу Марковников ережесі бойынша жүзге асады:



4) Алкилвинил эфирлерін ацетиленді спирттермен және қатты сілтімен қысымда қыздыру арқылы алады (Фаворский, Шостаковский реакциясы):




#### 4. Физикалық қасиеттері

Жай эфирлердің қайнау температуралары сәйкес спирттер мен фенолдарға қарағанда әлдеқайда төмен, себебі жай эфирлерде сутектік байланыстардың жоқтығы (16-кесте). Төменгі өкілдері суда жақсы ериді – диметил эфирі мен тетрагидрофуран сумен жақсы араласады, диэтил эфирі аздап ериді (6-7%). Тығыздықтары бірден төмен, өздеріне тән жағымды иісі бар. Органикалық қосылыстардың жақсы еріткіштері.

16-кесте

Кейбір жай эфирлердің физикалық қасиеттері

Эфирдің аты	Формуласы	$t_6, ^\circ\text{C}$	$t_0, ^\circ\text{C}$	$d_4^{20}$
Диметил эфирі	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	-137	-24	-
Диэтил эфирі	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$	-166	+35	0,7142
Тетрагидрофуран		-	+65	0,881

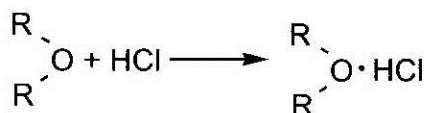
#### 5. Химиялық қасиеттері

Жай эфирлердің реакция қабілеттілігі спирттермен салыстырғанда әлдеқайда төмен. С-О байланысы берік және оңайлықпен үзілмейді.

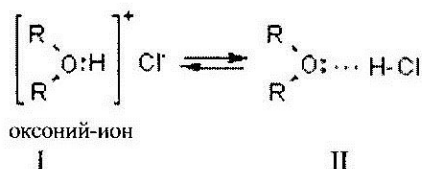
1) Жай эфирлер концентрлі йодты сутек қышқылымен қыздырғанда ыдырайды. Йод кіші радикалмен байланысады:



2) Күшті минералды қышқындар жай эфирлермен қосылу өнімдерін береді:

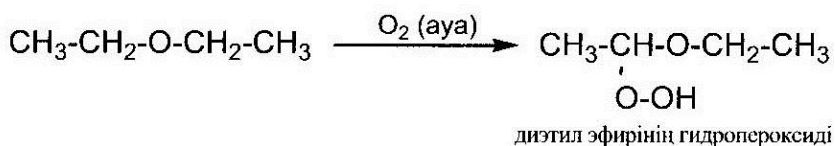


Бұл қосылыстарды, әдетте, оксоний тұздары ретінде қарастырады: қышқыл протоны эфирлік оттектің бөлінбеген электрон жұбымен байланысады да, тұрақсыз оң зарядты оксоний ионы түзіледі:



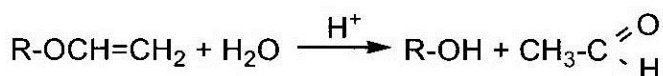
Алайда, оксоний-ионның электр өткізгіштігі төмен. Оның себебі оксоний тұзының (I) қышқыл молекуласымен сутектік байланыс арқылы байланысуымен (II) түсіндіріледі.

3) Жай эфирлер сақтау кезінде, әсіресе жарықта, ауаның оттегісімен өздігінен тотығады (аутотығу). Нәтижесінде гидропероксидтер түзіледі:



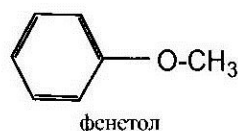
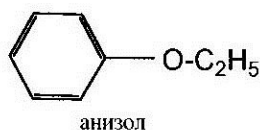
Пероксидтер - аса қауіпті, жарылғыш қасиеті бар (әсіресе қыздырғанда). Сондықтан эфирлерді қайта айдау алдында пероксидтердің бар-жоғын KI-пен крахмал қатысында реакциямен тексеріп, бар болса эфирді күйдіргіш натрмен жуады немесе тотықсыздандырғыштармен ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ , т.б.) өңдейді.

4) Винил эфирлері қышқыл ортада оңай гидролизденеді, тұрақсыз винил спиртінің орнына сірке альдегиді түзіледі:



## 6. Фенолдардың жай эфирлері

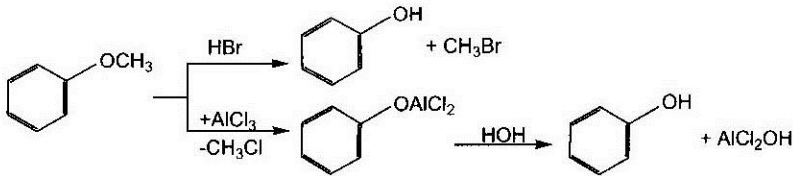
Қарапайым өкілдері:



Оларды феноляттарға алкилоидтермен әсер ету арқылы алуға болады:



Фенолдардың жай эфирлерінің де реакция қабілеттілігі төмен. Дегенмен, С-О байланысының үзілуі оларда жеңілрек жүреді. Алкил тобының бөлінуін  $\text{AlCl}_3$ -пен немесе концентрлі бромды сутек қышқылымен әсер етіп жүзеге асыруға болады. Нәтижесінде фенол және алкилгалогенид түзіледі:

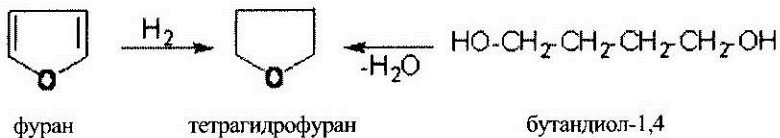


## 7. Маңызды өкілдері, қолданылуы

**Диэтил эфирі (этил эфирі, күкірт эфирі, наркозға арналған эфир)**, өзіне тән өткір иісі бар сұйықтық. Жеңіл тұтанғыш, оның ауамен қоспаларының жарылыс қаупі бар, аутотығуға бейім. Сақтағанда мұқият болу керек. Көптеген органикалық заттардың сріткіші, медицинада анестезиялау үшін қолданылады.

Фенолдар мен нафтолдардың эфирлерінің көпшілігінің өздеріне тән хош иісі бар, соның аркасында парфюмерияда қолданылады. Ең маңыздылары **анизол** мен **фенетол**, еріткіштер ретінде, бояулар, дәрілер синтезінде қолданылады.

**Тетрагидрофуран (тетраметилен оксиді)**, циклды жай эфир. Фуранды гидрлеу арқылы немесе бутандиол-1,4-ті сусыздандырып алады.

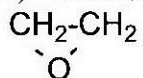


Тетрагидрофуран органикалық реакциялардың еріткіш ортасы ретінде (мысалы, Гриньяр реакциясында диэтил эфирінің орнына) жиі қолданылады.

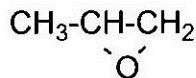
## 8. Циклды жай эфирлер (органикалық оксидтер, эпоксидтер)

Циклды жай эфирлерді гликольдердің молекулаішілік дегидратациялану өнімдері ретінде қарастыруға болады. Бірақ, тек  $\gamma$ -оксидтерді ғана осы жолмен алуға болады.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -оксидтер болып бөлінеді:

1)  $\alpha$ -оксидтер:

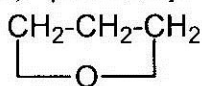


этилен оксиді



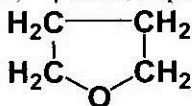
пропилен оксиді

2) β-оксидтер:

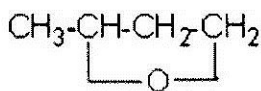


триметилен оксиді

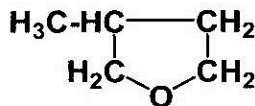
3) γ-оксидтер:



тетрагидрофуран



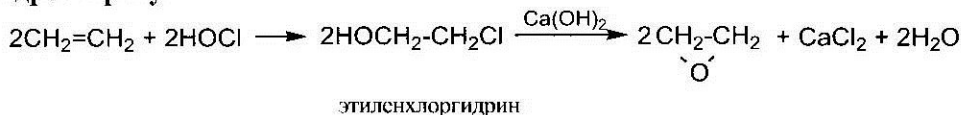
бутилен оксиді



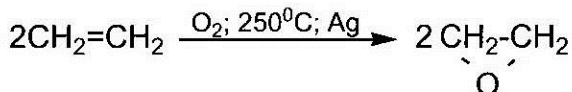
β-метилтетрагидрофуран

Аса маңыздысы – этилен оксиді. Оны негізінен екі әдіспен алады:

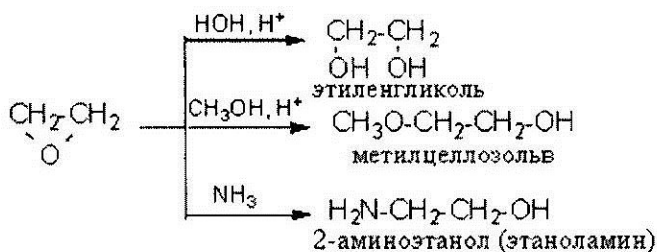
1) Хлорлау қышқылдың әсерімен этиленхлоргидрин алып, оны дегидрохлорлау:



2) Этиленді тікелей катализдік тотықтыру:

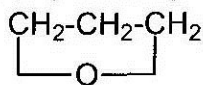


Этилен оксиді төмен температурада қайнайтын ( $t_k=11^\circ\text{C}$ ), эфирлік иісі бар сұйықтық. Суда жақсы ериді. Ашық тізбекті эфирлерден және үлкен циклды эфирлерден ерекшелігі – өте реакция қабілеттілігі. Оның себебі циклдың жоғары кернеулігі. Оның циклопропан сияқты үш мүшелі циклы тұрақсыз; нуклеофильді, электрофильді реагенттердің әсерімен цикл ашылады. Мысалы:

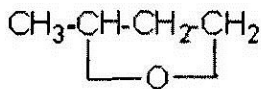


Этилен оксиді өнеркәсіптік органикалық синтездің аса маңызды алғызаты (3 сызба).

2) β-оксидтер:

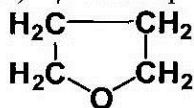


тримстилен оксиді

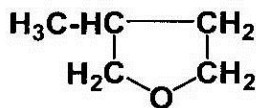


бутилен оксиді

3) γ-оксидтер:



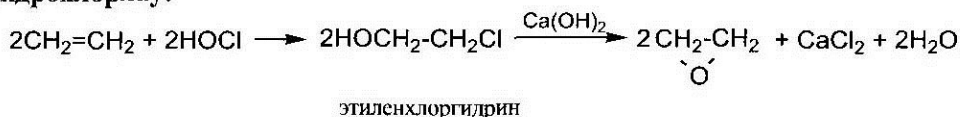
тетрагидрофуран



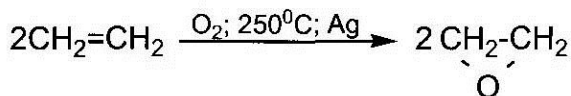
β-метилтетрагидрофуран

Аса маңыздысы – этилен оксиді. Оны негізінен екі әдіспен алады:

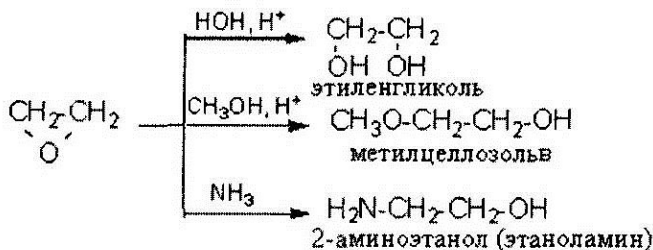
1) Хлорлау қышқылдың әсерімен этиленхлоргидрин алып, оны дегидрохлорлау:



2) Этиленді тікелей катализдік тотықтыру:



Этилен оксиді төмен температурада қайнайтын ( $t_{\text{к}}=11^\circ\text{C}$ ), эфирлік иісі бар сұйықтық. Суда жақсы ериді. Ашық тізбекті эфирлерден және үлкен циклды эфирлерден ерекшелігі – өте реакция қабілеттілігі. Оның себебі циклдың жоғары кернеулігі. Оның циклопропан сияқты үш мүшелі циклы тұрақсыз: нуклеофильді, электрофильді реагенттердің әсерімен цикл ашылады. Мысалы:



Этилен оксиді өнеркәсіптік органикалық синтездің аса маңызды алғызаты (3 сызба).

### 3-сызба. Этилен оксидінің өнеркәсіптік қолданылуы

