

14. Простые эфиры и оксираны

- Классификация
- Общие подходы к синтезу – замещение и присоединение
- Типичные свойства: взаимодействие с кислотами Льюиса, алкилирование, замещение гидроксила, радикальные реакции, раскрытие цикла (для оксиранов)

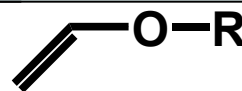
- Классификация, номенклатура



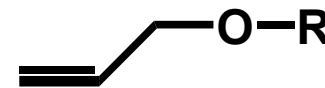
Диалкиловый эфир



Диалкилпероксид



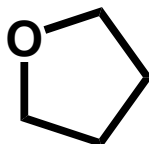
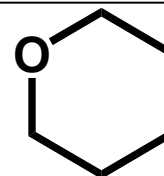
Виниловый



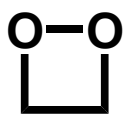
Аллиловый

Оксиран
(эпоксид)

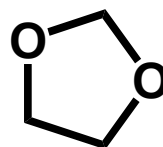
Оксетан

Оксолан
(тетрагидрофуран)Оксан
(тетрагидропиран)

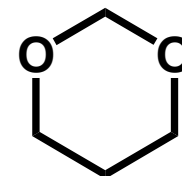
Диоксиран



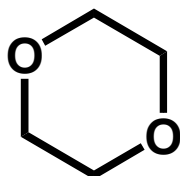
1,2-Диоксетан



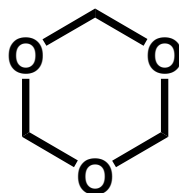
1,3-Диоксолан



1,3-Диоксан

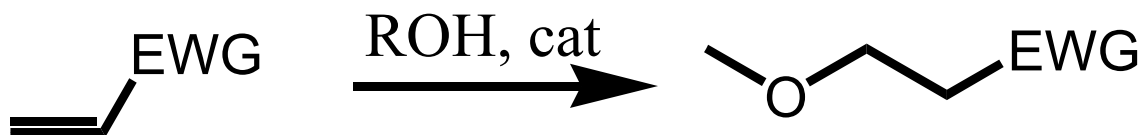
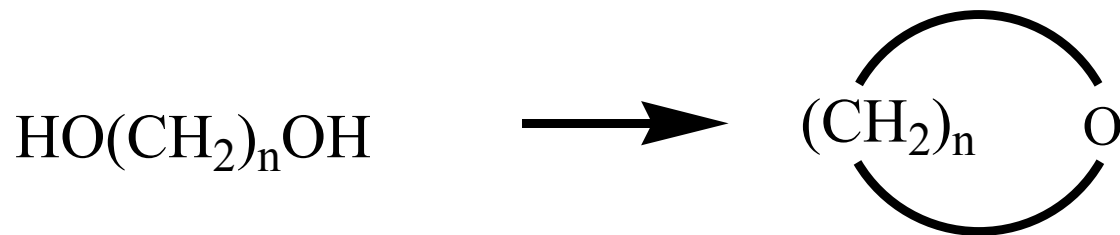
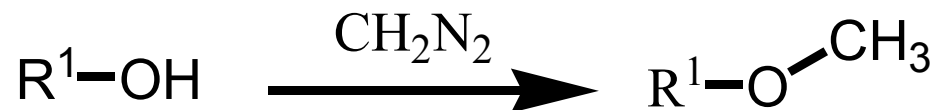


1,4-Диоксан



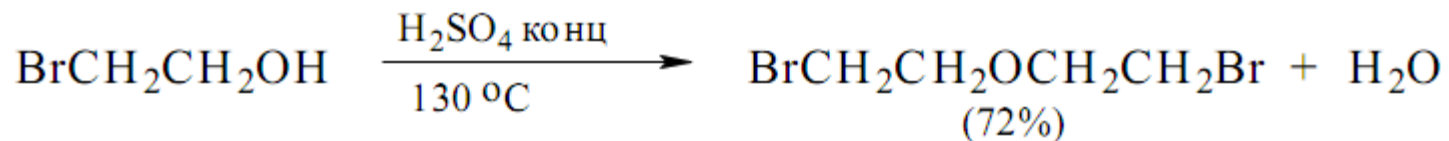
1,3,5-Триоксан (циклотример формальдегида)

• Общие подходы к синтезу

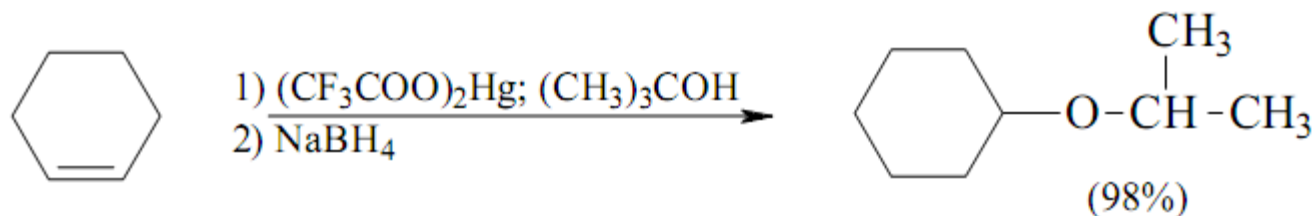


- Отдельные реакции синтеза

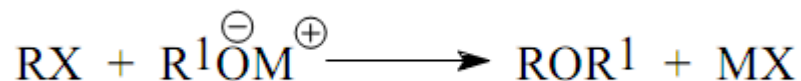
Межмолекулярная дегидратация (ограничения – см. СПИРТЫ)



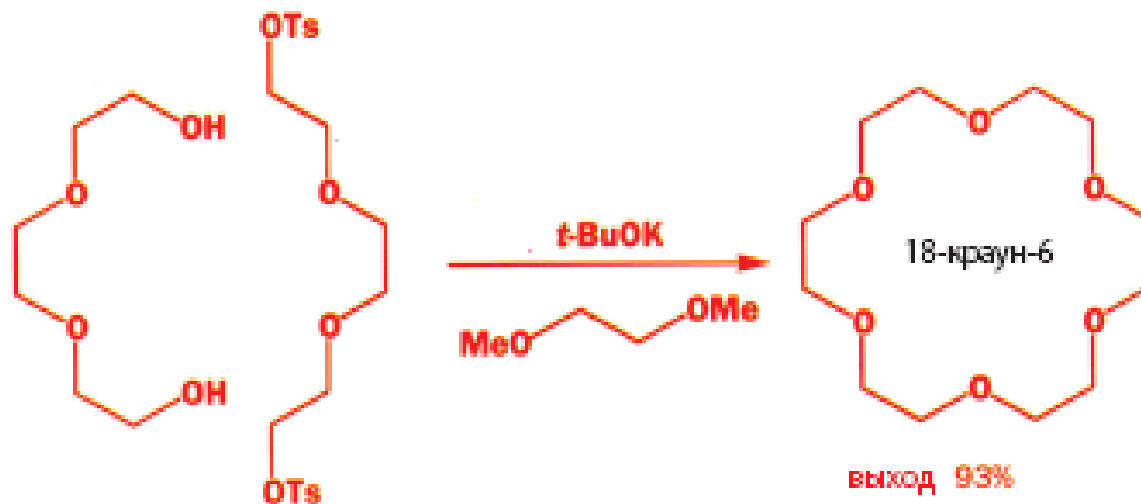
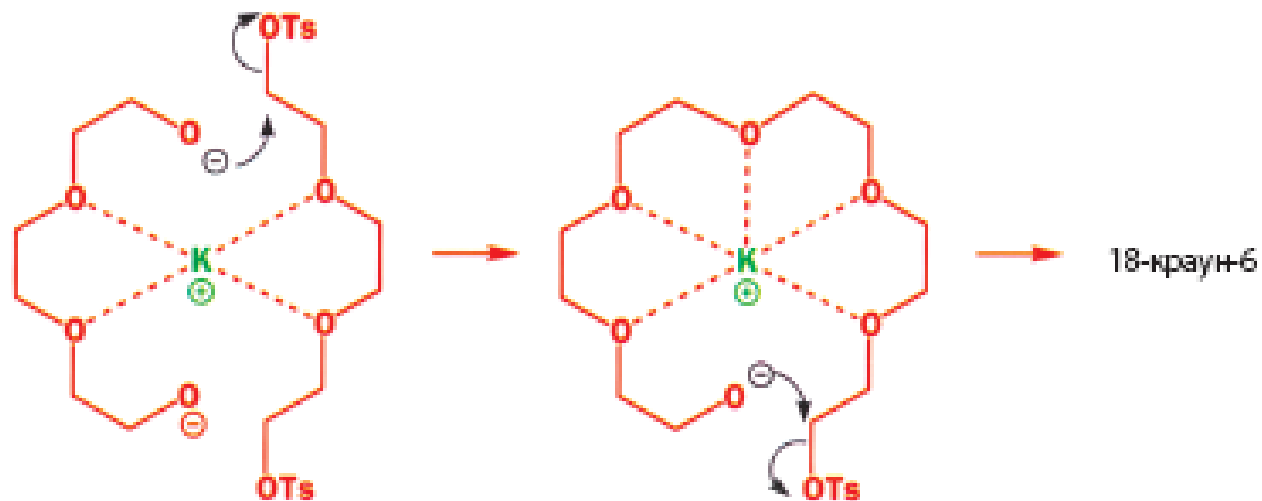
Алкоксимеркурирование (региохимия – см. АЛКЕНЫ)



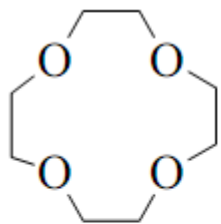
Уильямсон (ограничения – см. СПИРТЫ)



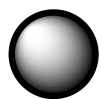
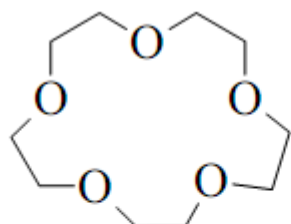
• Синтез краун-эфиров

Темплатный эффект иона K^+ :

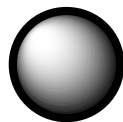
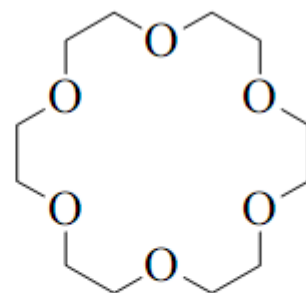
• Свойства краун-эфиров



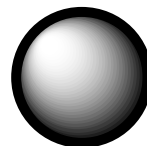
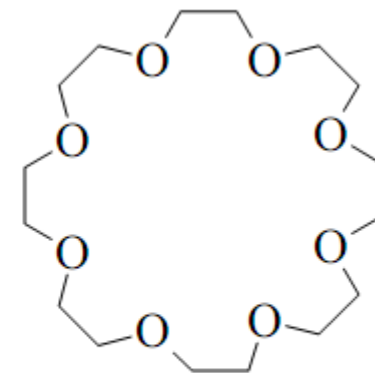
12-краун-4

**Li+****1.20**

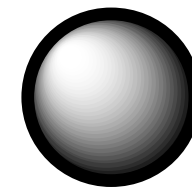
15-краун-5

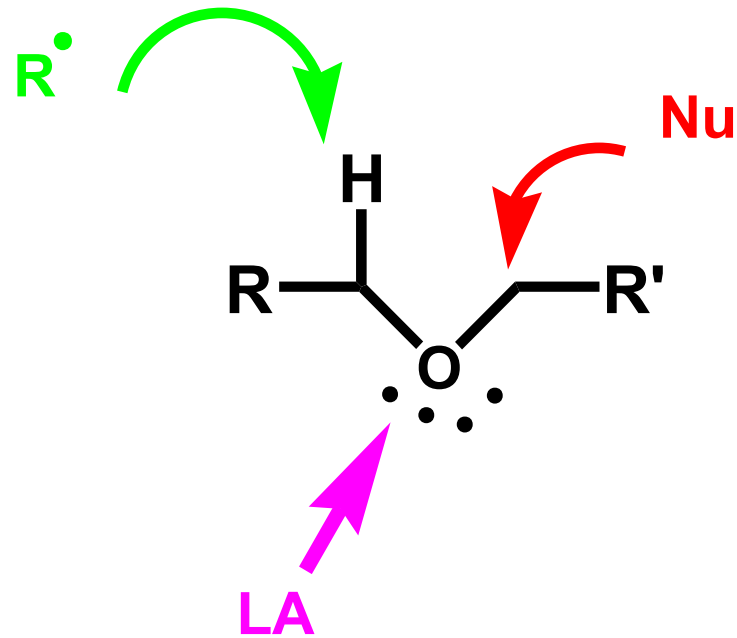
**Na+****1.90**

18-краун-6

**K+****2.66**

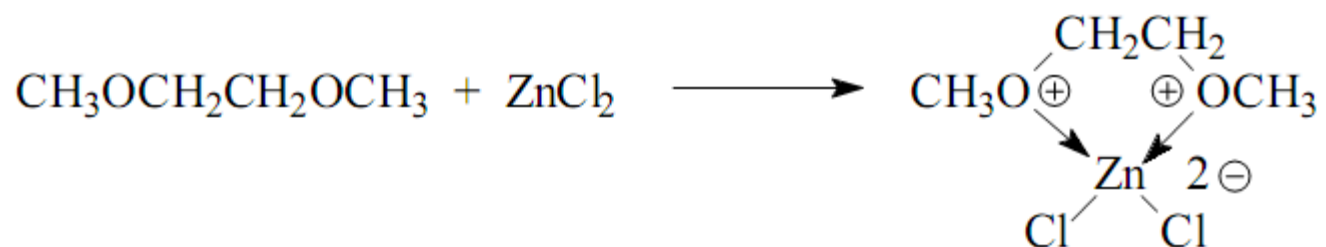
24-краун-8

**Cs+****3.38**

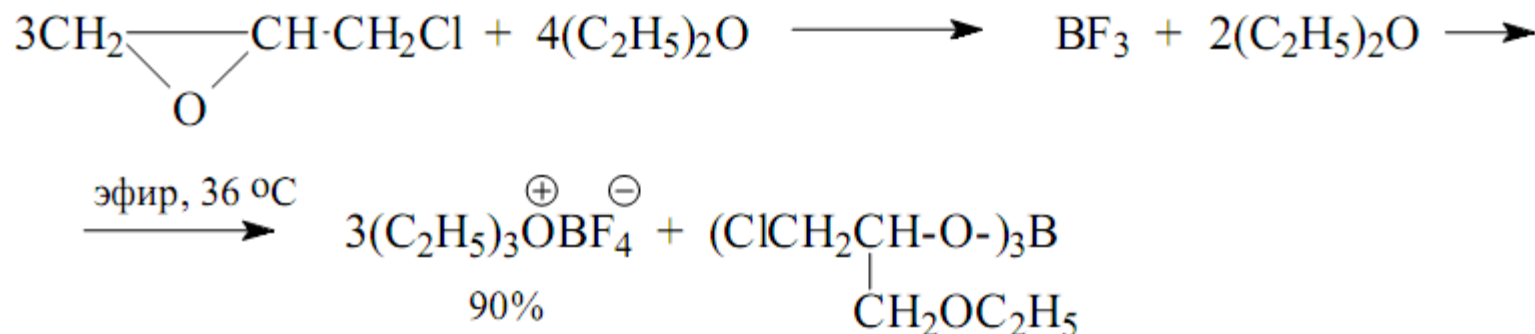


- Свойства эфиров:
донорные свойства

Прочные комплексы с жесткими кислотами Льюиса:

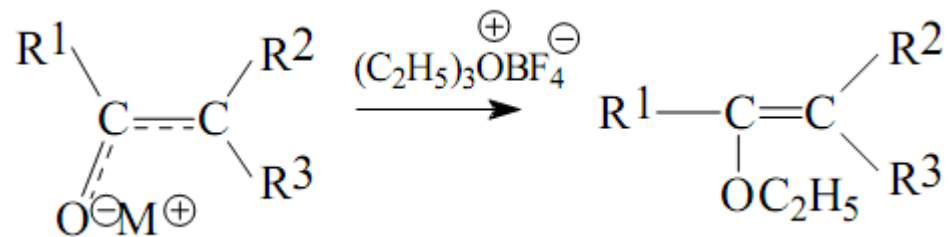
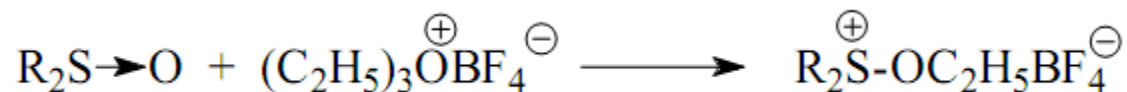
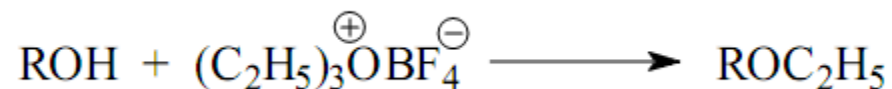
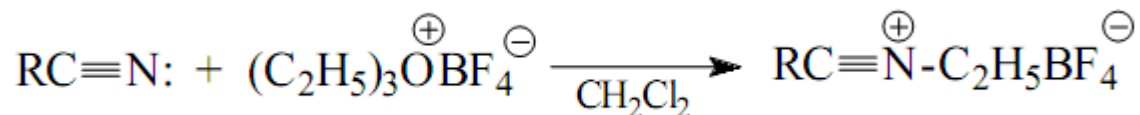


Соли триалкилоксония (соль Меервейна)



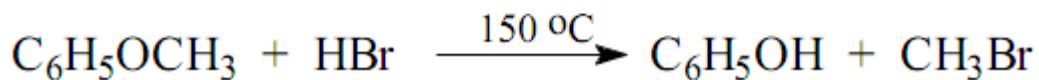
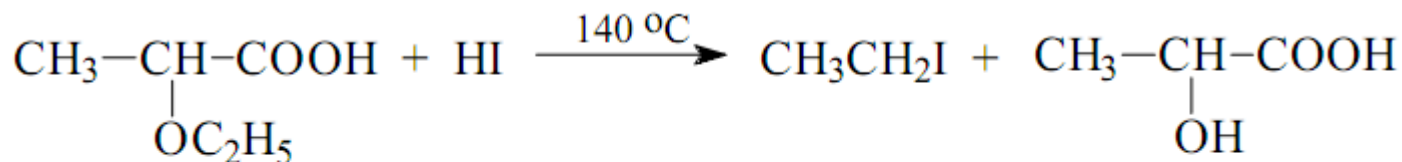
- Свойства эфиров:
донорные свойства

Соли триалкилоксония – мощные алкилирующие реагенты:

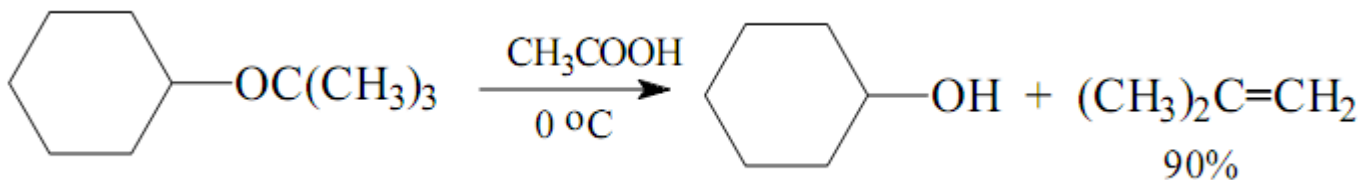


- Свойства эфиров:
кислотное расщепление

Концентрированные растворы HI и HBr – первичные группы (S_N2):



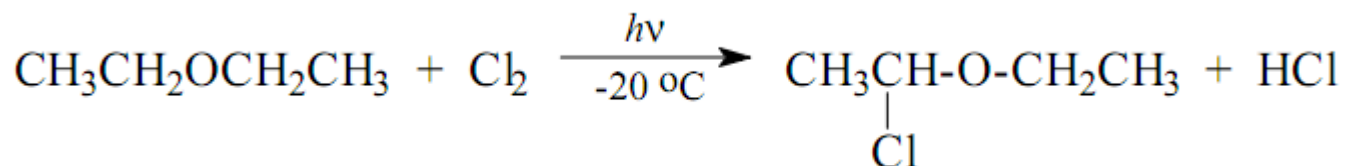
Более слабые кислоты – третичные группы (S_N1):



Также применяют VBr_3 и VCl_3 .

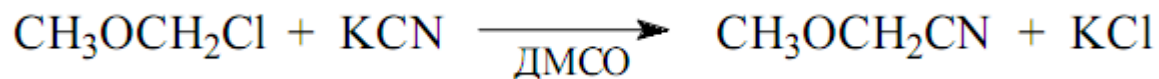
УМЕТЬ НАПИСАТЬ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ!!!!

- Свойства эфиров:
радикальное замещение



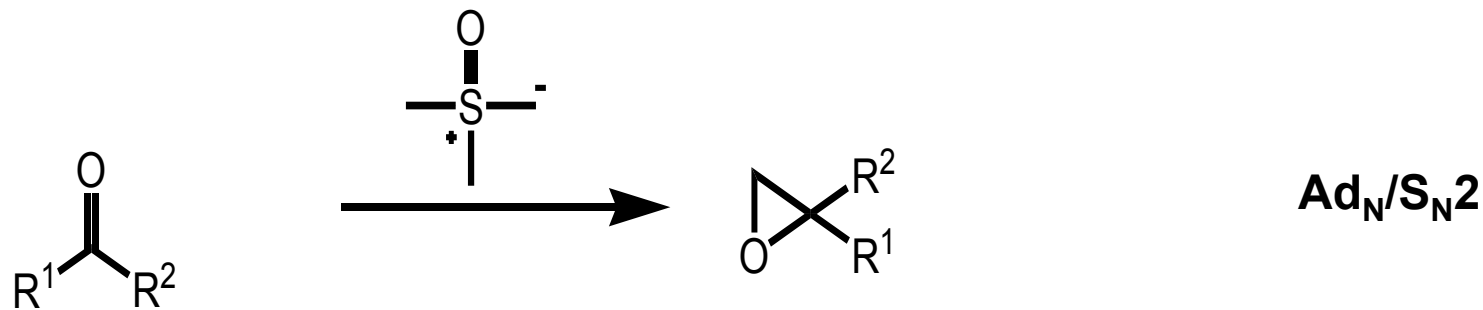
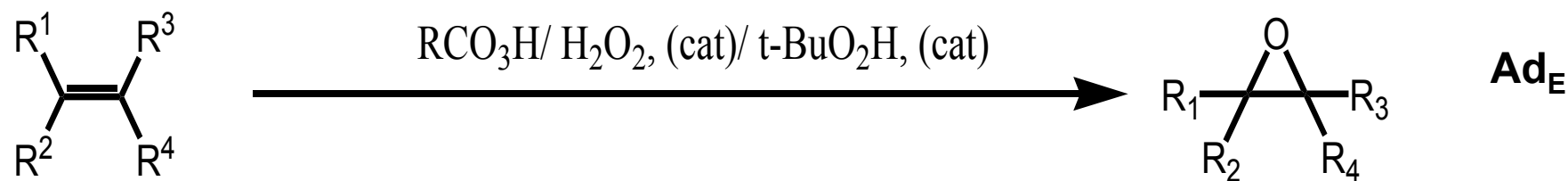
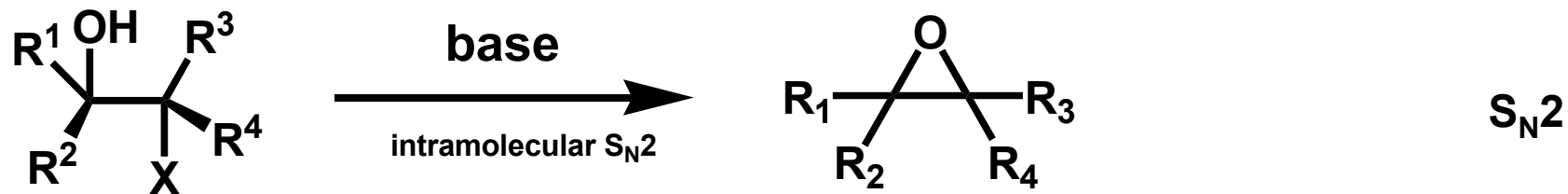
УМЕТЬ НАПИСАТЬ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ!!!!

Применение хлорметиловых эфиров в синтезе:

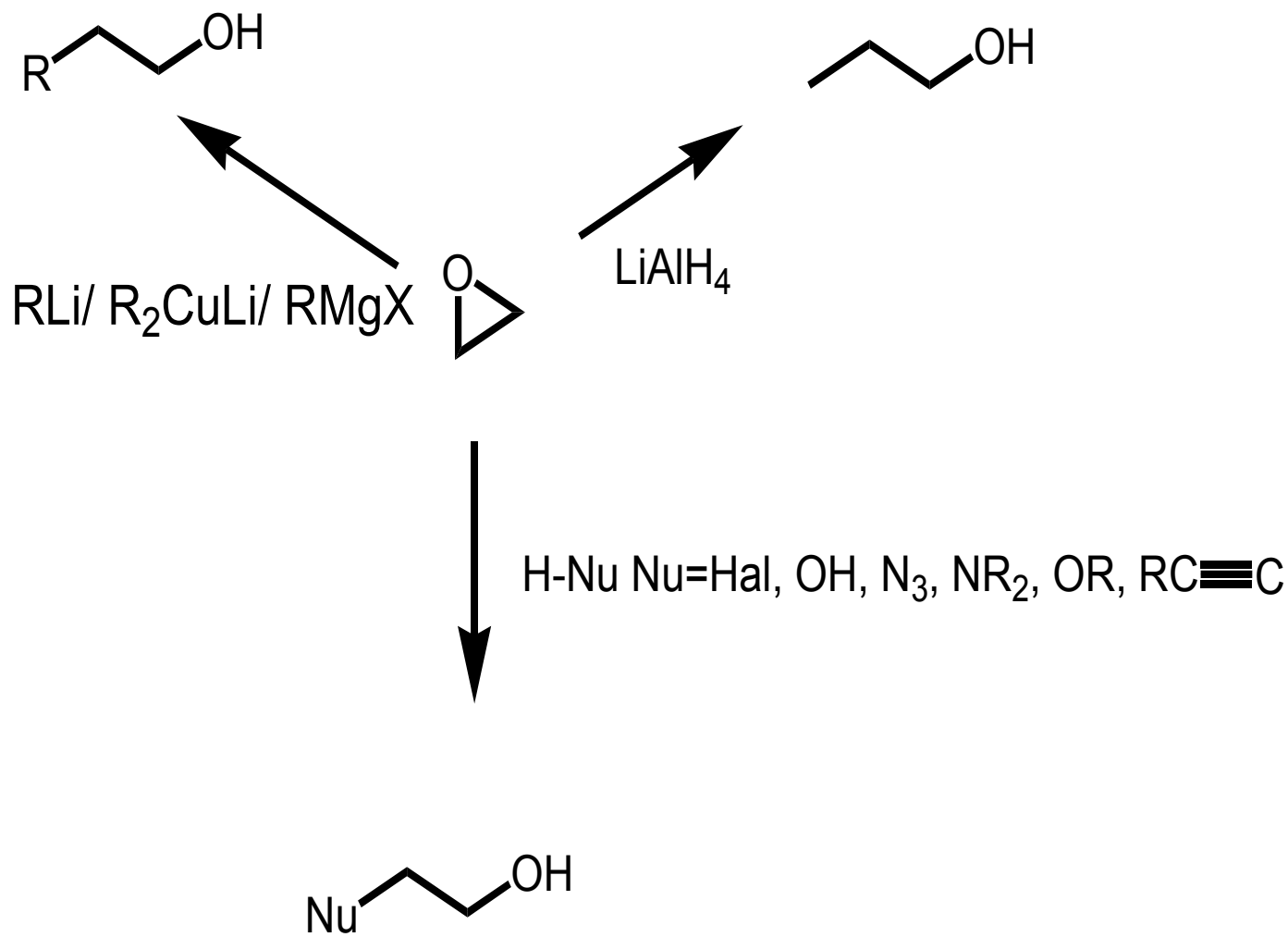


ПОЧЕМУ ЗАМЕЩЕНИЕ ИДЕТ ЛЕГКО (10^3 - 10^6 раз быстрее, чем для алкилхлоридов)?

- Синтез оксиранов

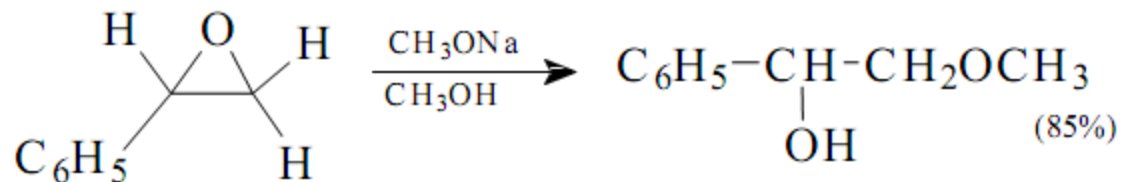


• Типичные реакции оксиранов

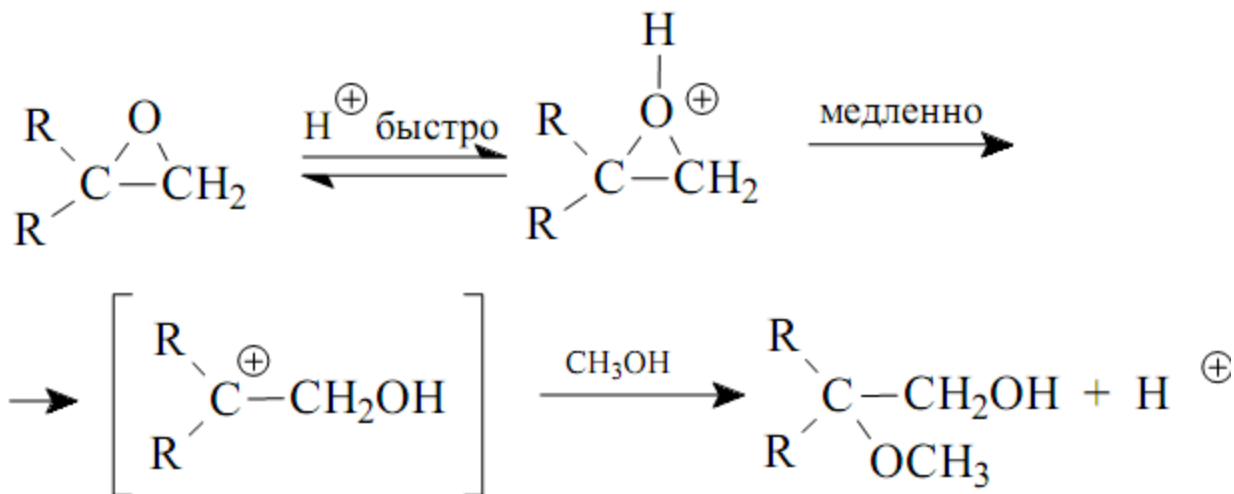


- Раскрытие цикла оксиранов: региохимия

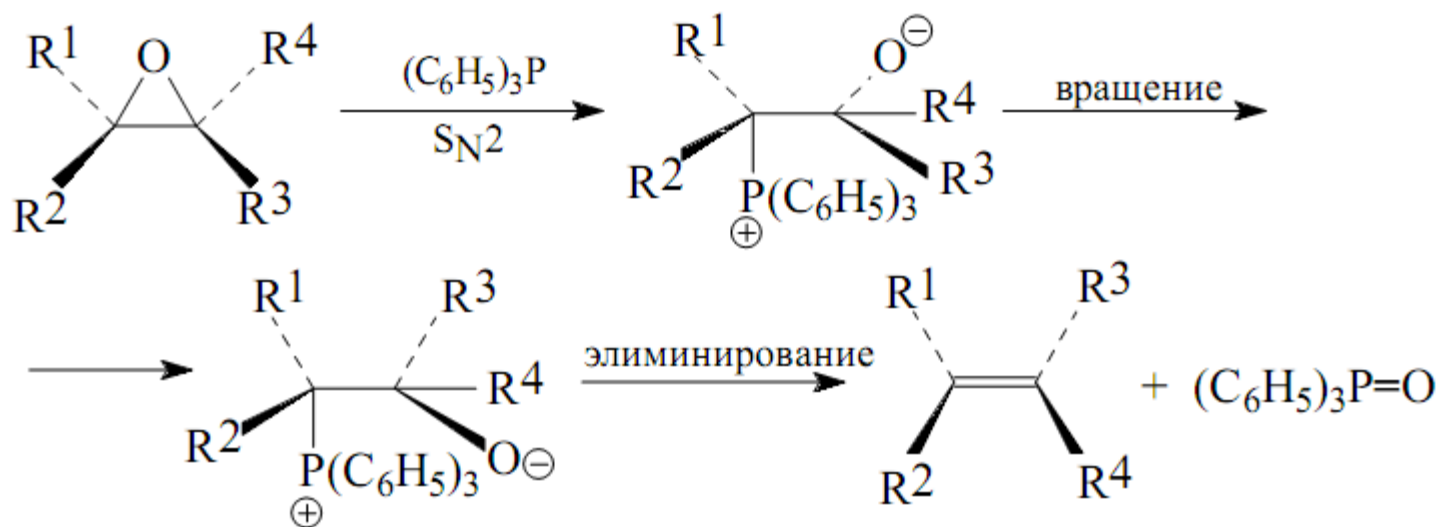
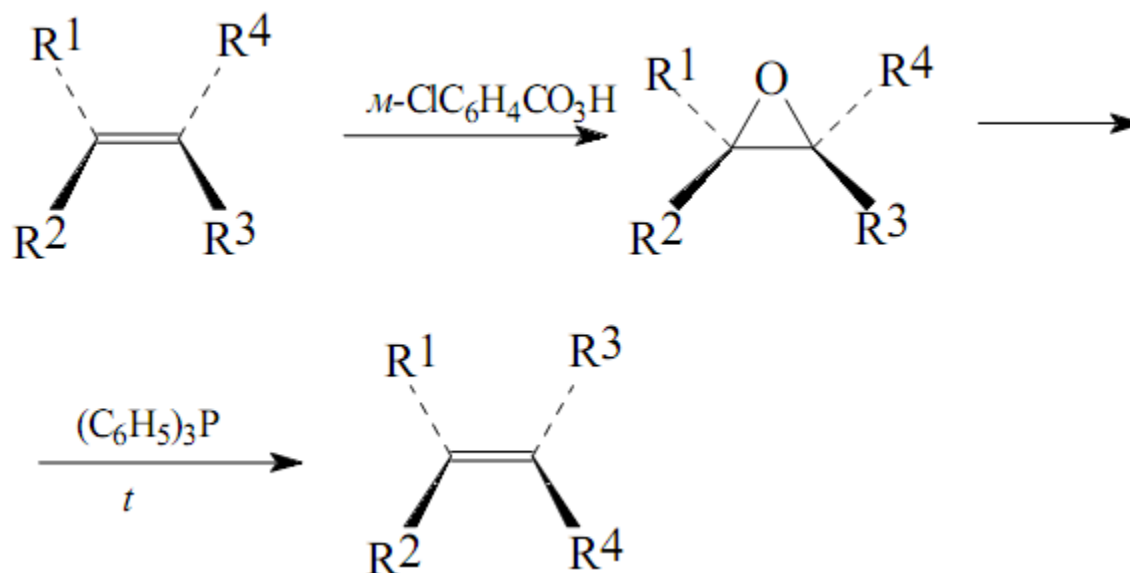
Основная среда – S_N2



Кислая среда – S_N1

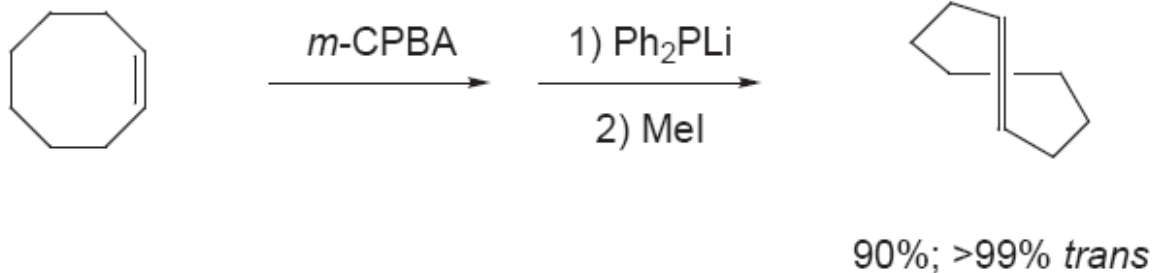


- Раскрытие цикла оксиранов: фосфины

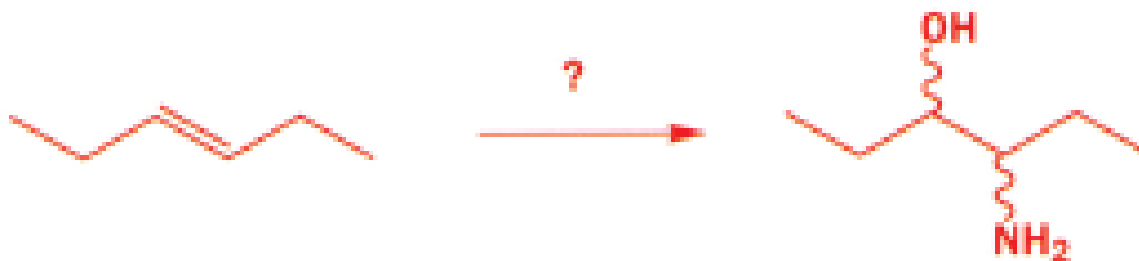


• Задачи

Объясните механизм:



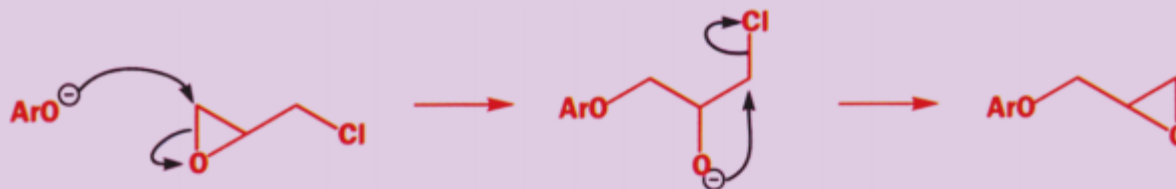
10. Как стереоселективно превратить приведенный ниже в алкен в каждый из диастереомеров аминоспирта?



- Использование эпихлоргидрина

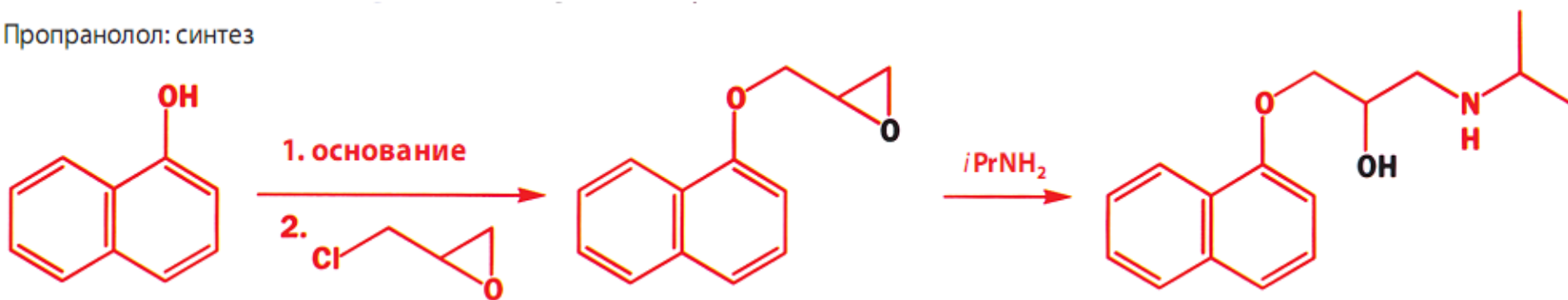


Эпихлоргидрин – распространенное исходное вещество для получения 1,2,3-замещенных соединений. Эпоксидный цикл более электрофилен, чем связь C–Cl, и механизм первой стадии синтеза выглядит несколько неожиданным.

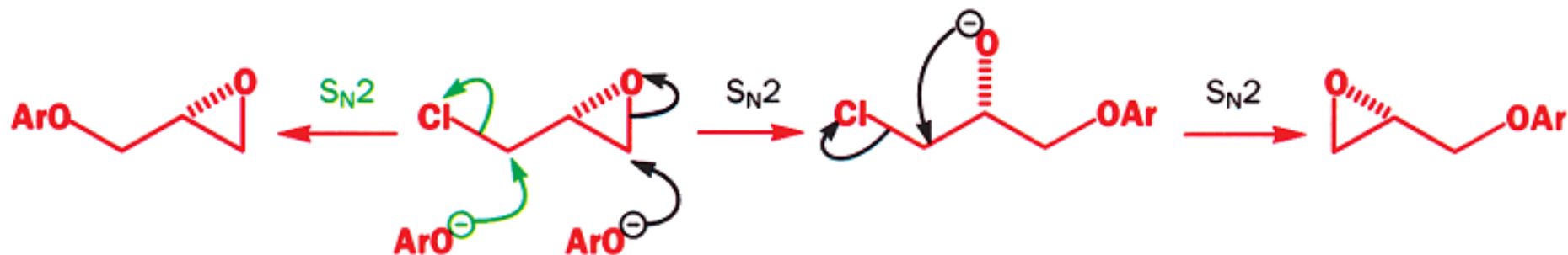


Как бы вы проверили его экспериментально? Подумайте о том, что будет происходить в случае энантимерно чистого эпихлоргидрина.

Пропранолол: синтез



- Использование эпихлоргидрина



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ?
(подсказка – Бисфенол-А, диэтилентриамин)