**Сложные эфиры (эстеры)**

Эфиры карбоновых кислот широко распространены в природе. Наибольшее значение из них имеют жиры и масла, представляющие собой эфиры глицерина и карбоновых кислот. Циклические сложные эфиры называют лактонами



хиры и масла γ-бутиролактон δ-валеролактон

Сложные эфиры низших спиртов и карбоновых кислот представляют собой летучие жидкости с приятным запахом.



этилформиат изопентилацетат октилацетат

Rum Banana Orange апельсин



етилбутаноат этилбутаноат метил-2-аминобензоат

(метилантранилат)

Apple Pineapple Grape

**Упр.27.** Напишите формулы следующих эфиров кислот:

(а) метилформиата, (б) этилацетата, (в) пропилбензоата, (г) изопропилпропионата, (д) диэтилмалоната, (е) диизопропилсукцината, (ж) диметилтерефталата.

**Упр.28.** Репеллент тараканов, выделенный из огурцов, имеет формулу:



Назовите его. Синтетическим репеллентом тараканов является диизопропилфумарат. Напишите его формулу.

**Получение сложных эфиров**

Эфиры карбоновых кислот, как мы видели в предыдущих разделах, могут быть получены из различных производных кислот. С высоким выходом их получают путем алкилирования солей карбоновых кислот алкилгалогенидами.

(47)



**Этерификация**

Карбоновые кислоты реагируют со спиртами с образованием сложных эфиров (эстеров) по реакции конденсации получившей название *этерифиация*.



Реакция этерификации катализируется кислотами. Без добавления кислоты равновесие достигается очень медленно, но если же смесь спирта и кислоты нагревать в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты или хлороводорода, равновесие устанавливается за несколько часов.

С помощью меченых атомов было установлено, что гидроксильную группу в этой реакции отдает кислота, а не спирт.

Реакция получения бутилацетата

(48)



проходит по следующему механизму:

(М 8)



**Упр. 29.** Напишите реакцию 1-бутанола с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты и опишите ее механизм.

**Упр. 30.** Напишите реакции метанола с кислотами: (а) бензойной, (б) пропионовой и опишите их механизм.



**Упр. 31.** Завершите реакцию

**Ацилирование спиртов и фенолов**

По реакции этерификации нельзя получить эфиры фенолов. Их можно получать лишь ацилированием фенолов ангидридами и хлорангидридами кислот:

(49)



*п-*нитрофенол *п-*нитрофенилацетат

**Упр. 32.** Завершите реакции



(а)(б)

**Присоединение карбоновых кислот к алкенам**

Алкены, особенно разветвленные, легко присоединяются к карбоновыми кислотам:

(50)



*трет*-бутилацетат

В водных растворах кислот легко проходит обратная реакция.

**Метилирование кислот диазометаном**

Для получения метиловых эфиров карбоновых кислот в аналитических целях используют диазометан.

(51)



диазометан метиловые эфиры

(М 9)



**Восстановление сложных эфиров**

Сложные эфиры восстанавливают тетрагидроалюминатом лития до первичных спиртов:



Для получения первичных спиртов из сложных эфиров в промышленности предпочитают гидрирование в присутствии таких катализаторов как Pd, Ni, Ru или Cu-Cr при 150-200 оС под давлением:



диметиладипат 1,6-гексаметилендиамин (52)

Эфиры карбоновых кислот восстанавливаются в альдегиды с помощью диизобутилалюминийгидрида.



i-Bu2AlH Диизобутилалюминийгидрид (DIBAL-H)

(53)



**Упр. 33.** Напишите реакции восстановления диизобутилалюминийгидридом

(а) метилпропионата, (б) этилбензоата, (в) диметилсукцината, (г) диэтилфталата.

**Гидролиз сложных эфиров**

Гидролиз эфиров представляет собой реакцию обратную этерификации и катализируется кислотами:



Гидролиз сложных эфиров в щелочной среде называют омылением.



Он проходит по следующему механизму:



Омылением жиров получают мыла и глицерин:

(54)



**Упр. 34.** Напишите реакции гидролиза (а) метилбензоата и (б) бутилацетата в присутствии кислоты и опишите их механизм.

**Упр. 35.** Напишите реакции щелочного гидролиза (омыления) (а) метилпальми-тата и (б) этилстеарата и опишите их механизм.

**Переэтерификация**

Эфиры получают и переэтерификацией более доступных эфиров:



Переэтерификация представляет собой равновесную реакцию.

(55)



**Полиэфиры**

Одним из наиболее важных полиэфиров является полиэтилентерефталат (дакрон, терилен, лавсан, милар). Он может быть получен по реакции этерификации из этиленгликоля и терефталевой кислоты:



(56)

терефталевая кислота этиленгликоль полиэтилентерефталат

Другой метод получения полиэтилентерефталата основан на переэтерификации диметилфталата этиленгликолем:

(57)



(58)



**Упр. 36.** Кодель получают по реакции переэтерификации диметилтерефталата

1,4-диоксиметилциклокексаном - продуктом каталитического гидрирования диметилтерефталата. Напишите реакции превращеня терефталевой кислоты в кодель.



кодель

**Упр.37.** Напишите реакцию получения кевлара (лексана, мерлона) из бисфенола А и дифенилкарбоната.

**Упр.38.** Исходя из бензола и пропена, а также фоcгена предложите схему получения кевлара (лексана, мерлона).

**Взаимодействие эфиров карбоновых кислот с аммиаком и аминами**

При нагревании эфиров карбоновых кислот с аммиаком и аминами образуются амиды:

(59)



Реакция проходит по следующему механизму:

(м 10)



Синтез амидов из эфиров осуществляется медленнее, чем из ангидридов и хлорангидридов кислот, но зато экспериментально он существенно проще.

**Упр.39.** Напишите реакции этиловых эфиров кислот: (а) уксусной, (б) пропионовой, (в) масляной и (г) бензойной с аммиаком и опишите их механизм.

**Упр.40.** Многие пластмассовые бутылки для воды изготовлены из полиэтилен-терефталата. Напишите реакции, которые могут происходить при хранении в таких бутылках (а) водных растворов щелочей, (б) водных растворов кислот, (в) водного раствора аммиака.