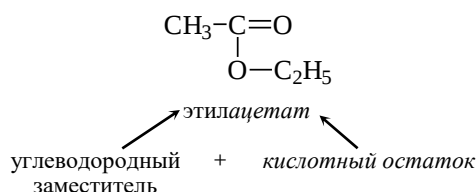


Сложные эфиры

Эфир — это название у большинства людей ассоциируется с чем-то летучим и душистым. Многие сложные эфиры знакомы нам именно по своему запаху. Они содержатся во многих цветах и фруктах и определяют их запахи. Исторические названия многих сложных эфиров отражают, из какого растения они были впервые выделены. Известны грушевый, банановый, ананасовый эфиры и т. д.

Сложные эфиры относят к производным карбоновых кислот, у которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал. И называют сложные эфиры по номенклатуре ИЮПАК, добавляя к названию кислотного остатка приставку, обозначающую углеводородный заместитель:



До сих пор можно встретить и старые названия сложных эфиров, где их также рассматривают как производные кислот. Новые и старые названия некоторых эфиров приведены ниже:

$\text{H}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$
Этилформиат
этиловый эфир
муравьиной кислоты

$\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_3-\text{CH}_3$
Метилацетат
метиловый эфир
уксусной кислоты

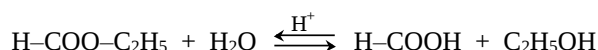
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$
Этилбутаноат
этиловый эфир
бутановой кислоты

Температуры кипения сложных эфиров меньше, чем температуры кипения кислот и спиртов с близкой молярной массой. Это и неудивительно — ведь сложные эфиры, в отличие от кислот и спиртов, неспособны образовывать водородные связи между молекулами.

Сложные эфиры нерастворимы в воде, но хорошо смешиваются со многими органическими веществами. Поэтому жидкие сложные эфиры широко применяют как растворители для лаков, красок, склеивания киноплёнок и т. п. Этилацетат и бутилацетат — основные действующие компоненты жидкостей для смывания декоративного лака с ногтей. Лучше пользоваться такими жидкостями, чем более дешёвым ацетоном, хотя он не хуже растворяет лак. Дело в том, что ацетон хорошо смешивается с водой, он сушит кожу и приводит к расслаиванию ногтевой пластины. Сложные эфиры ногти не портят.

В промышленности сложные эфиры получают взаимодействием карбоновых кислот и спиртов в присутствии серной кислоты. Эта реакция подробно описана в Лекции 21.

Напомним, что реакция образования сложных эфиров обратима. Следовательно, если нагревать смесь сложного эфира и воды с небольшим количеством серной кислоты, то через некоторое время установится равновесие.

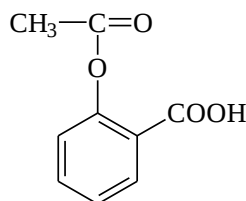


Иногда бывает необходимо получить из сложного эфира кислоту и спирт, провести гидролиз сложного эфира. Для этого нужно полностью сместить равновесие вправо. Это делают, убирая один из продуктов реакции — кислоту. Катализатором реакции гидролиза сложного эфира может быть не только серная кислота, но и щёлочь. В присутствии щелочи образуется не карбоновая кислота, а её соль, и равновесие, таким образом, сдвигается вправо:



Сложные эфиры широко используют как ароматизаторы в парфюмерии, например, при производстве туалетного мыла с фруктовыми и цветочными запахами. Применяют их и в пищевой промышленности. Сложные эфиры добавляют в газированную воду, чтобы она приобрела фруктовый запах. В грушевом напитке содержатся сложные эфиры уксусной, в ананасовом — бутановой, а в яблочном — пентановой кислот.

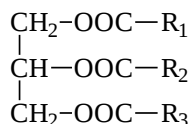
Среди сложных эфиров есть и лекарственные вещества. Одно из наиболее популярных лекарств — ацетилсалициловая кислота (аспирин) — это сложный эфир уксусной и салициловой кислот:



Ацетилсалициловая кислота — одно из первых лекарственных веществ, синтезированных человеком. Это соединение не найдено в природе. Аспирин — это фирменное название, которое более 100 лет назад дано

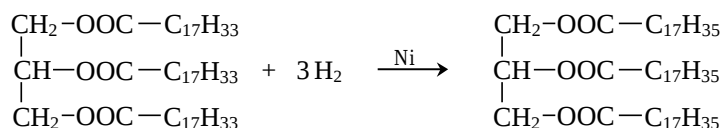
лекарству в фирме “Байер”, где впервые были изучены лечебные свойства этого соединения. И с тех пор аспирин — одно из самых распространенных лекарств. Это — очень популярное жаропонижающее и болеутоляющее средство. Однако частое употребление аспирина небезопасно. Ацетилсалициловая кислота — твердое малорастворимое в воде вещество, проявляющее кислотные свойства. Крупинка аспирина, прилипая к стенкам желудка, может привести к раздражению слизистых оболочек, а у людей, страдающих желудочными заболеваниями, привести к обострению гастрита или язвы. Чтобы этого избежать, таблетку перед употреблением лучше растолочь в порошок. А в последнее время появились менее вредные для желудка растворимые в воде таблетки аспирина. Они растворяются с выделением углекислого газа.

В организме человека и животных важнейшую роль играют сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Это жиры — строительный материал и запас энергии организма. В теле человека массой 70 кг в среднем содержится около 11 кг жира. Общая формула жиров:



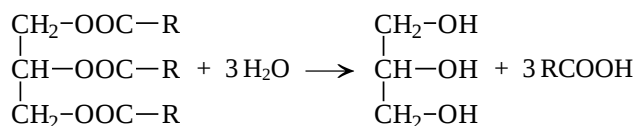
где R₁, R₂, R₃ — различные углеводородные заместители. В любых животных жирах — свином, китовом, сливочном масле — заместителями являются остатки насыщенных углеводородов C_nH_{2n+1}, где значение n обычно колеблется между 14 и 18. Правда в сливочном масле n одного из трех заместителей совсем невелико и равно трем. Когда масло портится, жир разлагается и образуется масляная (бутановая) кислота C₃H₇COOH. Ей-то и пахнет прогоркшее масло.

Растительные жиры — подсолнечное, оливковое, кукурузное масла — в отличие от твердых животных жиров обычно при комнатной температуре — жидкости. Отличаются они и по строению. В состав растительных жиров входят ненасыщенные углеводородные заместители. Молекула растительного жира содержит одну или несколько двойных связей. Растительный жир легче усваивается и полезнее для организма, поэтому диетологи советуют есть больше растительных масел. Однако, многие люди привыкли к твердым маслам и поэтому с удовольствием покупают похожий на сливочное масло, но более дешевый продукт, приготовленный из масла растительного — маргарин. Маргарин получают, гидрируя растительные масла, т. е. присоединяя водород по двойным связям молекулы жира:



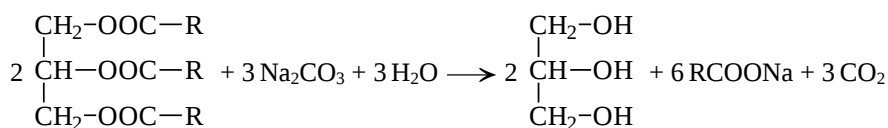
В качестве сырья для гидрирования используют дешевые масла, непригодные для употребления в пищу, а получают ценный пищевой продукт. При глубоком гидрировании (в жире реагируют все двойные связи, как показано в уравнении реакции) образуется саломас — твердая масса, которую используют для производства мыла.

Жиры (а еще белки и углеводы) — основные питательные вещества нашей пищи. В организме под действием ферментов они гидролизуются — разлагаются на глицерин и жирные кислоты.



При окислении жирных кислот выделяется необходимая организму энергия. Если человек ест больше, чем необходимо для восполнения его энергетических трат, то избыточная пища расходуется на синтез жиров, характерных для человеческого организма. Жиры накапливаются, и при регулярном переедании человек толстеет. Избавиться от излишков жира не так-то просто, организм хранит свои запасы топлива “на всякий случай”, поэтому людям, страдающим ожирением, необходимо есть бедную энергией, низкокалорийную пищу и одновременно увеличивать расход энергии — переходить на более подвижный образ жизни.

В промышленности в большом количестве проводят щелочной гидролиз жиров, при этом образуется глицерин и смесь солей жирных кислот — мыло. Обычно жиры гидролизуют не щелочью, а водным раствором соды Na₂CO₃ или поташа K₂CO₃. Так дешевле, к тому же мыло с остатками щелочи плохо бы действовало на кожу.



Хозяйственное мыло состоит из солей жирных кислот и небольшого количества соды. Раствор хозяйственного мыла в воде окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет. Он имеет щелочную среду из-за гидролиза как карбоната натрия, так и мыла (все это соли сильного основания и слабой кислоты). Чтобы приготовить туалетное мыло, хозяйственное очищают от соды. Мыло становится не таким щелочным, меньше раздражает кожу и глаза. Иногда в мыло и шампуни дополнительно добавляют вещества, регулирующие

кислотность (например, лимонную кислоту) так, чтобы pH раствора был оптимальным для кожи и глаз — 5,5. Еще в туалетное мыло добавляют глицерин, который смягчающе действует на кожу, а также красители и отдушки, придающие мылу приятный запах и внешний вид.

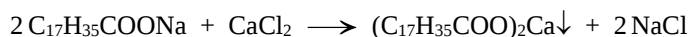
Все знают, что растворы мыла обладают необычными физическими свойствами. Они не совсем прозрачны (рассеивают свет), легко образуют пену и, самое главное, растворяют частички грязи. Попробуем разобраться, почему это происходит.

Дело тут в строении солей жирных кислот. С одной стороны, они, как все соли натрия и калия, должны быть хорошо растворимы в воде. Однако в их молекулах содержится также длинный углеводородный “хвост”, а углеводороды в воде не растворяются. Таким образом, анион соли жирной кислоты состоит из двух частей: любящей воду — гидрофильной (от греч. фило — любить) и части, которая боится воды — гидрофобной (от греч. фобос — страх).

Как же ведут себя соли жирных кислот в воде? В первую очередь, они распределяются слоем толщиной в одну молекулу по поверхности воды — гидрофильные части обращены к воде, а гидрофобные углеводородные “хвосты” вытесняются на поверхность. Даже небольшие их количества сильно снижают поверхностное натяжение воды, поэтому вещества, в составе молекул которых есть гидрофильная и гидрофобная группы, называют *поверхностно-активными веществами* или ПАВ. Растворы ПАВ очень легко образуют пену. Они захватывают пузырьки воздуха, тем самым увеличивая площадь поверхности между водой и воздухом. Из растворов ПАВ можно выдуть большие мыльные пузыри.

Когда занята вся поверхность, анионы мыла в растворе образуют мицеллы — клубочки, в центре которых расположены гидрофобные хвосты, а снаружи — гидрофильные группы. Этот раствор отмывает частицы такой грязи, которая растворима в углеводородах — например, жира. Углеводородные “хвосты” мыла прилипают к грязевой частице и, в конце концов, переводят ее с отмываемой поверхности в раствор. Частица оказывается в центре мицеллы и не может опять осесть на поверхность. Чтобы процесс шел быстрее, необходимо обеспечить постоянный контакт анионов мыла и грязной поверхности. Из опыта стирки и мытья вы, конечно, знаете, как этого добиться — потереть руки одна об другую, постоянно перемешивать белье в стиральной машине и т. п.

Иногда мыло теряет свои моющие свойства. В подкисленной воде оно не мылится, а выпадает в осадок белыми хлопьями. Плохо моет мыло и в так называемой *жесткой воде* — воде, содержащей много солей магния и кальция. Дело в том, что кальциевые и магниевые соли жирных кислот нерастворимы в воде и выпадают в осадок:



Расход моющего средства при этом сильно увеличивается.