

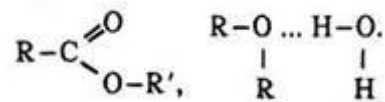
05.02.2021 р.

Тема заняття: Естери, загальна та структурні формули, систематична номенклатура, фізичні властивості. Гідроліз естерів. Жири як представники естерів. Класифікація жирів, їхні хімічні властивості.

ЕСТЕРИ

Визначення. Естери – це похідні кисневмісних кислот, у яких гідроксигрупи кислоти заміщені залишками спирту або фенолу або по іншому це похідні органічних кислот, в яких атом Гідрогену карбоксильної групи заміщений вуглеводневим залишком.

Загальна формула естерів органічних кислот:

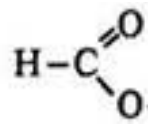


$\text{R}_1 - \text{COO} - \text{R}_2$, де R, R` – вуглеводневі радикали.
або $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ - в молекулярному вигляді.

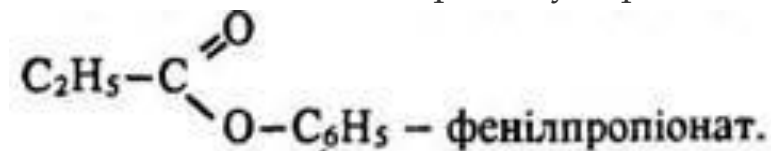
Класифікація. Розрізняють естери органічних та мінеральних кислот (азотної, сірчаної, фосфорної тощо). Серед естерів дво- чи багатоосновних кислот є кислі та середні.

Номенклатура. Вживається ще така загальна назва естерів – складні ефіри. Назви естерів походять від назв кислот і спиртів (або фенолів).

замісник + алкан + оат (метил +пропан+оат)



Так, естер з формулою етилформіат, етиловий ефір форміатної (мурашиної, метанової) кислоти, мурашиноетиловий ефір, з формулами $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ і $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ – етилгідрогенсульфат і диетилсульфат, з формулою



Назви деяких ацилатів:

HCOO - формиат, метаноат;
 CH_3COO - ацетат, етаноат;
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$ - пропіонат, пропаноат;
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ - бутират, бутаноат;
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}$ - ізобутират, 2-метилпропаноат;
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ - валерат, пентаноат;
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ - бензоат;
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}$ - акрилат;
 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$ - пальмітат;
 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$ - стеарат.

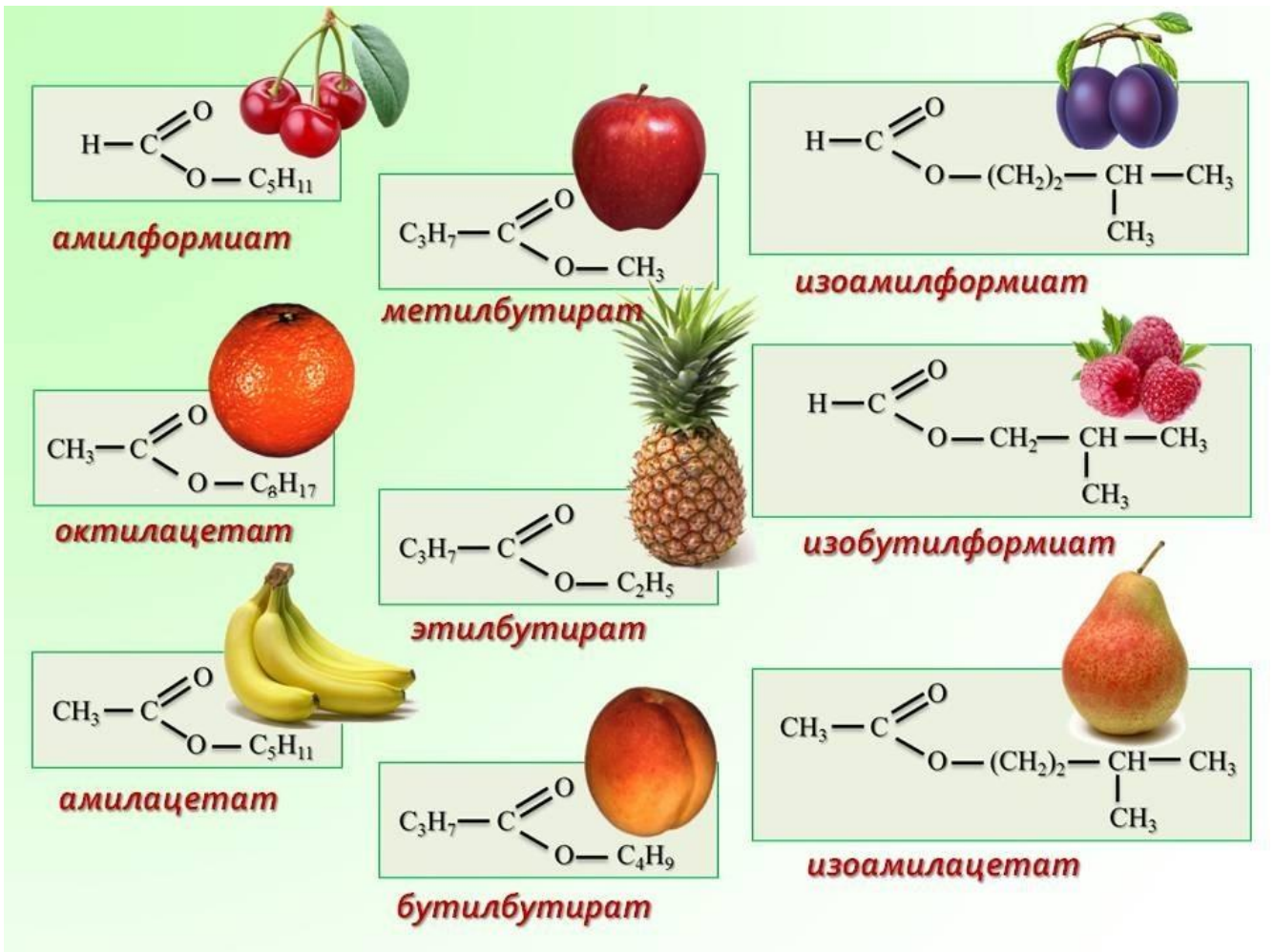
Ізомерія. Для естерів характерна ізомерія кислотних та вуглеводневих радикалів, а також міжкласова – з карбоновими

кислотами. Так, ізомером етилетанату  є бутанова кислота $\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$.

Будова молекули. Молекули естерів складаються з двох структурних елементів – радикалів кислоти та спирту (чи фенолу). Атом кисню, що їх з'єднує, походить від спирту (або фенолу).

Поширення в природі. Естери дуже поширені в природі. Багато з них входить до складу ефірних масел і обумовлює приємний запах квітів, плодів і ягід. Естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних кислот є основою жирів, а вищих одноатомних спиртів та монокарбонових жирних кислот – воску та спермацету.

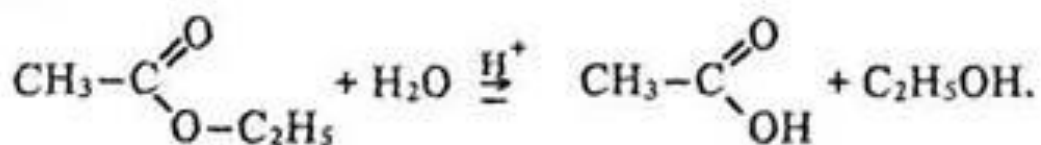
Фізичні властивості. Естери нижчих карбонових кислот і спиртів – безбарвні леткі рідини з приємним фруктовим запахом. Оцтово-ізоаміловий (ізобутилацетат)) естер має запах груші, масляно-бутиловий (етилбутаноат) – ананасу, етилформиат – ром, метилбутаноат – яблуко, ізобутилбутаноат – абрикос, бутилбутаноат – банан, бензилацетат – жасмин.



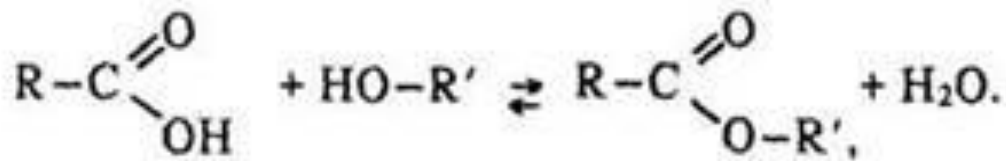
Естери мінеральних кислот – маслянисті рідини з приємним запахом, вищих спиртів і вищих карбонових кислот – тверді речовини, що майже не мають запаху. Вони мало розчинні у воді і добре – в спирті та інших органічних розчинниках.

Температури плавлення та кипіння естерів нижчих спиртів менші, ніж у відповідних кислот.

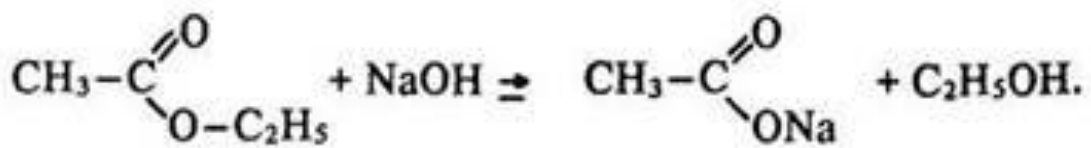
Хімічні властивості. Найважливішою хімічною властивістю естерів є їх взаємодія з водою – *гідроліз* або омилення. Якщо естер, наприклад оцтово-етилловий, нагрівати з водою за наявності неорганічної кислоти (або лугу), утворюються оцтова кислота (чи її сіль) та етиловий спирт:



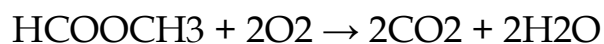
Гідроліз естерів – процес, протилежний реакції етерифікації:



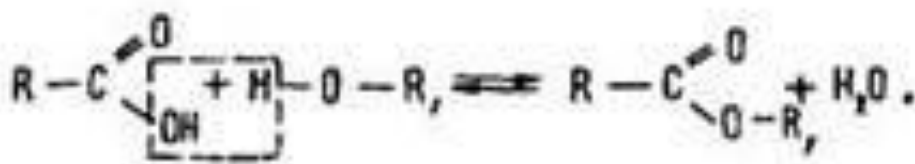
Щоб змістити рівновагу праворуч, точно в бік утворення естеру, треба за принципом Ле Шательє взяти в надлишку вихідну кислоту або спирт, відігнати естер, що утворюється, або видалити воду. Луг необоротно зміщує рівновагу в бік гідролізу, оскільки зв'язує кислоту, утворюючи сіль:



Реакція повного окиснення (легко спалахують)



Одержання. Природні естери екстрагують з рослин органічними розчинниками. Промисловий спосіб їх добування базується на реакції етерифікації (вихідні речовини – кислота та спирт):



Слід пам'ятати, що в цій реакції вода утворюється з гідроксигрупи кислоти та атома водню спирту.

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}-\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (в присутності конц. сульфатної кислоти) – утворюється етиловий естер оцтової кислоти, етилацетат, етилетаноат

$\text{HCOOH} + \text{HO}-\text{C}_2\text{H}_5 = \text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ – етилформиат, етилметаноат

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}-\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ – метилпропаноат

Використання. Естери застосовують як розчинники у харчовій промисловості (для приготування фруктових есенцій), косметичці, медицині (ізоамілітрят, етилнітрят).

ЖИРИ

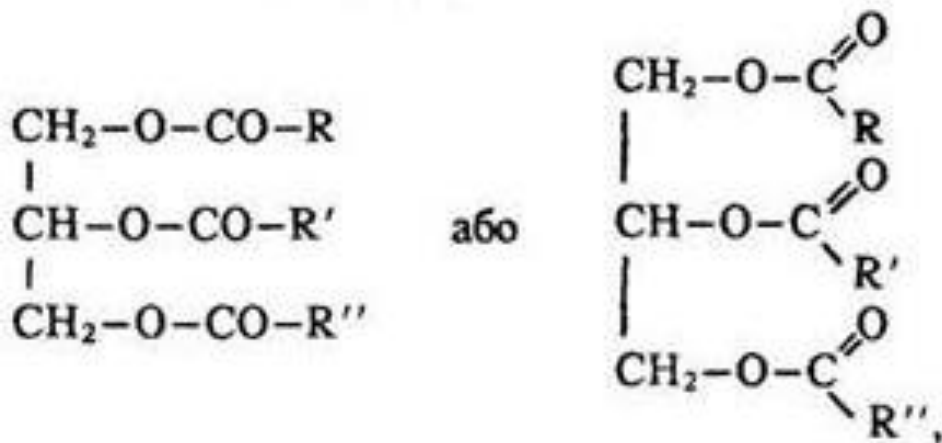
У 1779 р. шведський хімік Карл Вільгельм Шеєле виявив: один з продуктів гідролізу (розкладання під дією води) жирів – гліцерин.

1817 р. його співвітчизник Шеврель добув з жирів уже відому «солодку олію Шеєле», яку назвав гліцерином. Непересічне значення мало також відкриття ним у продуктах дії водних розчинів лугів і кислот на різноманітні жири раніше невідомих сполук. Ними виявилися вищі карбонові кислоти – стеаринова, пальмітинова, олеїнова

Тобто за результатами аналізу продуктів гідролізу Шеврель зміг зробити певні висновки про склад жирів. Сорок років потому Марселен Бертло встановив структуру гліцерину і з нього та вищих карбонових кислот синтезував жир. Отже, склад і структуру природних жирів було доведено експериментально.

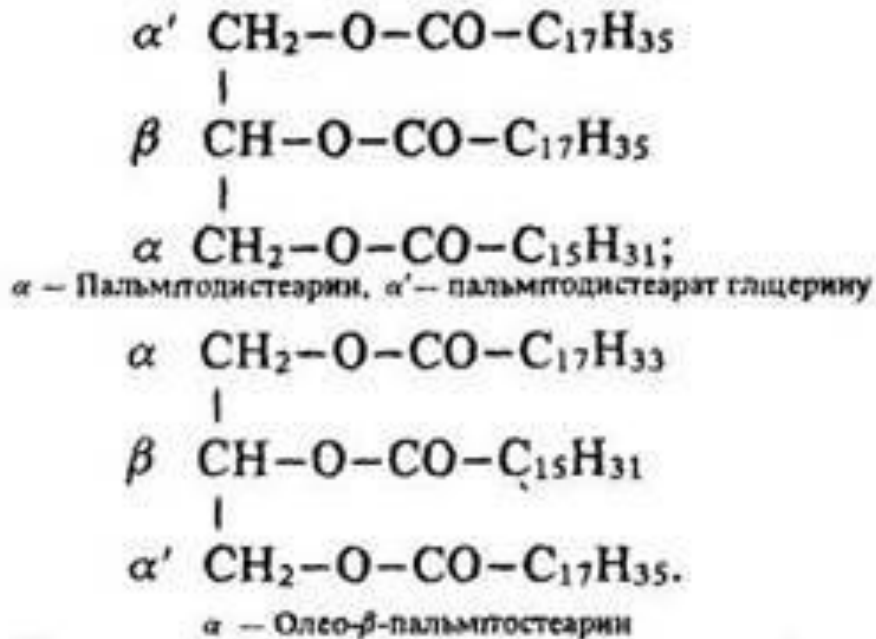
Жири - природна сировина, з якої шляхом хімічних перетворень вперше добули вищі карбонові кислоти. Найвідоміші поміж них - насичені пальмітинова $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ та стеаринова $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоти й ненасичена олеїнова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Вони входять до складу стеарину, косметичних засобів. За стандартних умов пальмітинова й стеаринова кислоти перебувають у твердому агрегатному стані й зовні нагадують парафін. Олеїнова кислота - рідина.

Жири – це повні естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних (аліфатичних) монокарбонових кислот. їх загальна формула



де R, R' і R'' – радикали алканових і алкенових кислот з нерозгалуженим ланцюгом. Найчастіше це радикали стеаринової $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$), пальмітинової $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$) і олеїнової $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) кислот.

Номенклатура. Вживається ще така загальна назва жирів – тригліцериди. Назви жирів походять від назв кислот. Положення залишків кислот позначаються буквами грецького алфавіту:



В свою чергу жирні кислоти, з яких утворюються жири, поділяються на кілька груп:

Насичені

- Пальмітинова
 $C_{15}H_{31}COOH$ ($C_{16:0}$)
- Стеаринова
 $C_{17}H_{35}COOH$ ($C_{18:0}$)
- Арахінова
 $C_{19}H_{39}COOH$ ($C_{20:0}$)

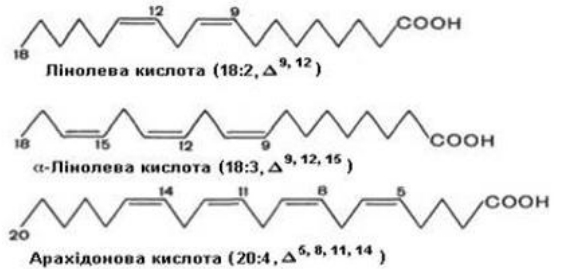
Мононенасичені

- Пальмітоолеїнова
 $C_{15}H_{29}COOH$ ($C_{16:1}$)
- Олеїнова
 $C_{17}H_{33}COOH$ ($C_{18:1}$)



Поліненасичені

- Лінолева
 $C_{17}H_{31}COOH$ ($C_{18:2}$)_{9,12}
- Ліноленова
 $C_{17}H_{29}COOH$
($C_{18:3}$)_{9,12,15}
- Арахідонова
 $C_{19}H_{31}COOH$
($C_{20:4}$)_{5,8,11,14}

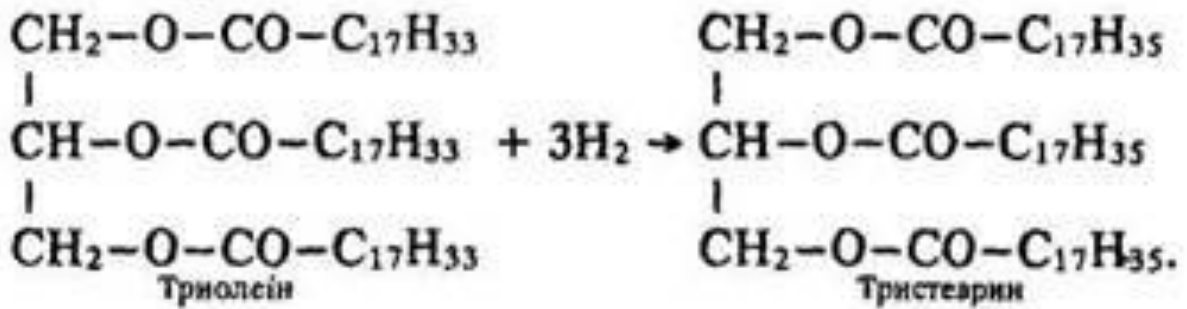


Ізомерія. У тригліцеринів спостерігається ізомерія положення кислотних залишків, що позначається буквами грецького алфавіту.

Фізичні властивості жирів. Деякі жири при звичайній температурі – тверді речовини, бараняче, свиняче; Інші рідкі, так звані олії(соняшникова, кукурудзяна, лляна...). Жири в яких переважають насичені кислоти – тверді; Олеїнова кислота – основний компонент оливкової олії при звичайних температурах є рідкою, бо її температура плавлення – близько 13 градусів Цельсія. Тоді як пальмітинова і стеаринова відповідно – 63,1 і 69,6 градусів. Жири погано розчиняються у воді, але добре розчинні у бензині, спирті і інших розчинниках. Тобото жири класифікують на тверді та рідкі. Тверді утворені алкановими кислотами, рідкі – алкеновими. Жири тваринного походження є переважно твердими речовинами (овечий, яловичий), рослинного походження – рідкими (кукурудзяна, маслинова, соєва, соняшникова олії). Жири, як правило, легші за воду, не розчиняються в ній, але утворюють емульсії, добре розчиняються в органічних розчинниках (ефірі, бензолі, бензині тощо). Жири утримують і легко поглинають пахучі речовини. Ця властивість використовується для добування пахучих речовин з квітів. Температура плавлення жирів чітко не визначена, оскільки вони не мають постійного складу.

Хімічні властивості

Гідрування. Чисті тригліцериди, особливо утворені алкановими кислотами, – хімічно досить інертні. Тригліцериди, що є похідними алкенових кислот, вступають в реакції, характерні для ненасичених сполук, наприклад, у реакцію гідрування (гідрогенізації):



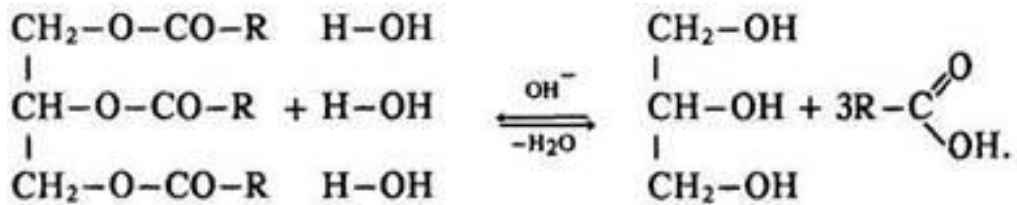
На реакції гідрогенізації базується спосіб перетворення рідких жирів на тверді, який застосовується в промисловості Для виготовлення маргарину.

Продукт гідрогенізації масел - твердий жир (штучне сало, саломас). Маргарин - харчовий жир, складається із суміші гідрогенізованих масел (соняшникового, кукурудзяного, бавовняного й ін.), тваринних жирів, молока й смакових добавок (солі, цукру, вітамінів й ін.).

Гідрогенізацією олії отримують маргарин. Хіміки створили його як дешевий замітник вершкового масла, щоб покращити харчування тих сімей, які не мали змоги купувати дороге натуральне масло. Особливу популярність маргарин набував в періоди економічних криз, оскільки був доступним і недорогим. Проте якістю і безпечністю маргарин значно поступається вершковому маслу. Про це слід знати, щоб мати змогу робити свідомий вибір продуктів харчування для себе і своєї родини.

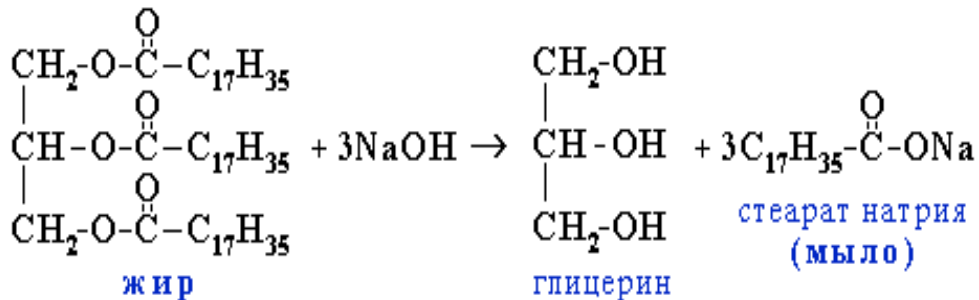
Жирам як складним ефірам властива оборотна реакція гідролізу, що каталізується мінеральними кислотами. При участі лугів гідроліз жирів відбувається необоротньо. Продуктами в цьому випадку є мила - солі вищих карбонових кислот і лужних металів.

Гідроліз. Жири, як і всі естери, під час нагрівання за наявності каталізаторів (оксидів магнію, кальцію, цинку, кислот) вступають в реакцію гідролізу – омилюються:



У шлунково-кишковому тракті тваринних організмів відбувається гідроліз спожитих жирів. З утвореного гліцерину й вищих карбонових кислот організм синтезує специфічні для нього жири.

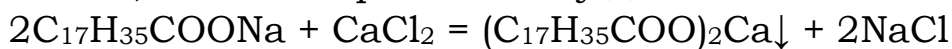
Ця реакція є оборотною. Для зміщення рівноваги праворуч – у бік утворення гліцерину та карбонової кислоти додають луг. Реакцію гідролізу жирів використовують у промисловості для добування гліцерину, карбонових кислот, мила.



Натрієві солі - тверді мила, калієві - рідкі. Реакція лужного гідролізу жирів, і взагалі всіх складних ефірів, називається також **омиленням**.

Умовно мило складається з двох частин: **гідрофільної – COO-**, яка розчинна у воді і **гідрофобної C₁₇H₃₅-**, яка притягується до органічних забруднюючих частинок. Миюча дія мила полягає в тому, що воно оточує бруд, відриває його від поверхні, а потім бруд змивається водою.

Якщо вода тверда, тобто містить хлориди, сульфати, карбонати, то мило втрачає мийну дію.



Чи можна у морській воді милом випрати речі?

3. Саме тому на зміну милу прийшли СМЗ, які, крім того, одержують з нехарчової сировини.

Виготовлення СМЗ:

$\text{R-CH}_2\text{-OH} + \text{HO-SO}_3\text{H} = \text{R-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ – естер сульфатної кислоти

$R-CH_2-O-SO_3H + NaOH = R-CH_2-O-SO_3Na + H_2O$ – натрієва сіль естеру сульфатної кислоти

За будовою така сіль подібна до звичайного мила, але вона не втрачає своїх миючих властивостей у твердій воді.

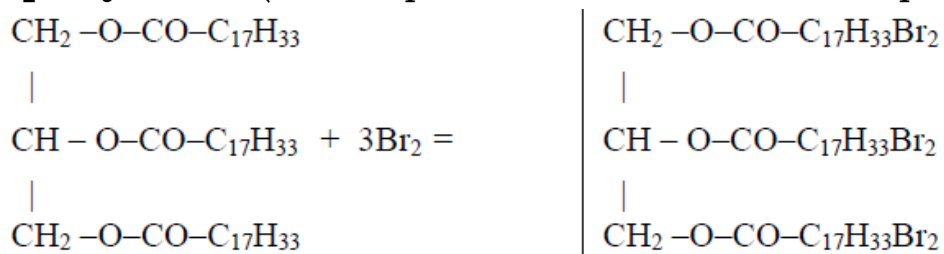
$2R-CH_2-O-SO_3Na + CaCl_2 = (R-CH_2-O-SO_3)_2Ca + 2NaCl$ – розчинні солі

Миючі засоби при їхньому використанні не руйнуються, а потрапляють зі стічними водами у водойми. Тому тепер намагаються створити такі СМЗ, які б руйнувалися мікроорганізмами у природі.

Ще одним недоліком СМЗ є фосфати (30%), які потрапляючи у воду, стають сприятливим середовищем для розростання зелених водоростей, в результаті чого кількість кисню зменшується й інші організми гинуть.

Окиснення. Природні жири під час зберігання на повітрі псуються, оскільки під дією активних ферментів частково розкладаються на вільні карбонові кислоти, а ненасичені жирні кислоти окислюються з утворенням альдегідів і кетонів. Процес окиснення жирів до альдегідів називають *прогірканням*.

Бромування (якісна реакція на ненасичені жири):



Одержання. Жири виділяють з рослинних і тваринних організмів. Спосіб добування жирів на основі реакції етерифікації гліцерину та жирних кислот, винайдений французьким вченим М. Берто в 1854 р., є економічно не вигідним, і тому в промисловості не застосовується.

Утворення жиру



Практично жири одержують із природних джерел. При цьому використовують такі способи:

А) **втоплювання** – нагрівання тваринних тканин;

Б) **відтискання** – пресування нагрітих рослинних насінин під тиском; тобто олію виготовляють з подрібненого насіння, з якого попередньо вилучили значну частину твердої оболонки. Процес проводять при нагріванні. потім олію фільтрують Це нерафінована олія. Якщо олію обробляють лугом, то вона – рафінована. Її використовують для обсмажування.

В) **екстрагування** – розчинення жиру у хімічних розчинниках з наступним його витягом. Це низка послідовних операцій: очищення, сушіння, видалення оболонки, подрібнення насіння, витягування з нього за допомогою спеціальних розчинників олії та наступного видалення розчинника.

Використання. Жири як одна з головних складових частин раціону харчування людини та тварини необхідні для забезпечення нормальної життєдіяльності. В організмі під дією ферментів вони гідролізуються, потім з продуктів гідролізу синтезуються нові жири, характерні для даного організму.

Велика кількість жирів використовується для виробництва мила, гліцерину, карбонових кислот, плівкоутворювачів (оліф, лаків), а також у фармацевтичній та косметичній промисловості.

Функції жирів наступні:

1. **енергетична** - окиснення 1г жиру спричиняє виділенню 39 кДж енергії;
2. **запасаюча** - жири - резервні речовини (нормальної комплекції доросла людина має у своєму організмі **9-12 кг** жиру, що відповідає **251000-377000 кДж (60000-90000 ккал)** і становить запас енергії на цілий місяць);
3. **теплоізоляційна** - охороняють організм від теплових втрат, тому що є поганим провідником тепла (у китів, які живуть у холодних морях, шар підшкірного жиру досягає 1 м)
4. **є джерелом води** – 100 г жиру при окисненні дає 110-140 г води, завдяки чому верблюди можуть у не пити у пустині 10-12 діб.
5. **захисна** - жир захищає органи (печінку, нирки) від механічних впливів, завдяки пружності.
6. **регуляторна** – жири беруть участь в утворенні гормонів і засвоєнні вітамінів D, A, E.