

Сложные эфиры - производные кислот (карбоновых или минеральных, одноосновных или многоосновных), в которых атомы водорода гидроксильных групп -ОН замещены на углеводородные радикалы R.

Сложные эфиры карбоновых кислот обычно рассматривают как продукты реакции между кислотой и спиртом (реакция этерификации)

Общая формула сложных эфиров карбоновых кислот $R-C(O)-O-R'$

Данное определение является формальным, так как механизм образования сложных эфиров карбоновых кислот намного сложнее, реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения и подробно рассмотрена в теме "*Химические свойства карбоновых кислот*".

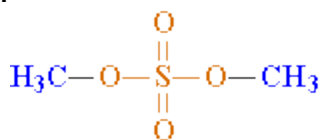
Прилагательное «сложные» в названии эфиров помогает отличить их от соединений, именуемых *простыми эфирами*, являющимися производными спиртов.

Если исходная кислота многоосновная, то возможно образование либо полных эфиров – замещены все НО-группы, либо кислых эфиров – частичное замещение. Для одноосновных кислот возможны только полные эфиры

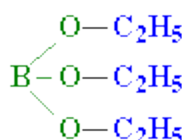
Номенклатура сложных эфиров

Существует несколько вариантов названий сложных эфиров, при этом могут использоваться как систематические, так и тривиальные названия радикалов и кислот.

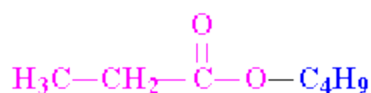
1. **Сокращенный вариант** (по аналогии с названием солей). В соответствии с систематической номенклатурой, название сложного эфира образуется следующим образом: первым указывается **название радикала R**, присоединенного к кислоте, затем – название кислоты (корень слова) с суффиксом **«оат»** (по аналогии с суффиксом **"ат"** в названиях неорганических солей: карбонат натрия, нитрат хрома). Например, этилпропаноат, метилэтаноеат.



диметилсульфат



триэтилборат



бутилпропионат

По сокращенному варианту может быть образовано и тривиальное название: к названию радикала R добавляется тривиальное название остатка кислоты (используется суффикс **"ат"**):

- формиат - эфир муравьиной кислоты (HCOORHCOOR),
- ацетат - эфир уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{COORCH}_3\text{COOR}$)
- бутират - эфир масляной (бутановой) кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COORCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$).

2. **Полный вариант**. К названию радикала R (по систематической номенклатуре) добавляется суффикс **«овый»**, затем вставляется слово **"эфир"** и указывается название кислоты, например, этиловый эфир этановой кислоты или этиловый эфир уксусной кислоты. Название сложного эфира бутилпропионат в полном варианте будет выглядеть следующим образом: бутиловый эфир пропановой (пропионовой) кислоты.

Таким образом, возможно четыре варианта названия одного и того же эфира:

$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$
метиловый эфир муравьиной кислоты	этиловый эфир уксусной кислоты	этиловый эфир пропионовой кислоты	метиловый эфир масляной кислоты
метиловый эфир метановой кислоты	этиловый эфир этановой кислоты	этиловый эфир пропановой кислоты	метиловый эфир бутановой кислоты
метилметаноат метилформиат	этилэтаноат этилацетат	этилпропаноат метилпропионат	метилбутаноат метилбутират

Изомерия сложных эфиров одноосновных карбоновых кислот

Для сложных эфиров карбоновых кислот характерны следующие виды изомерии:

- Изомерия углеродной цепи (углеродного скелета)** начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку — с пропилового спирта, например, этилбутирату изомерны этилизобутират, пропилацетат и изопропилацетат.
- Изомерия положения сложноэфирной группировки —C(O)—O—**. Этот вид изомерии начинается со сложных эфиров, в молекулах которых содержится не менее 4 атомов углерода, например этилацетат и метилпропионат.
- Межклассовая изомерия с карбоновыми кислотами**, например, изомером метилацетата является пропановая кислота:

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ метилацетат и $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{COOH}$ пропановая кислота. Общая формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Для сложных эфиров, содержащих непредельную кислоту или непредельный спирт, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи и геометрическая (цис-, транс-) изомерия.

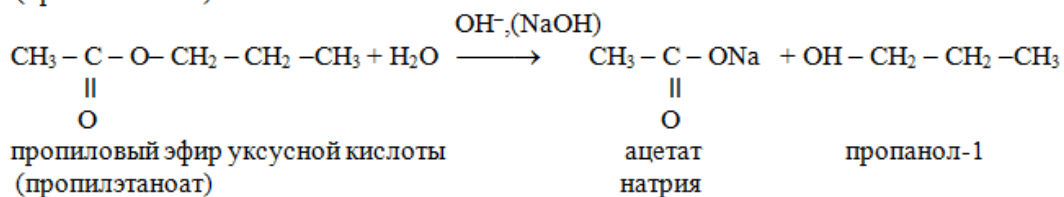
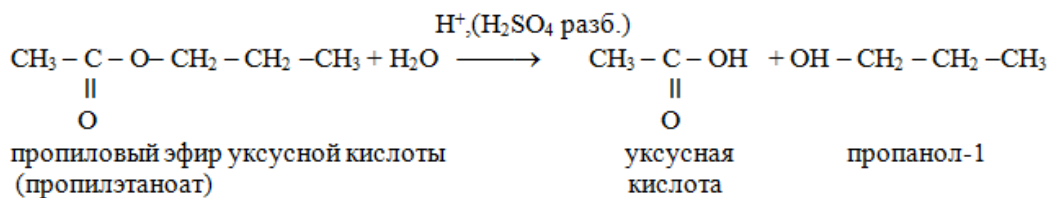
Физические свойства сложных эфиров карбоновых кислот

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов - бесцветные летучие жидкости, часто с приятным фруктовым запахом; сложные эфиры высших карбоновых кислот - твердые бесцветные воскообразные вещества, практически лишены запаха, их температура плавления зависит как от длин углеродных цепей ацильного и спиртового остатков, так и от их структуры.

Сложные эфиры труднее растворимы в воде, чем образующие их спирты и кислоты. Так, этиловый спирт и уксусная кислота смешиваются с водой во всех отношениях, тогда как этилацетат трудно растворим в воде. При растворении в воде образуют два несмешивающихся слоя (две фазы), при этом эфир имеет меньшую плотность и находится сверху. Это позволяет использовать сложные эфиры в аналитической химии как экстрагенты при экстракции различных веществ (например, изотопов) из водных растворов. Сложные эфиры плохо растворимы в воде, но хорошо - в органических растворителях (спирте, ацетоне и др.).

Химические свойства сложных эфиров карбоновых кислот

- Гидролиз (омыление) сложных эфиров** - основное химическое свойство. Гидролиз протекает с расщеплением сложных эфиров под действием воды. Эта обратная реакция для реакции этерификации. Реакция протекает как в кислой (катализаторы реакции – протоны H^+), так и в щелочной среде (катализаторы реакции – гидроксид-ионы OH^-).



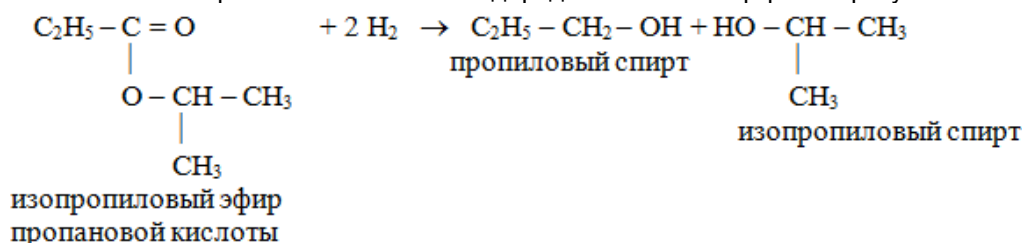
В присутствии щелочи реакция необратима, т.к. происходит омыление – образование солей карбоновых кислот.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

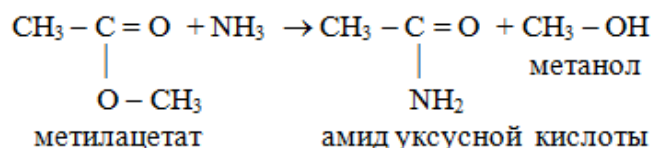
Щелочной гидролиз сложных эфиров, при котором происходит образование солей карбоновых кислот, называют **омылением**.

При гидролизе сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот образуются мыла (подробно см. тему "Мыла"). В растворах разбавленных минеральных кислот соли карбоновых кислот превращаются в исходную карбоновую кислоту. Скорость гидролиза эфиров возрастает также при нагревании и в случае применения избытка воды.

2. **Реакция восстановления.** При восстановлении водородом сложных эфиров образуется смесь двух спиртов:

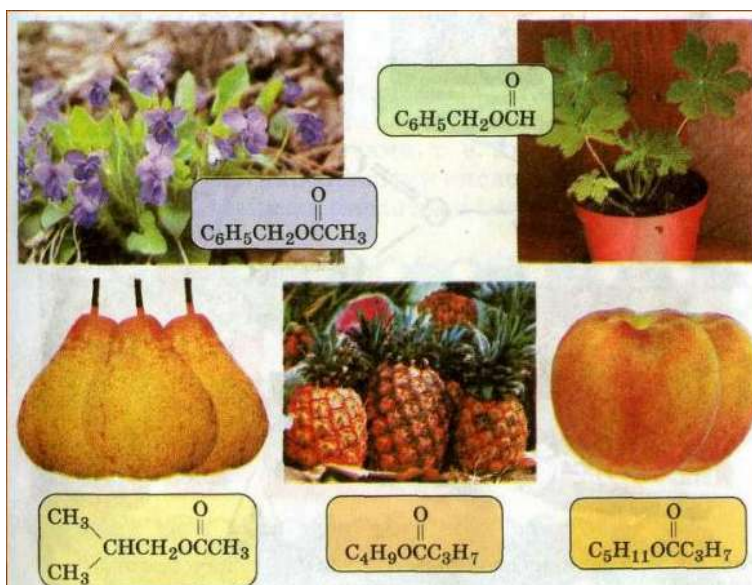


3. **Взаимодействие с аммиаком.** При взаимодействии сложных эфиров с аммиаком образуется амид соответствующей кислоты и спирт:

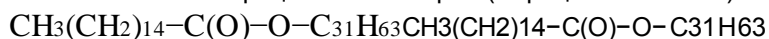


Сложные эфиры карбоновых кислот в природе

Сложные эфиры входят в состав эфирных масел многих растений и фруктов, придавая им специфический приятный запах:



В значительных количествах сложные эфиры представлены в природе восками. Основа природных восков - эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов. Например, пчелиный воск содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат):



Сложные эфиры на основе низших спиртов и кислот используют в пищевой промышленности при создании фруктовых эссенций, а сложные эфиры на основе ароматических спиртов – в парфюмерной промышленности.

Формула сложного эфира	Название	Аромат
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	Бутилацетат	грушевый
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$	Метиловый эфир масляной кислоты	яблочный
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этиловый эфир масляной кислоты	ананасовый
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этиловый эфир изовалериановой кислоты	малиновый
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	Изоамиловый эфир изовалериановой кислоты	банановый
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Бензилацетат	жасминовый
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Бензилбензоат	цветочный

Многие сложные эфиры используются в качестве растворителей, например этилацетат, который используется в качестве растворителя лаков и красок, в органическом синтезе, а также при изготовлении лекарственных средств.

Сложные эфиры непредельных спиртов используются для изготовления лаков и красок, так как вступают в реакции присоединения по двойной связи и образуют полимеры. Например, винилацетат - сложный эфир уксусной кислоты и винилового спирта $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ при полимеризации образует поливинилацетат, который используется для изготовления кожезаменителя, его еще называют винилкожей или дермантином.

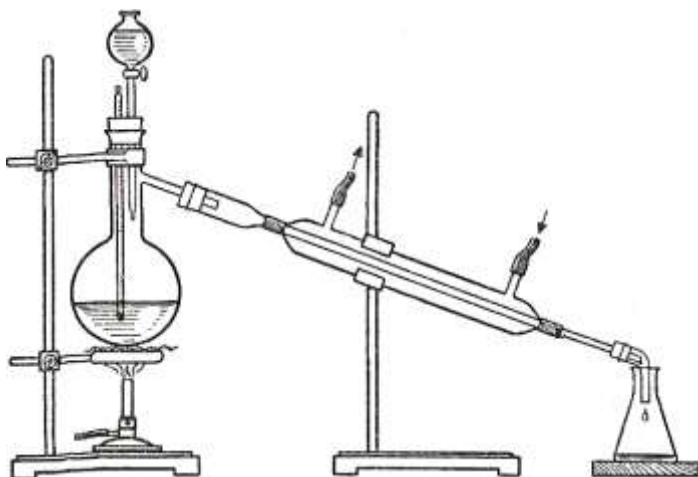
Методы получения сложных эфиров карбоновых кислот

1. Реакция этерификации

Сложные эфиры могут быть получены при непосредственном взаимодействии кислоты и спирта, подробно механизм реакции см. тему "*Химические свойства карбоновых кислот*". Для органических кислот реакция протекает очень медленно, причем, скорость образования эфира зависит от строения исходных кислот и спирта. Скорость этерификации увеличивается при нагревании и, особенно, в присутствии минеральных кислот благодаря каталитическому действию ионов водорода. Чаще всего, в качестве катализатора применяют концентрированную серную кислоту (В.В. Марковников, 1873г.), которая одновременно является водоотнимающим средством, поэтому связывает образующуюся воду и делает реакцию необратимой. Соотношение всех реагирующих веществ в момент равновесия зависит от строения кислоты и спирта, а также от склонности сложного эфира к гидролизу.

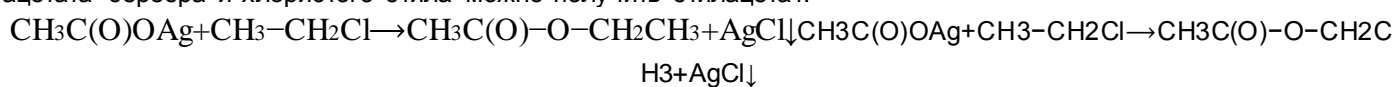
Чтобы увеличить количество образующегося эфира, то есть сместить равновесие реакции этерификации вправо, одно из реагирующих веществ (то, которое доступнее) берут в избытке (в соответствии с законом действия масс). При избытке спирта в реакцию может вступить практически вся кислота, при избытке кислоты – весь спирт.

Другой способ увеличения выхода сложного эфира заключается в постоянном выведении из реакции одного из образующихся веществ – эфира или воды. Вода связывается кислотой, а эфир отгоняется и конденсируется с помощью обратного холодильника или емкости со снегом или холодной водой.



2. Получение из солей кислот и галогенпроизводных

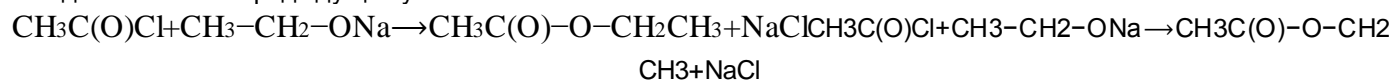
Сложные эфиры могут быть получены из солей кислот при действии на них галогенпроизводных. Например, из ацетата серебра и хлористого этила можно получить этилацетат.



Данная реакция необратима и эфир получается с хорошим выходом. В этом заключается преимущество метода перед методом этерификации.

3. Получение из хлорангидридов кислот и алкоголятов

Метод аналогичен предыдущему:



4. Получение из ангидридов кислот

При действии спиртов на ангидриды кислот также достигаются хорошие выходы сложных эфиров: