

УДК 547-32

М. ОВЕЗОВА, Г.А. САВИН

(Волгоград)

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИЕЙ

Изучена реакция термической этерификации деканола пальмитиновой и стеариновой кислотами. Показано, что процесс протекает при высокой температуре, без растворителей и без катализаторов.

Ключевые слова: спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры, этерификация, ацилирование.

MADINA OVEZOVA, GENNADIY SAVIN

(Volgograd)

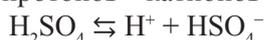
SYNTHESIS OF ESTERS BY THERMAL ESTERIFICATION

The reaction of thermal esterification of decanol with palmitic and stearic acids was studied. It is shown that the process proceeds at a high temperature, without solvents and without catalysts.

Key words: alcohols, carboxylic acids, esters, esterification, acylation.

Реакции этерификации – это образование сложных эфиров из карбоновых кислот и спиртов или фенолов. Они являются частным случаем реакций ацилирования – введения ацильных групп в молекулы органических субстратов [1].

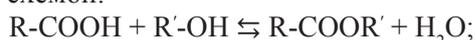
Как правило, реакции этерификации протекают при длительном нагревании эквимольных количеств реагентов в инертных растворителях в присутствии кислых катализаторов. Чаще всего катализатором при этерификации служит концентрированная серная кислота. Катализатор является источником протонов – катионов водорода H^+ , которые образуются при диссоциации кислоты (автопротолизе):



Здесь речь идет именно об автопротолизе, т. к. типичная диссоциация, имеющая место в водной среде (в водном растворе), в этом случае невозможна: реакции этерификации осуществляются в неводных средах.

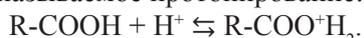
Автопротолиз многоосновных кислот, например, серной (она – двухосновная кислота), как известно, проходит по первой стадии. Таким образом, в результате этого процесса из серной кислоты образуется катион водорода H^+ (протон) и гидросульфат-анион HSO_4^- . Катион водорода H^+ непосредственно участвует в реакции этерификации, катализируя этот процесс. Гидросульфат-анион аккумулирует протоны на последней стадии образования сложного эфира.

В общем виде реакцию этерификации карбоновой кислоты спиртом можно изобразить следующей схемой:

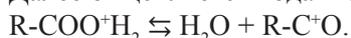


где R и R' – углеводородные радикалы в молекулах кислоты и спирта.

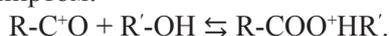
На первом этапе реакции происходит взаимодействие катиона водорода H^+ с карбоновой кислоты – так называемое протонирование:



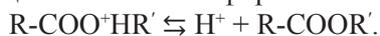
Далее отщепляется вода и образуется достаточно реакционноспособный ацил-катион:



Ацил-катион и является активированной карбоновой кислотой, способной легко реагировать со спиртом:



На заключительной стадии происходит освобождение катализатора H^+ и образование продукта реакции – сложного эфира:

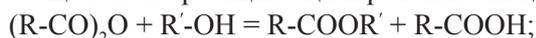


Реакции этерификации спиртов карбоновыми кислотами – обратимые процессы. В этих процессах наряду с образованием сложного эфира (прямая реакция), происходит его разложение на исходный спирт и карбоновую кислоту (обратная реакция). Для смещения равновесия чаще всего один из наиболее дешевых реагентов берут в избытке. Например, при получении этилового эфира уксусной кислоты берут избыточное количество этанола, который легко отделяется от эфира: этанол хорошо растворим в воде, сложный эфир в воде не растворим. Однако этот прием нельзя использовать для получения сложных эфиров высших спиртов и высших карбоновых кислот, поскольку они также, как и сложные эфиры, не растворимы в воде, и разделить их крайне сложно.

Кроме карбоновых кислот ацилирующими реагентами могут быть их различные производные. Чаще всего такими реагентами служат ангидриды кислот, галогенангидриды (например, хлорангидриды) кислот, а также сами сложные эфиры (так называемые реакции переэтерификации) [3].

Ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот – самые активные и эффективные ацилирующие реагенты. Реакции ацилирования с их применением протекают с большой скоростью, носят необратимый характер и отличаются высоким практическим выходом продуктов реакций – сложных эфиров.

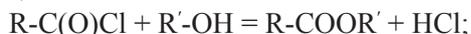
Общая схема реакций ацилирования ангидридами карбоновых кислот такова:



где R и R' – углеводородные радикалы в молекулах кислоты и спирта.

В этом случае побочным продуктом служит карбоновая кислота.

Ацилирование с применением хлорангидридов карбоновых кислот осуществляется согласно следующей схеме:



где R и R' – углеводородные радикалы в молекулах кислоты и спирта.

По этой же схеме происходят реакции ацилирования с использованием в качестве ацилирующих реагентов других галогенангидридов карбоновых кислот, например, бромангидридов кислот $R-C(O)Br$.

Есть случаи, когда применение кислых катализаторов при получении сложных эфиров из карбоновых кислот и спиртов или фенолов, нежелательно из-за возможности протекания многих побочных процессов. Это касается, например, высших карбоновых кислот и высших спиртов, для этерификации которых трудно подобрать подходящий растворитель. Или это те случаи, когда исходная кислота может содержать другие функции (например, кратные связи – двойные, тройные; основные функции – аминогруппы), способные легко реагировать с кислотами. Конечно, в таких случаях можно использовать не сами карбоновые кислоты, а их производные – ангидриды, галогенангидриды (хлорангидриды), которые реагируют в реакциях ацилирования без катализаторов, в отсутствие минеральных кислот. Однако эти исходные вещества, являющиеся производными карбоновых кислот, – достаточно дорогие реагенты, требующие особых условий их хранения, а также особых правил обращения с ними.

В связи с этим нами проведено исследование реакций этерификации высших карбоновых кислот спиртами без применения дополнительных кислых катализаторов – таких, как минеральные кислоты, например, без применения серной кислоты. Одним из условий такой этерификации стала высокая температура, поэтому это есть так называемая *высокотемпературная этерификация, или термическая этерификация*.

В качестве исходных веществ использовали легкодоступные высшие карбоновые кислоты – пальмитиновую (гексадекановую) и стеариновую (октадекановую), а также дециловый спирт (деканол-1).

Реакции этерификации проводили при нагревании эквимольных смесей исходных карбоновых кислот со спиртом до 120–130°C. Нагревание проводили в фарфоровой чашке на песчаной бане. Температуру контролировали обычным термометрическим способом. При нагревании до температуры 70–75°C наблюдалось плавление кислот и образование однородной реакционной смеси, а при температу-

ре 120–130⁰С наблюдалось вспучивание реакционной массы. Это указывало на выделение воды – побочного продукта этерификации. Реакции проводили до прекращения вспучивания. При использовании до 0,1 моль каждого из реагентов это занимало от 2,5 до 3,0 часов времени.

Возможность осуществления термической этерификации спиртов высшими карбоновыми кислотами можно объяснить способностью карбоновых кислот к диссоциации в расплавленном состоянии. Так, при расплавлении часть молекул распадается с образованием карбоксилат-анионов и катионов водорода:



Учитывая, что органические кислоты, тем более высшие карбоновые кислоты – слабые электролиты, можно предположить, что концентрация ионов водорода H^+ очень мала. Однако ее достаточно для протонирования молекул кислоты и превращения их в химически активные ацил-катионы, которые способны реагировать со спиртом. Следовательно, здесь можно говорить об автокатализе реакций этерификации.

Продукты реакции – сложные эфиры, – дециловые эфиры пальмитиновой и стеариновой кислот – очищали перекристаллизацией из гексана. Вместо гексана можно использовать петролейный эфир, бензол. Практические выходы сложных эфиров были достаточно высокими и составляли 60–65% от теоретически возможных выходов.

Дециловый эфир пальмитиновой кислоты (децил пальмитат) – воскообразное твердое вещество белого или слегка желтоватого цвета, хорошо растворим в хлороформе, ацетоне, спирте, нерастворим в воде; температура плавления его 34–35⁰С; устойчив при длительном хранении.

Дециловый эфир стеариновой кислоты (децил стеарат) – воскообразное твердое вещество белого или слегка желтоватого цвета, хорошо растворим в хлороформе, ацетоне, спирте, нерастворим в воде; температура плавления его 37–38⁰С; устойчив при длительном хранении.

Таким образом, экспериментально была доказана возможность термической этерификации спиртов высшими карбоновыми кислотами. Выяснено, что эта реакция протекает без растворителя, без катализатора, при достаточно высокой температуре и со сравнительно высокими выходами продуктов – сложных эфиров. По-видимому, реакция термической этерификации протекает благодаря автокатализу.

С помощью указанной реакции были получены дециловые эфиры пальмитиновой и стеариновой кислоты. Эти эфиры являются структурными аналогами природных соединений – восков, и могут быть использованы в дальнейшем в различных биологических, физико-химических и других испытаниях.

Реакции термической этерификации спиртов карбоновыми кислотами просты в исполнении, легко воспроизводимы и достаточно результативны. Таким образом, их можно успешно использовать в школьном курсе химии для проведения научно-исследовательской работы с учащимися [2]. Их также можно рекомендовать для проведения лабораторно-практических занятий со студентами профилей «Биология» и «Химия» педагогических вузов.

Литература

1. Иванов В.Г., Горленко В.А., Гева О.Н. Органическая химия. М: Инфра-М, 2016.
2. Оржековский П.А. О самостоятельной постановке целей познания и их достижения // Химия в школе. 2017. № 5. С. 8–13.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия. СПб.: Лань, 2018.