

ВОСК как представитель сложных эфиров

Автор: Садыгова Елена,

студентка группы Т-1

Руководитель: Лебединская Е.М.

2008-2009 уч.год

Содержание:

- История открытия
- Строение
- <u>Номенклатура</u> и <u>изомерия,</u> <u>Классификация и состав</u>
- Физические свойства
- Химические свойства
- Способы получения
- Применение
- Вопросы для проверки
- Словарь терминов
- Использованная литература
- Это интересно знать!



- В главное меню



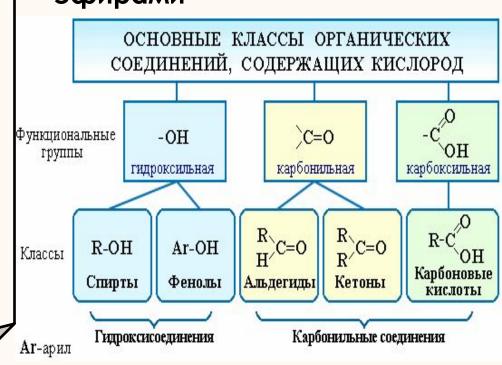
- Вперед



- Назад

Сложные эфиры

Производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал, называют сложными эфирами





Открытие сложных эфиров

Первооткрывателем сложных эфиров является русский академик Тищенко Вячеслав Евгеньевич (1861-1941). В 1899 году разработал способ получения алкоголята алюминия. В 1906 году открыл реакцию сложноэфирной конденсации, или диспропорционирование альдегидов с образованием сложных эфиров под воздействием алкоголятов алюминия.









Тищенко Вячеслав Евгеньевич

Тищенко Вячеслав Евгеньевич (1861-1941). Советский химик-органик, академик АН СССР (1935). Основная область его работы – органическая химия и лесохимия. Написал органическому синтезу, ПО труды терпенов. Открыл реакцию конденсации альдегидов жирного ряда(1906), или реакция <u>Тищенко</u>. Предложил промышленный способ получения камфоры из скипидара. Также новый предложил ТИП СКЛЯНОК ДЛЯ (склянки промывания и просушки газов Тищенко).



Участвовал в изучении Кольских апатитов. Под его руководством разработаны способы получения многих химически чистых реактивов. Также изучал состав нефти и отдельных нефтяных фракций (1890). Занимался Государственными проектами СССР (1945).



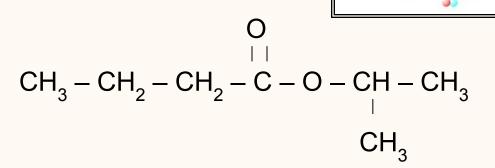


Изомерия

Структурная изомерия может быть связанна с длиной углеродной цепи (приведенные ниже эфиры изомерны) в заместителях и строением

углеродного скелета

$$O_{|}$$
 $CH_3 - CH_2 - C - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$







Номенклатура

Общую формулу СЛОЖНЫХ эфиров можно представить в виде RCOOR', где R и R' углеводородные радикалы эфиров муравьиной (для кислоты R – атом водорода). Широко используют несколько названий сложных ТИПОВ эфиров. Самые длинные происходят OT названия соответствующий кислоты с указанием углеводородного заместителя, например, бутиловый эфир уксусной кислоты, изопропиловый эфир масляной кислоты. В русском названия, языке приняты состоящие из двух СЛОВ: уксуснобутиловый эфир, масляноизопропиловый

Формулы и названия некоторых представителей

Формула	Систематическое название	Традиционное название Метиловый эфир муравьиной кислоты, или метиловомуравьиный эфир		
O H-C O-CH ₃	Метилформиат			
O CH ₃ -C O-C ₂ H	Этилацетат	Этиловый эфир уксусной кислоты, или уксусно- этиловый эфир		
O C ₂ H ₅ -C O-CH ₅	Метилпропиат	Пропионово- метиловый эфир		

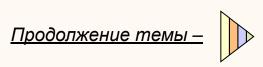




Классификация и состав сложных эфиров

Когда число атомов С в исходных карбоновой кислоте и спирте не превышает 6—8, соответствующие сложные эфиры представляют собой бесцветные маслянистые жидкости, чаще всего с фруктовым запахом. Они составляют группу фруктовых эфиров. Если в образовании сложного эфира участвует ароматический спирт (содержащий ароматическое ядро), то такие соединения обладают, как правило, не фруктовым, а цветочным запахом. Все соединения этой группы практически нерастворимы в воде, но легко растворимы в большинстве органических растворителей. Интересны эти соединения широким спектром приятных ароматов (см. табл. 1), некоторые из них вначале были выделены из растений, а позже синтезированы искусственно.







Классификация и состав сложных эфиров

При увеличении размеров органических групп, входящих в состав сложных эфиров, до С15–30 соединения приобретают консистенцию пластичных, легко размягчающихся веществ. Эту группу называют восками, они, как правило, не обладают запахом.











Классификация и состав сложных эфиров

Третья группа — жиры. В отличие от предыдущих двух групп на основе одноатомных спиртов ROH, все жиры представляют собой сложные эфиры, образованные из трехатомного спирта глицерина HOCH2–CH (OH)–CH2OH. Карбоновые кислоты, входящие в состав жиров, как правило, имеют углеводородную цепь с 9–19 атомами углерода.

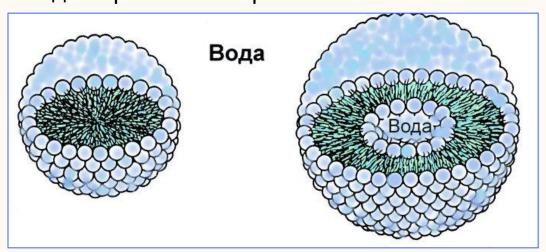






Липиды

Липиды (жиры) относятся к группе простых липидов и представляют сложные эфиры жирных кислот и трехатомного спирта собой глицерина. Источниками для образования жира в организме человека являются жиры пищевых продуктов животного и растительного происхождения; кроме того, они могут синтезироваться в организме из меньшей мере — из белков. Пищевые В углеводов всасываются в тонкой кишке после предварительного расщепления на образуются жирные кислоты глицерин, из которых затем И специфические для организма жиры.



Мицеллы - агрегаты, у которых гидрофобные хвосты направлены к центру, а гидрофильные головки - наружу, где они контактируют с водой.





Воска

Воска - сложные эфиры одиночных жирных кислот и одноатомных спиртов с длинной углеводородной цепочкой.

Пчелиный воск содержит смесь различных сложных эфиров, один из компонентов воска, который удалось выделить и определить его состав, представляет собой мирициловый эфир $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$. пальмитиновой кислоты Китайский воск (продукт выделения кошенили насекомых Восточной Азии) содержит цериловый эфир церотиновой кислоты $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$. Кроме того, воски содержат и свободные карбоновые кислоты и спирты, включающие органические группы. Воски большие не смачиваются водой, растворимы в бензине, хлороформе, бензоле.



Молекула воска





Таблица 1

Табл. 1 НЕКОТОРЫЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, обладающие фруктовым или цветочным ароматом (фрагменты исходных спиртов в формуле соединения и в названии выделены жирным шрифтом)

<u>Формула сложного</u> <u>эфира</u>	<u>Название</u>	<u>Аромат</u>	
CH ₃ COOC ₄ H ₉	Бутилацетат	грушевый	
$C_3H_7COOCH_3$	Метиловый эфир масляной кислоты	яблочный	
$C_3H_7COOC_2H_5$	Этиловый эфир масляной кислоты	ананасовый	
$C_4H_9COOC_2H_5$	Этиловый эфир изовалериановой кислоты	малиновый	
$C_4H_9COOC_5H_{11}$	Изоамил овый эфир изовалериановой кислоты	банановый	
CH ₃ COOCH ₂ C ₆ H ₅	Бензилацетат	жасминовый	
$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$	Бензилбензоат	цветочный	

(A)

(E)

$$H_2C-O-C-C_17H_{35}$$
 H_2C-OH H

олеиновой кислоты

продукт гидрирования

(мыло)



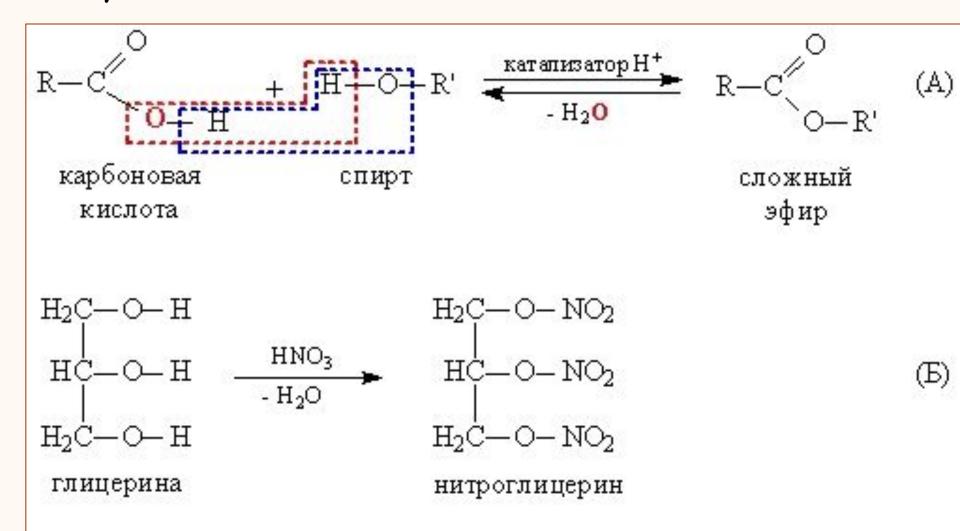


$$2CH_3 - COOCH_3 + 7O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Реакция горения













$$R-C$$
 C_1
+ HO-R'
 $R-C$
 $C_{O-R'}$

(B)

сложный

эф ир

триалкилфосфат

эфир

хлорангидрид карбоновой кислоты

$$O = P \stackrel{\text{Cl}}{\leftarrow} 1 \qquad 3 \text{ HO-R} \qquad \longrightarrow \qquad O = P \stackrel{\text{OR}}{\leftarrow} 0 \text{R}$$

$$Cl \qquad O = P \stackrel{\text{Cl}}{\leftarrow} 1 \qquad O = P \stackrel{\text{OR}}{\leftarrow} 0 \text{R}$$

$$Cl \qquad O = P \stackrel{\text{OR}}{\leftarrow} 0 \text{R}$$

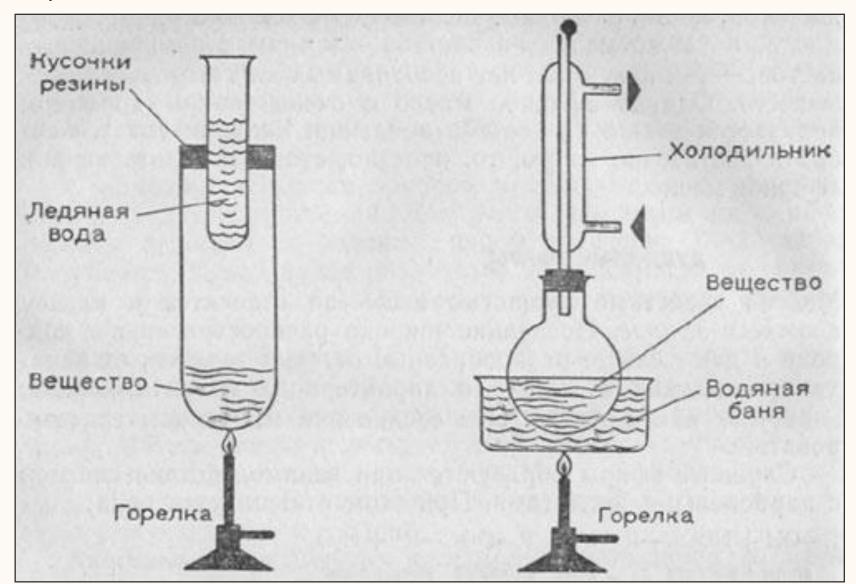
хлорангидрид фосфорной кислоты

карбоновой кислоты

$$R-C$$
 + $Cl-R'$ \longrightarrow $R-C$ + $NaCl$ \downarrow (Д) О Na натриевая соль сложный







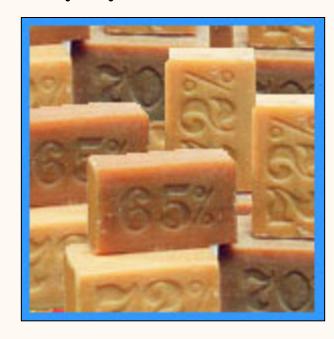




Этилформиат HCOOC2H5 и этилацетат H3COOC2H5 используются как растворители целлюлозных лаков.

Сложные эфиры на основе низших спиртов и кислот (табл. 1) используют в пищевой промышленности при создании фруктовых эссенций, а сложные эфиры на основе ароматических спиртов — в парфюмерной промышленности.

Из восков изготавливают политуры, смазки, пропиточные составы для бумаги (вощеная бумага) и кожи, они входят и в состав косметических кремов и лекарственных мазей.



Жиры вместе с углеводами и белками составляют набор необходимых для питания пищевых продуктов, они входят в состав всех растительных и животных клеток, кроме того, накапливаясь в организме, играют роль энергетического запаса. Входя в состав жиров, предохраняют от обморожения. Животные и растительные жиры представляют собой сырье для получения высших карбоновых кислот, моющих средств и глицерина, используемого в косметической промышленности и как компонент различных смазок.



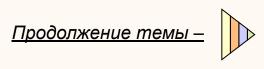
Нитроглицерин – известный лекарственный препарат и взрывчатое вещество, основа динамита.

На основе растительных масел изготавливают олифы, составляющие основу масляных красок.

Эфиры серной кислоты используют в органическом синтезе как вводящие в соединение алкильную группу реагенты, а эфиры фосфорной кислоты — как инсектициды, а также добавки к смазочным маслам.











Машинное масло на основе сложных эфиров. Разработано для 2-х тактных двигателей большой мощности.

На основе жиров создаются медицинские препараты, а также тестостероны. Тестостерон «Энантат» - сложный эфир естественного тестостерона...











Новый антифог на основе сложных эфиров глицерина разработан специально для пленок, которые применяются В производстве Степень упаковочных материалов. полимеризации глицерина может варьироваться, а фракции с заданным молекулярным весом отделяются направляются на этерификацию.

Одним из уникальных продуктов, применяемых нашей фирмой, являются метилметакрилатные смолы (ММА), основанные на акриловых и метакриловых сложных эфирах, активная группа которых имеет двойную композицию C=C.

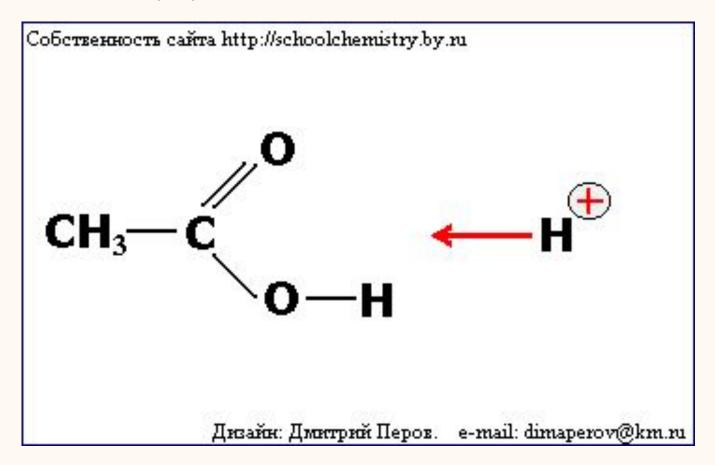






Строение

Сложные эфиры являются межклассовыми изомерами карбоновых кислот для насыщенных R и R' имеют общую формулу $C_nH_{2n}O_2$. Им свойственна структурная изомерия.







Физические свойства

Сложные эфиры низших карбоновых кислот представляют собой летучие жидкости, многие из которых обладают приятным цветочным или фруктовым запахом (см. табл.1). Они практически нерастворимы в воде и имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им карбоновые кислоты. Это связанно с тем, что в молекулах сложных эфиров отсутствуют межмолекулярные водородные связи.

Свойства жиров Свойства восков

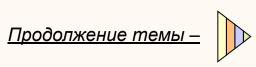




Химические свойства

Наиболее характерно для эфиров карбоновых кислот гидролитическое (под действием воды) расщепление сложноэфирной связи, в нейтральной среде оно протекает медленно и заметно ускоряется в присутствии кислот или оснований, т.к. ионы H^+ и HO^- катализируют этот процесс (рис. 2A), причем гидроксильные ионы действуют более эффективно. Гидролиз в присутствии щелочей называют омылением. Если взять количество щелочи, достаточное для нейтрализации всей образующейся кислоты, то происходит полное омыление сложного эфира. Такой процесс проводят в промышленном масштабе, при этом получают глицерин и высшие карбоновые кислоты (C_{15-19}) в виде солей щелочных металлов, представляющих собой мыло (рис. 2Б).







Химические свойства

Содержащиеся в растительных маслах фрагменты ненасыщенных кислот, как и любые ненасыщенные соединения, могут быть прогидрированы, водород присоединяется к двойным связям и образуются соединения, близкие к животным жирам (рис. 2В). Этим способом в промышленности получают твердые жиры на основе подсолнечного, соевого или кукурузного масла. Из продуктов гидрирования растительных масел, смешанных с природными животными жирами и различными пищевыми добавками, изготавливают маргарин. Многие эфиры являются легковоспламеняющимися жидкостями и сгорают с образованием углекислого газа и воды (рис. 3)

Катализатор ГБФ-082 предназначен для гидрирования сложных эфиров жирных кислот, в частности бутилбутиратов — побочных продуктов оксосинтеза.









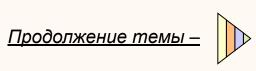
Получение сложных эфиров

Основной способ синтеза — взаимодействие карбоновой кислоты и спирта, катализируемое кислотой и сопровождаемое выделением воды. Эта реакция обратна показанной на <u>рис. 4A</u>. Чтобы процесс шел в нужном направлении (синтез сложного эфира), из реакционной смеси дистиллируют (отгоняют) воду. Специальными исследованиями с применением меченых атомов удалось установить, что в процессе синтеза атом О, входящий в состав образующейся воды, отрывается от кислоты (отмечено красной пунктирной рамкой), а не от спирта (нереализующийся вариант выделен синей пунктирной рамкой).

По такой же схеме получают сложные эфиры неорганических кислот, например, нитроглицерин (<u>рис. 4Б</u>). Вместо кислот можно использовать хлорангидриды кислот, метод применим как для карбоновых (<u>рис. 4В</u>), так и для неорганических кислот (<u>рис. 4Г</u>).

Взаимодействие солей карбоновых кислот с галоидалкилами RCI также приводит к сложным эфирам (рис. 4Д), реакция удобна тем, что она необратима — выделяющаяся неорганическая соль сразу удаляется из органической реакционной среды в виде осадка.







Опыт на получение сложного эфира

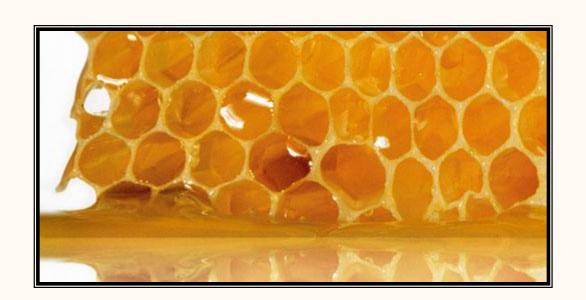
Чтобы получить сложные эфиры в малых количествах, используем простой прибор (см. рис.5). В широкую пробирку вставим узкую пробирку таким образом, чтобы одна треть широкой пробирки в ее нижней части оставалась незаполненной. Проще всего можно укрепить узкую пробирку с помощью нескольких кусочков резины, вырезанной из шланга или пробки. При этом необходимо учесть, что вокруг узкой пробирки обязательно нужно оставить зазор величиной не менее 1,5—2 мм, чтобы исключить избыточное давление при нагревании. Теперь нальем в широкую пробирку 0,5—2 мл спирта и приблизительно столько же карбоновой кислоты, при тщательном охлаждении (в ледяной воде или холодной проточной воде) добавим 5—10 капель концентрированной серной кислоты и в некоторых случаях еще несколько крупинок поваренной соли. Вставим внутреннюю пробирку, заполним ее холодной водой или еще лучше кусочками льда и укрепим собранный прибор в обычном штативе или в штативе для пробирок. Прибор нужно поставить подальше от себя и не наклоняться над отверстием пробирки (как и при проведении любого другого опыта!), потому что при неосторожном нагревании возможно разбрызгивание кислоты. Затем на самом малом огне горелки Бунзена будем кипятить смесь по крайней мере 15 минут (добавить «кипелки»!).





Свойства жиров

Жиры, образованные предельными кислотами, обычно имеют твердую консистенцию, это жиры животного происхождения. С увеличением длины углеводородного радикала температура плавления жира увеличивается. Если в составе жира содержатся остатки непредельных кислот, они представляют собой вязкие жидкости и часто называются маслами.









Свойства восков

Воска обладают аморфностью, пластичностью, легко размягчаются и плавятся обычно при более высоких температурах, чем твердые жиры и жирные кислоты (в интервале 40-90°С). Воски стойки к действию различных реагентов, многие годы сохраняются без изменений. Воски обладают химической устойчивостью, не подвержены окислению, водостойки, имеют достаточную твердость.









<u>Масла</u> – это жидкие жиры растительного происхождения (исключение составляет твердое пальмовое масло





-

Это интересно знать!

Масло или жир	Температура плавления, °С			Иодное	Потацовоо
	масло/жир	метиловый эфир	этиловый эфир	число	Цетановое число
Маслорансовое	5	0	-2	97-105	55
Масло канолы	-5	-10	-12	110-115	58
Масло подсолнечное	-18	-12	-14	125-135	52
Масло оливковое	-12	-6	-8	77-94	60
Масло соевое	-12	-10	-12	125-140	53
Масло хлопковое	0	-5	-8	100-115	55
Масло кукурузное	-5	-10	-12	115-124	53
Масло кокосовое	20-24	-9	-6	8-10	70
Маслопальмоядровое	20-26	-8	-8	12-18	70
Маслопальмовое	30-38	14	10	44-58	65
Пальмовый олеин	20-25	5	3	85-95	65
Пальмовый стеарин	35-40	21	18	20-45	85
Жир животный	35-40	16	12	50-60	75
Жир свиной	32-36	14	10	60-70	65





Вопросы для проверки

- 1. Дайте понятие сложных эфиров?
- 2. <u>Какими свойствами обладают сложные эфиры на основе низших кислот и спиртов?</u>
- 3. Дайте понятие жиров?
- 4. Как образуются сложные эфиры, какова их общая формула?
- 5. <u>Какой опыт на получение эфира можно провести собственными силами?</u>
- 6. Какими химическими свойствами обладают сложные эфиры?
- 7. Какими физическими свойствами обладают сложные эфиры?
- 8. Какими физическими свойствами обладают жиры?
- 9. Какая изомерия присуща сложным эфиры?
- 10. Дайте понятие восков?
- 11. Кто является первооткрывателем сложных эфиров?





Словарь основных терминов

- Масла это жидкие жиры растительного происхождения (исключение составляет твердое пальмовое масло;
- Сложные эфиры производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал;
- № Воска сложные эфиры одиночных жирных кислот и одноатомных спиртов с длинной углеводородной цепочкой;
- ♦ Нитроглицерин известный лекарственный препарат и взрывчатое вещество, основа динамита;
- Изомерия существования веществ с одинаковым составом молекул, но обладающих различными свойствами;
- <u>Гидрирование</u> реакция присоединения молекулы водорода;
- ◆ Дегидрирование отщепление водорода;
- Полимеризация процесс соединения множества низкомолекулярного вещества в крупные молекулы полимера;



<u>Диспропорционирование альдегида</u> - получение сложного эфира из альдегида в присутствии алкоголята алюминия.



Литература

- О.С.Габриелян, И.Г.Остроумов Химия(Пособие для школьников старших классов и поступающих в вузы) издательство «Дрофа», 2006
- А.А.Карцова Покорение вещества. Органическая химия.
 Издательство «Химиздат», 1999
- Л.М.Пустовалова Органическая химия. Издательство «Феникс», 2003



Сложные эфиры – это производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный





радикал

Сложные эфиры низших кислот и спиртов составляют группу фруктовых эфиров. Если в образовании сложного эфира участвует ароматический спирт (содержащий ароматическое ядро), то такие соединения обладают, как правило, не фруктовым, а цветочным запахом. Все соединения этой группы практически нерастворимы в воде, но легко растворимы в большинстве органических растворителей.



Липиды (жиры) представляют собой сложные эфиры жирных кислот и трехатомного спирта глицерина.



Сложные эфиры являются межклассовыми изомерами карбоновых кислот для насыщенных R и R' имеют общую формулу $C_nH_{2n}O_2$. Им свойственна структурная изомерия.



Чтобы получить сложные эфиры в малых количествах, используем простой прибор. В широкую пробирку вставим узкую пробирку таким образом, чтобы одна треть широкой пробирки в ее нижней части оставалась незаполненной. Проще всего можно укрепить узкую пробирку с помощью нескольких кусочков резины, вырезанной из шланга или пробки. При этом необходимо учесть, что вокруг узкой пробирки обязательно нужно оставить зазор величиной не менее 1,5—2 мм, чтобы исключить избыточное давление при нагревании. Теперь нальем в широкую пробирку 0,5—2 мл спирта и приблизительно столько же карбоновой кислоты, при тщательном охлаждении (в ледяной воде или холодной проточной воде) добавим 5—10 капель концентрированной серной кислоты и в некоторых случаях еще несколько крупинок поваренной соли. Вставим внутреннюю пробирку, заполним ее холодной водой или еще лучше кусочками льда и укрепим собранный прибор в обычном штативе или в штативе для пробирок. Прибор нужно поставить подальше от себя и не наклоняться над отверстием пробирки (как и при проведении любого другого опыта!), потому что при неосторожном нагревании возможно разбрызгивание кислоты. Затем на самом малом огне горелки Бунзена будем кипятить смесь по крайней мере 15 минут (добавить «кипелки»!).



$$R-C$$
 $\xrightarrow{H_2O, \ \text{катализат ор H}^+ \ \text{или HO}^-}$ $R-C$ \xrightarrow{OH} $+$ $HO-R'$ (A) сложный карбоновая спирт эф ир кислота

$$H_2C-O-C-C_{17}H_{35}$$
 H_2C-OH H_2C-OH $H_2C-O-C_{17}H_{35}$ H_2C-OH $H_2C-O-C-C_{17}H_{35}$ H_2C-OH H_2

(мыло)

гидрирования



олеиновой кислоты

Сложные эфиры низших карбоновых представляют собой летучие жидкости, многие из которых обладают приятным цветочным или фруктовым запахом. Они практически нерастворимы более низкие имеют воде температуры кипения, чем изомерные им карбоновые кислоты. Это связанно с тем, в молекулах сложных эфиров ОТСУТСТВУЮТ межмолекулярные водородные связи.



Жиры, образованные предельными кислотами, обычно имеют твердую консистенцию, это жиры животного происхождения. С увеличением длины углеводородного радикала температура плавления жира увеличивается. Если в составе жира содержатся остатки непредельных кислот, они представляют собой вязкие жидкости и часто называются маслами.



Структурная изомерия может быть связанна с длиной углеродной цепи (приведенные ниже эфиры изомерны) в заместителях и строением углеродного скелета.



Воска - сложные эфиры одиночных жирных кислот и одноатомных спиртов с длинной углеводородной цепочкой.



Первооткрывателем сложных эфиров является русский академик Тищенко Вячеслав Евгеньевич (1861-1941).

