

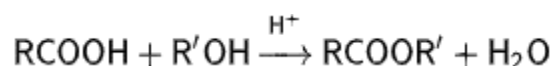
Дәріс 9: Тақырып: Этерификация және амидтеу процестері

Жоспар:

1. Карбон қышқылының эфирлерін синтездеу технологиясы. Хлорангидридтерден эфирлер алу.
2. Фосфор қышқылдарының карбонаттары мен эфирлері. Күрделі винил эфирлері.
3. Азот туындыларының қышқылдарының синтезі және түрленуі

Этерификация — бұл қышқыл мен алкогольден эфир қалыптастыру процесі. Қышқыл әдетте карбон қышқылы болып табылады, және алкоголь бастапқы немесе қайталама спирт болуы керек.

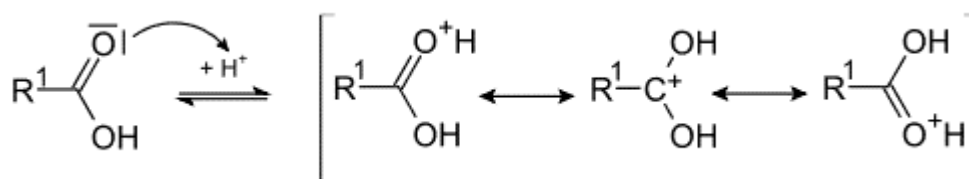
Этерификация (басқа грек тілінен. α αθήρ-эфир және лат. facio-мен жасаймын) - қышқылдар мен спирттердің өзара әрекеттесуінде күрделі эфирлердің түзілу реакциясы:



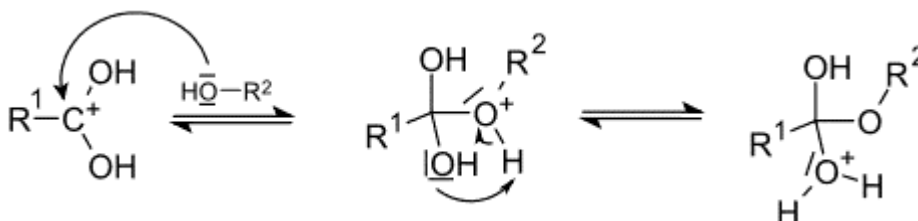
Реакция қышқыл ортада жүреді. Осылайша, күкірт қышқылын реакция үшін күшті қышқыл ретінде қолданамыз. Ол реакцияның катализаторы ретінде қызмет етеді, өйткені карбон қышқылы мен алкогольдің қоспасы егер орта қышқыл болмаса, ештеңе бермейді. Жанама өнім ретінде су молекулалары түзіледі. Демек, бұл конденсация реакциясы.

Механизмі:

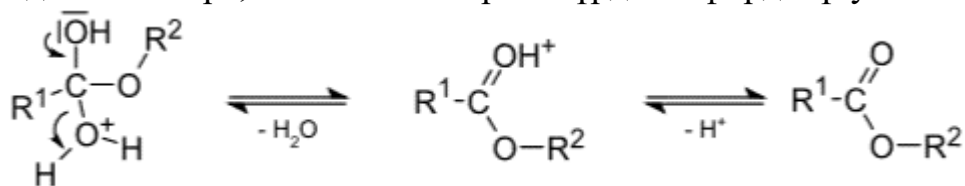
Реакция қышқыл катализі жағдайында жүреді және нуклеофильді алмастыру механизмі бойынша жүреді. Бірінші кезеңде карбон қышқылының карбонил тобының оттегі атомы протонданып резонанстық тұрақтандырылған карбокатион түзіледі:



осыдан кейін спирттің гидроксил тобының оттегі атомының көміртегі орталығына нуклеофильді шабуылы алкилоксоний ионын түзеді, Бұл сатысы шектеуші (лимиттеуші) болып табылады. Содан кейін алкилоксоний ионында протонның гидроксилдердің біріне қоныс аударуы орын алып, кететін — O^+H_2 тобын түзеді:



Соңғы сатысы — эфирді қалыптастыру үшін аралық өнімдерден су мен протонды ығыстыра, яғни бөле отырып күрделі эфирді түзу болып табылады:



Органикалық синтезде қолдану

Этерификация әдетте катализаторлардың қатысуымен жүзеге асырылады-күшті қышқылдар (күкірт қышқылы, толуолсульфон қышқылы және т.б.).

Этерификация реакциясы қайтымды (эфирлердің гидролизі сабындану деп аталады), тепе — теңдік позициясы алкоголь мен карбон қышқылының құрылымы мен концентрациясына байланысты, яғни реакция қоспасы үшін бастапқы алкоголь мен қышқыл концентрациясының белгілі бір қатынасымен сипатталатын тепе-теңдік.

Мәселен, бастапқы реакция қоспасындағы этанол мен сірке қышқылының эквимолярлық қатынасында $\sim 2/3$ алкоголь мен қышқыл этилацетат түзу үшін әрекеттескенде тепе-теңдік орнатылады.

Эфирдің шығымдылығын арттыру үшін реагенттердің біреуінің артық мөлшері (әдетте алкоголь) немесе этерификация нәтижесінде пайда болған суды реакциялық қоспаға қосылатын бензолмен азеотропты қоспа түрінде айдау қолданылады.

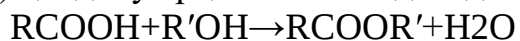
Карбон қышқылының эфирлері — химия өнеркәсібінде кеңінен қолданылатын органикалық қосылыстар. Олар иістер мен хош иісті заттардың негізі ретінде, еріткіштер, фармацевтикалық препараттар мен полимерлер өндірісінде маңызды рөл атқарады.

Өндірістік ауқымда эфирлерді алу үшін реакциялардың жылдамдығын арттыру, қалдықтарды азайту және реакция тепе-теңдігін оңтайландыру қажет. Авто-клавтар, экстракция жүйелері және жоғары температуралы процестер жиі қолданылады.

Синтездеу әдістері. Бірнеше әдістер қолданылады:

1. Классикалық этерификация (Фишер әдісі)

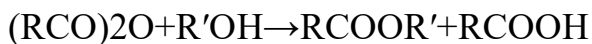
Карбон қышқылдарын спирттермен әрекеттестіріп, катализатор ретінде күкірт қышқылын (H_2SO_4) қолдану арқылы синтезделеді.



Бұл әдіс қарапайым және кеңінен қолданылады, бірақ реакцияның тепе-теңдігін өнім түзілу бағытына қарай ығыстыру үшін суды шығарып отыру қажет.

2. Ангидридтер арқылы синтездеу

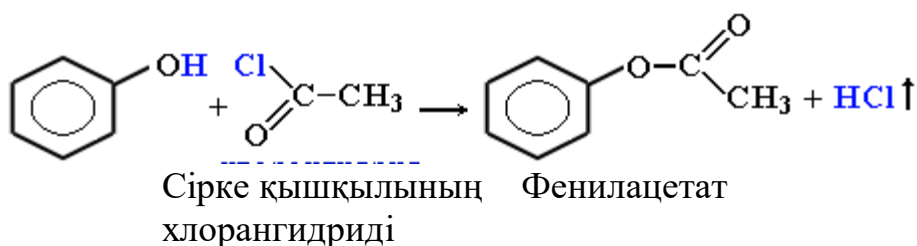
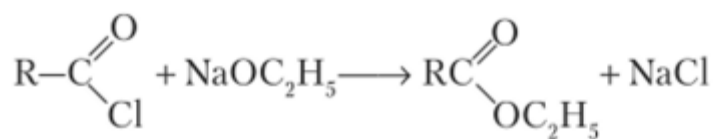
Карбон қышқылдарының ангидридтері спиртпен әрекеттесіп, эфир түзеді.



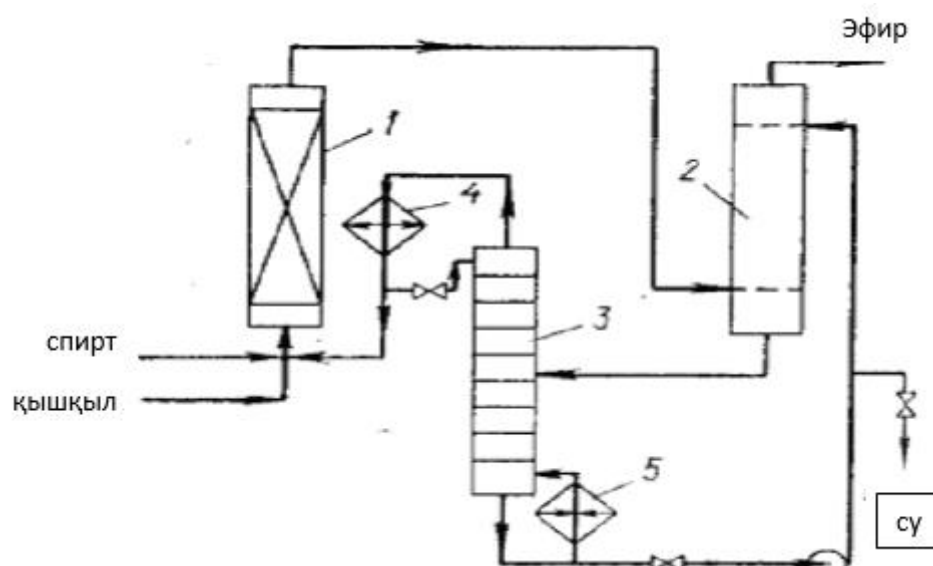
Бұл әдіс тиімді, себебі жанама өнім ретінде тек қышқыл түзіледі, оны қайтадан қолдануға болады.

3. Хлорангидридтерден эфирлер алу.

Хлорангидридтер өте реакциялық қабілетті қосылыстар.



Этерификация процесінің технологиялық схемасы.



1-реактор; 2-экстракционды колонка; 3-спиртті рекупациялау үшін колонка; 4-конденсатор; 5-қайнатқыш

Спирт пен қышқыл араласатын 1 реактор, содан кейін реакциялық масса экстракциялық баған 2-ге өтеді, онда артық спирт (және конверсияланбаған қышқыл) сумен экстракцияланады. 2-бағанның төменгі жағынан сулы спирт спиртті дистилляциялауға арналған 3-ші колоннаға түседі, сосын 1 реактордағы реакцияға қайтарылады. Экстракцияға берілген су да рециркуляцияланады; жүйеден судың аз ғана мөлшері шығарылады, одан конверсияланбаған қышқыл қалпына келтіріледі. 2-бағанның жоғарғы жағынан эфир бөлінеді.

Спиртті рекуперациясы (спиртті қалпына келтіру) – пайдаланылған экстрагентті қайтару процесі. Яғни, рекуперация - сол процесте одан әрі пайдалану үшін қайта қалпына келтіру.

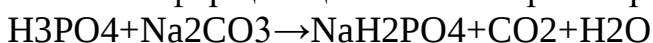
2. Фосфор қышқылдарының карбонаттары мен эфирлері.

Фосфор қышқылдарының туындылары – химия, медицина, ауыл шаруашылығы және материалтану салаларында кеңінен қолданылатын маңызды қосылыстар. Олардың ішінде фосфор қышқылының карбонаттары мен эфирлері ерекше орын алады.

Фосфор қышқылының жалпы формуласы H_3PO_4 болып табылады. Ол үш негізді қышқыл болғандықтан, үш түрлі эфирлер мен тұздарды түзе алады.

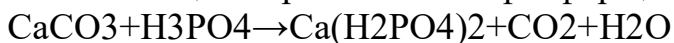
Фосфор қышқылының карбонаттары – фосфор қышқылы мен көмірқышқыл газы немесе карбонаттар әрекеттескенде түзілетін қосылыстар.

1. Фосфор қышқылы мен натрий карбонатының реакциясы:



Бұл реакция кезінде фосфаттар мен көмірқышқыл газы түзіледі.

2. Кальций карбонаты мен фосфор қышқылының әрекеттесуі:

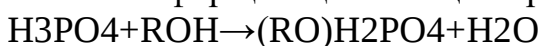


Бұл әдіс ауыл шаруашылығында тыңайтқыштар өндіруде қолданылады. Медицина саласында, материалтануда қолданылады.

Фосфор қышқылының эфирлері – фосфор қышқылы мен спирттер арасындағы реакция нәтижесінде түзілетін органикалық қосылыстар. Олардың жалпы формуласы: $(RO)_nPO(OH)_{3-n}$

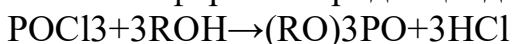
мұнда R – органикалық радикал, $n = 1, 2, 3$ мәндерін қабылдайды.

1. Фосфор қышқылының спирттермен тікелей реакциясы:



Бұл әдіс қарапайым, бірақ эфир шығымы төмен.

2. Фосфорил хлоридін қолдану:

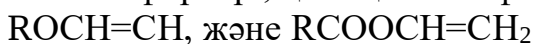


Бұл әдіс өндірісте жиі қолданылады, себебі жоғары шығыммен фосфор эфирлерін алуға мүмкіндік береді.

Фосфор қышқылының карбонаттары мен эфирлері химия өнеркәсібінің әртүрлі салаларында маңызды рөл атқарады. Оларды синтездеу әдістері қолдану аймағына байланысты таңдалады. Фосфор эфирлері ауыл шаруашылығы мен медицинада кеңінен қолданылса, фосфор карбонаттары құрылыс және материалтану саласында маңызды.

Күрделі винил эфирлері

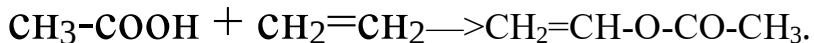
Винил эфирлері, қанықпаған эфирлер, яғни



Төменгі гомологтар түссіз сұйықтықтар, жоғары - қатты заттар. Органикалық еріткіштерде жақсы ериді, суда-нашар немесе мүлдем ерімейді. (мысалы, гликольдер мен амин спирттерінің моновинилді эфирлерін қоспағанда). Олар сумен және алкогольмен азеотропты қоспалар түзеді. Қарапайым винил эфирлері қышқыл ортада оңай гидролизденеді:

Винилацетат ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ брутто формуласы) күрделі винил эфирлеріне жатады және сірке қышқылының винил эфирі болып табылады. Бұл ерекше иісі бар түссіз сұйықтық. Винилацетат органикалық еріткіштерде жақсы ериді, бірақ ол суда жақсы ерімейді. Сумен араласқан кезде азеотропты қоспалар түзіледі. ВА химиялық сипаттамалары барлық винил эфирлеріне сәйкес келеді. Қышқыл немесе сілтілі ортада гидролиз реакциясына бейім, сірке қышқылы мен ацетальдегид түзіледі.

Винилацетатты сірке қышқылын винилдеу арқылы алады:



Процесті сұйық немесе бу фазасында жүргізуге болады. Сұйық фазалық процесс ацетиленді сірке қышқылы арқылы $60-65^\circ\text{C}$ температурада өткізуден тұрады. Катализатор - сынап оксидінің олеум және сірке қышқылының өзара әрекеттесуінен алынған ацетилкүкірт қышқылының сынап тұзы немесе мыс оксиді болып табылады.

Винилацетаттың қолданылуы:

- поливинилацетат (ПВА) алу;
- поливинил спиртін (ПВС) алу;
- поливинилацеталдарды алу;
- винилхлорид (винилиит), этилен, акрил қышқылының эфирлері, стирол және т. б. бар сополимерлер.

Винилацетатты теміржол және автомобиль цистерналарында тасымалдайды.

3. Азот туындыларының қышқылдарының синтезі және түрленуі

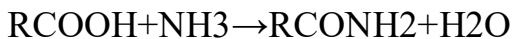
Амидтеу процестері

Амидтеу – карбон қышқылдарын, олардың туындыларын немесе басқа функционалдық топтарды амидтерге айналдыру процесі. Амидтер биохимияда, фармацевтикада және полимер өндірісінде маңызды қосылыстар болып табылады.

Амидтеудің негізгі әдістері

1. Карбон қышқылдарының амидтелуі

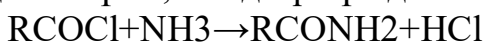
Карбон қышқылдары аммиак немесе аминдермен әрекеттесіп, амидтер түзеді. Бұл реакция жоғары температурада немесе катализатор қатысында жүреді:



Катализаторлар: Дегидратация агенттері (P_2O_5 , SOCl_2 , DCC = Дициклогексилкарбодиимид).

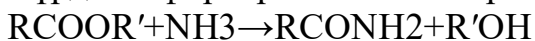
2. Қышқыл хлоридтері арқылы амидтеу

Қышқыл хлоридтері (ацилхлоридтер) аммиакпен немесе аминдермен реакцияға түсіп, амидтер түзеді:



3. Күрделі эфирлер арқылы амидтеу

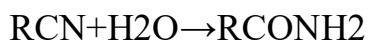
Күрделі эфирлер аммиакпен әрекеттесіп, амидтерге айналады:



Бұл әдіс жұмсақ жағдайларда жүреді және кейбір фармацевтикалық қосылыстар синтезінде қолданылады.

4. Нитрилдердің гидролизі

Нитрилдер қышқыл немесе негіз қатысында гидролизденіп, амидтер түзеді:



Қышқылдық немесе негізгі ортаға байланысты реакция әрі қарай карбон қышқылына дейін жалғасуы мүмкін.

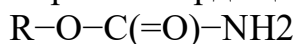
Амидтеу – маңызды химиялық процесс, ол әртүрлі әдістер арқылы жүзеге асады. Бұл процесс органикалық синтезде, дәрі-дәрмек жасауда және биохимияда кеңінен қолданылады.

Карбамин қышқылдарының эфирлері уретандар деп аталады, олардың жүйелі атаулары карбаматтар болып табылады.

Карбамин қышқылы (NH_2COOH) – тұрақсыз қосылыс, ол сулы ерітінділерде жылдам карбамидке (мочевинаға) айналады. Бірақ оның эфирлері (карбаматтар) тұрақты және кеңінен қолданылады. Карбаматтар органикалық синтезде, фармацевтикада, ауыл шаруашылығында және полимерлер өндірісінде маңызды рөл атқарады.

Карбамин қышқылының эфирлерінің жалпы формуласы

Карбаматтардың жалпы формуласы:

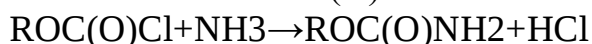
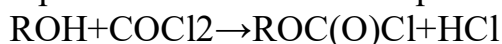


мұнда R – органикалық радикал (алкил немесе арил).

Карбаматтар моно-, ди- және поли-карбаматтар болып бөлінеді.

Фосген (COCl_2) арқылы синтез

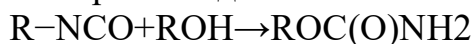
Карбаматтарды синтездеудің кең таралған әдісі – фосгеннің спирттермен және аммиакпен әрекеттесуі:



Бұл әдіс өнеркәсіптік масштабта жиі қолданылады.

Изоцианаттар арқылы синтез

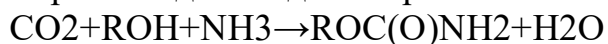
Изоцианаттардың ($\text{R}-\text{NCO}$) спирттермен әрекеттесуі арқылы карбаматтар алынады:



Бұл әдіс полиуретан өндіруде маңызды.

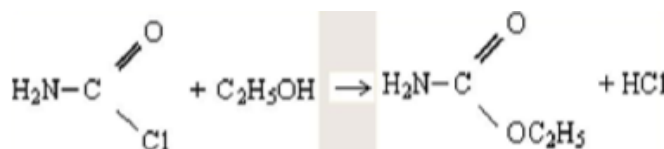
Карбонил диоксиді (CO_2) арқылы синтез

Карбонил диоксидін спирт пен аммиак қатысында қолдану:



Бұл әдіс экологиялық таза болып табылады.

Карбамин қышқылының эфирлері оның хлорангидридтерінің спирттермен әрекеттесуі нәтижесінде алынады:



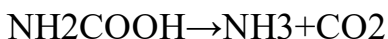
Фармацевтикада, ауыл шаруашылығында, органикалық синтезде, полимерлер өндірісінде қолданылады.

Карбамин қышқылының эфирлері тұрақты қосылыстар болып табылады және өнеркәсіптің көптеген салаларында қолданылады. Оларды синтездеудің бірнеше әдістері бар, олардың ішінде фосген, изоцианаттар және көмірқышқыл газы арқылы алынатын әдістер кеңінен таралған.

Карбамин қышқылының түрлену реакциялары

1. Декарбоксилдену реакциясы

Карбамин қышқылы декарбоксилденіп, аммиак пен көмірқышқыл газын түзеді:



Бұл процесс биохимиялық циклдерде маңызды рөл атқарады (мысалы, мочеви́на циклі́нде).

2. Мочевинаға айналуы

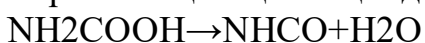
Карбамин қышқылының молекулалары конденсацияланып, мочеви́на түзіледі:



Мочевина тыңайтқыштар мен фармацевтикада кеңінен қолданылады.

3. Изоцианатқа айналу

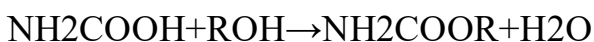
Карбамин қышқылы қыздырғанда изоцианатқа айналады:



Изоцианаттар полиуретан өндірісінде маңызды шикізат болып табылады.

4. Карбаматтарға айналу

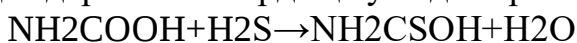
Карбамин қышқылы спирттермен әрекеттесіп, карбамат эфирлерін түзеді:



Карбаматтар пестицидтер мен фармацевтикада қолданылады.

5. Тиокарбамидтерге айналу

Карбамин қышқылы күкіртті қосылыстармен әрекеттесіп, тиокарбамин қышқылдары мен олардың туындыларын түзеді:



Тиокарбамидтер медицинада және полимерлерде қолданылады.

Карбамин қышқылының туындылары маңызды өнеркәсіптік және биохимиялық процестерде қолданылады. Оның түрленуі мочеви́на, изоцианаттар, карбаматтар және тиокарбамидтер түзу арқылы жүзеге асады.