

ISSN 0869-34989

Том 24/Выпуск 2/2015



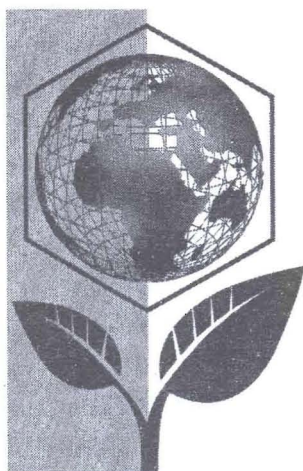
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Экологические проблемы
промышленных производств

Достижения в области
экологической аналитической химии

Построение моделей
развития экосистем

ТЕЗА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ



Экологическая химия 2015, 24(2); 63–67.

АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

А. В. Курзин^а, Л. М. Попова^а, Д. А. Павлов^а, С. В. Вершилов^б

^а *Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
ул. Ивана Черных 4, Санкт-Петербург, 198095 Россия
e-mail: lorapopova@mail.ru*

^б *Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева,
ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия*

Поступило в редакцию 22 декабря 2014 г.

Ацетоксилирование непредельных жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) уксусной, хлор-, йодуксусной и гептадекафторпеларгоновой кислотами в толуоле в условиях кислотного катализа минеральными кислотами приводит к образованию сложных эфиров. При действии хлоруксусной кислоты на изопропиловый эфир ЖКТМ в аналогичных условиях также образуются продукты ацетоксилирования.

Ключевые слова: ацетоксилирование, ЖКТМ, продукты галоген-ацетоксилирования ЖКТМ

ВВЕДЕНИЕ

Существует проблема расширения сферы применения жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) – побочного продукта сульфатцеллюлозного производства, являющегося главным образом смесью высших непредельных одноосновных карбоновых кислот. Сложные эфиры, полученные при присоединении низших карбоновых кислот по двойным связям ЖКТМ, имеют собственное значение, а также являются сырьем для производства оксикислот – одного из наиболее распространенных типов синтетических смазочных масел, обладающих хорошими эксплуатационными свойствами. Высокое качество сложноэфирных смазочных материалов послужило основой их

применения в качестве базовых авиационных и редукторных масел.

Реакции электрофильного присоединения карбоновых кислот недостаточно изучены в химии олефинов. Взаимодействие протекает тем легче, чем более активирована двойная связь и чем больше кислотность карбоновой кислоты [1]. Условием высоких выходов сложных эфиров является проведение реакции при возможно более низкой температуре. Применение промышленно доступных карбоновых кислот, таких как муравьиная или уксусная, требует более жестких условий. Известно, что реакция катализируется сильными кислотами, в том числе кислотами Льюиса.

Таблица 1. Данные ИК и ЯМР ^1H спектроскопии продуктов ацетоксилирования ЖКТМ уксусной (IIa), хлоруксусной (IIб), йодуксусной (IIв) и гептадекафторпеларговой (IIг) кислот, изопропилового эфира ЖКТМ (III) и продукта его ацетоксилирования (IIIб)

№ соединения	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.
IIa	1094, 1176, 1239, 1709, 2854, 2925, 3008, 3500	0.89, 1.31, 1.60, 2.04, 2.31, 2.76, 4.05, 5.33, 10.80
IIб	780, 1187–1285, 1709, 2856, 2928, 3006	0.94, 1.37, 1.69, 2.10, 2.40, 2.83, 4.15, 5.42, 9.40
IIв	500, 1241–1283, 1709, 2855, 2927	0.90, 1.29, 1.54, 1.65, 1.87, 2.03, 2.19, 2.37, 2.59, 4.12, 4.67, 5.04, 5.40, 10.78
IIг	1127–1286, 1709–1774, 2858–2930, 3519	0.87, 1.26, 1.62, 2.01, 2.32, 2.75, 4.14, 4.88, 5.10, 5.33, 5.79, 9.28
III	1109–1180, 1709–1734, 2856, 2927, 3005	0.91, 1.23, 1.32, 1.63, 2.06, 2.36, 2.79, 5.02, 5.36
IIIб	727, 1109–1180, 1711–1734, 2856, 2927, 3007	0.87, 1.20, 1.29, 1.60, 2.03, 2.32, 2.75, 4.02, 4.06, 4.99, 5.33

В литературе приводятся многочисленные примеры реакций ацетоксилирования, в частности, олефинов [2, 3] и диенов [4–9] на палладиевых катализаторах и олеиновой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты [10, 11]. Действие смеси *N*-бромсукцинимиды с ледяной уксусной кислотой на линолевую, линоленовую, а также ундеценую и рицинолевую кислоты и их метиловые эфиры при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих продуктов ацетоксилирования [12].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Спектр ЯМР ^1H и ^{19}F регистрировали на приборе Bruker 500 с рабочей частотой 500 МГц (470 МГц – для ^{19}F), в растворе CDCl_3 внешний стандарт – CCl_3F (табл. 1).

ИК спектры регистрировали на приборе Nicolet iS10. Измерения проводились на стеклах KBr (табл. 1).

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного продукта HyperChem Version Professional Release 6.03 фирмы Hypercube Inc. © 2001 методами PM3 и MINDO3 с заданием модели Build'a и оптимизации геометрии.

Очистку растворителей (толуола, гексана) осуществляли известными методами [13].

В качестве исходных веществ были использованы жирные кислоты (I) высшего качества

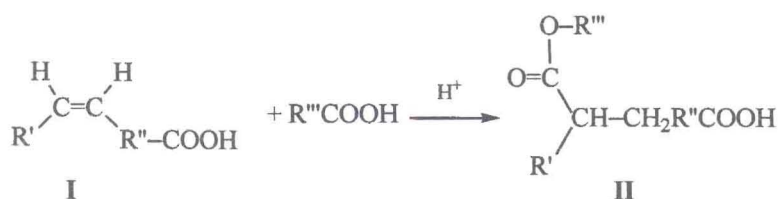
производства ОАО "Сегежа", содержащие олеиновую (32%), линолевую (39%) и линоленовую (9.5%) кислоты, а также ледяная уксусная (Ia) (т.кип. 118.1°C), хлоруксусная (Iб) (т.кип. 189°C), йодуксусная (т.кип. с разл., т.пл. 82°C) (Iв), гептадекафторпеларгоновая (Iг) (т.пл. 61.5°C) кислоты и изопропиловый спирт (т.кип. 82.4°C).

Продукт взаимодействия ЖКТМ с ледяной уксусной кислотой (IIa). а. К 100 г (0.36 моль) ЖКТМ (I) добавляли 20 г (0.33 моль) ледяной уксусной кислоты (Ia), 5–6 капль конц. серной кислоты или 3 г ортофосфорной кислоты, 40 мл толуола и кипятили 48 ч. По окончании процесса реакционную массу охлаждали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции pH. К органической фазе добавляли 50 мл гексана и сушили прокаленным Na_2SO_4 , затем упаривали растворитель и сушили в вакууме. Выход IIa: 82 г (80%), светло-желтое масло со своеобразным запахом.

Продукт взаимодействия ЖКТМ с хлоруксусной кислотой (IIб). Получали аналогично IIa из 56.8 г (0.20 моль) ЖКТМ (I), 30 г (0.50 моль) хлоруксусной кислоты (Iб) и 4–5 капль конц. серной кислоты в 20 мл толуола. Выход IIб: 72.2 г (83%), светло-желтое масло со своеобразным запахом.

Продукт взаимодействия ЖКТМ (I) с йодуксусной кислотой (IIв). Получали аналогично IIa из 28.4 г (0.1 моль) ЖКТМ (I) и 20 г (0.25 моль) йодуксусной кислоты (Iв). Выход IIв:

Схема 1.



R', R'' = алкил; R''' = CH₃ (IIa); CH₂Cl (IIб); CH₂I (IIв); CF₂(CF₂)₅CF₃ (IIг).

7.5 г (61%), темно-коричневое вязкое масло со своеобразным запахом.

Продукт взаимодействия ЖКТМ (I) с гептадекафторпеларгоновой кислотой (IIг). Получали аналогично IIa из 2.84 г (0.01 моль) ЖКТМ (I) и 11.6 г (0.025 моль) гептадекафторпеларгоновой кислоты (IIг). Выход IIг: 7.3 г (74%), коричневое вязкое масло.

Изопропиловый эфир ЖКТМ (III). К 28.4 г (0.1 моль) ЖКТМ (I) добавляли 15 г (0.25 моль) изопропилового спирта, 4–5 капель конц. серной кислоты, 20 мл толуола и кипятили 48 ч. По окончании процесса реакцию массу охлаждали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции pH. К органической фазе добавляли 50 мл гексана и сушили прокаленным Na₂SO₄, затем упаривали растворитель и сушили в вакууме. Выход III: 33.0 г (71%), светло-желтое масло.

Продукт взаимодействия изопропилового эфира ЖКТМ (III) с хлоруксусной кислотой (IIIб). Получали аналогично IIa из 10 г (0.035 моль) изопропилового эфира ЖКТМ (III) и 5 г (0.053 моль) хлоруксусной кислоты (IIIб). Выход IIIб: 8.6 г (79%), светло-желтое масло со своеобразным запахом.

С учетом опубликованных данных нами проведено изучение ацетоксилирования ЖКТМ (I), в состав которых, в основном, входят олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты, ледяной уксусной кислотой (Ia) и ее производными – хлор- (Iб) и йодуксусной (Iв), а также гептадекафторпеларгоновой кислотами (IIг) в присутствии кислотного катализатора в соответствии с методиками [1, 12].

Взаимодействие ЖКТМ (I) проводили с эквимольным количеством кислот Ia–IIг в толуольном растворе в присутствии каталитических количеств ортофосфорной кислоты (в

случае IIa) (3% от массы ЖКТМ) или конц. серной кислоты (для IIб–IIг) (1% от массы ЖКТМ) при кипячении в течение 48 ч. По окончании реакции после процедуры выделения и осушки в вакууме получены масла различной вязкости IIa–IIг с выходами от 61 до 83%. (см. сх. 1 и табл. 2).

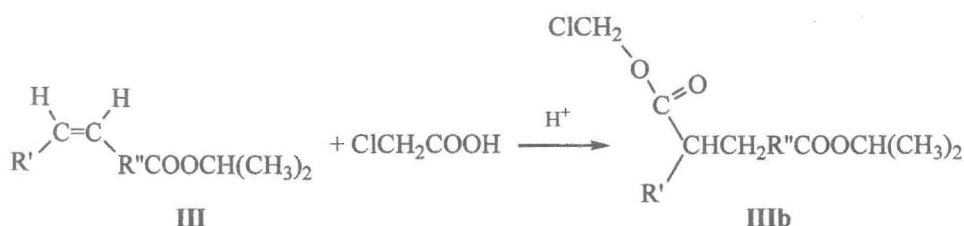
Кислотное число исходной смеси жирных кислот таллового масла (I) составляло 190, а у ацетоксилированных продуктов IIa–IIв – соответственно 45.2 (IIa), 17.6 (IIб) 36.6 (IIв) (снижение значений кислотных чисел объясняется, на наш взгляд, протеканием побочной реакции олигомеризации с образованием эстолидов). Кроме того, измерены йодные числа; исходные ЖКТМ (I) характеризуются значением 150, для синтезированных продуктов IIa–IIв они составили соответственно 121.4 (IIa), 105.2 (IIб) и 83.8 (IIв).

Состав и строение продуктов II подтверждены и аналитическими данными (табл. 1) и данными ИК и ЯМР ¹H и ¹⁹F спектроскопии (табл. 1).

Таблица 2. Выходы, температуры реакций, кислотные и йодные числа исходной смеси ЖКТМ и продуктов их ацетоксилирования уксусной (IIa), хлоруксусной (IIб), йодуксусной (IIв) и гептадекафторпеларгоновой (IIг) кислотами, изопропилового эфира ЖКТМ (III) и продукта его ацетоксилирования (IIIб)

№ соединения	Выход, %	T _{реакции} , °C	Кислотное число	Йодное число
I	–	–	190.0	150.0
IIa	80	120–130	45.2	121.4
IIб	83	120–130	17.6	105.2
IIв	61	120–130	36.6	83.2
IIг	74	120–130	–	–
III	71	120–130	–	–
IIIб	79	120–130	–	50.8

Схема 2.



В ИК спектрах продуктов II имеются полосы валентных колебаний C–H связей в интервале 3006–2854 и 2682 см⁻¹, ν_{C=O} при 1711–1709 см⁻¹ и “эфирной полосы” – в интервале 1285–1127 см⁻¹, ν_{C–Cl} проявляются при 780 см⁻¹ (IIIб), а связи ν_{C–I} – при 500 см⁻¹ (IIIв) (табл. 2).

В спектре ЯМР ¹H продуктов II имеются сигналы метильных и метиленовых групп в интервале от 0.87 до 2.83 м. д.; об образовании сложного эфира свидетельствует сигнал –CHO– с химическими сдвигам 4.05 (IIа), 4.15 (IIб), 4.12 (IIIв) и 4.14 (IIIг) м. д.; олефиновые протоны резонируют с химическими сдвигами 5.33 (IIа), 5.42 (IIб), 5.41 (IIIв) и 5.34 (IIIг) м. д., а синглет протона карбоксильной группы находится в области 10.80 (IIа), 9.40 (IIб), 10.78 (IIIв) и 9.28 (IIIг) м. д. (табл. 1).

В спектре ЯМР ¹⁹F продукта (IIIг) имеются резонансные сигналы атомов фтора по химическим сдвигам, мультиплетности и интегральным интенсивностям соответствующие полифторалкиловому фрагменту в интервале – 81.10 (CF₃), – 118.46 (CF₂), – 121.93 (CF₂), – 122.61 (CF₂), – 123.02 (CF₂) и – 126.38 (CF₂–CO) м. д.

При изучении реакции ацетоксилирования изопропилового эфира ЖКТМ хлоруксусной кислотой (Iб) ЖКТМ (I) этерифицировали 2-пропанолом в толуоле в присутствии концентрированной серной кислоты (120–130°C, 48 ч, выход 71%). В спектре ЯМР ¹H полученного продукта III наблюдаются сигналы протонов метильных и метиленовых групп (0.91–2.36 м. д.), олефиновых протонов (5.36 и 5.01 м. д.), а также сигнал протона эфирной группы (CH₃)₂CHO (2.80 м. д.).

Ацетоксилирование изопропилового эфира ЖКТМ (III) проводили аналогично синтезу продуктов II, после выделения и очистки получено светло-желтое подвижное масло IIIб с выходом 79% (см. сх. 2 и табл. 2).

Йодное число продукта IIIб характеризуются значением 50.8, т.е. около трети кратных связей непредельных кислот сохранилось в неизменном виде в условиях реакции.

В ИК спектре продукта IIIб наблюдаются полосы ν_{CH} в интервале 3007–2856 см⁻¹, ν_{C=O} – при 1734 и 1711 см⁻¹, колебания эфирной связи – в области 1281–1109 см⁻¹ и ν_{Cl} – при 725 см⁻¹ (табл. 1).

В спектре ЯМР ¹H продукта IIIб имеются сигналы протонов метильных и метиленовых групп в интервале 0.87–2.75 м. д., олефиновых протонов (5.33 м. д.). Сигнал протона эфирной группы (CH₃)₂CHO– резонирует с химическим сдвигом 4.99 м. д., а сигналы протонов CH₂Cl – 4.02 и 4.06 м. д.

Поскольку в состав ЖКТМ входят кислоты с двумя и тремя ненасыщенными связями, было разумным использовать методы квантово-химических расчетов для предсказания вероятности введения ацетоксильной группировки по одной или нескольким связям C=C в исследуемых объектах.

На основании квантово-химических расчетов методами PM3 и MINDO3 ацетоксилирования линолевой кислоты, входящей в состав ЖКТМ показано, что наиболее вероятным местом присоединения уксусной, монохлор- и йодуксусной кислот к молекуле, является фтом углерода C⁹–C¹⁰.

ВЫВОДЫ

Показано, что взаимодействие ЖКТМ с уксусной, хлоруксусной, йодуксусной и гептадекафторпеларговой кислотами в толуоле при катализе H₂SO₄ при 120–130°C, за 48 ч приводит к образованию сложных эфиров (выходы по ЖКТМ 80, 83, 61 и 74% соответственно). Установлено, что реакция изопропилового эфира ЖКТМ с хлоруксусной кислотой, в аналогичных условиях, также приводит к образованию продуктов ацетоксилирования (выход по ЖКТМ 79%).

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что наиболее вероятное положение электрофильного присоединения к молекуле линолевой кислоты, входящей в состав ЖКТМ, является C^9-C^{10} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейганд-Хильгетаг. *Методы эксперимента в органической химии*, Москва: Химия, 1969, 944 с.
2. Zaidi, S.A.H., *J. Catal.*, 1981, vol. 68, pp. 255–263.
3. Voskanyan, P.S., *Catalysis in Industry*, 2013, vol. 5, pp. 90–97.
4. Shinohara, H., *Appl. Catal.*, 1984, vol. 10, pp. 27–42.
5. США Патент 4 000 185, заявл. 1975, опубл. 1976.
6. де Векки, А.В., *Ж. Прикл. Хим.*, 1994, Т. 67, сс. 244–248.
7. де Векки, А.В., *Ж. Прикл. Хим.*, 1996, Т. 69, сс. 1691–1696.
8. де Векки, А., Гриша, А., *Saarbrücken, Deutschland: Palmarium Acad. Publish.*, 2014, 92 p.
9. Виграненко, Ю.Т., де Векки, А.В., Ушаков, В.М., *Изв. СПбГИИ (ТУ)*, 2014, № 25, сс. 19–31.
10. Munns, W.O., Kairys, S., Manion, D.A., Meade, E.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1963, vol. 40, pp. 22–24.
11. Doulia, D., Rigas, F., Gimouhopoulos, K., Gimouhopoulos, K., *J. Am. Org. Chem. Soc.*, 2000, vol. 77, pp. 239–242.
12. Von, A., *J. Prak. Chem.*, 1964, vol. 28, no. 4, pp. 186–198.
13. Гордон, А., Форд, Р., *Спутник химика: Справочник*, Москва: Мир, 1976, 542 с.

Acetoxylation of Tall Oil Fatty Acids in the Presence of Mineral Acids

A. V. Kurzin^a, L. M. Popova^a, D. A. Pavlov^a, and S. V. Vershilov^b

^a St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers,
ul. Ivana Chernykh, 4, St. Petersburg, 198095 Russia
e-mail: lorapopova@mail.ru

^b Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber, ul. Gapsalskaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract—The acetoxylation of of unsaturated tall oil fatty acids (TOFA) with acetic, chloro-, iodoacetic-, and heptadecafluoropelargonic acids in toluene and under acid catalysis with conc. H_2SO_4 leads to the formation of esters. Reaction of chloroacetic acid with isopropyl ester of TOFA the under the similar conditions provides products of acetoxylation.

Keywords: acetoxylation, TOFA, products of halogen-acetoxylation of TOFA