

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНОЇ СТАТИЧНОЇ ІЗОМЕРІЇ НА ПРИКЛАДІ ЕСТЕРІВ – ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ АЛКАНОВИХ КИСЛОТ

Сковрунська Т.П.¹, асистент; Толмачова В.С.², к.х.н., доцент;

Іщенко А.А.², старший викладач; Бородавка І.В.², магістрант спеціальності «Хімія»

¹Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського,

²Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова

Естери належать до речовин, які мають широкий спектр застосування. Естери є носіями різноманітних фруктових і квіткових запахів.

Запашна речовина за Л. Ружичкою викликає відчуття запаху внаслідок хімічної реакції між нею і певними центрами (осмоцепторами) на слизовій оболонці носа. Така взаємодія обумовлена наявністю в молекулі запавної речовини окремих груп (осмофорів). Поняття про осмофори або осмофорні групи вперше запропоновано Р. Маєвським. До основних осмофорних угруповань належать: гідроксильна, етерна, альдегідна, кетонна, карбоксильна, естерна, лактонна, нітрильна, ізонітрильна, ізотіоціанатна, нітро-, аміно- та іміногрупи. Оскільки, естерна група – осмофор, тому ці сполуки застосовують як ароматизатори, що ідентичні натуральним.

Естери здебільшого використовують у парфумерних композиціях, віддушках, синтетичних мийних засобах, у харчовій промисловості для створення фруктових ароматів. Наприклад, бутилацетат – синтетичний ароматизатор смаку в цукерках, морозиві, сирах, хлібобулочних виробках.

На сьогодні країнами-виробниками естерів з фруктовими запахами є Нідерланди, Німеччина, Велика Британія, Росія, США, Китай.

Використання естерів у парфумерії, косметичі та харчовій промисловості контролює міжнародна асоціація запахних речовин IFRA (International Fragrance Association). Американський інститут RIFM (Research Institute Fragrances Materials) проводить медико-біологічні дослідження і випробовування запахних речовин та ефірних олій на токсичність, тому що для цих сполук не використовують Е-коди, як для харчових добавок. Наприклад,

для ізобутилформіату гостра токсичність за даними RIFM LD_{50} (oral) > 10 г/кг (шурі), LD_{50} (derm.) > 5 г/кг (кролі); бутилацетату – LD_{50} (oral) > 14 г/кг (шурі), LD_{50} (derm.) > 5 г/кг (кролі); метилбутирату – LD_{50} (oral) > 12 г/кг (шурі), LD_{50} (derm.) > 5 г/кг (кролі); етилбутирату – LD_{50} (oral) > 13 г/кг (шурі), LD_{50} (derm.) > 2 г/кг (кролі); етилвалерату – LD_{50} (oral) > 5 г/кг (шурі), LD_{50} (derm.) > 5 г/кг (кролі); ізоамілвалерату – LD_{50} (oral) > 5 г/кг (шурі), LD_{50} (derm.) > 5 г/кг (кролі).

Структурна статична ізомерія естерів пов'язана з міжкласовою ізомерією. Міжкласові ізомери мають різні фізичні і хімічні властивості. Естери (алкілалканоати) ізомерні алкановим кислотам. Наприклад, між собою ізомерні метилметаноат (метилформіат) і етанова (оцтова) кислота.

Для естерів також характерна ізомерія, пов'язана з різною конституцією кислотного і спиртового залишків, які можуть мати нерозгалужену і розгалужену будову. Наприклад, між собою ізомерні бутилметаноат (бутилформіат) і ізобутилметаноат (ізобутилформіат); метилбутаноат (метилбутират) і метил-2-метилпропаноат (метилізобутират). Для естерів можлива ізомерія, обумовлена тим, що до складу кислотного і спиртового залишків можуть входити різні кількості атомів Карбону. Наприклад, між собою ізомерні пропілпропаноат (пропілпропіонат), етилбутаноат (етилбутират), бутилетаноат (бутилацетат).

Естери, ізомерні за будовою кислотного і спиртового залишків, мають різні фізичні, але однакові хімічні властивості. Однією із відмінних фізичних властивостей є запах.

Реакція одержання естерів з органічних кислот і спиртів (естерифікація) належить до оборотних процесів і каталізується неорганічними, зокрема концентрованою сульфатною кислотою і деякими органічними, зокрема *n*-толуенсульфо кислотою. Реакцію естерифікації проводили за класичною методикою в присутності кислотного каталізатора.

Синтезовано ізомерні естери складу $C_nH_{2n}O_2$: $C_5H_{10}O_2$ – ізобутилметаноат і бутилметаноат; $C_6H_{12}O_2$ – ізобутилацетат і етилбутаноат; $C_{10}H_{20}O_2$ – ізопентил-3-метилбутаноат та ізопентилпентаноат.

Одержані сполуки мають подібну хімічну будову і хімічні властивості, що обумовлено наявністю в їхніх молекулах естерної групи. Але вони є ізомерними за будовою кислотної та спиртової частини молекул, тому повинні виявляти різні фізичні властивості, в тому числі запах.

Ідентифікацію одержаних продуктів проводили за температурою кипіння і даними спектрів ЯМР 1H (Mercury Varian 400, 400 MHz, DMSO- $[D_6]$ /CCl $_4$ 1:1).

Ізомерні естери складу $C_5H_{10}O_2$ – ізобутилметаноату (1) і метилбутаноату (2) мають різні температури кипіння: 1 – 98 $^{\circ}C$, а 2 – 102–103 $^{\circ}C$. Ці естери виявляють різні фруктові запахи: 1 – малиновий, 2 – яблучний. Дослідження ізомерних естерів складу $C_6H_{12}O_2$ дало можливість встановити їхні різні температури кипіння: ізобутилацетат (3) – 126–127 $^{\circ}C$, етилбутаноат (4) – 121–122 $^{\circ}C$. Порівнюючи температури кипіння цих естерів можна стверджувати, що сполука більш полярної будови (естер 3) має вищу температуру кипіння. Естери 3 і 4 є носіями фруктових запахів. Естер 3 має грушевий запах, естер 4 поєднує ананасовий та абрикосовий запахи. Дослідження запаху ізомерних сполук складу $C_6H_{12}O_2$ привело до наступних результатів: більш насиченим є запах естеру 4, у молекулі якого кислотна частина складається з чотирьох атомів Карбону, на противагу естеру 3, у молекулі якого кислотна частина містить два атоми Карбону. Естери складу $C_{10}H_{20}O_2$ мають різні температури кипіння: ізопентил-3-метилбутаноат (5), молекула якого містить розгалужені кислотну і спиртову частину, має нижчу температуру кипіння (190 $^{\circ}C$) у порівнянні з ізопентилпентаноатом (6) (192–193 $^{\circ}C$), молекула якого побудована із нерозгалуженої кислотної частини і розгалуженої спиртової частини. Щодо запаху, то естер 6 є носієм більш насиченого фруктового аромату, який поєднує ноти яблучного, абрикосового та мангового запахів. Естер 5 виявляє банановий запах.

Показано, що естери складу $C_5H_{10}O_2$ та $C_{10}H_{20}O_2$, молекули яких містять розгалужені структурні частини (кислотну і (або) спиртову), мають нижчі температури кипіння ніж естери з нерозгалуженою будовою.

Порівняно запахи синтезованих ізомерних естерів складу $C_5H_{10}O_2$, $C_6H_{12}O_2$, $C_{10}H_{20}O_2$. Показано, що всі естери є носіями різних фруктових запахів. Дослідження показали, що збільшення кількості атомів Карбону у молекулах естерів посилює і ускладнює їхній запах. Збільшення кількості атомів Карбону у кислотній частині молекул естерів сприяє підвищенню інтенсивності запаху.

Проаналізовано паспорти безпеки ізомерних естерів. Виявлено, що із збільшенням кількості атомів Карбону у молекулах естерів, зростають їхні токсичні властивості.

Естер	Маркування
<i>Ізобутилформіат</i>	   вогнебезпечно їдка речовина обережно
<i>Бутилацетат</i> <i>Метилбутират</i> <i>Етилбутират</i>	  вогнебезпечно обережно
<i>Етилвалерат</i>	 вогнебезпечно
<i>Ізоамілвалерат</i> <i>Ізоамілізовалерат</i>	 небезпечно для навколишнього середовища

Більшість естерів є вогнебезпечними (ізобутилформіат, метилбутират, бутилацетат, етилбутират, етилвалерат). Ізобутилформіат – їдка речовина. А ізоамілвалерат і ізоамілізовалерат – небезпечні для навколишнього середовища.

Таким чином, статична структурна ізомерія може вивчатись у контексті синтезу, дослідження будови і властивостей естерів. Розроблені матеріали можуть використовуватись у шкільному курсі хімії під час проведення позаурочних заходів, виконанні науково-дослідницьких робіт учнів-членів Малої академії наук.

Список використаних джерел

1. Войткевич С.М. 865 Душистых веществ. – Москва, 1991р. – 600 с.
2. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. Издательство: Академии Наук Армянской ССР, 1946. – 881 с.
3. Ластухін Ю.О. Хімія природних органічних сполук: навч. посібник – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2005. – 560 с.
4. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. 2-ое издание. – М.: Ленинские горы, 1964. – 405 с.
5. Електронний ресурс [Режим доступу: <http://gestis.itrust.de/>]