

УДК 547.725.315.326

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ГЕПТАНОВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРВИЧНЫМИ СПИРТАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН ГИДРОСУЛЬФАТОМ

С.З.Ахмедова, В.М.Аббасов, А.Г.Талыбов, С.А.Сулейманова, С.А.Сеидова

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана,
AZ 1025, Баку, просп. Ходжалы, 30. e-mail: sabina-bgu@rambler.ru*

Экологически чистым методом (Зелёная химия) синтезированы сложные эфиры гептановой кислоты взаимодействием гептановой кислоты с алифатическими первичными спиртами (C₁-C₈) в присутствии протонной ионной жидкости N-метилпирролидон гидросульфата. Выходы сложных эфиров колеблются в пределах 80 - 92 %. Определены оптимальные условия реакции: мольное соотношение реагирующих компонентов, температура и время, а также ИК-, ¹H, ¹³C ЯМР - спектроскопическими методами проведена идентификация полученных сложных эфиров. Синтезированные сложные эфиры гептановой кислоты могут быть использованы в качестве душистых веществ, антиоксидантов и депрессантов в дизельном топливе.

Ключевые слова: *этерификация, карбоновые кислоты, алифатические спирты, ионная жидкость, N-метилпирролидон гидросульфат.*

Пожалуй, химия как никакая другая наука чаще всего оказывается под прицелом критики. Ей вменяют в вину создание вредных и опасных для человеческого здоровья веществ и то, что химическое производство загрязняет окружающую среду всевозможными отходами. Но многие порицатели при этом забывают, что данная отрасль промышленности создает огромное количество полезных материалов, которые делают нашу жизнь комфортнее. В последние годы значительно выросло количество работ по исследованию и применению свойств ионных жидкостей (ИЖ) [1]. В литературе последних лет встречается термин "task specific ionic liquids" (ионные жидкости целевого назначения) для протонных ионных жидкостей, используемых в реакции этерификации. Протонно-донорные свойства данной группы соединений могут быть обусловлены наличием кислотного атома водорода как в составе катиона (сульфогруппа, карбоксильная группа, аммонийный протон), так и в составе аниона. Однако

закономерности влияния строения ИЖ на их каталитическую активность до настоящего времени изучены недостаточно. Ионными жидкостями принято называть сложные органические соли (вещества), молекулы которых, как правило, состоят из органического катиона и неорганического или органического аниона [2,3]. Ионные жидкости обладают некоторым набором специфических физико-химических свойств, позволяющих выделить их в некоторое единое множество:

1) высокая химическая и физическая стабильность, 2) низкая температура плавления (373К), 3) большой температурный диапазон существования в жидком состоянии (ниже 373 К и до 730 К, во многих случаях), 4) ИЖ хорошие и избирательные растворители для широкого ряда полярных и неполярных органических, неорганических и полимерных материалов. 5) очень малое давление паров и, как следствие, относительная простота регенерации, 6) невысокая склонность к возгоранию.

Сложные эфиры карбоновых кислот нашли широкое применение в различных отраслях промышленности как растворители, компоненты различных ароматических эссенций, отдушки в парфюмерии, косметике, пищевые добавки, смазочные материалы, присадки к смазочным маслам и топливам, реагенты для обработки текстиля и бумаги, лекарственные средства, а также инсектициды [4-12].

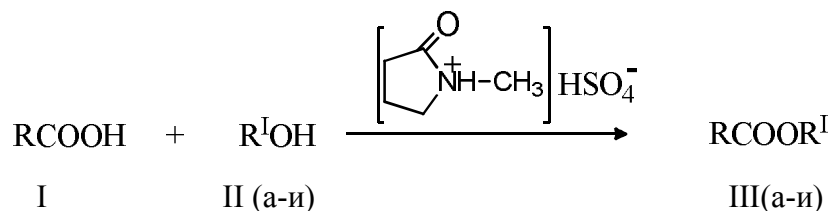
Ионные жидкости [13-15] - соли при низкой температуре ($< 100^{\circ}\text{C}$), которые представляют собой новый класс растворителей, носящий ионный характер. Публикации на сегодняшний день показывают, что замена органического растворителя ионными жидкостями может привести к новым рубежам известных процессов. Ионные жидкости образуют двухфазные системы со многими органическими продуктами, что приводит к возможным многофазным реакциям и легкой изоляции и восстановлению гомогенных катализаторов. Кроме того ионные жидкости практически не имеют давление пара, которое облегчает разделение продуктов перегонки. Есть также признаки того, что переход от обычного органического растворителя к ионной жидкости может привести к необычной химической активности. Это открывает широкое пространство для будущих исследований нового класса

растворителей в каталитических системах [16-32].

Таким образом, поиск и изучение новых катализаторов для осуществления одностадийного синтеза сложных эфиров карбоновых кислот с высокими выходами, не требующих жестких условий проведения реакции, является актуальной задачей.

Основной целью настоящей работы являлось изучение возможности интенсификации реакций этерификации гептановой кислоты (ГК) первичными спиртами (ПС) C_{1-8} в присутствии (ИЖ) N-метилпирролидон гидросульфата (N-МПГС) в качестве катализатора, без растворителей, с целью определения его влияния на скорость реакции этерификации. При решении поставленной задачи рассматривали следующие вопросы: влияние соотношения реагирующих компонентов, температуры проведения реакции и количества применяемых ионных катализаторов. Соотношение ГК:ПС варьировали в пределах 1:3 моль, количество катализатора 8-12% масс. от общего количества взятой кислоты. Температура реакции менялась в зависимости от температуры кипения соответствующего спирта. Проведенные эксперименты показали, что наиболее оптимальными являются следующие условия: ГК:ПС=0.5:1.5, количество катализатора 10% масс. Выход сложных эфиров гептановой кислоты менялся в пределах от 64.8-97.5%, соответственно.

Схема 1



Kat = N-метилпирролидон гидросульфат (N-МПГС), *R* = гептановая кислота (I); R^{I} = CH_3 -IIa, IIIa ; C_2H_5 -IIб, IIIб ; C_3H_7 -IIв, IIIв ; C_4H_9 -IIг, IIIг ; C_5H_{11} -IIд, IIIд ; C_6H_{13} - IIе, IIIе; C_7H_{15} - IIж, IIIж ; C_8H_{17} - IIз, IIIз; PhCH_2 - IIи, IIIи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Идентификацию химического строения эфиров проводили на приборе ИК-Фурье спектрометре ALPHA (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых частот 600-4000 см⁻¹ на кристалле SeZn, спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker WP-300 (рабочая частота 300 МГц), растворитель - CDCl₃,

химические сдвиги приведены относительно ТМС. Ход реакции и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинке Merck «TLC Silica gel 60» в системе гексан : этилацетат = 4:1, проявленные парами йода, и по кислотному числу реакционной смеси.

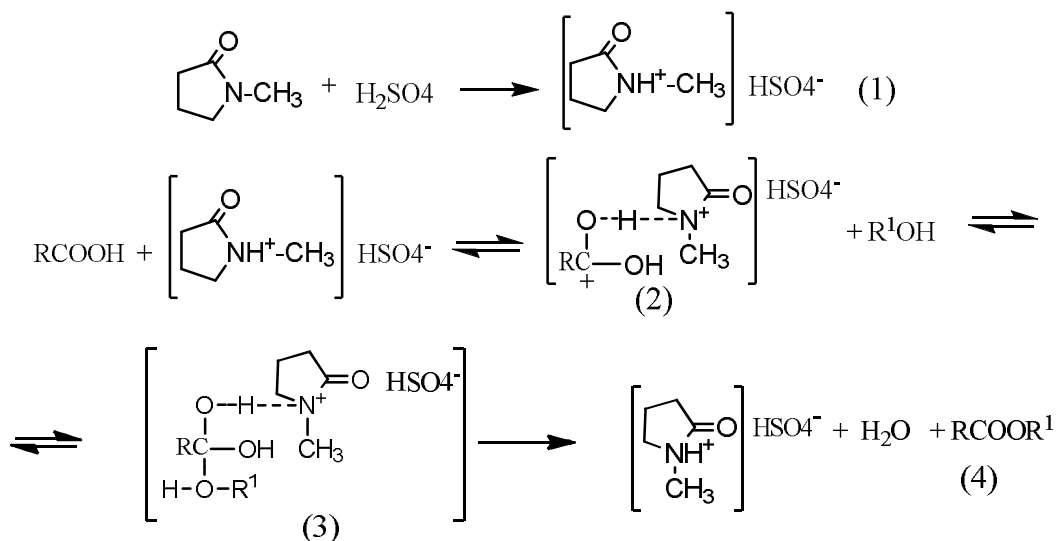
Синтез сложных эфиров III(а-к) гептановой кислоты (общая методика)

Синтез гептановой кислоты (ГК) I с C₁₋₈ первичными спиртами (ПС) II (а-и) осуществляли по следующей методике: реакционную смесь, содержащую 1 моль гептановой кислоты, 1.5 моль C₁₋₈ первичного спирта и 10 моль % (N-метилпирролидон гидросульфата) катализатора нагревали до температуры 70-90⁰С. При этой температуре реакцию вели в течение 4.5-5.0 час. Конец реакции контролировали по ТСХ (гексан: изопропиловый спирт = 4:1) и кислотному числу реакционной смеси [33]. По окончании реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали от катализатора. После соответствующей обработки, сырец подвергали вакуумной перегонке.

Известно, что реакция образования

сложных эфиров алифатических кислот является равновесной, состояние которой определяется индивидуальными особенностями кислот и спиртов. Для достижения высокой конверсии спирт берут в полуторакратном молярном избытке. Этерификация значительно ускоряется в присутствии кислых катализаторов, при этом скорость ее пропорциональна концентрации ионов водорода. Согласно схеме 2, предлагаемой для объяснения механизма этерификации с (ИЖ) (1) в кислой среде кислород карбоксильной группы захватывает протон N-МППС, образуя ониевый катион (2), который далее реагирует со спиртом R₁-ОН, образуя сложный комплекс (3). Катион сложного эфира (3), отщепляя ИЖ и воду, образует молекулу сложного эфира (4) по схеме 2:

Схема 2



Таким образом, в результате работы экологически чистыми методами синтезированы сложные эфиры гептановой кислоты, которые могут быть использованы в качестве душистых веществ.

Метилловый эфир гептановой кислоты, (IIIа) получен из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I), 4.8 г (150 ммоль) метилового спирта (IIа) и 0.29 г (3 моль %) катализатора N-МПГС. Выход сложного эфира 5.78 г (80.4%). $T_{\text{кип}}=67-70^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4115, d_4^{25} 0.870. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2954.77, 2930.27 ($\delta_{\text{C-H}}$), 2859.30, 1738.82 (-COO-), 1458.39 ($\delta_{\text{asC-H}}$), 1435.93, 1362.45 ($\delta_{\text{sC-H}}$), 1319.94, 1235.74, 1196.04, 1167.01 (-C-O-), 1105.27, 1021.38, 987.89, 881.52, 845.54, 826.40, 764.82, 727.56. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. CDCl_3 : 0.823 тр (3H, C^1), 1.229 м (6H, C^2 , C^3 , C^4), 1.560 м (2H, C^5), 2.241 тр (2H, C^6), 3.60 с (3H, C^7). ^{13}C ЯМР, $\delta_{\text{с}}$, м.д., CDCl_3 : 13.85 C^1H_3 , 22.38 C^2H_2 , 24.82 C^3H_2 , 28.73 C^4H_2 , 31.37 C^5H_2 , 33.96 C^6H_2 , 51.23 COO C^8H_3 , 174.12 C^7OO . Найдено, %: С 66.73; Н 11.22. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, % С 66.63; Н 11.18

Этиловый эфир гептановой кислоты, (IIIб) получен из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I) 4.8 г, 6.9 г (150 моль) этилового спирта (IIб) и 0.29 г (3 моль %) катализатора N-МПГС. Выход сложного эфира 6.43 г (81.5%). $T_{\text{кип}}=75-78^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4131, d_4^{25} 0.860. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2957.51, 2930.71 ($\delta_{\text{C-H}}$), 2859.69, 1735.79 (-COO-), 1463.67 ($\delta_{\text{asC-H}}$), 1421.20, 1372.51 ($\delta_{\text{sC-H}}$), 1348.33, 1299.63, 1235.08, 1165.47 (-C-O-), 1101.35, 1035.05, 854.66, 845.54, 797.79, 727.69. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. CDCl_3 : 0.827 тр (3H, C^1), 1.193 м (9H, $\text{C}^2, \text{C}^3, \text{C}^4, \text{C}^9$), 1.60 м (2H, C^5), 2.229 тр (2H, C^6), 4.065 с (2H, C^2). ^{13}C ЯМР, $\delta_{\text{с}}$, м.д., CDCl_3 : 13.87 C^1H_3 , 14.11 C^9H_3 , 22.38 C^2H_2 , 24.85 C^3H_2 , 28.72 C^4H_2 , 31.38 C^5H_2 , 34.26 C^6H_2 , 60.00 COO C^8H_2 , 173.74 C^7OO . Найдено, %: 68.33; Н 11.48. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 68.31; Н 11.47.

Пропиловый эфир гептановой кислоты, (IIIв) получен из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I), 9 г (150 ммоль) пропилового спирта (IIв) и 0.29 г (3 моль %) катализатора N-МПГС. Выход сложного эфира 9.5г (85.5%). $100-101^{\circ}\text{C}$ (20

мм рт.ст), n_D^{20} 1.4164, d_4^{25} 0.869. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2958.75, 2930.51 ($\delta_{\text{C-H}}$), 2859.60, 1736.06 (-COO-), 1460.87 ($\delta_{\text{asC-H}}$), 1420.91, 1391.29 ($\delta_{\text{sC-H}}$), 1378.69, 1356.58, 1312.83, 1261.34, 1234.10, 1200.81 (-C-O-), 1167.89, 1102.38, 1061.46, 1041.07, 982.85, 913.17, 759.26, 727.35. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. CDCl_3 : 0.900 тр (6H, $\text{C}^1, \text{C}^{10}$), 1.253 м (6H, $\text{C}^2, \text{C}^3, \text{C}^4$), 1.594 м (2H, C^5, C^9), 2.256 тр (2H, C^6), 3.986 тр (2H, C^8). ^{13}C ЯМР, $\delta_{\text{с}}$, м.д., CDCl_3 : 10.28 C^1H_3 , 13.89 C^{10}H_3 , 21.93 C^2H_2 , 22.41 C^3H_2 , 24.91 C^4H_2 , 28.76 C^5H_2 , 31.41 C^9H_2 , 34.29 C^6H_2 , 65.71, COO C^8H_2 , 173.87 C^7OO . Найдено, %: 69.76 Н, 11.78 С. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 69.72; Н 11.70.

Бутиловый эфир гептановой кислоты, (IIIг) получен из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I), 11.1 г (150 ммоль) бутилового спирта (IIг) и 0.29 г (3 моль %) катализатора N-МПГС. Выход сложного эфира 7.9г (85.5%). $T_{\text{кип}}=114-115$ (20 мм рт.ст), n_D^{20} 1.4200, d_4^{25} 0.869. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2957.99, 2931.28 ($\delta_{\text{C-H}}$), 2872.66, 1736.06 (-COO-), 1460.42 ($\delta_{\text{asC-H}}$), 1420.70, 1379.98 ($\delta_{\text{sC-H}}$), 1355.58, 1235.06, 1167.80 (-C-O-), 1102.37, 1064.31, 1023.61, 948.07, 887.54, 728.14. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. CDCl_3 : 0.837 тр (3H, C^1), 0.887 тр (3H, C^{11}), 1.2461-1321 м (8H, $\text{C}^2, \text{C}^3, \text{C}^4, \text{C}^{10}$), 1.562 м (2H, C^5, C^9), 2.243 тр (2H, C^6), 4.023 тр (2H, C^8). ^{13}C ЯМР, $\delta_{\text{с}}$, м.д., CDCl_3 : 13.57 C^1H_3 , 13.88 C^{11}H_3 , 19.07 C^2H_2 , 22.40 C^3H_2 , 24.90 C^4H_2 , 28.75 C^{10}H_2 , 30.65 C^5H_2 , 31.40 C^9H_2 , 34.28 C^6H_2 , 63.97, COO C^8H_2 , 173.87 C^7OO . Найдено, %: 70.76 Н, 11.78 С. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 70.92; Н 11.90.

Пентиловый эфир гептановой кислоты, (IIIд) получен из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I) и 13.3 г (150 ммоль) пентилового спирта (IIд) и 0.29 г (3 моль %) катализатора N-МПГС. Выход сложного эфира (86.5%). $T_{\text{кип}}=120-121^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4249, d_4^{25} 0.858. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2956.72, 2930.28 ($\delta_{\text{C-H}}$), 2859.96, 1736.16 (-COO-), 1466.07 ($\delta_{\text{asC-H}}$), 1420.74, 1379.32 ($\delta_{\text{sC-H}}$), 1355.24, 1234.00, 1201.14 (-C-O-), 1167.67, 1102.30, 1075.83, 1048.26, 978.21, 872.35, 772.38, 728.13. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. CDCl_3 : 0.852 тр (6H, $\text{C}^1, \text{C}^{12}$), 1.297 м (10H, $\text{C}^2, \text{C}^3, \text{C}^4, \text{C}^{10}, \text{C}^{11}$), 1.592 м (4H, C^5, C^9), 2.259 тр (2H, C^6), 4.027

тр (2H, C⁸). ¹³C ЯМР, δс, м.д., CDCl₃: 13.86 C¹H₃, 13.91 C¹²H₃, 2.27 C²H₂, 22.43 C³H₂, 24.92 C¹¹H₂, 28.04 C⁴H₂, 28.31 C¹⁰H₂, 31.42 C⁹H₂, 34.32 C⁶H₂, 64.29, COO C⁸H₂, 173.90 C⁷OO. Найдено, %: 71.76 Н, 11.98 С. C₁₁H₂₄O₂. Вычислено, %: С 71.95; Н 12.08.

Гексиловый эфир гептановой кислоты, (Ше) получено из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I) и 15.33 г (150 ммоль) гексилового спирта (Ше) и 0.29 г (3 моль, %) катализатора N-МППС. Выход сложного эфира (97.6 %). Т_{кип}=121-122⁰С (20 мм.рт.ст.), n_D²⁰1.4267, d₄²⁵ 0.860. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2956.25, 2928.78 (δ_{с-н}), 2858.97, 1736.31 (-COO-), 1465.64 (δ_{ас-н}), 1420.58, 1378.84 (δ_{с-н}), 1354.08, 1234.87, 1167.42 (-C-O-), 1102.21, 1058.59, 1014.97, 904.99, 726.45. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д. CDCl₃: 0.852 тр (6H, C¹, C¹³), 1.297 м (12H, C², C³, C⁴, C¹⁰, C¹¹, C¹²), 1.578 м (4H, C⁵, C⁹), 2.249 тр (2H, C⁶), 4.019 тр (2H, C⁸). ¹³C ЯМР, δс, м.д., CDCl₃: 13.87 C¹H₃, 13.91 C¹³H₃, 22.42 C²H₂, 22.47 C¹²H₂, 24.92 C¹¹H₂, 25.55 C³H₂, 28.57 C⁴H₂, 28.76 C¹⁰H₂, 31.41 C⁵H₂, 34.30 C⁹H₂, 64.28, C⁶H₂COO, 77.05 COOC⁸H₂, 173.85 C⁷OO. Найдено, %: 71.76 Н, 11.98 С. C₁₃H₂₆O₂. Вычислено, %: С 72.84; Н 12.08.

Гептиловый эфир гептановой кислоты, (Шж) получен из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I), 17.43 г (150 ммоль) гептилового спирта (Шж) и 0.29 г (3 моль, %) катализатора N-МППС. Выход сложного эфира (84.5%). Т_{кип}=90-91⁰С (10 мм рт.ст.), n_D²⁰1.4310, d₄²⁵ 0.858. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2956.25, 2928.78 (δ_{с-н}), 2858.97, 1736.31 (-COO-), 1465.64 (δ_{ас-н}), 1420.58, 1378.84 (δ_{с-н}), 1354.08, 1234.87, 1167.42 (-C-O-), 1102.21, 1058.59, 1014.97, 904.99, 726.45. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д. CDCl₃: 0.852 тр (6H, C¹, C¹³), 1.297 м (12H, C², C³, C⁴, C¹⁰, C¹¹, C¹²), 1.578 м (4H, C⁵, C⁹), 2.249 тр (2H, C⁶), 4.019 тр (2H, C⁸). ЯМР¹³C, δс, м.д.,

CDCl₃: 13.87 C¹H₃, 13.91 C¹³H₃, 22.42 C²H₂, 22.47 C¹²H₂, 24.92 C¹¹H₂, 25.55 C³H₂, 28.57 C⁴H₂, 28.76 C¹⁰H₂, 31.41 C⁵H₂, 34.30 C⁹H₂, 64.28, C⁶H₂COO, 77.05 COOC⁸H₂, 173.85 C⁷OO. Найдено, %: 71.76 Н, 11.98 С. C₁₄H₂₈O₂. Вычислено, %: С 73.63; Н 12.36.

Октиловый эфир гептановой кислоты, (Шз) получен из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I), 19.5 г (150 ммоль) октилового спирта (Шз) и 0.29 г (3 моль, %) катализатора N-МППС. Выход сложного эфира (88 %). Т_{кип}=164-165⁰С (10 мм рт.ст.), n_D²⁰1.4311, d₄²⁵ 0.866. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2956.25, 2928.78 (δ_{с-н}), 2858.97, 1736.31 (-COO-), 1465.64 (δ_{ас-н}), 1420.58, 1378.84 (δ_{с-н}), 1354.08, 1234.87, 1167.42 (-C-O-), 1102.21, 1058.59, 1014.97, 904.99, 726.45. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д. CDCl₃: 0.852 тр (6H, C¹, C¹³), 1.297 м (12H, C², C³, C⁴, C¹⁰, C¹¹, C¹²), 1.578 м (4H, C⁵, C⁹), 2.249 тр (2H, C⁶), 4.019 тр (2H, C⁸). ¹³C ЯМР, δс, м.д., CDCl₃: 13.87 C¹H₃, 13.91 C¹³H₃, 22.42 C²H₂, 22.47 C¹²H₂, 24.92 C¹¹H₂, 25.55 C³H₂, 28.57 C⁴H₂, 28.76 C¹⁰H₂, 31.41 C⁵H₂, 34.30 C⁹H₂, 64.28, C⁶H₂COO, 77.05 COOC⁸H₂, 173.85 C⁷OO. Найдено, %: 71.76 Н, 11.98 С. C₁₅H₃₀O₂. Вычислено, %: С 74.32; Н 12.08.

Бензиловый эфир гептановой кислоты, (Ши). Получено из 6.50 г (50 ммоль) гептановой кислоты (I) и 16.2 г (150 ммоль) бензилового спирта (Ши) и 0.29 г (3 моль, %) катализатора N-МППС. Выход сложного эфира (82.4%). Т_{кип}=166-167⁰С (1 мм рт.ст.), n_D²⁰1.5200, d₄²⁵ 0.980. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3065.64, 3033.20, 2955.25, 2929.62 (δ_{с-н}), 2858.03, 1735.24 (-COO-), 1605.98, 1586.78, 1497.18, 1454.69 (δ_{ас-н}), 1418.38, 1379.66 (δ_{с-н}), 1356.59, 1259.54, 1231.53, 1212.20, 1159.06 (-C-O-), 1099.17, 1071.60, 1027.28, 1002.18, 906.51, 823.87, 733.62, 695.11. Найдено, %: 76.56 Н, 11.28 С. C₁₄H₂₀O₂. Вычислено, %: С 76.36; Н 9.15.

REFERENCES

1. Wasserscheid P., Keim W. Ionic Liquids New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, vol. 39, no. 3, Is. 21, pp. 3772-3789.
2. Li X.Z., Eli W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, Is. 279, pp. 159-164.
3. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008.

4. Belov P.S., Bol'shakov B.F. *Obtaining and use of perspective ester products as components of lubricating oils and plasticizers. Химия и технология топлив и масел- Industrial Chemistry and Chemical Engineering*. 1984, no.4, pp. 43-44. (In Russian).
5. Anderson G.W., Callahan F.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, pp. 3359.
6. Bratus I.N. *Himija dushistyh veshestv* [Chemistry aromatic substances]. Moscow, 1992, p. 240.
7. Greene P.W., Wuts P.G. *Protective Groups in Organic Chemistry*. Wiley, New York, 1999, Chapter 5.
8. Earle M.J., Seddon K.R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, 2000, vol.72, no.7. pp. 1391-1398.
9. Johnson K.E., Pagni R.M. and Bartmess J. Bronsted Acids in Ionic Liquids: Fundamentals, Organic Reactions, and Comparisons. *Monatshefte für Chemie*, 2007, vol. 138, no. 11, pp. 1077-1101.
10. Choudhary V.R, Mantri K., Jana S.K. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, Is. 47, p. 179.
11. Salavati-Niasari M., Khosousi T., Hydarzadeh S. Highly selective esterification of tert-butanol by acetic acid anhydride over alumina-supported InCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 and MnCl_2 catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.*, 2005, Is. 235, p. 150-153.
12. Dikumar E.A., Petkevich S.K, Rudakov D.A. et al. Ethers and esters: from fragrant compounds and biologically active matters to their use in medical nanotechnologies *Himija rastitel'nogo syr'ja - Chemistry of plant raw material*. 2014, no. 3, pp. 61-84. (In Russian).
12. Siódmiak T., Marsza M.P., Proszowska A. Ionic Liquids: A New Strategy in Pharmaceutical Synthesis in Pharmaceutical Synthesis. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2012, vol. 9, no. 2, pp. 1-5.
13. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem.Rev*, 1999, vol. 99, pp. 2071-2083.
14. Murugesan S., Linhardt R. J. Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry- Current Trends and Future Directions. *Current Organic Synthesis*, 2005, vol. 2, pp. 437-451.
15. Laus G., Bentivoglio G., Schottenberger H., Kahlenberg V., Kopacka H., Röder T.,H. Ionic liquids: Current developments, potential and drawbacks for industrial applications. *Sixta. Lenzinger Berichte*, 2005, vol. 84, pp. 71-85.
16. Ni B., Headley A.D. Ionic-Liquid-Supported (ILS) Catalysts for Asymmetric Organic Synthesis. *Chemistry A European Journal*. 2010, no.16, pp. 4426-4436.
17. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 373, no. 1-2, pp. 1-56.
18. Earle M.J., Esperança J.M.S.S., Gilea M. A., et al. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 2006, Is. 439, pp. 831-834.
19. Lu W., Fadeev A.G., Qi B.H., Smela E., Mattes B.R., Ding J., Spinks G.M. Use of Ionic Liquids for Pi-Conjugated Polymer Electrochemical Devices. *Science*, 2002, vol.297, pp. 983-987.
20. Ohno H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, first ed. John Wiley & Sons, 2005. H. Ohno, Ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Ed. 2, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011, p. 1-57
21. Giernoth R. Task-Specific Ionic Liquids. *Angewandte Chemie, International Edition*. 2010, vol.49, pp. 2834-2839.
22. Virtanen P., Salmi T.O., Mikkola J.P. Supported Ionic Liquid Catalysts (SILCA) for Preparation of Organic Chemicals. *Topics in Catalysis*. 2010, vol.53, pp.1096-1103.

23. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chemical Reviews* 2008, vol.108, pp. 206–237.
24. Baudequin C., Baudoux J., Levillain J., Cahard D., Gaumont A.C., Plaquevent J.C. Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges. *Tetrahedron-Asymmetry*. 2003, no. 14, pp. 3081–3093.
25. Weingärtner H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, vol.47, pp. 654–670.
26. Zhang Z.C., Catalysis in ionic liquids. *Advances in Catalysis*. 2006, vol.49, pp. 153–237.
27. Nieto de Castro C.A. Thermophysical properties of ionic liquids: Do we know how to measure them accurately. *Journal of Molecular Liquids*, 2010, vol.156, pp. 10–17.
28. Chowdhury S., Mohan R.S., Scott J.L. Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 2007, no. 63, pp. 2363–2389.
29. Xue H., Verma R., Shreeve J.M. Review of ionic liquids with fluorine-containing anions. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2006, vol.127, pp. 159–176.
30. Lewandowski A., Mocek A.S. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources*. 2009, vol.194, pp. 601–609.
31. Zhao D.B., Wu M., Kou Y., Min E.Z. Ionic Liquids: Applications in Catalysis. *Catalysis Today*. 2002, no.74, pp. 157–189.
32. *Metody opredeleniya kislotnosti i kislotnogo chisla QOST 5985-79* [Methods of acidity and acid number definition - standard]. (In Russian).

ESTERIFICATION OF HEPTANOIC ACID WITH PRIMARY ALCOHOLS CATALYZED BY N-METHYLPYRROLIDONE HYDROGENSULFATE

S.Z.Ahmadova, V.M.Abbasov, A.H.Talibov, S.A.Suleymanova, S.A.Seyidova

*Acad. Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the ANAS
Khodjaly Ave.,30, AZ 1025 Baku, Azerbaijan, e-mail: sabina-bgu@rambler.ru*

Through the use of ecologically pure methods (Green chemistry) there have been synthesized complex esters of heptanoic acid by interaction of this acid with primary aliphatic alcohols (C₁ to C₈) in the presence of protic ionic liquid N-methylpyrrolidone hydrogensulfate. Yields of complex esters ranged within 80 - 92%. Optimal conditions of the reaction have been established: molar ratio of reactive components, temperature and time, as well as by means of IR, ¹H, ¹³C NMR spectroscopic methods there has been carried out identification of complex esters. Note that synthesized complex esters of heptanoic acid can be used as fragrances, antioxidants and depressants for diesel fuels.

Keywords: esterification of carboxylic acids, aliphatic alcohols, ionic liquid, N-methylpyrrolidone hydrogensulfate.

N-METİLPİRROLİDON HİDROSULFAT KATALİZATORUN İŞTİRAKİLƏ BİRLİ ALİFATİK SPİRTLƏRİN HEPTAN TURŞUSU İLƏ EFİRLƏŞMƏ REAKSİYASI

S.Z.Əhmədova, V.M.Abbasov, A.H.Talıbov, S.A.Süleymanova, S.A.Seyidova

*AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025, Bakı, Xocalı pr., 30, e-mail: sabina-bgu@rambler.ru*

Protonlu ion mayesi N-metilpirrolidon hidrosulfatın iştirakilə heptan turşusunun birli alifatik spirtlərlə ekoloji təmiz üsulla (Yaşıl kimya) mürəkkəb efirləri sintez edilmiş və mürəkkəb efirlərin çıxımları 80–92 % arasında dəyişməsi müşahidə olunmuşdur. Sintez olunmuş mürəkkəb efirlərin quruluşları İQ, ¹H, ¹³C NMR – spektroskopik üsullarla təyin edilmiş, eləcə də reaksiyanın optimal şəraiti (komponentlərin mol nisbətləri, temperatur, reaksiyanın vaxtı) müəyyən edilmişdir. Sintez olunmuş efirlər ətirli maddələr, dizel yanacağına antioksidant və depressant kimi istifadə oluna bilər.

Açar sözlər: *eterifikasiya, karbon turşuları, alifatik spirtlər, ion mayesi, N-metilpirrolidon hidrosulfat.*

Поступила в редакцию 17.12.2015.