

УДК 547.599.4:542.951.4

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ И
БЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИЗАТОРА - ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1,4-ДИМЕТИЛПИПЕРАЗИН
ГИДРОСУЛЬФАТА**

**С.З.Ахмедова, В.М.Аббасов,
С.Ф.Ахмедбекова, С.А.Сулейманова, А.Г.Талыбов**

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

Изучены реакции этерификации гексановой кислоты этиловым спиртом и уксусной кислоты бензиловым спиртом в присутствии катализатора - ионной жидкости 1,4-диметилпиперазин гидросульфата (ИЖ). Найдены оптимальные условия синтеза этилгексана и бензилацетата: температура реакции 80-90⁰С, время реакции 2-3 часа, мольное соотношение кислоты и спирта 1:1.2-1.25, количество катализатора (ИЖ) 3 мол%, выход этилгексана при этом составляет 90%, а бензилацетата – 90-92%.

Ключевые слова: ионные жидкости, этилгексанат, бензилацетат, 1,4-диметилпиперазин гидросульфат.

Среди различных химических продуктов важное место занимают сложные эфиры, которые находят применение в самых различных областях. Высокие цены на нефть стимулировали поиск альтернативных видов топлива. Это обстоятельство привело к разработке нового типа топлива, получившего название «биодизель» и представляющего собой метиловые эфиры высших карбоновых кислот [1]. Различные сложные эфиры монокарбоновых кислот нашли широкое применение в органическом синтезе [2] как растворители [3], ароматизаторы [4], отдушки [5] в парфюмерии [6], косметике, в получении лекарственных препаратов [7], инсектицидов [8] и т.д. Сложные эфиры монокарбоновых кислот являются наиболее распространенными пластификаторами многих полимерных материалов [9].

В настоящее время в условиях постоянного роста цен на энергоресурсы, влекущих за собой уменьшение рентабельности продукции и увеличение оптовых цен, ощущается острая

необходимость поиска путей энергосбережения в химических производствах.

Высокий выход сложных эфиров может быть достигнут на комплексных катализаторах с использованием мезопористого диоксида кремния Si-MCM-41, глины и оксида алюминия, кислот Льюиса InCl_3 и GaCl_3 [10]. Термическая этерификация карбоновых кислот спиртами [11] эффективна лишь при высоких температурах, что сильно затрудняет их практическое применение.

Основным и наиболее простым методом получения сложных эфиров в настоящее время является этерификация карбоновых кислот или переэтерификация их эфиров в присутствии катализаторов - сильных протонных кислот. Среди многочисленных методов получения сложных эфиров особую группу образуют реакции каталитического синтеза на основе ионных жидкостей (ИЖ). Одним из приоритетных направлений в этом поиске является изучение ИЖ, обладающих свойствами протонных кислот [12].

Ионные жидкости как экологически безопасные химические растворители были использованы в разнообразных химических реакциях, так как они имеют много преимуществ – не корродируют оборудование, нетоксичны, работают в широком диапазоне температуры, стабильны и каталитически активны. Важной особенностью синтеза на основе ИЖ в свете требований «зелёной химии» является отсутствие или минимальное количество побочных продуктов – то есть реализация принципа экономии атомов. Использование ионных жидкостей в качестве катализаторов позволяет также снизить вредность химических производств, поскольку ИЖ нелетучи, негорючи и взрывобезопасны.

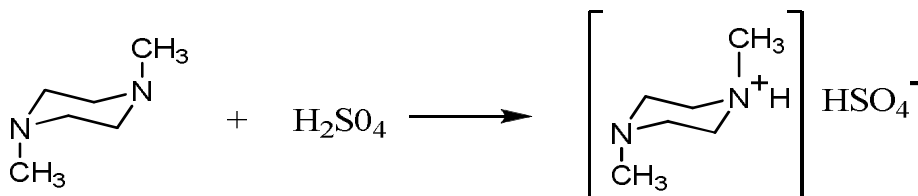
Введение функциональных групп, особенно HSO₄-функциональных групп расширяет их кислотность и растворимость в воде. Эти функционализированные ионные жидкости предназначены для специального использования и называются «ионными жидкостями отдельных задач».

Целью настоящей работы являлось изучение реакции этерификации ряда карбоновых кислот одноатомными спиртами в присутствии ионной жидкости в качестве катализатора. Для этого были изучены реакции этерификации гексановой кислоты этиловым спиртом и уксусной кислоты бензиловым спиртом в присутствии катализатора ионной жидкости 1,4-диметилпиперазин гидросульфата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

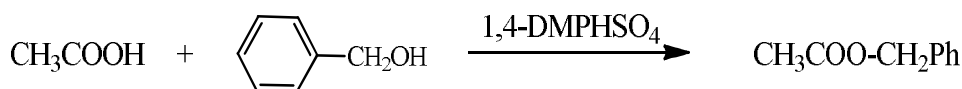
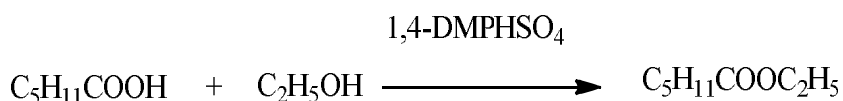
Катализатор 1,4-диметилпиперазин гидросульфат был синтезирован по реакции 1,4-диметилпиперазина (0.094моль, 20г.),

серной кислоты (98%, 10мл) в присутствии ацетонитрила в качестве растворителя (50мл) при комнатной температуре в течение 6 часов:



В присутствии полученного 1,4-диметилпиперазин гидросульфата были проведены реакции этерификации

гексановой кислоты этиловым спиртом и уксусной кислоты бензиловым спиртом:



Условия синтеза этилгексаната и бензилацетата были следующими: 1) гексановая кислота (0.18моль, 20.9г.; 0.8моль, 92.8г.) и этиловый спирт (0.22моль, 10.12г.;

1моль, 46г.), 2) уксусная кислота (0.18моль, 10.8г.; 0.8моль, 48г.) и бензиловый спирт (0.22моль, 23.79г.; 1моль, 108.14г.), растворитель бензол (100 мл) и количество

катализатора ИЖ 3-5 моль % катализатора от общего количества кислоты). Найдены оптимальные условия синтеза этилгексаната и бензилацетата: температура реакции 80-90⁰С, время реакции 2-3 часа, мольное соотношение кислоты и спирта 1:1.2-1.25, количество катализатора (ИЖ)

3 мол%., выход этилгексаната при этом составляет 90%, а бензилацетата – 90-92%. (данные приведены в таблице). После очистки реакционной массы 0.1н раствором КОН катализатор отделяется и может быть использован повторно. Проведено 3 цикла повторного использования катализатора без потери активности.

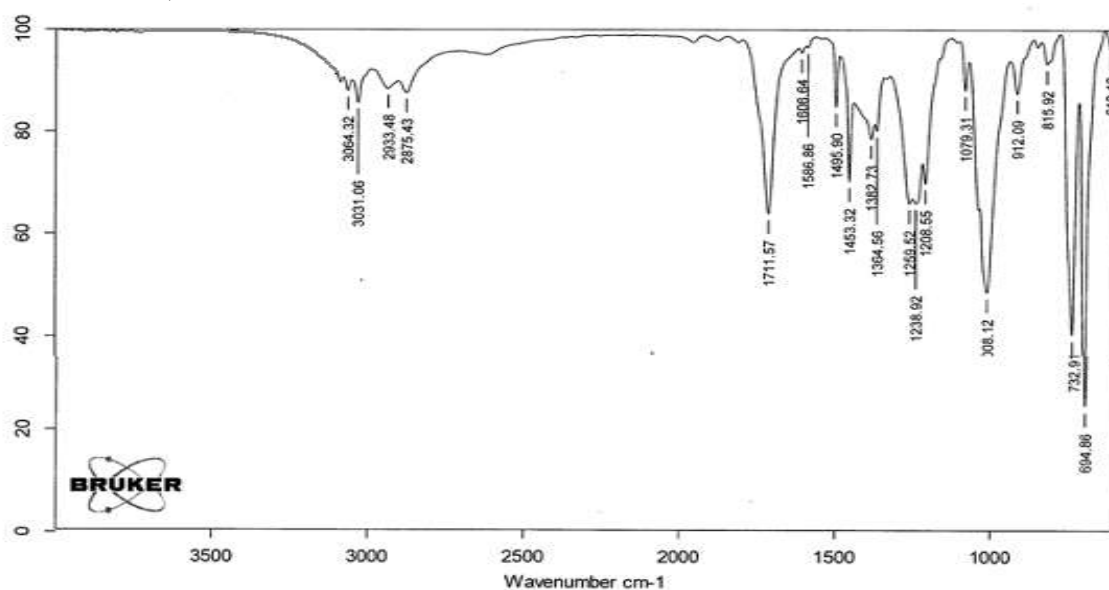
Условия синтеза и выход этилгексаната и бензилацетата

№	Сложный эфир	Мольное соотношение кислота : спирт	Колич. катализатора, (моль%)	Время реакции, (ч)	Температура реакции (°С)	n_D^{20}	Выход сложного эфира, (%)	
1	$C_5H_{11}COOC_2H_5$	1:1.2	3	2	80-90	1.4160	90	
			5	2			54	
		1:1.25	3	3			89	
			5	3			67	
2	CH_3COOCH_2-Ph	1:1.2	3	3		80-90	1.5004	92
			5	3				71
		1:1.25	3	3				90
			5	3				78

Примечание: во всех опытах кислотное число сложного эфира равно нулю.

ИК-спектры полученных эфиров регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ALPNA (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых частот 600-4000 cm^{-1} на кристалле SeZn. Анализ ИК-спектров бензилацетата показал, что в спектре последнего отсутствуют полосы поглощения (1703, 1753, 2560, 2629, 2676,

2939, 3048 cm^{-1}), характерные для COOH группы кислоты и появляются полосы поглощения при 1223 и 1735 cm^{-1} , отвечающие соответственно C-O- и C=O группам сложного эфира бензилацетата (рис.). В ИК-спектрах этилгексаната этим группам соответствуют характерные полосы поглощения 1197 и 1913 cm^{-1} .



ИК-спектр бензилацетата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martyn J. E., Plechkova N.V., Kenneth R.S. *Green synthesis of biodiesel using ionic liquids* // *Pure Appl. Chem.*, 2009. Vol. 81, №. 11, p.2045–2057.
2. a) Keisuke Kato^a, Yasuhiro Yamamoto^b, Hiroyuki Akita^a. *Unusual formation of cyclic-orthoesters by Pd(II)-mediated cyclization–carbonylation of propargylic acetates* // *Tetrahedron Letters*, Volume 43, Pages 6587–6590.
b) Okumoto H., Nishihara S., Nakagawa H., Suzuki A. *Pd(II)-mediated carbonylation of propargylic acetates leading to gamma-acetoxy-beta-methoxy-alpha,beta-unsaturated esters* // *SYNLETT* 2000, 217.
3. Anderson G.W., Callahan F.M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82 3359-3363.
4. Братус И.Н. // *Химия душистых веществ*. М., 1992, 240с.
(Bratus I.N. // *Himija dushistyh veshstv*. М., 1992, 240с.)
5. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. // *Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии*. М., 1994, 226с.
(Hejfic L.A., Dashunin V.M. // *Dushisty veshhestva i drugie produkty dlja parfjumerii*. М., 1994, 256с.)
6. Шулов, Л.М. Хейфиц Л.А. *Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства: справочник*/Л.М.Шулов. : Агропромиздат, 1990, с.208.
Shulov, L.M. Hejfic L.A. Dushisty veshhestva i poluprodukty parfjurno-kosmeticheskogo proizvodstva: spravochnik/L.M.Shulov. : *Agro-promizdat*, 1990, s.208.
7. (a) Greene P.W., Wuts P.G. *Protective Groups in Organic Chemistry* // Wiley, New York, 1999, Chapter 5; (b) Larock R.C. // *Comprehensive Organic Transformations*, Second ed., VCH, New York, 1999
8. a) Earle M.J., Seddon K.R. *Ionic liquids. Green solvents for the future.* // *Pure Appl. Chem.*, 2000, v.72, №7. p.1391-1398. b) K. E. Johnson, R. M. Pagni and J. Bartmess. *“Bronsted Acids in Ionic Liquids: Fundamentals, Organic Reactions, and Comparisons.* // *Monatshefte für Chemie*, 2007, v.138, №11, p.1077-1101
9. a) Choudhary V.R, Mantri K., Jana S.K. // *Microporous Mesoporous Mater.* 47, 2001, 179; b) Choudhary V.R., Mantri K., Jana S.K. // *Catal. Commun.* 2, 2001, 57; c) Salavati-Niasari M., Khosousi T., Hydarzadeh S., // *J. Mol. Catal. Chem.*, 235, 2005, 150
10. Vasant R. Choudary, Kshudiram Mantri, Suman K. Jana, // *Highly selective Si-MCM-41 supported InCl₃, CaCl₃, FeCl₃ and ZnCl₃ catalysts for low temperature esterification of tetra-butanol by acetic anhydride.* *Microporous and Mesoporous Materials* vol.47, issue.2-3, 2001, p.179-183.
11. Маггерамов М.Н. *Термическая этерификация карбоновых кислот спиртами.* // *Жур. прикл. хим.* 1995, т. 68. с.335-337.
Maggeramov M.N. Termicheskaja jeterifikacija karbonovyh kislot spirtami. // *Zhur. prikl. him.* 1995, t. 68. s.335-337.
12. Majid Vafazadeh, Mohammad Mahmoodi Hashemi. *Efficient fatty acid esterification using silica supported Bronsted acidic ionic liquid catalyst: Experimental study and DFT modeling.* // *Chemical Engineering Journal.* 250, 2014, p.35–41.

1,4-DİMETİL PİPERAZİN HİDROSULFAT İON MAYESİNİN KATALİZATOR KİMİ İŞTİRAKI İLƏ HEKSAN TURŞUSUNUN ETİL EFİRİNİN VƏ SİRKƏ TURŞUSUNUN BENZİL EFİRİNİN ALINMASI

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

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

1,4-dimetil piperazin hidrosulfat ion mayesinin katalizator kimi iştiraki ilə heksan turşusunun etil efirinin və sirkə turşusunun benzil efirinin alınması tədqiq olunub. Etilheksanat və benzilasetatın sintezlərinin optimal şəraiti müəyyən edilib: temperatur 80-90⁰C, reaksiya müddəti 2-3 saat, katalizatorun miqdarı 3 mol%, turşunun spirtə mol nisbəti 1:1.2-1.25. Bu şəraitdə etilheksanatın çıxımı 90, benzilasetatın çıxımı isə 90-92% təşkil edir.

Açar sözlər: ion mayesi, etilheksanat, benzilasetat, 1,4-dimetil piperazin hidrosulfat.

OBTAINING OF ACETIC ETHER OF HEXANOIC ACID AND BENZYL ETHER OF ACETIC ACID IN THE PRESENCE OF CATALYST OF IONIC LIQUID 1,4 DI-METHYLPIPERAZINE HYDROSULPHATE

S.Z.Ahmadova, V.M. Abbasov, S.F. Ahmadbekova, S.A. Suleymanova, A.G.Talybov

*Institute of Petrochemical Processes named after Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: sabina-bgu@rambler.ru*

Reactions of etherification of hezoic acid by ethyl alcohol and acetic acid by benzyl alcohol in the presence of catalyst ionic liquid 1,4 di-methylpiperazine hydrosulphate have been studied. Optimal conditions for synthesis of ethylhexanate and benzylacetate revealed; reaction temperature 80-90⁰C, reaction time 2-3 hours; molar ratio of acid and alcohol 1:1.2-1.25, catalyst quantity 3 mol, ethylhexanate yield 90%, benzyl acetate 90-92%.

Keywords: ionic liquid, ethylhexanate, benzylacetate, 1,4 di-methylpiperazine hydrosulphate.

Поступила в редакцию 16.09.2014.