УДК 54.057:547-326:54-732

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ В СИНТЕЗЕ ИЗОПРОВИЛОВОГО ЭФИРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

[1]Тулепова А.К., [1]Сейтова А.А., [1]Шигенова А.С., [1]Нарманова Р.А., [1]Тулегенова Г.У., [1]Аппазов Н.О.

[1]Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Республика Казахстан (120014, Кызылорда, ул. Айтеке би, 29а), e-mail: nurasar.82@mail.ru

В статье предлагается синтез изопропилацетата реакцией прямой этерификации уксусной кислоты изопропиловым спиртом в условиях микроволнового облучения в присутствии *п*-толуолсульфокислоты. Найдены оптимальные условия проведения процесса: мощность сверхвысокочастотного облучения, продолжительность процесса, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ, соотношение реагирующих веществ. Найдено, что оптимальным при проведении процесса является молярное соотношение уксусная кислота: изопропиловый спирт 1:1, продолжительность 0,5 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 900 Вт. Выход целевого продукта при этих условиях составляет практически 100%. Полученный продукт идентифицирован с помощью газовой хромато-масс спектрометрии и ИК-спектрометрии. Предлагаемый способ получения изопропилового эфира уксусной кислоты по сравнению с известными методами позволяет сократить продолжительность процесса в сотни раз. Результаты могут найти применение для получения сложных эфиров карбоновых кислот.

Ключевые слова: изопропилацетат, уксусная кислота, изопропиловый спирт, микроволновая активация, *п*-толуолсульфокислота, хромато-масс спектрометрия, ИК-спектрометрия, сложные эфиры карбоновых кислот, мощность облучения.

THE MICROWAVE ACTIVATION IN SYNTHESIS ISOPROPYL ESTER OF ACETIC ACID

[1]Tulepova A.K., [1]Seitova A.A., [1]Shigenova A.S., [1]Narmanova R.A., [1]Tulegenova G.U., [1]Appazov N.O.

[1]Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Republic of Kazakhstan (120014, Kyzylorda, street Ayteke bi, 29a), e-mail: nurasar.82@mail.ru

The article proposes the synthesis of isopropyl acetate by direct esterification reaction of acetic acid with isopropyl alcohol under microwave irradiation in the presence of *p*-toluenesulfonic acid. There were found optimal conditions of conducting process: power of microwave irradiation, the duration of the process, the ratio of the catalyst in reactants' total weight, the ratio of reactants. There were found that the optimum in conducting the process is the molar ratio of acetic acid: isopropyl alcohol 1:1, the duration – 0,5 min, ratio of the catalyst to the total weight of reactants – 1%, the irradiation power – 900 W. Yield of the desired product under these conditions is almost 100%. The obtained product was identified by means of gas chromato-mass spectrometry and IR spectroscopy. The proposed method for producing isopropyl ester of acetic acid in comparison with the known methods allows to reduce process duration several dozen times. The results can be used for preparing esters of carboxylic acids.

Keywords: isopropyl acetate, acetic acid, isopropanol, microwave activation, *p*-toluenesulfonic acid, chromatography-mass spectrometry, IR-spectrometry, esters of carboxylic acids, exposure rate.

Изопропиловый эфир уксусной кислоты обладает приятным эфирно-фруктовым запахом, применяется в кондитерском производстве (для получения пищевых ароматических эссенций), является идентичным натуральному пищевым ароматизатором и зарегистрирован как вкусоароматическое химическое вещество для производства пищевых ароматизаторов [5, 6]. Находит применение в качестве растворителя эфиров целлюлозы, жиров, многих синтетических полимеров, мастик, используется в производстве лакокрасочных изделий и т.д. [11, 13]. ПДК изопропилацетата 200 мг/м^3 [11].

Цель исследования. Получают изопропилацетат реакцией этерификации уксусной кислоты изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты (~13% от общей массы реагирующих веществ) при температуре 140^0С в течении 2 ч, выход продукта при этом составляет 70% [8, 12]. Имеется способ получения изопропилацетата реагированием уксусной кислоты пропеном в присутствии сульфокатионитного катализатора КУ-2ФПП при температуре 120^0С и молярном соотношении уксусная кислота: пропен = 1,2:1, при этом конверсия пропена составляет 75% [7]. Недостатками перечисленных способов получения изопропилацетата являются длительность процесса, применение высокой температуры и невысокий выход продукта.

Микроволновая активация органических реакций является динамично развивающимся методом в органическом синтезе, в отличие от классического конвекционного нагревания микроволновое облучение проводится в значительно короткое время [4]. Нами ранее были опубликованы работы по синтезу сложных эфиров карбоновых кислот в условиях сверхвысокочастотного облучения [1, 3]. Также нами ранее были получены сложные эфиры реакцией карбонилирования олефинов моноксидом углерода и спиртами в присутствии фосфиновых комплексов переходных металлов [9, 10, 14].

Способ получения изопропилацетата, предлагаемый в данной работе, позволяет сократить продолжительность реакции в сотни раз, что экономит затраты на электро- или тепловую энергию и соответственно включает производство изопропилацетата в область «зеленой» химии.

Ранее нами был проведен синтез изопропилацетата в условиях микроволнового облучения в присутствии серной кислоты [2]. При тех условиях оптимальным являлся: соотношение уксусная кислота: изопропанол – 1:1, продолжительность 3 мин, соотношение катализатора (конц. серная кислота) от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 450 Вт, при этих условиях выход целевого продукта составил 97,49 %. При применении в качестве катализатора *п*-толуолсульфокислоту продолжительность процесса сокращается в 6 раз по сравнению с использованием серной кислоты.

Материалы и методы исследования

Синтез изопропилацетата осуществляли прямой этерификацией уксусной кислоты изопропанолом при микроволновом облучении на бытовой СВЧ-печи. При проведении опытов в качестве катализатора использовали *п*-толуолсульфокислоту. В качестве исходных реагентов использовали ледяную уксусную кислоту и изопропиловый спирт.

$$CH_3COOH + CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HOH \xrightarrow{\text{p-TsOH, hv}} CH_3COO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_3 + H_2O$$

Продукт реакции идентифицирован на хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C (США) и ИК-спектрометре IR-Prestige 21 фирмы Shimadzu (Япония).

Условия хроматографирования: газовый хроматограф 7890A с масс-селективным детектором 5975C фирмы Agilent; подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя 100^0C, сброс потока (Split) 500:1; температура термостата колонки, начало 40^0C (1 мин), подъем температуры 5^0C в минуту, конец 100^0C, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 14 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза диметилполисилоксан.

Результаты исследования и их обсуждение

Нами были проведены серия опытов для определения оптимальных условий проведения процесса, т.е. влияние на выход продукта мощности облучения, продолжительности процесса, соотношения катализатора от общей массы реагирующих веществ и соотношений реагирующих веществ.

Найдено, что оптимальным соотношением реагирующих веществ является молярное соотношение уксусная кислота: изопропанол – 1:1, продолжительность 0,5 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 900 Вт, при этих условиях выход целевого продукта составляет практически 100 % (Таблица).

Нахождение оптимальных условий проведения процесса

№	Молярное соотношение реагирующих веществ		Мощность облучения, Вт	Продолжи-тельность, мин	Катализатор, % от общ. массы реагирующих веществ	Выход продукта, %
	Уксусная кислота	Изопропанол				
1	1	1	100	1	1	59,62
2	1	1	180	1	1	59,86
3	1	1	300	1	1	60,09
4	1	1	450	1	1	60,74
5	1	1	600	1	1	61,38
6	1	1	900	1	1	100
7	1	1	900	0,5	1	100
8	1	1	900	0,25	1	54,29
9	1	1	900	0,5	0,5	88,49

После проведения реакции продукты анализировали с помощью хромато-масс спектрометрии, время удержания изопропилацетата составляет 3,0 мин. Хроматограмма полученного продукта приведена на рисунке 1.

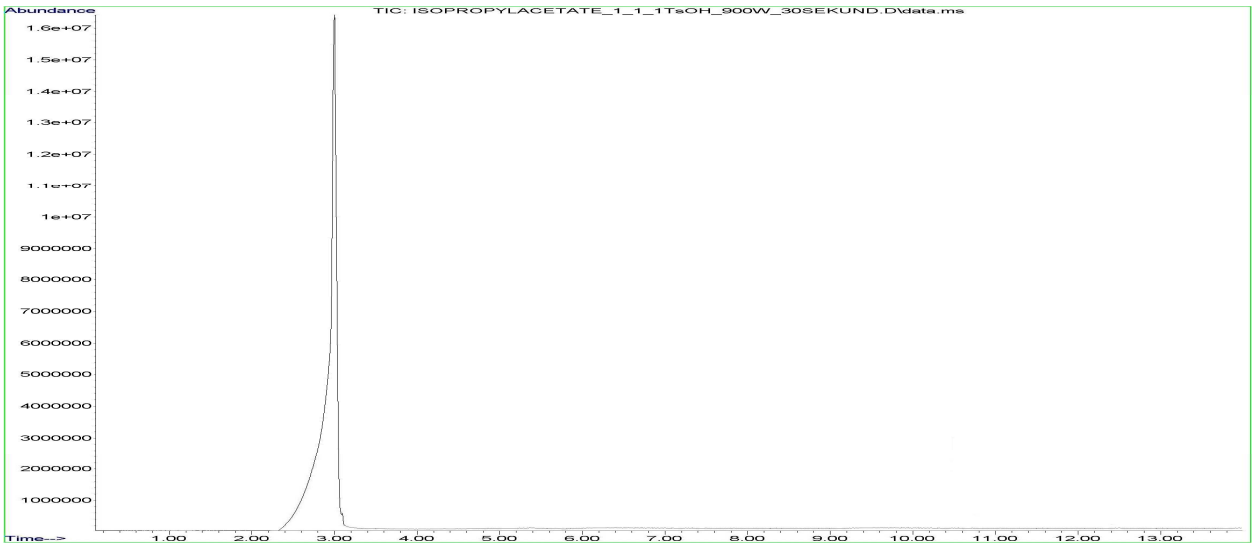

Рис.1. Хроматограмма изопропилацетата, полученного микроволновым облучением в присутствии *п*-толуолсульфокислоты

Полученный продукт идентифицирован с помощью масс-селективного детектора, масс-спектры изопропилацетата соответствует данным библиотечной базы NIST08 (рисунок 2), в масс-спектрах присутствуют молекулярный ион и масс фрагменты полученного продукта.

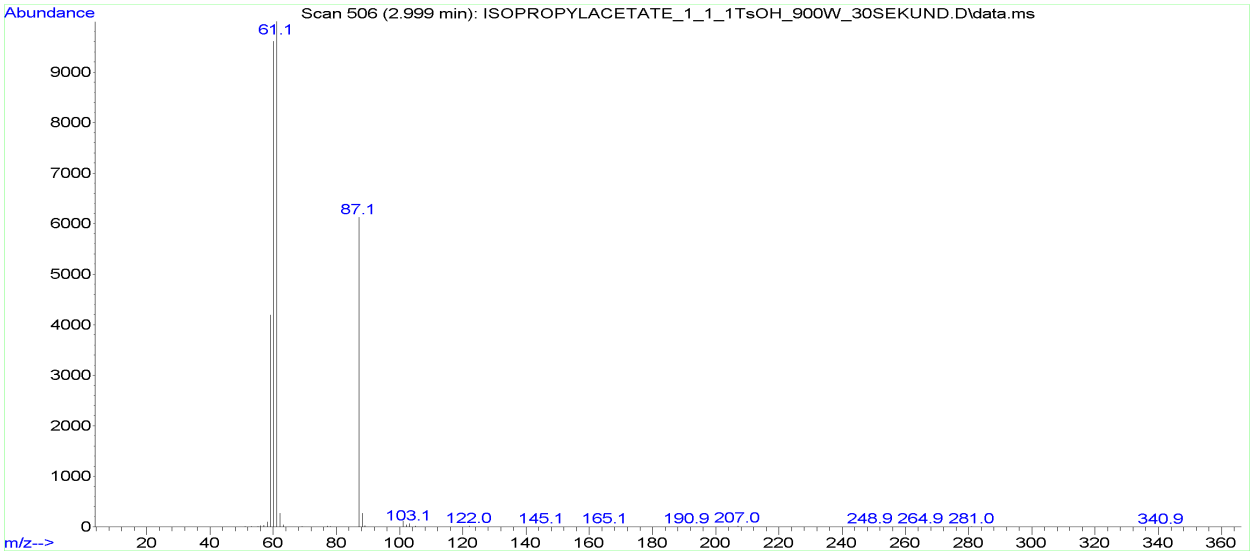

Рис. 1. Масс-спектр изопропилацетата, полученного сверхвысокочастотным облучением в присутствии *п*-толуолсульфокислоты

В ИК-спектрах полученного продукта наблюдается характеристичная полоса поглощения карбоксильных групп при 1708 см$^{-1}$, также в области 1107, 1244 см$^{-1}$ проявляются интенсивные эфирные полосы, вызванная колебаниями С-О-С (рисунок 3).

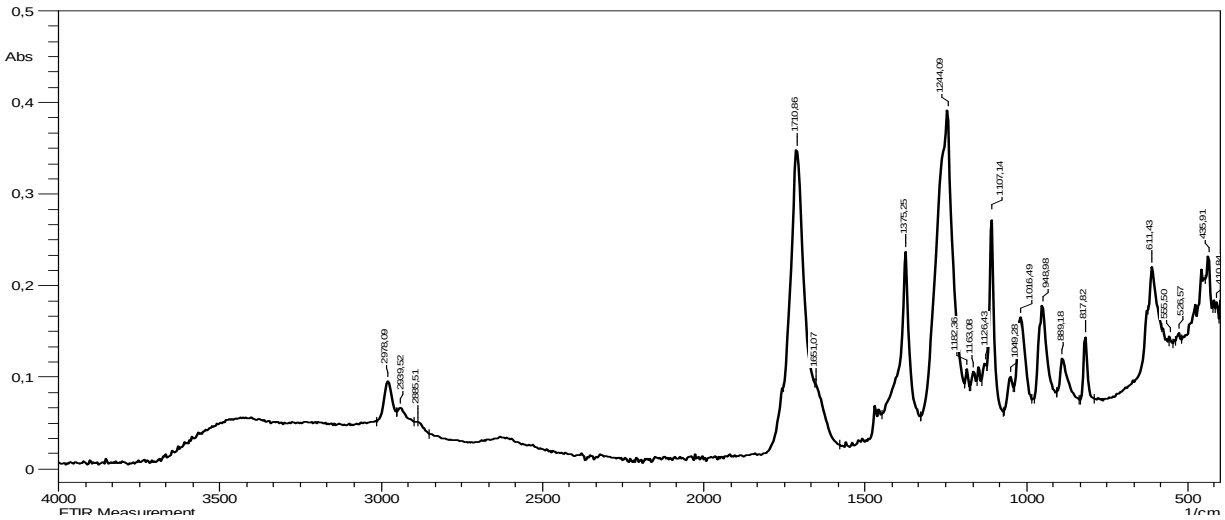

Рис. 3. ИК-спектр изопропилацетата, полученного микроволновым облучением

Таким образом, нами был синтезирован изопропилацетат прямой этерификацией уксусной кислоты изопропанолом в условиях сверхвысокочастотного облучения в присутствии *п*-толуолсульфокислоты (1% от общей массы реагирующих веществ). Найдены оптимальные условия проведения процесса, максимальный выход продукта практически 100%. Полученный продукт был идентифицирован с помощью газового хроматографа с масс-селективным детектором и инфракрасной спектрометрии. Предлагаемый нами способ получения изопропилацетата по сравнению с известным способом позволяет сократить продолжительность процесса в 240 раз.

Список литературы

1. Аппазов Н.О., Ниязова Д.Ж., Акылбеков Н.И., Омаров Е.А, Еспенбетова Ш.О., Назаров Е.А. Синтез этилбензоата в условиях сверхвысокочастотного облучения // Фундаментальные исследования. – 2014. - №9. – Ч. 8. – С.1721-1725.
2. Аппазов Н.О., Тулепова А.К., Сейтова А.А., Нарманова Р.А., Абызбекова Г.М.. Синтез изопропилацетата в условиях сверхвысокочастотного облучения // Химический журнал Казахстана. – 2014. - №2(46). – С.237-243.
3. Аппазов Н.О., Шигенова А.С., Акылбеков Н.И., Тулепова А.К., Сейтова А.А., Нарманова Р.А., Наренова С.М. Синтез изоамилацетата в условиях сверхвысокочастотного облучения // Фундаментальные исследования. – 2014. - №8. – Ч. 5. – С. 1075-1079.
4. Бердоносов С.С. Микроволновая химия // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – №1. – С. 32-38.

5. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПИН 2.3.2.1293-03 от 18.04.2003. Минздрав РФ.
6. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1946. – 831 с.
7. Патент РФ № 2007130614/04, 10.08.2007.
8. Перкель А.Л., Воронина С.Г. Карбоновые кислоты и их производные в органическом синтезе. – Кемерово, 2013. – 27 с.
9. Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Аппазов Н.О., Джиембаев Б.Ж. Гидроалкоксикарбонилирование изобутилена полиатомными спиртами в присутствии каталитических систем на основе соединений палладия и третичных фосфинов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. - №3. – С. 215-219.
10. Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Джиембаев Б.Ж., Аппазов Н.О., Абызбекова Г.М. Каталитическое гидроалкоксикарбонилирование изобутилена моноксидом углерода и полиатомными спиртами в присутствии системы $Pd(Acac)_2$-PPh_3-TsOH // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. - №5. – С. 376-378.
11. Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С.212.
12. Чемерис М.М., Коньшин В.В., Люкшова Н.В., Мозуленко Л.М., Безушев А.А. Лабораторный практикум по органической химии: Методические указания к выполнению лабораторных работ. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004. – 132 с.
13. Эллис К. Химия углеводородов нефти. – М., 1936. – 634 с.
14. Suerbaev K.A., Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O. Synthesis of Biological Active Esters of the isovaleric acid by isobutylene hydroalkoxycarbonylation // J. Pet. Environ. Biotechnol. – 2014. – V.4, №6. (Электронный журнал) URL: http://omicsonline.org/synthesis-of-biological-active-esters-of-the-isovaleric-acid-by-isobutylene-hydroalkoxycarbonylation-2157-7463.1000164.php?aid=21797 (дата обращения: 06.09.2014).

Рецензенты:

Матаев М.М., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией Новых материалов и нанотехнологий Товарищества с ограниченной ответственностью «Институт высоких технологий», г. Алматы.

Бутин Б.М., д.х.н., профессор, советник ректора РГП на ПХВ «Казахский женский педагогический университет» Министерства образования и науки РК, г. Алматы.