

## АКТИВАЦИЯ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТА ВОЛНАМИ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

Акылбеков Н.И., Омаров Е.А., Шигенова А.С., Сейтова А.А., Тулепова А.К., Садуакаскызы К., Аппазов Н.О.

*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 изобутилацетата реакцией прямой этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом в условиях микроволнового облучения в присутствии серной кислоты. 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 : изобутиловый спирт 1:1, продолжительность 3,0 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1 %, мощность облучения 300 Вт. Выход целевого продукта при этих условиях составляет практически 91,41 %. Полученный продукт идентифицирован с помощью газовой хромато-масс спектрометрии и ИК-спектрометрии. Предлагаемый способ получения изобутилового эфира уксусной кислоты по сравнению с известными методами позволяет сократить продолжительность процесса в несколько десятков раз. Результаты могут найти применение для получения сложных эфиров карбоновых кислот.

Ключевые слова: изобутилацетат, уксусная кислота, изобутиловый спирт, микроволновая активация, серная кислота, хромато-масс спектрометрия, ИК-спектрометрия, сложные эфиры карбоновых кислот, мощность облучения.

## ACTIVATION REACTION FOR PRODUCING ISOBUTYL ACETATE BY MICROWAVE

Akylbekov N.I., Omarov E.A., Shigenova A.S., Seitova A.S., Tulepova A.K., Saduakaskyzy K., Appazov N.O.

*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 isobutyl acetate by direct esterification reaction of acetic acid with isobutyl alcohol under microwave irradiation in the presence of sulfuric acid. The optimal process conditions: Power of microwave irradiation, the duration of the process, the ratio of the catalyst in total weight of reactants, the ratio of the reactants. It was found that during the process the optimal is molar ratio of acetic acid : isobutyl alcohol 1:1, duration 3,0 min, the ratio of catalyst in total mass of the reactants 1 %, the irradiation power of 300 watts. Yield of the objective product under these conditions is practically 91.41 %. The resulting product was identified by gas chromatography-mass spectrometry and IR - spectroscopy. The proposed method for producing isobutyl ester of acetic acid in comparison with the known methods can reduce process time for several dozen times. The results can be used for producing esters of carboxylic acid.

Keywords: isobutyl acetate, acetic acid, isobutyl alcohol, microwave activation, sulfuric acid, chromatography-mass spectrometry, IR-spectrometry, esters of carboxylic acids, exposure rate.

В последнее время сверхвысокочастотное облучение находит широкое применение при проведении химических реакций, в отличие от обычного нагрева активация реакций лучами сверхвысоких частот позволяет значительно сократить продолжительность реакций [5]. Для работы бытовых СВЧ-печей и для реакторов в синтетической химии используется частота 2,45 ГГц (длина волны 12,24 см) [15]. Нами ранее были опубликованы работы по синтезу сложных эфиров карбоновых кислот в условиях сверхвысокочастотного облучения [1–4,12].

**Цель исследования.** Сложные эфиры уксусной кислоты обладают приятным эфирно-фруктовым запахом, входят в состав многих эфирных масел душистых растений, находят

практическое применение в парфюмерно-косметической промышленности для изготовления душистых веществ, отдушек для косметических изделий и мыла, пищевых ароматизаторов и пищевых консервантов, используются в производстве лакокрасочных изделий в качестве растворителей [6,8,10,13].

Изобутилацетат содержится во многих фруктах и ягодах, имеет приятный эфирно-фруктовый запах. Используют в отдушках для синтетических моющих средств при дозировке до 4 %, а также в пищевых ароматических эссенциях, как идентичный натуральному пищевой ароматизатор (зарегистрирован как вкусоароматическое химическое вещество для производства пищевых ароматизаторов) [7,8,14]. Является растворителем нитроцеллюлозных, перхлорвиниловых, полиакриловых лакокрасочных материалов, применяется для производства быстро сохнущих лаков [10,14].

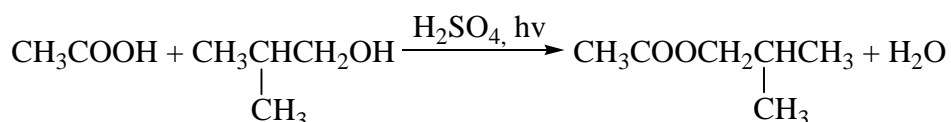
Получают изобутилацетат реакцией этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом в присутствии серной кислоты (~9 % от общей массы реагирующих веществ) при температуре 118 °С, выход продукта при этом составляет 78,8 % [11].

Также изобутилацетат получают каталитическим способом из отходов производства винилацетата, содержащего 70 масс.% уксусной кислоты и из сивушного масла, полученного при выделении пищевого спирта, содержащего 42 масс.% изобутанола (кроме изобутанола в сивушном масле содержится 22,5 масс.% н-пропанола и 35,5 масс.%, изоамилового спирта). Процесс проводят в присутствии катализатора КУ-2-8-чС (0,8 масс.%) и серной кислоты (0,16 масс.%), при температуре 130 °С в течение 4 ч. Выход изобутилацетата в расчете на изобутанол составляет 96,4 % [9].

Недостатками перечисленных способов получения изобутилацетата являются длительность процесса, применение высокой температуры.

### **Материалы и методы исследования**

Синтез изобутилацетата осуществляли прямой этерификацией уксусной кислоты изобутанолом при микроволновом облучении на бытовой СВЧ-печи. При проведении опытов в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту. В качестве исходных реагентов использовали ледяную уксусную кислоту и изобутиловый спирт.



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

Условия хроматографирования: газовый хроматограф 7890А с масс-селективным детектором 5975С фирмы Agilent; подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя 160<sup>0</sup>С, сброс потока (Split) 1000:1; температура термостата колонки, начало 40 <sup>0</sup>С (1 мин), подъем температуры 5 <sup>0</sup>С в минуту, конец 150 <sup>0</sup>С, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 24 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-FFAP, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – нитротерефталевая кислота, модифицированная полиэтиленгликолем.

### 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 : изобутанол – 1:1, продолжительность 3 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1 %, мощность облучения 300 Вт, при этих условиях выход целевого продукта составляет 91,41 % (таблица).

#### Нахождение оптимальных условий проведения процесса

№	Молярное соотношение реагирующих веществ		Мощность облучения, Вт	Продолжительность, мин	Катализатор, % от общ. массы реагирующих веществ	Выход продукта, %
	Уксусная кислота	Изобутанол				
1	1	1	100	3	1	74,93
2	1	1	180	3	1	88,38
3	1	1	300	3	1	91,41
4	1	1	450	3	1	86,78
5	1	1	300	2	1	87,14
6	1	1	300	4	1	87,30
7	1	1	300	3	0,5	82,73
8	1	1	300	3	1,5	87,75
9	1	1	300	3	2	86,40
10	1	0,9	300	3	1	83,10
11	1	1,1	300	3	1	84,44

После проведения реакции продукты анализировали с помощью хромато-масс спектрометрии, время удержания изобутилацетата составляет 4,3 мин. Хроматограмма оптимального выхода изобутилацетата приведена на рисунке 1.

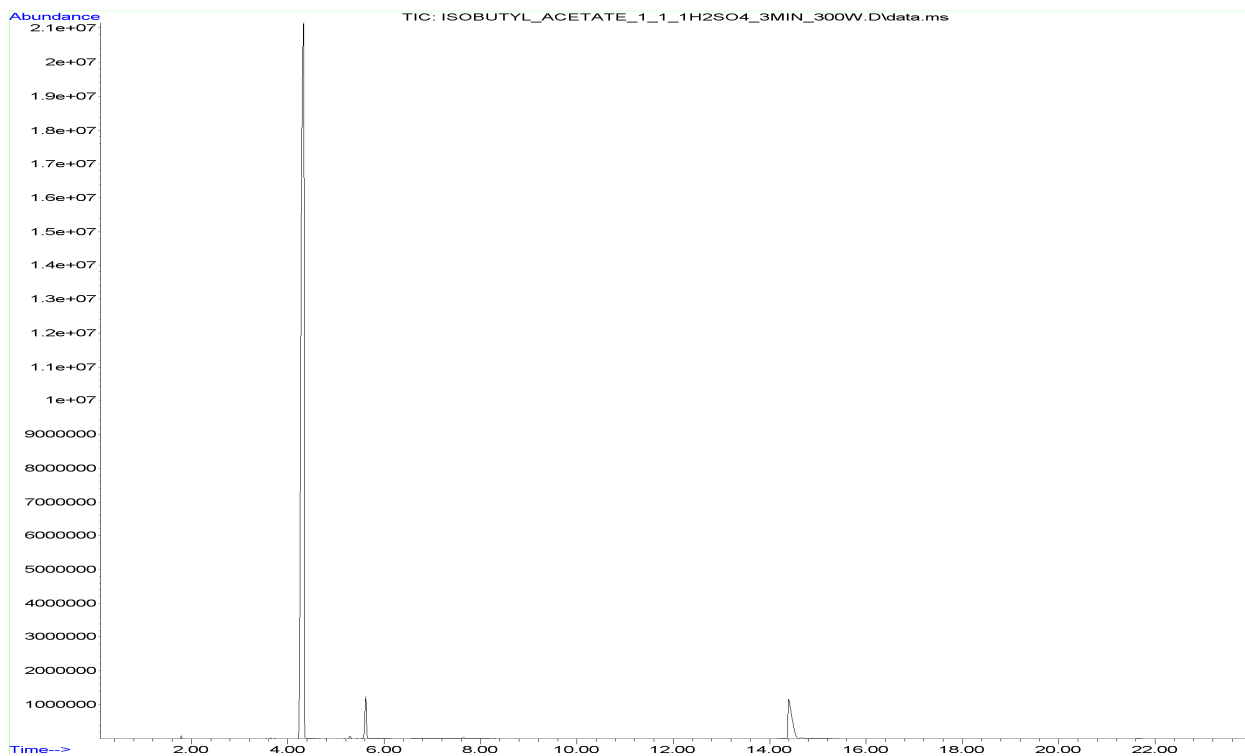


Рис. 1. Хроматограмма изобутилацетата, полученного микроволновым облучением в присутствии серной кислоты

Полученный продукт идентифицирован с помощью масс-селективного детектора (ионизация пробы происходит за счет электронного удара), масс-спектр изобутилацетата соответствует данным библиотечной базы NIST08, в масс-спектре присутствуют молекулярный ион и масс фрагменты полученного продукта (рисунок 2).

Hit 1 : Acetic acid, 2-methylpropyl ester  
C6H12O2; MF: 975; RMF: 975; Prob 96.6%; CAS: 110-19-0; Lib: mainlib; ID: 7062.

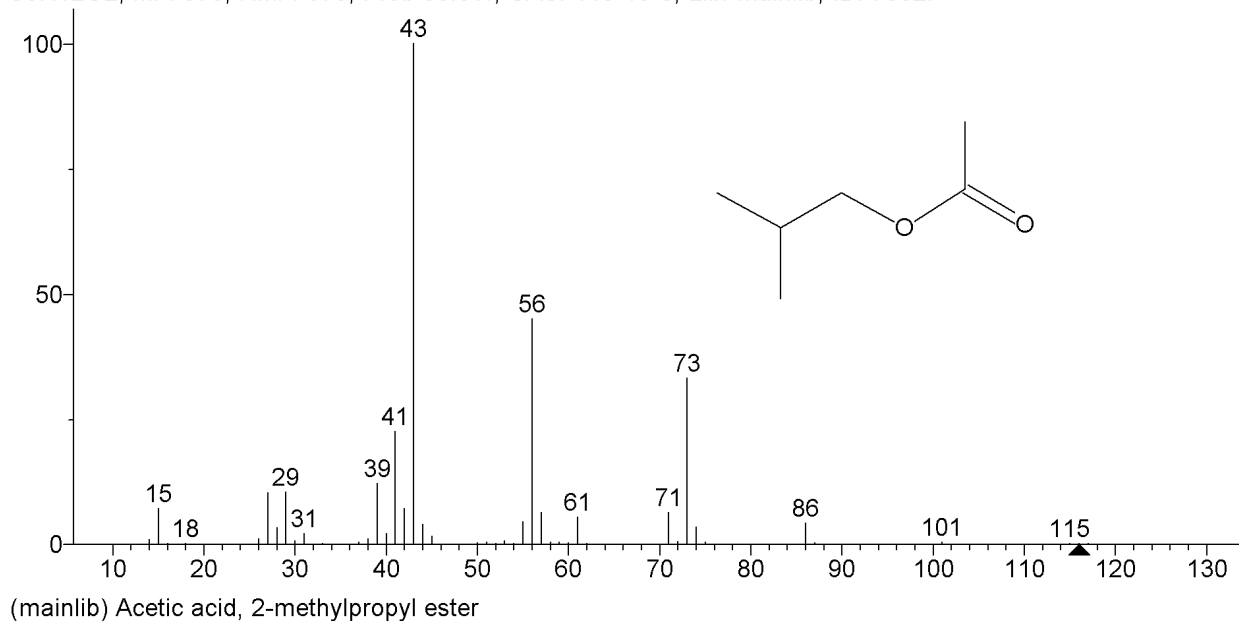


Рис. 2. Масс-спектр изобутилацетата, полученного микроволновым облучением

В ИК-спектре полученного продукта наблюдается характеристичная полоса поглощения карбонильной группы при  $1721\text{ см}^{-1}$ , также в области  $1234\text{ см}^{-1}$  проявляется интенсивная эфирная полоса, вызванная колебаниями С-О-С (рисунок 3).

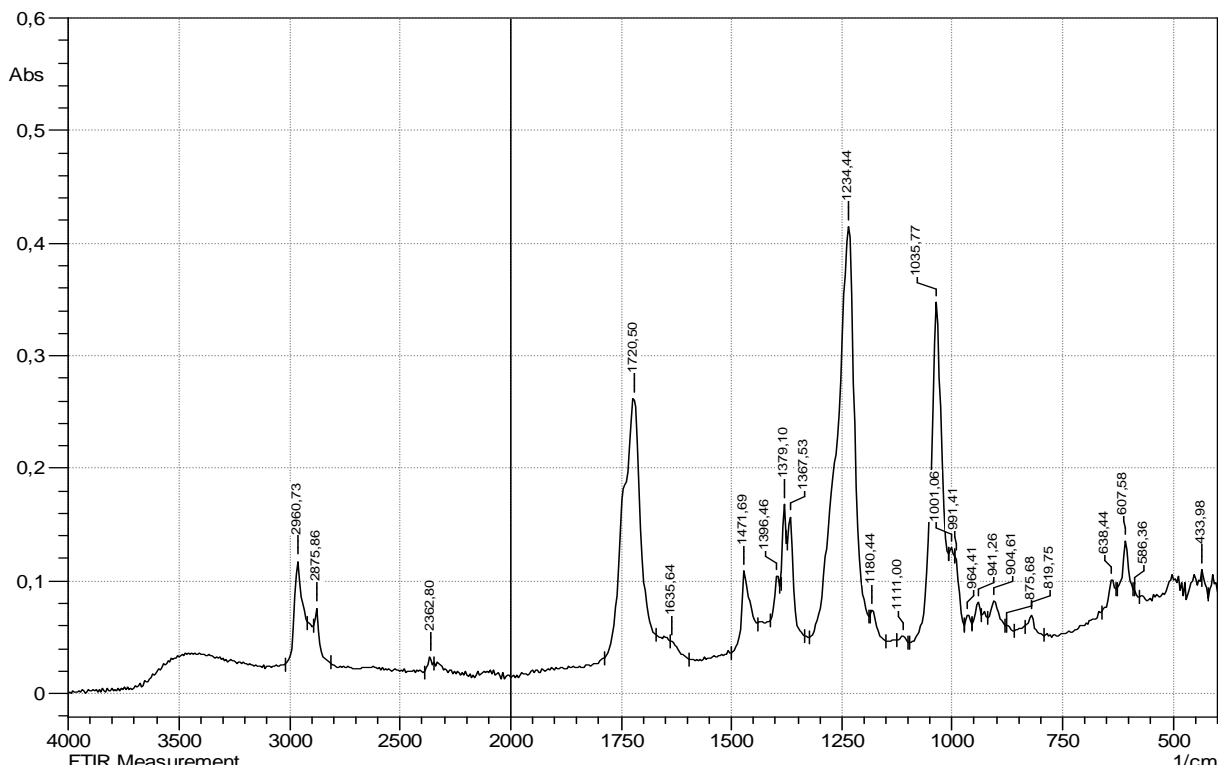


Рис. 3. ИК-спектр изобутилацетата, полученного микроволновым облучением

Таким образом, нами был синтезирован изобутилацетат прямой этерификацией уксусной кислоты изобутанолом в условиях сверхвысокочастотного облучения в присутствии серной кислоты (1 % от общей массы реагирующих веществ). Найдены

оптимальные условия проведения процесса, максимальный выход продукта составляет 91,41 %. Полученный продукт был идентифицирован с помощью газового хроматографа с масс-селективным детектором и инфракрасной спектроскопии. Предлагаемый нами способ получения изобутилацетата по сравнению с известным способом позволяет сократить продолжительность процесса в несколько десятков раз.

Работа выполнена в лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата (Республика Казахстан, г. Кызылорда).

### Список литературы

1. Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И. Синтез циклогексилового эфира изовалериановой кислоты в условиях сверхвысокочастотного облучения // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 1(45). – С.150-155.
2. Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И. Синтез этилацетата в условиях сверхвысокочастотного облучения // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2014. – № 2 (404). – С.57-62.
3. 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. – № 9–8. – С. 1721-1725.
4. 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. – № 8–5. – С. 1075-1079.
5. Бердонос С.С. Микроволновая химия // Соревский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – № 1. – С.32-38.
6. Брюсова Л.Я. Химия и технология синтетических душистых веществ. – М.: Пищепромиздат, 1947. – 544 с.
7. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. – М.: Пищевая промышленность, 1994. – 594 с.
8. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПИН 2.3.2.1293-03 от 18.04.2003. Минздрав РФ.
9. Жуков В.И., Валькович Г.В., Гершберг М.И., Саушкин Ю.И., Белов Г.П., Петров Ю.М., Гермашев А.И., Волостнов С.М., Козлов Ю.П., Полоумов А.В. Способ получения сложных эфиров и/или их смесей // Патент России № 2127722.1999. Бюл. № 33.

10. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1946. – 831 с.
11. Перкель А.Л., Воронина С.Г. Карбоновые кислоты и их производные в органическом синтезе. – Кемерово, 2013. – 27 с.
12. Тулепова А.К., Сейтова А.А., Шигенова А.С., Нарманова Р.А., Тулегенова Г.У., Аппазов Н.О. Микроволновая активация в синтезе изопропилового эфира уксусной кислоты // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5; URL: [www.science-education.ru/119-14609](http://www.science-education.ru/119-14609) (дата обращения: 04.02.2015).
13. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии: Справ. изд. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
14. Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С.209.
15. Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – P.128-141.

**Рецензенты:**

Досжанов М.Ж., д.т.н., профессор, декан факультета естествознания и аграрных технологий Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата Министерства образования и науки Республики Казахстан, г. Кызылорда;

Аруова Л.Б., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Безопасность жизнедеятельности и рациональное использование природных ресурсов» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата Министерства образования и науки Республики Казахстан, г. Кызылорда.