

УДК 54.057:547-326:54-732

СИНТЕЗ ИЗОАМИЛАЦЕТАТА В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Аппазов Н.О., Шигенова А.С., Акылбеков Н.И., Тулепова А.К.,
Сейтова А.А., Нарманова Р.А., Наренова С.М.

*Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата,
Кызылорда, e-mail: nurasar.82@mail.ru*

Предлагается синтез изоамилацетата реакцией прямой этерификации уксусной кислоты изоамиловым спиртом в условиях сверхвысокочастотного облучения в присутствии кислотного катализатора. 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:изоамиловый спирт 1:1,1, продолжительность 3 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 450 Вт. Выход целевого продукта при этих условиях составляет 76,17%. При проведении реакции наряду с изоамилацетатом (3-метилбутилацетат) образуется 2-метилбутилацетат. Полученные продукты идентифицированы с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектрометрии. Результаты могут найти применение для получения изоамилацетата.

Ключевые слова: изоамилацетат, уксусная кислота, изоамиловый спирт, сверхвысокочастотное облучение, серная кислота, хромато-масс спектрометрия, ИК-спектрометрия, мощность облучения

SYNTHESIS OF ISOAMYL ACETATE IN CONDITIONS OF MICROWAVED

Appazov N.O., Shigenova A.S., Akylbekov N.I., Tulepova A.K., Seitova A.A.,
Narmanova R.A., Narenova S.M.

Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, e-mail: nurasar.82@mail.ru

Proposed the synthesis of isoamyl acetate by direct esterification reaction of acetic acid with isoamyl alcohol in microwaved in the presence of an acid catalyst. Were optimized conditions of the process: output of microwaved, the duration, the ratio of the catalyst to the total weight of reacting substances, ratio of reacting substances. It was found that during the process the optimum molar ratio is acetic acid:isopropanol 1:1,1, duration 3 min, the ratio of the catalyst to the total weight of reactants – 1%, the microwaved power – 450 W. Yield of the desired product under these conditions is 76,17%. When the reaction on a par with isoamyl acetate (3-methyl butyl acetate) is formed 2-methyl butyl acetate. The resulting products were identified by gas chromatography-mass spectrometry and IR spectroscopy. The results can be used for the preparation of isoamyl acetate.

Keywords: isoamyl acetate, acetic acid, isoamyl alcohol, microwaved, sulfuric acid, chromatography-mass spectrometry, IR-spectrometry, exposure rate

Изоамилацетат обладает резким фруктовым запахом, напоминающим запах груш, входит в состав эфирных масел, выделенных из яблок, применяется в пищевой промышленности как идентичный натуральному пищевой ароматизатор для производства напитков, карамели, хлебобулочных изделий и др., как растворитель в лакокрасочной, кожевенной и других отраслях промышленности, в производстве киноплёнки, целлюлоза, парфюмерии и т.д. [5, 7, 9, 10]. ПДК изоамилацетата 100 мг/м³ [9].

Цель исследования. Для получения эфира уксусной кислоты применяют уксусную кислоту, уксусный ангидрид и хлорангидрид уксусной кислоты. При этерификации уксусным ангидридом добавляют иногда также уксуснокислый натрий. В качестве катализатора для реакции ацетилирования используют обычно концентрированную серную кислоту (1–60%), бензолсульфокислоту, толуолсульфокислоту и фосфорную кислоту [4]. При кипячении в молярных соотношениях уксусной кислоты изоамиловым спиртом в присут-

ствии серной кислоты (~5% от общей массы реагирующих веществ) получают изоамилацетат выходом 61,7% [6]. Также известен способ получения изоамилацетата пропусанием сухого газообразного хлористого водорода в течение 1–1,5 ч через смесь изоамилового спирта и избытка ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре, смесь оставляют на 12 ч и после этого кипятят 5–6 ч, при этом выход продукта составляет 51,6% [8].

Недостатками перечисленных способов получения изоамилацетата являются длительность процесса, применение высокой температуры и невысокий выход продукта.

Синтез в условиях сверхвысокочастотного облучения является динамично развивающимся методом в органическом синтезе, в отличие от классического конвекционного нагревания микроволновое облучение проводится в значительно короткое время [3]. Известны методы синтеза сложных эфиров карбоновых кислот реакцией прямой этерификации в условиях сверхвысокочастотного облучения [12, 13, 15]. Нами ранее были

опубликованы работы по синтезу сложных эфиров карбоновых кислот в условиях сверхвысокочастотного облучения [1, 2].

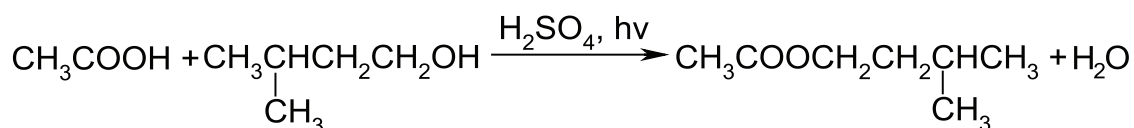
Для работы бытовых микроволновых печей, а также для промышленных микроволновых реакторов определена частота 2,45 ГГц. Фактически, для реакторов в синтетической химии используется частота 2,45 ГГц (длина волны 12,24 см). В числе опубликованных в литературе примеров проведения органического синтеза крайне редко встречаются упоминания другой частоты, кроме вышеупомянутой [11, 14].

Предлагаемый нами способ получения изоамилацетата позволяет сократить продол-

жительность реакции в десятки раз, что экономит затраты на электро- или тепловую энергию и соответственно включает производство изоамилацетата в область «зеленой» химии.

Материалы и методы исследования

Синтез изоамилацетата осуществляли прямой этерификацией уксусной кислоты изоамиловым спиртом при сверхвысокочастотном облучении на бытовой СВЧ-печи. При проведении опытов в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту. В качестве исходных реагентов использовали ледяную уксусную кислоту и изоамиловый спирт.



Продукт реакции идентифицирован на газовом хромато-масс-спектрометре Agilent 7890A/5975С (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°C, сброс потока (Split) 1000:1; температура термостата колонки, начало 40°C (1 мин), подъем температуры 5°C в минуту, конец 150°C, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 24 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.

Нахождение оптимальных условий проведения процесса

№ п/п	Молярное соотношение реагирующих веществ		Мощность облучения, Вт	Продолжительность, мин	Катализатор, % от общ. массы реагирующих веществ	Выход продукта, %		
	УК	ИАС				3-метил бут-тил-ацетат	2-метил бут-тил-ацетат	Общий выход
1	1	1	450	2	1	72,10	23,07	95,17
2	1	1	450	3	1	76,07	20,31	96,38
3	1	1	450	4	1	75,75	20,69	96,44
4	1	1	450	5	1	73,94	21,08	95,02
5	1	1	300	3	1	71,85	22,69	94,54
6	1	1	600	3	1	73,64	21,10	94,74
7	1	1	450	3	0,5	75,64	20,33	95,97
8	1	1	450	3	1,5	72,28	21,48	93,76
9	0,9	1	450	3	1	73,44	21,07	94,51
10	1	1,1	450	3	1	76,17	20,64	96,81
11	1	1,2	450	3	1	75,85	21,23	97,08
12	1	1,3	450	3	1	75,70	22,11	97,81

Найдено, что оптимальным соотношением реагирующих веществ является молярное соотношение уксусная

кислота:изоамиловый спирт – 1:1,1, продолжительность 3 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ

1%, мощность облучения 450 Вт, при этих условиях выход целевого продукта составляет 76,17% (таблица). Интересно отметить, что наряду с изоамилацетатом (3-метилбутилацетат) образуется 2-метилбутилацетат. Используемый исходный спирт по результатам хроматографических исследований состоит только из изоамилового спирта. Наибольший выход суммы 3-метилбутилацетата и 2-метилбутилацетата составляет 97,81%, при условиях молярное соот-

ношение уксусная кислота:изоамиловый спирт – 1:1,3, продолжительность 3 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 450 Вт.

После проведения реакции продукты анализировали с помощью хромато-масс-спектрометрии, время удержания изоамилацетата и 2-метилбутилацетата, составляет 7,2 и 7,3 мин, соответственно. Хроматограмма полученных продуктов приведена на рис. 1.

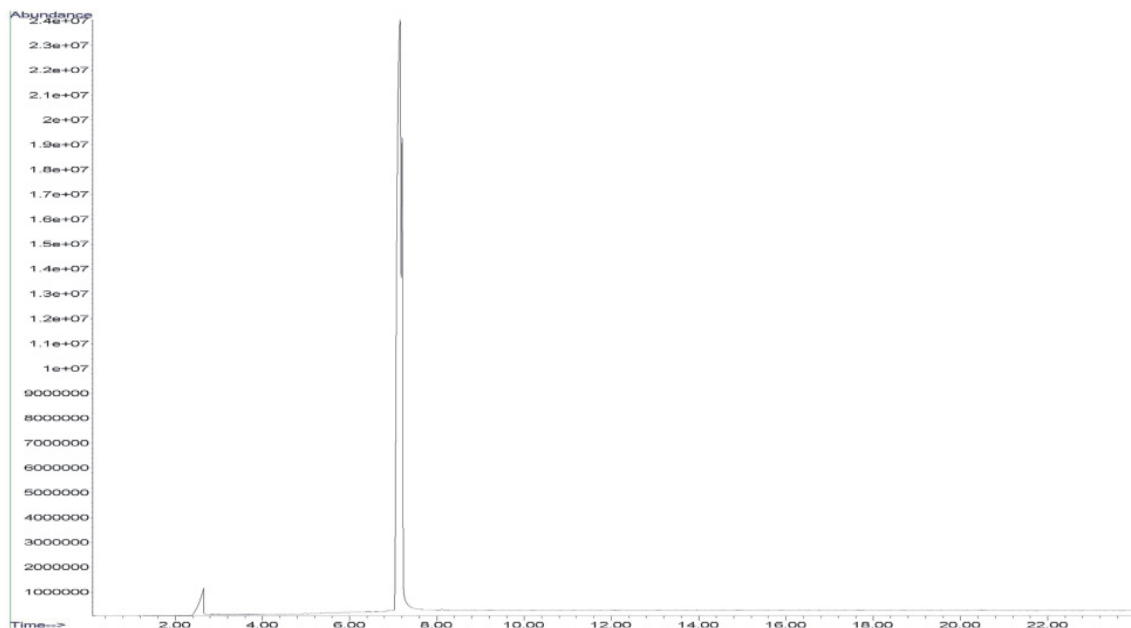


Рис. 1. Хроматограмма изоамилацетата, полученного сверхвысокочастотным облучением

Полученный продукт идентифицирован с помощью масс-селективного детектора, масс-спектры изоамилацетата соответствует

данным библиотечной базы NIST08 (рис. 2), в масс-спектрах присутствуют молекулярный ион и масс фрагменты полученного продукта.

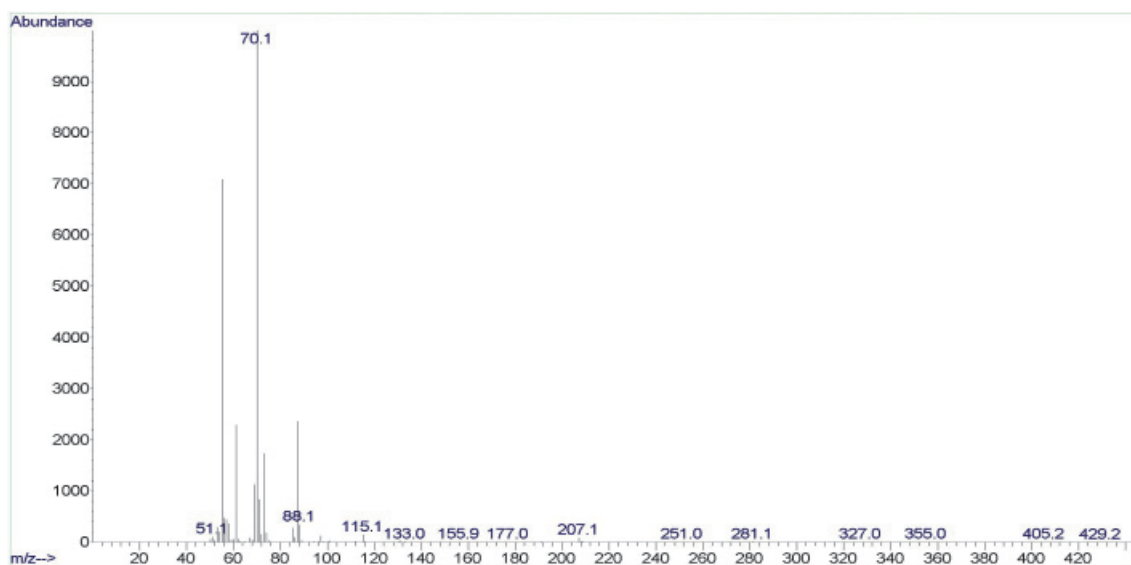


Рис. 2. Масс-спектр изоамилацетата, полученного сверхвысокочастотным облучением

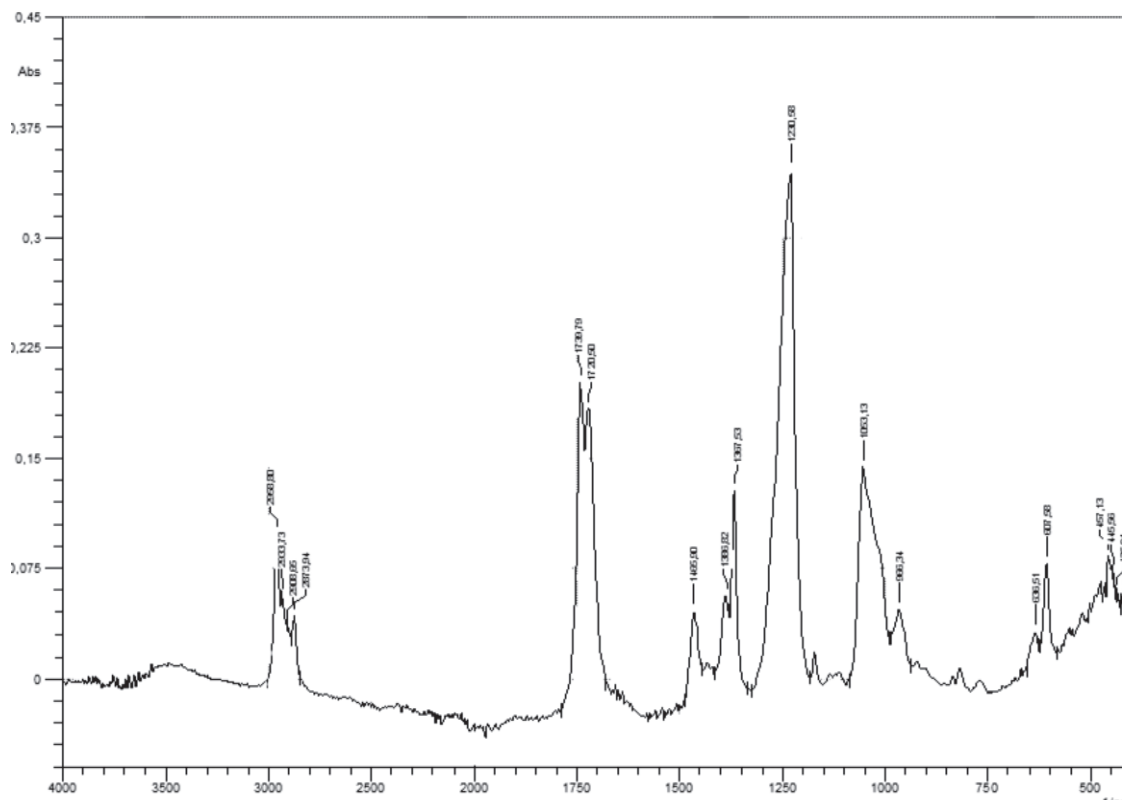


Рис. 3. ИК-спектр изоамилацетата, полученного сверхвысокочастотным облучением

В ИК-спектрах полученного продукта наблюдается характеристичная полоса поглощения карбонильных групп при 1740 см^{-1} , также в области $1053, 1231\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные эфирные полосы, вызванные колебаниями C–O–C (рис. 3).

Выводы

Таким образом, нами был синтезирован изоамилацетат прямой этерификацией уксусной кислоты изоамиловым спиртом в условиях сверхвысокочастотного облучения в присутствии серной кислоты (1% от общей реагирующих веществ). Найдены оптимальные условия проведения процесса, максимальный выход продукта составляет 76,17%. Полученный продукт был идентифицирован с помощью газового хроматографа с масс-селективным детектором и инфракрасной спектрометрии. Предлагаемый нами способ получения изоамилацетата по сравнению с известным способом позволяет существенно сократить продолжительность процесса.

Список литературы

1. Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И. Синтез циклогексильного 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. Бердоносков С.С. Микроволновая химия // Сорский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – № 1. – С. 32–38.
4. Брюсова Л.Я. Химия и технология синтетических душистых веществ. – М.: Пищепромиздат, 1947. – 536 с.
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. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 303 с.
7. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1946. – 831 с.
8. Пешекерова М.С. Практические работы по органической химии. – Л.: Госхимтехиздат, 1932. – 80 с.
9. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
10. Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С. 212.
11. Хрусталева Д.П. Синтез и модификация промышленно востребованных азотсодержащих гетероциклических соединений в условиях микроволнового облучения: дис. ... д-ра хим. наук. – Караганда, 2010. – 299 с.
12. Antonio de la Hoz, Angel Díaz-Ortiz, Andres Moreno. Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis // Journal of microwave power & electromagnetic energy. – 2007. – Vol. 41. – № 1. – P. 41-1-45–41-1-66.

13. Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research. – 2012. – № 4 (1). – P. 645–661

14. Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – P. 128–141.

15. Pelle Lidström, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – № 57. – P. 9225–9283.

References

1. Appazov N.O., Akylbekov N.I. Sintez ciklogeksilovogo jefira izovalerianovoj kisloty v usloviyah sverhvysochastotnogo obluchenija // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2014. no. 1(45). pp. 150–155.

2. Appazov N.O., Akylbekov N.I. Sintez jetilacetata v usloviyah sverhvysochastotnogo obluchenija // Izvestija NAN RK. Serija himicheskaja. 2014. no. 2 (404). pp. 57–62.

3. Berdonosov S.S. Mikrovolnovaja himija // Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 2001. T.7. no. 1. pp. 32–38.

4. Brjusova L.Ja. Himija i tehnologija sinteticheskikh dushistyh veshhestv. M.: Pishhepromizdat, 1947. 536 p.

5. Gigienicheskie trebovanija po primeneniju pishhevnyh dobavok. Sanitarno-jepidemiologicheskie pravila i normativy SanPIN 2.3.2.1293-03 ot 18.04.2003. Minzdrav RF.

6. Gitis S.S., Glaz A.I., Ivanov A.V. Praktikum po organicheskoi himii. M.: Vysshaja shkola, 1991. 303 p.

7. Isaguljanc V.I. Sinteticheskie dushistyje veshhestva. Erevan: Izd-vo AN ArmSSR, 1946. 831 p.

8. Peshekerova M.S. Prakticheskie raboty po organicheskoi himii. L.: Goshimtehizdat, 1932. 80 p.

9. Hejfic L.A., Dashunin V.M. Dushistyje veshhestva i drugie produkty dlja parfjumerii. Moskva: Himija, 1994. 256 p.

10. Himicheskij jenciklopedicheskij slovar'. M.: Sovetskaja jenciklopedija, 1983. C. 212.

11. Hrustalev D.P. Sintez i modifikacija promyshlennno vostrebovannyh azotsoderzhashhih heterociklicheskih soedinenij v usloviyah mikrovolnovogo obluchenija. Dis. ... d.h.n. Karaganda, 2010. 299 p.

12. Antonio de la Hoz, Angel Díaz-Ortiz, Andres Moreno. Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis // Journal of microwave power & electromagnetic energy. 2007. Vol. 41. no. 1. pp. 41-1-45–41-1-66.

13. Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research. 2012. no. 4 (1). pp. 645–661.

14. Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis a critical technology overview // Green Chem. 2004. no. 6. pp. 128–141.

15. Pelle Lidström, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis a review // Tetrahedron. 2001. no. 57. pp. 9225–9283.

Рецензенты:

Суербаяев Х.А., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией нефтехимического синтеза Центра физико-химических методов исследований и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби Министерства образования и науки Республики Казахстан, г. Алматы;

Абильдин Т.С., д.х.н., и.о. профессора, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов Казахского национального университета им. аль-Фараби Министерства образования и науки Республики Казахстан, г. Алматы.

Работа поступила в редакцию 02.06.2014.