

УДК 54.057:547-326:54-732

## СИНТЕЗ ЭТИЛБЕНЗОАТА В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Аппазов Н.О., Ниязова Д.Ж., Акылбеков Н.И., Омаров Е.А.,  
Еспенбетова Ш.О., Назаров Е.А.

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

Предлагается синтез этилбензоата реакцией прямой этерификации бензойной кислоты этиловым 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 бензойная кислота:этиловый спирт 1:5, продолжительность 12 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 450 Вт. Выход целевого продукта при этих условиях составляет практически 100%. Полученные продукты идентифицированы с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектрометрии. Предлагаемый способ получения этилового эфира бензойной кислоты по сравнению с известными методами позволяет сократить продолжительность процесса в несколько десятков раз. Результаты могут найти применение для получения этилбензоата.

**Ключевые слова:** этилбензоат, бензойная кислота, этиловый спирт, сверхвысокочастотное облучение, серная кислота, хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия, мощность облучения

## SYNTHESIS OF ETHYLBENZOATE IN CONDITIONS OF MICROWAVED

Appazov N.O., Niyazova D.ZH., Akylbekov N.I., Omarov E.A.,  
Espenbetova SH.O., Nazarov E.A.

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

Proposed the synthesis of ethylbenzoate by direct esterification reaction of benzoic acid with ethyl 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 benzoic acid:ethanol 1:5, duration 12 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 almost 100%. The resulting products were identified by gas chromatography-mass spectrometry and IR spectroscopy. The proposed method for producing a benzoic acid ethyl ester as compared with the known methods can reduce the process time of a few dozen times. The results can be used for the preparation of ethylbenzoate.

**Keywords:** ethylbenzoate, benzoic acid, ethyl alcohol, microwaved, sulfuric acid, chromatography-mass spectrometry, IR-spectrometry, exposure rate

Эфиры бензойной кислоты содержатся во многих эфирных маслах, толуанском и перуанском бальзамах, бензойной смоле и т.д. [11].

Этилбензоат обладает интенсивным цветочно-фруктовым запахом, является составной частью эфирных масел туберозы, иланг-иланга, гвоздики и т.д. [5, 10]. Применяется в пищевой промышленности как натуральный или идентичный натуральному пищевой ароматизатор, используется в парфюмерных композициях и отдушках при дозировке до 10% [6, 7].

### Цель исследования

Этиловый эфир бензойной кислоты получают реакцией прямой этерификации бензойной кислоты этиловым спиртом при молярном соотношении 1:7 соответственно в присутствии концентрированной серной кислоты в количестве 5% от общей массы реагирующих веществ в течение 4 ч при кипении реакционной смеси, выход целевого продукта при этом составляет 83% от теоретического [8]. Этилбензоат получают

с высоким выходом при пропускании смеси бензойной кислоты и этилового спирта над окисью тория при температуре 350°C [10]. Также известен способ получения этилбензоата взаимодействием бензола с четыреххлористым углеродом и этанолом в атмосфере аргона в присутствии металлического железа и ацетилацетона при температуре 130°C в течение 8 ч при молярном соотношении [железо (мет.)]:[ацетилацетон]:[бензол]:[CCl<sub>4</sub>]:[этанол] = 10:1:20:200:200 с выходом целевого продукта 47% [9].

Недостатками перечисленных способов получения этилбензоата являются длительность процесса, применение высокой температуры, использование дорогостоящих катализаторов, невысокий выход продукта.

Синтез в условиях сверхвысокочастотного облучения является динамично развивающимся методом в органическом синтезе, в отличие от классического конвекционного нагревания микроволновое облучение позволяет в десятки раз ускорить осуществление многих органических реакций,

повышает выход целевого продукта [4]. Известны методы синтеза сложных эфиров карбоновых кислот реакцией прямой этерификации в условиях сверхвысокочастотного облучения [12, 13, 15]. Нами ранее были опубликованы работы по синтезу ацетатов низших спиртов в условиях сверхвысокочастотного облучения, найдены оптимальные условия проведения процесса [1, 2, 3].

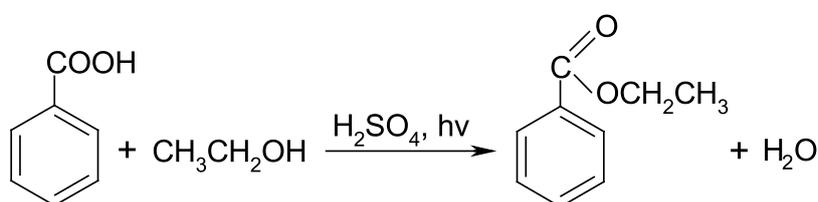
Для работы бытовых микроволновых печей, а также для промышленных микроволновых реакторов определена частота 2,45 ГГц. Фактически, для реакторов в синтетической химии используется частота 2,45 ГГц (длина волны 12,24 см). В числе опубликованных в литературе примеров проведения органического синтеза крайне

редко встречаются упоминания другой частоты, кроме вышеупомянутой [14].

Предлагаемый нами способ получения этилбензоата позволяет сократить продолжительность реакции в несколько десятков раз, что позволит экономить затраты на электро- или тепловую энергию и соответственно включить производство этилбензоата в область «зеленой» химии.

#### Материалы и методы исследования

Синтез этилбензоата осуществляли прямой этерификацией бензойной кислоты этиловым спиртом при сверхвысокочастотном облучении на бытовой СВЧ-печи. При проведении опытов в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту. В качестве исходных реагентов использовали бензойную кислоту и абсолютированный этиловый спирт.



Продукт реакции идентифицирован на газовом 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 5975 °С фирмы Agilent; подвижная фаза (газ-носитель) – гелий; температура испарителя 230 °С, сброс потока (Split) 500:1; температура термостата колонки, начало 40 °С (1 мин), подъем температуры 10 °С в минуту, конец 215 °С, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 19,5 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 была проведена серия опытов для определения оптимальных условий проведения процесса, т.е. влияние на выход про-

дукта мощности облучения, продолжительности процесса, соотношения катализатора от общей массы реагирующих веществ и соотношений реагирующих веществ.

Найдено, что оптимальным соотношением реагирующих веществ является молярное соотношение бензойная кислота:этиловый спирт – 1:5, продолжительность 12 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 450 Вт, при этих условиях выход целевого продукта по результатам газохроматографического анализа составляет практически 100% (Таблица).

После проведения реакции продукты анализировали с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии, время удержания этилбензоата 10,7 мин. Хроматограмма полученного продукта приведена на рис. 1.

#### Нахождение оптимальных условий проведения процесса

№ п/п	Молярное соотношение реагирующих веществ		Мощность облучения	Продолжительность, мин	Катализатор, % от общ. массы реагирующих веществ	Выход продукта
	Бензойная кислота	Этиловый спирт				
1	2	3	4	5	6	7
1	1	5	100	2	1	25,42
2	1	5	180	2	1	29,87
3	1	5	300	2	1	31,39
4	1	5	450	2	1	43,04
5	1	5	600	2	1	35,34

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
6	1	5	900	2	1	36,37
7	1	5	450	4	1	21,78
8	1	5	450	6	1	90,00
9	1	5	450	8	1	98,32
10	1	5	450	10	1	98,53
11	1	5	450	11	1	98,92
12	1	5	450	12	1	100,0
13	1	5	450	14	1	97,33
14	1	4	450	12	1	96,42
15	1	3	450	12	1	94,22
16	1	5	450	12	0,5	99,84
17	1	5	450	12	1,5	95,51



Рис. 1. Хроматограмма этилбензоата, полученного сверхвысокочастотным облучением

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

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

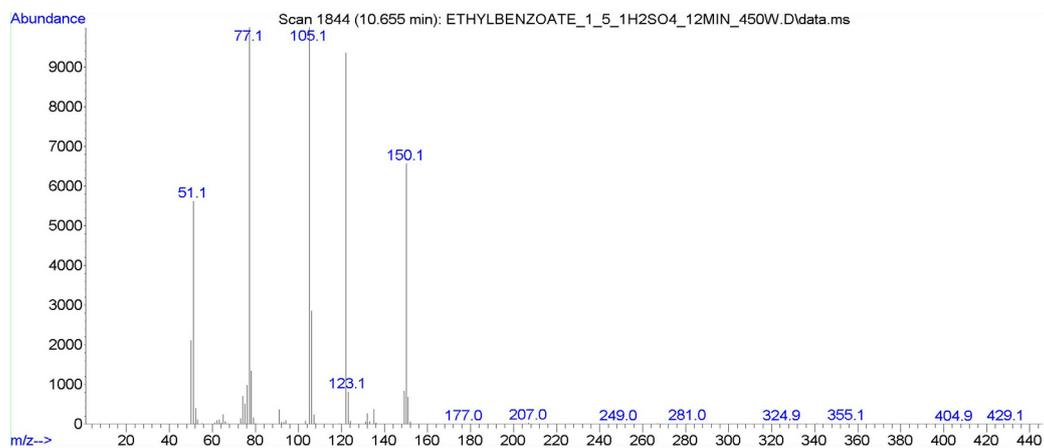


Рис. 2. Масс-спектр этилбензоата, полученного сверхвысокочастотным облучением

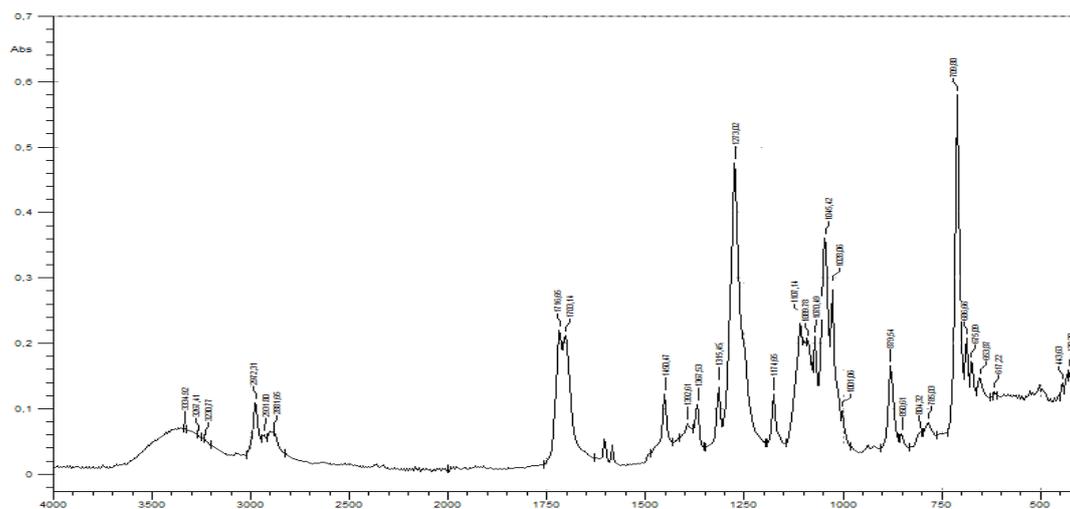


Рис. 3. ИК-спектр этилбензоата, полученного сверхвысокочастотным облучением

В ИК-спектре полученного продукта наблюдается характеристичная полоса поглощения карбоксильной группы при  $1716\text{ см}^{-1}$ , также в области  $1070$ ,  $1090$ ,  $1107$ ,  $1175$  и  $1273\text{ см}^{-1}$  проявляются интенсивные эфирные полосы, вызванные колебаниями C-O-C (рис. 3).

### Выводы

Таким образом, нами был синтезирован этилбензоат прямой этерификацией бензойной кислоты этиловым спиртом в условиях сверхвысокочастотного облучения в присутствии серной кислоты (1% от общей массы реагирующих веществ). Найдены оптимальные условия проведения процесса, максимальный выход продукта составляет практически 100%. Полученный продукт был идентифицирован с помощью газового хроматографа с масс-селективным детектором и инфракрасной спектроскопии. Предлагаемый нами способ получения этилбензоата по сравнению с известным способом позволяет существенно сократить продолжительность процесса.

### Список литературы

1. Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И. Синтез этилацетата в условиях сверхвысокочастотного облучения // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2014. – №2 (404). – С.57–62.
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. Бердонос С.С. Микроволновая химия // Сорский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – №1. – С.32–38.

5. Брюсова Л.Я. Химия и технология синтетических душистых веществ. – М.: Пищепромиздат, 1947. – 536 с.

6. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. – М.: Пищевая промышленность, 1994. – 594 с.

7. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПИН 2.3.2.1293-03 от 18.04.2003. Минздрав РФ.

8. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 303 с.

9. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Якупова О.М. / Способ получения алкиловых эфиров бензойной кислоты // Патент России №2481324.2013. Бюл. №3.

10. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1946. – 831 с.

11. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. – М.: Химия, 1994. – 256 с.

12. Antonio de la Hoz, Angel Diaz-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 jetilacetata v uslovijah sverhvysochastotnogo obluchenija // Izvestija NAN RK. Serija himicheskaja. 2014. no. 2 (404). pp. 57–62.
2. Appazov N.O., Tulepova A.K., Sejtova A.A., Narmanova R.A., Abyzbekova G.M. Sintez izopropilacetata v uslovijah sverhvysochastotnogo obluchenija. Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2014. no. 2 (46). pp. 237–243.
3. Appazov N.O., Shigenova A.S., Akylbekov N.I., Tulepova A.K., Sejtova A.A., Narmanova R.A., Narenova S.M.

Sintez izoamilacetata v uslovijah sverhvisokochastotnogo obluchenija // *Fundamental'nye issledovanija*. 2014. no. 8. ch. 5. pp. 1075–1079.

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

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

6. Vojtkevich S.A. 865 dushistyh veshhestv dlja parfjumerii i bytovoj himii. M.: Pishhevaja promyshlennost', 1994. 594 p.

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

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

9. Dzhemilev U.M., Husnutdinov R.I., Bajguzina A.R., Jakupova O.M. Sposob poluchenija alkilovyh jefirov benzojnoj kisloty//*Patent Rossii №2481324*.2013. Bjul. no. 3.

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

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

12. Antonio de la Hoz, Angel Diaz-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. P.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:**

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

Джиембаев Б.Ж., д.х.н., профессор кафедры химии РГП на ПХВ «Казахский женский педагогический университет» Министерства образования и науки РК, г. Алматы.

Работа поступила в редакцию 07.08.2014.