

Литература

1. Некрасов В. В. Руководство к малому практикуму по органической химии. - 3 - е изд. доп. - М.: Государственное научное - техническое издательство в химической литературе, 1960. - с. 13 - 15.
2. Судник Ю. А., Ляхвич Ф. Ф., Мирошникова Е. Н., Ланцевич Е. К., Огородник В. Э. Сравнительный анализ структуры, содержания и функций учебных пособий по органической химии// Вопросы естествознания, сб. ст., Минск: БГПУ, 2008, с. 173-174.
3. Линдстед Р., Элвидж Дж., Воли М., Вилкинсон Дж. Современные методы исследования в органической химии: Пер. с англ. - М.: Издательство иностранной литературы, 1959. - с. 230 -239.

Особенности реакции этерификации бензойной кислоты изоамиловым спиртом в различных протонных ионных жидкостях

*В.В. Ядренцева, магистрант, А.С. Климантович, 2 курс,
И.И. Вопошун, С.А. Янгибаев, учащиеся лица
науч. рук. - к. х. н., доцент Е.Б. Окаев*

Сложные эфиры ароматических кислот представляют собой важный класс химических соединений, которые широко используются в различных областях химической промышленности (парфюмерной, фармацевтической, пищевой). В настоящее время известно большое количество способов синтеза сложных эфиров, но наиболее часто для этой цели используется реакция этерификации. Однако следует отметить, что обычный способ проведения реакции этерификации имеет ряд недостатков таких, как возможность протекания побочных реакций (в частности, внутри- и межмолекулярной дегидратации спиртов, декарбоксилирования карбоновых кислот), коррозия оборудования, необходимость тщательной очистки продуктов и утилизации кислотных катализаторов, в некоторых случаях большая продолжительность реакции. По этой причине разработка более экологически безопасных и экономически выгодных условий синтеза эфиров ароматических кислот представляет несомненный интерес.

В последние несколько лет внимание исследователей все больше привлекают ионные жидкости (ИЖ), обладающие свойствами протонных кислот (кислот Брэнстеда). Преимущество ионных жидкостей по сравнению с обычными кислотными катализаторами заключается в том, что они могут быть многократно использованы, что решает проблему утилизации и замены катализаторов, а также в большой степени снижает риск загрязнения окружающей среды [3]. Кроме того, отделение продуктов реакции от реакционной смеси в значительной степени упрощается из-за сравнительно малой растворимости сложных эфиров в протонных ИЖ.

В литературе последних лет встречается термин "task specific ionic liquids" (ионные жидкости целевого назначения) для протонных ионных жидкостей, используемых в реакции этерификации. Протонно-донорные свойства данной группы соединений могут быть обусловлены наличием кислотного атома водорода как в составе катиона (сульфогруппа, карбоксильная группа, аммонийный протон), так и в составе аниона. Однако закономерности влияния строения ИЖ на их каталитическую активность до настоящего времени изучены недостаточно. В данной работе был синтезирован ряд протонных ионных жидкостей с целью определения их влияния на скорость реакции этерификации бензойной кислоты [5,7].

Реакция образования изоамилового эфира бензойной кислоты - душистого вещества с фруктовым запахом, встречающегося в природе в ягодах винограда некоторых сортов и используемого в составе современных промышленных ароматизаторов - в стандартных условиях протекает с использованием серной кислоты в качестве катализатора:

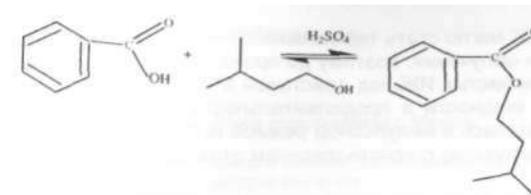


Рисунок 1 – Схема стандартного метода синтеза изоамилового эфира бензойной кислоты

В настоящей работе в качестве катализаторов данной реакции использовались:

1. Диэтиламмонийгидросульфат:

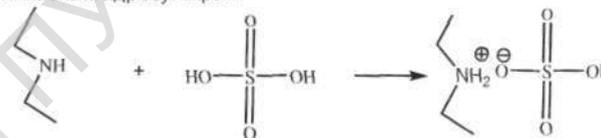


Рисунок 2 – Схема синтеза диэтиламмонийгидросульфата

2. Триэтиламмонийгидросульфат:

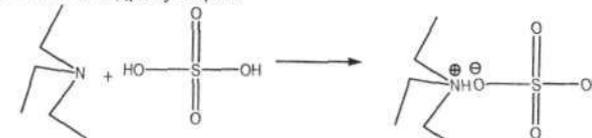


Рисунок 3 – Схема синтеза триэтиламмонийгидросульфата

3. Диэтиламмонийдигидрофосфат:

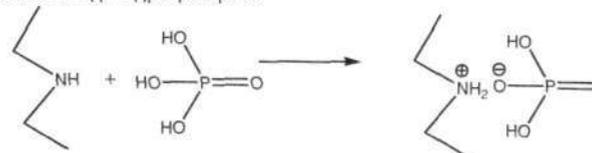


Рисунок 4 - Схема синтеза диэтиламмонийдигидрофосфата

4. Триэтиламмонийдигидрофосфат:

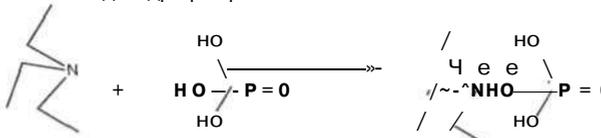


Рисунок 5 - Схема синтеза триэтиламмонийдигидрофосфата

Выбор катиона ИЖ определяется низкой температурой плавления соответствующих солей, а аниона - силой соответствующих кислот [5].

В современных работах для активации реагентов в химической реакции весьма широко используется микроволновое излучение (МВИ). Особенно эффективно оно для проведения реакций в ионных жидкостях, ввиду высокой эффективности нагревания этих веществ под действием МВИ, что обусловлено их ионным строением. Единственной проблемой в

случае протонных ИЖ могло стать термическое разложение растворителя при слишком высокой интенсивности облучения, поэтому до проведения основной реакции предварительно изучалось поведение чистых ИЖ под действием МВИ, с целью определения пороговых допустимых значений мощности и продолжительности воздействия. Реакция этерификации впоследствии проводилась в импульсном режиме (с охлаждением до комнатной температуры после каждого импульса) с использованием этих экспериментально подобранных параметров.

В случае дигидрофосфатов после нескольких импульсов МВ облучения наблюдалось изменение массы навески, чего у гидросульфатных ИЖ не было отмечено. Данный факт можно объяснить образованием полифосфатов из дигидрофосфат-аниона.

Таблица – Зависимость изменения массы навески диэтиламмонийдигидрофосфата от времени МВ облучения (P=160Вт).

Время t, с	5	5	5	5	5	10	10	10	10
m, г	0,49	0,49	0,48	0,47	0,45	0,43	0,41	0,36	0,36

Синтез изоамилбензоата проводили в присутствии четырех различных катализаторов, используя предложенные ИЖ. После гомогенизации реакционной смеси, проводимой при слабом нагревании на электроплитке, ее подвергали МВ облучению в импульсном режиме на минимальной мощности (160 кВт). Желаемый эфир был получен с приемлемым выходом только при использовании диэтиламмонийгидросульфата. Результат подтверждается данными ИК спектра, в котором имеется полоса поглощения изоамилбензоата (1735 см⁻¹). В случае использования соли третичного амина отрицательный результат можно объяснить протеканием побочных процессов разложения ИЖ в условиях реакции, природа которых пока не вполне ясна. Что касается диэтиламмонийдигидрофосфата, в данном случае наблюдается образование побочных продуктов – вероятно всего, смешанных ангидридов полифосфорных кислот и бензойной кислоты, что видно из данных ИК спектроскопии (1716 см⁻¹).

Таким образом, видно, что для реакции этерификации наилучшим катализатором из изученных является диэтиламмонийгидросульфат. Следует отметить, что отмеченное выше образование смешанных ангидридов может быть положительным фактором в процессе реакции, если при этом кислотность системы остается достаточно высокой. Поэтому весьма перспективным представляется использование композиционных ИЖ на основе смесей гидросульфатов и дигидрофосфатов, исследование которых планируется в ближайшее время.

Экспериментальная часть. Синтез диэтиламмонийгидросульфата: 1,2 моль H₂SO₄ (50%) : 1 моль Et₃NH; синтез триэтиламмонийгидросульфата: 1,2 моль H₂SO₄ (50%) : 1 моль Et₃N; синтез диэтиламмонийдигидрофосфата: 1,2 моль H₃PO₄ (50%) : 1 моль Et₂NH; синтез триэтиламмонийдигидрофосфата: 1,2 моль H₃PO₄ (50%) : 1 моль Et₃N; синтез изоамилбензоата: 0,5 г изоамилового спирта, 0,69 г бензойной кислоты, 1 г протонной ИЖ. Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Bruker с использованием АТР-приставки на основе селенида цинка, записывая спектр реакционной смеси с интервалами в 1 час и используя в качестве фона атмосферный воздух.

Литература

- Sheldon R. // Chem, Commun. – 2001, p. 2399–2407;
- Loupy A. // Microwave in Organic Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH and Company KgaA, Weinheim. – 2002.
- Ogliaruso M.A., Wolfe J.F. // Synthesis of Carboxylic Acids, Esters and Their Derivatives. – 1991.
- Ganeshpure P.A., George G., Dasa J. // Journal of Molecular Catalysis. – 279 (2008), p. 182–186.
- Li X.Z., Eli W., // J. Mol. Catal. A: Chem. – 279 (2008) 159.
- Earle M.J., Seddon K.R. Pure Appl. // Chem. – 72 (2000), №7, p.1391–1398.
- Ionic Liquids in Synthesis. Eds. P.Wasserscheid, T. Welton. // Wiley-VCH Verlag. – 2002.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ		
БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ		
Бажанова В.А., Свирид А.А., Третьяков Д.И.	Флора северо-запада г. Минска	4
Борабанова Н.М., Лысенко Т.Г., Хандогий Д.А., Хандогий А.В.	Краткие заметки о гнездовании Белого аиста на территории Беларуси	8
Булавская Е.А., Миклуш Т.А., Ковалёва О.А.	Определение внимания, объёма и скорости переработки зрительной информации	11
Буткевич Т.В., Бирг В.С.	Фауна и биология кокцинелл (Coccinellidae) Минского района	12
Винокурова А.Г., Мазец Ж.Э.	Особенности предпосевной электромагнитной обработки семян Алтея лекарственного (<i>Althaea officinalis</i> L.)	14
Гайдук А.С., Солнцева Г.В.	Антропометрические характеристики физического здоровья	18
Гуринович Н.Н., Бруханчик О.Л., Козел А.В., Хандогий А.В.	Пространственное распределение воробьев и сизых голубей в городе Минске в осенне-зимний период	19
Дорошко О.А., Амвросьева С.П.	Оценка физического развития школьников раннего подросткового возраста	22
Журова О.Ю., Амвросьева С.П.	Оценка физического развития школьников позднего среднеподросткового возраста	24
Жаворонок И.П., Прищепчик О.В.	Особенности биологии врановых птиц (семейство Corvidae) города Минска	25
Зеленкова Д.А., Мазец Ж.Э.	Интенсивность и способы стимуляции цветения кливии киноварной	28
Зенцова М.С., Маврищев В.В.	Использование свойств бриофлоры для диагностики состояния окружающей среды в условиях урбозкостем	31
Климантович А.С., Бученков И.Э.	Сотизучение <i>Comus mas</i> L. в условиях Минского района	34
Ковалев В.Ф., Федорук А.Т.	Некоторые экологические аспекты современного состояния озера Нарочь	37
Кудрицкая О.А., Лапинская Е.В., Миклуш Т.А., Ковалёва О.А.	Анализ умственной работоспособности у студентов в течение дня	39
Лапинская Е.В., Кудрицкая О.А., Миклуш Т.А., Ковалева О.А.	Определение внимания, объёма и скорости переработки зрительной информации у студентов в течение дня	40
Ляпато А.Б., Сцепанович І.М.	Эколага-фларыстычны аналіз структуры супольніцтваў іліцава-шыракалістых лясоў Зэльвенскага раёна	41
Лысенко Т.Г., Бученков И.Э.	Биологические особенности и агротехника выращивания <i>Cerasus tomentosa</i> Thub. в условиях Минского района	43