И. Н. Вихарева (асс.), Е. А. Силантьева (студ.), И. И. Зарипов (студ.),
Е. А. Буйлова (к.т.н., доц.), Ф. Ф. Камалетдинов (инж.)*

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладных и естественнонаучных дисциплин
450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195; тел. (347)2282511, e-mail: vikhir@yandex.ru

* ООО НИПИ «ПЕГАЗ»,

отдел проектов и организации строительства и землеустройства
450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 150/6; e-mail: Kamaletdinoff.fidan@yandex.ru

I. N. Vikhareva, E. A. Silantjeva, I. I. Zaripov, E. A. Buylova, F. F. Kamaletdinov*

SYNTHESIS OF ESTERS OF MONOCHLOROACETIC ACID

Ufa State Petroleum Technological University
195, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; ph. (347)2252511, e-mail: vikhir@yandex.ru

* LLC NIPI PEGAZ,

150/6, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; e-mail: Kamaletdinoff.fidan@yandex.ru

Проведены синтезы сложных эфиров монохлоруксусной кислоты (МХУК) с алифатическими спиртами ряда C_2 – C_8 азеотропным методом этерификации с различными катализаторами (серная кислота и амфотерные катализаторы). В соответствии с полученными результатами подобраны катализаторы этерификации, значительно улучшающие условия проведения синтеза и повышающие выходы соответствующих сложных эфиров. Выходы полученных сложных эфиров МХУК варьируются в интервале 77–94 % в зависимости от используемого катализатора и исходного спирта.

Ключевые слова: алифатические спирты; катализатор; монохлоруксусная кислота (МХУК); сложные эфиры; этерификация.

Synthesis of monochloroacetic acid (MCAA) esters with aliphatic alcohols of C_2 – C_8 series by azeotropic method of esterification with various catalysts (sulfuric acid and amphoteric catalysts) was carried out. In accordance with the obtained results, catalysts for esterification were selected, which significantly improve the conditions for the synthesis and increase the yields of the corresponding esters. The yields of the obtained MCAA esters vary in the range of 77–94 % depending on the catalyst used and the initial alcohol.

Key words: aliphatic alcohols; catalyst; esterification; esters; monochloroacetic acid (MCAA).

Монохлоруксусная кислота (МХУК) является важным полупродуктом при синтезе широкого ряда практически ценных веществ^{1–4}: поверхностно-активных компонентов, стабилизаторов полимеров, пестицидов, лакокрасочных материалов, карбоксиметилцеллюлозы; фармакологических препаратов, в частности, барбитала, глицина и витамина В₆, а также как промежуточный продукт в синтезе индиго и многих других кубовых красителей.

В соответствии с этим исследование условий синтеза сложных эфиров МХУК и алифатических спиртов представляет практический и теоретический интерес.

В качестве метода получения сложных эфиров нами была выбрана реакция азеотропной этерификации^{5,6}. Важное значение при определении условий синтеза является знание таких факторов, как вид катализатора и его количество⁷.

В литературе встречается достаточно широкий выбор используемых в данной реакции катализаторов^{8–10}. Использование с этой целью серной и *n*-толуолсульфокислоты достаточно широко исследовано. Образующиеся в ходе синтеза сульфэфиры полностью не удаляются в процессе очистки и отрицательно сказываются на качестве готового эфира. Более перспективными считаются амфотерные катализаторы, использование которых приводит к

Дата поступления 18.04.18

Влияние катализатора на выход сложных эфиров МХУК

Катализатор	Выход сложных эфиров МХУК, %						
	этиловый	пропиловый	бутиловый	амиловый	гексиловый	гептиловый	октиловый
H ₂ SO ₄	80	82	84	82	86	84	86
Zn(CH ₃ COO) ₂	80	80	80	81	83	84	86
ZnO	86	86	88	91	90	90	92
ZnO+NaOH	84	83	86	87	88	90	90
Ti(OH) ₄	78	79	78	79	81	82	82
TiO ₂	78	77	77	79	80	82	83
TiO ₂ +NaOH	82	80	81	83	84	87	88
CdO	82	81	81	84	85	86	87
CdO+NaOH	84	85	84	86	88	90	91
Cd(CH ₃ COO) ₂	84	84	83	85	86	86	87
CdSO ₄ +NaOH	87	88	88	90	91	93	94
Al ₂ O ₃	80	81	80	80	82	84	86
Al ₂ O ₃ +NaOH	79	79	78	80	80	83	83
Al(OH) ₃	83	83	82	84	84	85	86
Al ₂ (SO ₄) ₃ +NaOH	83	84	83	85	85	86	87

высокой конверсии исходного сырья, к упрощению технологии очистки от катализатора и снижению потерь целевого продукта. Перечень выбранных нами катализаторов и соответствующие выходы сложных эфиров МХУК представлены в табл. 1. Для сравнения нами была проведена серия опытов, в которых в качестве катализатора использовали серную кислоту.

Основные физические характеристики полученных сложных эфиров МХУК и алифатических спиртов: температура кипения, показатель преломления и плотность хорошо согласуются с соответствующими справочными данными, что подтверждает образование ожидаемых соединений.

Экспериментальная часть

Методика 1. Эксперимент проводили азетропным методом этерификации: в реактор, снабженный мешалкой, ловушкой Дина-Старка и термометром, загружали МХУК 47.25 г (0.5 моль) и этиловый спирт 57.60 г (0.625 моль), взятые в мольном соотношении 1:1.25. Количество катализатора H₂SO₄ – 0.52 г (0.5% мас.).

Для выноса реакционной воды применялся толуол в количестве 200 мл. Смесь нагревали до постоянного объема выделившейся воды в течение 30 мин, затем охлаждали до 40–45 °С и промывали в делительной воронке теплой дистиллированной водой, 3 раза 5%-ной щелочью и снова водой до нейтральной реакции промывной воды. Раствор обезвоживали свежепрокаленным сульфатом натрия, отгоняли толуол и оставшийся спирт, перегоняли эфир. Выход этилового эфира МХУК 60.26 г (80%).

Методика 2. При использовании амфотерных катализаторов (табл. 1) был выбран изотермический режим и мольное соотношение спирт:МХУК = 1:5. В реактор, снабженный мешалкой и термометром, загружали МХУК 236.25 г (2.5 моль) и этиловый спирт 46.07 г (0.5 моль). Количество используемого катализатора в ходе эксперимента оставалось постоянным и составляло 2.26 г (0.8% мас.). Нагрев реакционной смеси осуществляли в течение 5 ч. Выход этилового эфира МХУК 60.26 г (80%) при использовании в качестве катализатора Zn(CH₃COO)₂.

Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение. – М.: Химия, 2012. – 697 с.
2. Кузьмичев В.И., Абрамян Р.К., Чагин М.П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. – М.: Химия, 1986. – 152 с.
3. Лебедев В.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
4. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Куницын Д.Г., Буланов В.Н. Монохлоруксусная кислота: Химия, технология, перспективы // Хими-

References

1. Mel'nikov N.N. *Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya, primeneniye* [Pesticides. Chemistry, technology, application]. Moscow, Khimiya Publ., 2012, 697 p.
2. Kuzmichev V.I., Abramyan R.K., Chagin M.P. *Vodorastvorimyye plenkoobrazovateli i lakokrashnyye materialy na ikh osnove* [Water-soluble film-formers and paintwork materials on their basis]. Moscow, Khimiya Publ., 1986, 152 p.
3. Lebedev V.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Chemistry and technology of basic organic and

- ческая промышленность.— 2001.— Т.78, №5.— С.28-42.
5. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии.— М.: Бином, 2017.— 240 с.
 6. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. — М.: Бином, 2015.— 752 с.
 7. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика.— М.: Интеллект, 2010.— 504 с.
 8. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров.— М.: Химия, 1982.— 200 с.
 9. Мазитова А.К., Хамаев В.Х., Биккулов А.З., Сергеев Ю.В. Синтез и исследование триэтаноламинных эфиров жирных кислот // БУ ВИНТИ «Депонированные рукописи».— 1982.— №7.
 10. Болотина Л.И., Куценко А.И. Усовершенствование технологии производства сложно-эфирных пластификаторов // Химическая промышленность.— 1974.— №1.— С.243.
 4. Zhanaveskin L.N., Aver'yanov V.A., Kunitsyn D.G., Bulanov V.N. *Monokhlorkusnaya kislota: Khimiya, tekhnologiya, perspektivy*. [Monochloroacetic acid: Chemistry, technology, prospects]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2001. vol.78, no.5, pp.28-42.
 5. Yurovskaya M.A., Kurkin A.V. *Osnovy organicheskoy khimii* [Basics of organic chemistry]. Moscow, Binom Publ., 2017, 240 p.
 6. Smith V.A., Dilman A.D. *Osnovy sovremennogo organicheskogo sinteza* [Fundamentals of modern organic synthesis]. Moscow, Binom Publ., 2015, 752 p.
 7. Chorkendorf I., Niemantsverdriet H. *Sovremennyy kataliz i khimicheskaya kinetika* [Modern catalysis and chemical kinetics], Moscow, Intellect Publ., 2010, 504 p.
 8. Barstein R.S., Kirilovich V.I., Nosovsky Yu.E. *Plastifikatory dlya polimerov* [Plasticizers for polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 200 p.
 9. Mazitova A.K., Hamaev V.H., Bikkulov A.S., Sergeev Yu.V. *Sintez i issledovaniye trietanolaminovykh efirov zhirnykh kislot* [Synthesis and study of triethanolamine esters of fatty acids]. BI RISATI «Deposited manuscripts» Publ., 1982, no.7.
 10. Bolotina L.I., Kutsenko A.I. *Usovershenstvovaniye tekhnologii proizvodstva slozhno-efirnykh plastifikatorov* [Improvement of the technology of production of ester-plastic plasticizers]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 1974, no.1, p.243.