

**РЕАКЦИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА СО СПИРТАМИ
В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ****Холиков Турсунали Суюнович**

канд.хим.наук, доцент. Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: t.xoliqov@niu.uz

Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич

канд. хим. наук, и.о.профессор, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: h.tojimuhamedov@niu.uz

Абдушукуров Анвар Кабирович

д-р хим. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abdushukurov-ximik@mail.ru

Ёдгоров Чинмурот Гуломович

докторант, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ch.yodgorov@niu.uz

Юсуфов Мухриддин Саидович

докторант, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: m.yusufov@niu.uz

**REACTIONS OF PHTHALIC ANHYDRIDE WITH ALCOHOLS IN THE PRESENCE
OF METAL SALTS****Tursunali Kholikov**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan. Tashkent

Khabibulla Tadjimuhamedov

Candidate of Chemical Sciences, Acting Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan. Tashkent

Anvar Abdushukurov

Doctor of Chemical Sciences, Professor, National University,
Uzbekistan, Tashkent

Chinmurot Yodgorov

PhD Student. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Muxriddin Yusufov

PhD Student. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье представлены реакции фталевого ангидрида, пропиловым, бутиловым и бензиловым спиртами в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора. Результаты опытов показали, что в этих условиях соль железа катализирует реакцию этерификации. Среди приведенных спиртов бензиловый спирт показал наиболее

реакционную способность. На основе литературных данных предложено механизм реакции. Строение полученных веществ доказано ИК- и ПМР спектроскопией.

ABSTRACT

The article presents the reactions of phthalic anhydride with propyl, butyl and benzyl alcohols in the presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst. The results of the experiments showed that under these conditions, the iron salt catalyzes the esterification reaction. Among the above alcohols, benzyl alcohol showed the most reactivity. Based on published data, a reaction mechanism is proposed. The structure of the obtained substances was proved by IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: этерификация, фталевы ангидрид, спирт, катализатор, механизм, сложный эфир, спектроскопия, фталаты.

Keywords: esterification, phthalic anhydride, alcohol, catalyst, mechanism, ester, spectroscopy, phthalates.

Сложные эфиры карбоновых кислот нашли широкое применение в различных отраслях промышленности как растворители, компоненты различных эссенций, пищевых добавок, парфюмерных композиций, смазочных материалов, присадок к смазочным маслам и топливам, реагентов для обработки текстиля и бумаги и многих других. Основным и наиболее простым методом получения сложных эфиров является этерификация карбоновых кислот или переэтерификация их эфиров в присутствии катализаторов - сильных протонных кислот. Однако, применение протонных кислот не всегда приводит к желаемым результатам. Например, при этерификации карбоновых кислот с участием концентрированной серной кислотой наблюдается ускорение многих побочных реакций, кроме того после окончания реакции необходимо нейтрализовать реакционную массу, которое ограничивает возможность их использования. Высокого выхода сложных эфиров можно достичь при использовании комплексных катализаторов на основе титана, олово и других металлов [1-2], но они эффективны лишь при высоких температурах, что сильно затрудняет их практическое применение.

В работе [3] приведены и обобщены результаты реакций с участием титансодержащих катализаторов в реакциях этерификации и переэтерификации. Основное внимание на работе уделено селективности и активности титансодержащих катализаторов.

Также имеются работы по применению PdCl_2 в реакциях этерификации моно- и дикарбоновых кислот также переэтерификации сложных эфиров карбоновых кислот [4].

Катализаторы, приведенные в литературных данных, являются малодоступными и частично токсичными соединениями. В связи с этим поиск и изучение новых катализаторов для осуществления одностадийного синтеза сложных эфиров карбоновых кислот с высокими выходами и не требующих жестких условий проведения реакции является актуальной задачей.

Данная работа посвящена синтезу эфиров фталевой кислоты этерификацией фталевого ангидрида пропиловым, бутиловым и бензиловым спиртами в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора. Фталаты – сложные эфиры фталевой кислоты относятся к важнейшим продуктам химической промышленности. В основном фталаты применяют в качестве пластификаторов, придающих пластичность полимерным материалам. Например, при производстве поливинилхлорида массовая доля фталатов составляет до 40%. Также их применяют в производстве пестицидов, лаков и красок, косметических продуктов, строительных и отделочных материалов, медицинских материалов, игрушек, тканей, пищевой упаковки, бумаги и т.д. Ежегодное производство фталатов составляет около 5 млн. тонн, спектр их использования в различных областях промышленности достаточно широк благодаря своей дешевизне и свойствам [5].

Ранее нами было исследовано переэтерификация метилового и этилового эфиров бензойной кислоты бензиловым спиртом в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6]. Эти работы показали возможность использования данного катализатора в реакциях переэтерификации. Известно что реакции этерификации и переэтерификации осуществляется в одинаковых условиях и одинаковым механизмом в зависимости от условия проведения реакции и используемых реагентов. Имея в виду эту мы решили использовать $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в реакции этерификации ангидрида фталевой кислоты спиртами.

С этой целью для этерификации фталевого ангидрида мы выбрали пропилового, н-бутилового и бензилового спиртов.

Реакции с пропиловым и н-бутиловым спиртами показали что реакции протекают медленно и выход полученного продукта не превышает 65%, а реакция с бензиловым спиртом протекает более высоким выходом в отличие от предыдущих спиртов. Данные проведенных реакций приведены в таблице.

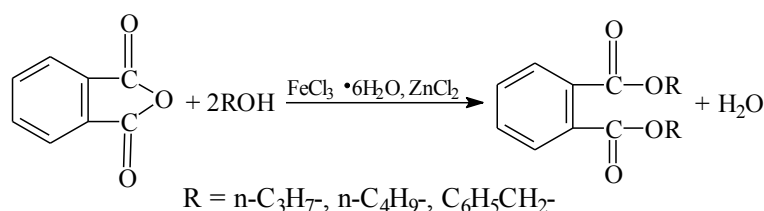
Таблица 1.

Результаты алкилирования фталевого ангидрида спиртами в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора

№	Соотношение реагентов фталевый ангидрид:спирт: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Продолжи- тельность реакции (час)	Выход (%)		
			Пропиловый спирт	Бутиловый спирт	Бензиловый спирт
1	1:2:10 ⁻⁴	1	33	39	47
2	1:2:10 ⁻⁴	2	38	45	53
3	1:2:10 ⁻⁴	3	45	53	62
4	1:2:10 ⁻⁴	4	55	55	70
5	1:2:10 ⁻⁴	5	56	59	74
6	1:2:10 ⁻⁴	6	55	65	78
7	1:2:10 ⁻⁴	7	55	62	78

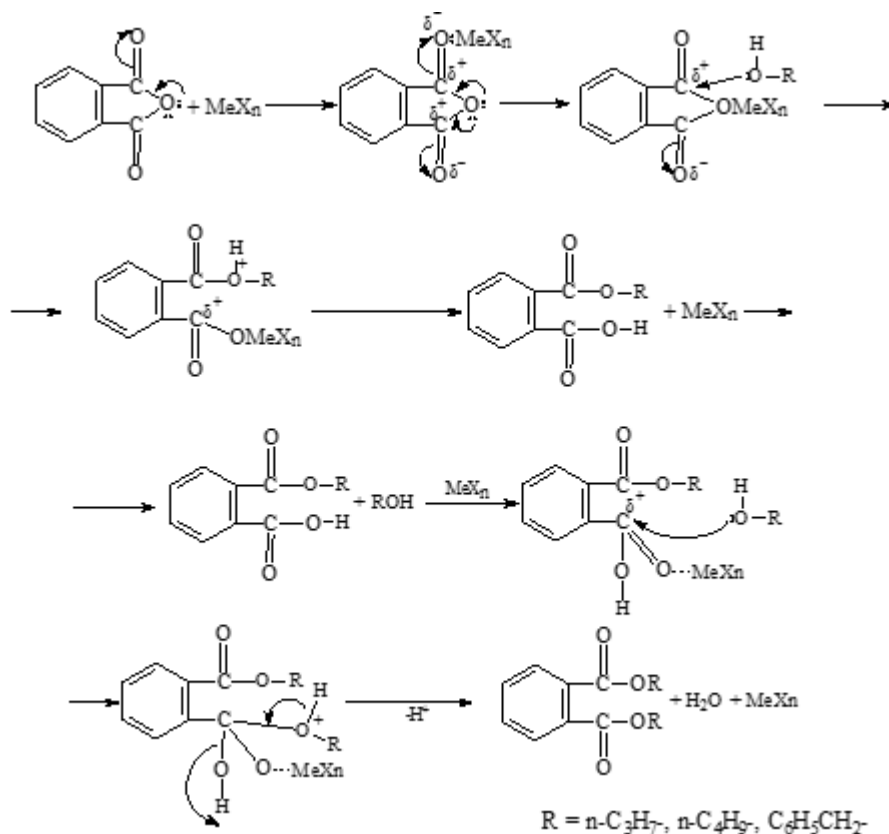
Результаты проведенных реакций показали, что $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно использовать в реакциях

этерификации в качестве катализатора. Уравнения реакций можно изобразить по следующему.



Известно, что $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является кислотой Льюиса и легко координируется кислородному атому карбоксильной группы в молекуле фталевого ангидрида, в результате этого наблюдается дефицит

электронов в одной карбоксильной группе и наблюдается атака кислородного спирта. На основе выше указанных рассуждений механизм этой реакции можно изобразить по следующему.



Строение полученных веществ доказаны методом ИК-спектроскопией. Результаты исследования показали, что в реакциях этерификации протекает в присутствии солей железа, среди использованных спиртов более активным является бензиловый спирт.

Экспериментальная часть:

ИК-спектры сняты на спектрометре SPECORD-75IR и Avator 360 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H – на “Unity 400plus (Varian)” в DMSO , CHCl_3 , внутренний стандарт – HMDSO.

Методика синтеза эфиров: в круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную аппаратом Дина-Старка и обратным холодильником помещали 0,01 моль фталего ангидрида 0,02 мол соответствующего спирта, 10^{-4} моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатори и 10 мл бензола. Реакционную смесь нагревали до прекращения выделения воды. После окончания реакции из реакционной смеси отгоняли бензол и избыточную спирт. Оставшую отгоняли в вакууме

Дипропилфталат бесцветный маслянисты жидкость с темп. кип. 317°C (194 $^\circ\text{C}$ 20 мм.рт.ст.) ИК- спектре; в области 1599 см^{-1} , 3071 см^{-1} , 1470 см^{-1}

соответствующие дизамещенного араоматического ядра, в области 2900 см^{-1} $1380\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ $1380\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения CH_3 -группы, 1731 см^{-1} полоса поглощения соответствующие сложным эфирам фталевой кислоты,

В ПМР-спектре 7,4 м.д. сигналы 4- и 5-атомов водорода в араоматическом ядре, 7,58 м.д. сигналы 3- и 5-атомов водорода в араоматическом ядре

Дибутилфталат бесцветная маслянистую жидкость, с темп. кип. 340°C (250°C при 20 мм рт. ст.) ИК- и ПМР спектры дибутилфталата аналогична с спектрами дипропилфталата.

Дибензилфталат бесцветные кристаллы с т.пл 45°C : в ИК- спектре наряду с вышеприведенными сигналами наблюдаются сигналы в области 1070 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 3060 см^{-1} соответствующие монозамещенному араоматическому ядре, в ПМР спектре 4,3 м.д. наблюдаются колебания CH_2 группы и 7,2 м.д. колебания соответствующие монозамещенному араоматическому ядра.

Список литературы:

1. Патент Р.Ф. 2181307/ РИДЛЭНД Джон (GB); ХЕППЛВАЙТ Йэйн Весли (GB) Катализаторы этерификации. 2002
2. Junzo Otera, Toru Yanu, Atsua Kuvaluta, Hitosi Worani Nowel distannoxanecatalyzed transesterification and a new entry to α,β -unsaturated carboxilid acids// Tetrahedron Let. –Oxford, 1986 -№21(27)- P.2383-2386.
3. М.И. Силинг, Т.Н. Ларичева. Соединения титана как катализаторы реакций этерификации и перэтерификации.//Успехи химии. 65.(3) 1996 г. С.279-304.
4. Свирский К.С., Кунакова Р.В., Докичев В.А., Зайнуллин Р.А. Катализируемая PdCl_2 этерификация карбоновых кислот и перэтерификация сложных эфиров // Башкирский химический журнал. - 2010. - Т. 17. - №2. - С. 162-164.
5. М.В. Андрюхова, О.И. Рубан, И.Н. Мурыгина./ Определение дибутил-, бензилбутилфталатов и бутилгидроксианизола в природных и сточных водах. Ползуновский вестник № 4 Т.2 2015 С. 75-78.
6. Патент РУз. № IAP 02923. Способ получения бензилбензоата/ Таджимухамедов Х.С., Ахмедов К.Н., Холиков Т.С., Ражабова Х.А.// Б.И. – 2005- №6