



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **U** (11) **2669**  
(51) **C07C 67/00** (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2017/0592.2

(22) 28.03.2016

(45) 19.03.2018, бюл. №11

(72) Аппазов Нурбол Орынбасарулы; Нурматова Айжан Сагиндыковна; Нарманова Роза Абдибековна

(73) Аппазов Нурбол Орынбасарулы; Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Кызылординский государственный университет им. Коркыт-Ата" Министерства образования и науки Республики Казахстан

(56) RU 2127722 C1, 20.03.1999

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
ИЗОАМИЛБУТАНОАТА**

(57) Полезная модель «Способ получения изоамилбутаноата» относится к области органического синтеза и который находит практическое применение в качестве компонента парфюмерных композиций в корректировке ароматов, компонентом искусственных эфирных масел и пищевых эссенций. Способ заключается во взаимодействии бутановой кислоты изоамиловым спиртом в молярных соотношениях 1:0,8-1,4 в условиях микроволнового облучения мощностью 100-900 Вт в присутствии серной кислоты (0,5-1,5% от общей массы реагирующих веществ) в течение 2-5 мин.

(19) **KZ** (13) **U** (11) **2669**

Полезная модель относится к области органического синтеза и может найти применение для получения изоамилбутаноата.

Изоамилбутаноат - синтетическое душистое вещество, эфир масляной кислоты и изоамилового спирта, обладает фруктовым запахом. Содержится во многих фруктах, а также в лавандовом, эвкалиптовом и других ЭМ. Получают этерификацией масляной кислоты изоамиловым спиртом, выделенным из сивушного масла - отхода производства этилового спирта брожением. Используют в парфюмерных композициях отдушках при дозировке до 2%, а также в пищевых ароматических эссенциях [а) Васильев Д.А., Пульчаровская Л.П., Зеленев Г.Н. Терминологический словарь-справочник по пищевым добавкам и специям. Ульяновск: 2006; б) Войткевич С.А. 865 Душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. - М.: Пищевая промышленность, 1994.]

Физико-химические свойства изоамилбутаноата: молярная масса - 158,246; плотность - 865,1 кг/см<sup>3</sup> при 20°C; температура кипения - 178,5°C; теплота образования - 619,8 кДж/моль; теплота сгорания - 5092,7 кДж/моль; в воде не растворяется [Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. Часть 1. Москва: 2004].

Сложные эфиры низших спиртов и карбоновых кислот представляют собой летучие жидкости, с приятным запахом, плохо растворимы в воде и хорошо - в большинстве органических растворителей. Запахи сложных эфиров напоминают запахи разных фруктов, благодаря чему в пищевой промышленности из них готовят эссенции, имитирующие фруктовые запахи. Повышенную летучесть сложных эфиров используют в аналитических целях.

Например, для масс-спектрометрического и газожидкостного хроматографического анализа низколетучие спирты и карбоновые кислоты переводят в более летучие сложные эфиры [Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Москва: Дрофа, 2003].

Известен способ получения сложных эфиров амиловых спиртов и простейших карбоновых кислот C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. В качестве сырья используют спиртосодержащие отходы производства капролактама. Способ включает этерификацию спиртосодержащих отходов производства капролактама простейшими карбоновыми кислотами C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в присутствии кислотного катализатора. Процесс этерификации проводят с непрерывной азеотропной отгонкой воды с компонентами реакционной смеси, в качестве катализатора используют серную или ортофосфорную кислоту, катализатор загружают в количестве 0,1-2,5% от общей массы исходных веществ, реакционную смесь охлаждают до 20-30°C и нейтрализуют водно-щелочным раствором при перемешивании до pH водного слоя 7-8, водную

фазу отделяют, органическую фазу промывают один-два раза водой, окончательную чистку сложных эфиров проводят фракционной перегонкой органической фазы. Выход целевых продуктов составляет 78-98% [Патент РФ №2537292. Способ получения сложных эфиров амиловых спиртов // Дата публ. 27.12.14 / Яновский В. А., Чуркин Р. А., Андропов М. О., Бобылев А. В., Сачков В.И.]. Недостатками данного способа относятся применение высокой температуры и длительность процесса.

Также известен способ получения сложных эфиров и/или их смесей. В данном изобретении приведен способ синтеза сложных эфиров спиртов путем этерификации с органическими кислотами при температуре 60-130°C, в присутствии катализатора - катионообменной смолы типа КУ-2, предварительно обработанной серной кислотой из расчета 5-20 масс.%. Перед разделением двух фаз производится захлаживание реакционной смеси до температуры (-2)-(-5)°C. В качестве исходного сырья используются отходы производства винилацетата и спиртов [Патент РФ №2127722. Способ получения сложных эфиров и/или их смесей // Дата публ. 20.03.1999 / Жуков В.И., Валькович Г.В., Гершберг М.И., Саушкин Ю.И., Белов Г.П., Петров Ю.М., Гермашев А.И., Волостнов С.М., Козлов Ю.П., Полоумов А.В.]. Недостатками данного способа являются применение дорогостоящего катализатора, а также наличие стадии захлаживания, что вызывает удорожание процесса и усложнение технологической схемы, за счет использования холодильной установки.

Задачей данного изобретения является устранение вышеуказанных недостатков. Это достигается тем, что синтез изоамилбутаноата осуществляется реакцией этерификации бутановой кислоты изоамиловым спиртом в присутствии серной кислоты при молярном соотношении исходных реагентов и катализатора [бутановая кислота] физоамиловый спирт]: [серная кислота]=1:0,8-1,4:0,01-0,03 в условиях микроволнового облучения мощностью 100-900 Вт и продолжительностью 2-5 мин.

Технологических решений, содержащих признаки, сходные с отличительными признаками заявляемого решения, нами не найдены.

Изобретение иллюстрируется нижеследующими примерами:

Пример 1. Изоамилбутаноат. В стеклянную емкость в молярных соотношениях 1:1 помещают масляную кислоту и изоамиловый спирт, добавляют серную кислоту с расчетом 1% от общей массы реагирующих веществ. Реакционную смесь облучают сверхвысокочастотным облучением мощностью 100 Вт в течении 3 мин. Выход продукта определяют хроматографированием на газовом хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C. Условия хроматографирования: подвижная фаза (газ носитель) - гелий; температура испарителя 200°C, сброс потока (Split) 500:1; температура термостата колонки, начало 40°C (1

мин), подъем температуры 5°C в минуту, конец 210°C, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 34 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-FFAP, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза - нитротерефталевая кислота, модифицированная полиэтиленгликолем. Время удержания изоамилбутаноата составляет 11,87 мин.

Выход изоамилбутаноата при данных условиях составляет 77,35%.

Пример 2. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 180 Вт и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 85,72%.

Пример 3. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 300 Вт и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 85,74%.

Пример 4. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 450 Вт и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 85,78%.

Пример 5. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 88,89 %.

Пример 6. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 900 Вт и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 88,08%.

Пример 7. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 2 мин и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 84,70%.

Пример 8. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 4 мин и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 88,22%.

Пример 9. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 5 мин и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 88,07 %.

Пример 10. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 3 мин в соотношении масляная кислота:изоамиловый спирт 1:0,8 и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 78,80 %.

Пример 11. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 3 мин в соотношении масляная кислоташизоамиловый спирт 1:0,9 и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 83,05 %.

Пример 12. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 3 мин в соотношении масляная кислота:изоамиловый спирт 1:1,1 и при всех

условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 84,86 %.

Пример 13. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 3 мин в соотношении масляная кислота:изоамиловый спирт 1:1,2 и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 87,66%.

Пример 14. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 3 мин в соотношении масляная кислота:изоамиловый спирт 1:1,3 и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 94,11%.

Пример 15. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 3 мин в соотношении масляная кислота:изоамиловый спирт 1:1,4 и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 82,06%.

Пример 16. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 3 мин в присутствии 0,5% серной кислоты от общей массы реагирующих веществ, в соотношении масляная кислота:изоамиловый спирт 1:1,3 и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 78,29%.

Пример 17. Изоамилбутаноат. При проведении реакции при мощности СВЧ облучения 600 Вт в течение 9 мин в присутствии 1,5% серной кислоты от общей массы реагирующих веществ, в соотношении масляная кислота:изоамиловый спирт 1:1,3 и при всех условиях, аналогичных примеру 1, получают изоамилбутаноат с выходом 87,46%.

Из сравнения примеров 1-17 видно, что наиболее оптимальными условиями проведения реакции этерификации масляной кислоты и изоамилового спирта в условиях микроволнового облучения являются: мощность СВЧ-облучения 600 Вт, продолжительность 3 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, соотношение исходных реагентов масляная кислота:изоамиловый спирт 1:1,3. При этих условиях выход целевого продукта изоамилбутаноата достигает 94,11%.

Использование предлагаемого способа получения изоамилбутаноата соответствует принципам «зеленой» химии и обеспечивает по сравнению с известным способом следующее преимущество:

1. Исключается применение классического конвекционного нагрева;
2. Сокращение продолжительности реакции;
3. Используется дешевый катализатор;
4. Исключается захлаживание реакционной смеси;
5. Сильно упрощается процесс.

#### **ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ**

Способ получения изоамилбутаноата, заключающийся во взаимодействии бутановой кислоты изоамиловым спиртом в молярных

соотношениях 1:0,8-1,4, *отличающийся* тем, что катализатора используют серную кислоту в для проведения реакции используют микроволновое количестве 0,5-1,5% от общей массы реагирующих облучение мощностью 100-900 Вт, в качестве веществ и процесс ведут в течение 2-5 мин.