

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>



УДК 661.11+547.427.1

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита
и алифатических карбоновых кислот изомерного строения**

В.В. Емельянов, Е.А. Красных[✉], Д.А. Фетисов, С.В. Леванова, В.А. Шакун

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: ekras73@mail.ru

Аннотация

Цели. Сложные эфиры пентаэритрита за счет своей структуры обладают рядом привлекательных свойств: высоким индексом вязкости при их использовании в качестве масел и отличной совместимостью с поливинилхлоридными (ПВХ) полимерами при их использовании в качестве пластификаторов. При этом исходным сырьем для производства как пентаэритрита, так и карбоновых кислот может служить природный газ, что актуально с точки зрения снижения объемов газа, направляемого на сжигание, и его использование в производстве химической продукции. Цель работы – разработка новых методов синтеза тетраэфиров пентаэритрита и алифатических изомерных кислот C_4-C_8 .

Методы. Процесс проводили в режиме самокатализа при избытке кислоты в мольном соотношении 8:1, а также в присутствии растворителя (толуола) ~30% на реакционную массу, обеспечивающего равномерный отгон реакционной воды при постоянной температуре 100–110 °С, уменьшение продуктов побочных реакций и повышение селективности процесса. Продукты из реакционной массы выделяли методом вакуумной ректификации. Идентификация всех синтезированных тетраэфиров проводилась с использованием хроматомасс-спектрометрического анализа.

Результаты. В работе предложены варианты оптимизации условий термической этерификации пентаэритрита изомерными монокарбоновыми кислотами (изомасляной, изовалериановой, пивалевой, 2-этилгексановой), обладающими за счет своей структуры различной реакционной способностью. Разработаны методики выделения тетраэфиров пентаэритрита и соответствующих кислот. Получены характеристики основных серий ионов тетраэфиров пентаэритрита и алифатических изомерных кислот C_4-C_8 в масс-спектрах.

Выводы. В предложенных условиях проведения процесса выход тетраэфиров составил 95–96% от теоретического с чистотой не менее 99.6%. Полученные целевые продукты (тетраэфиры) характеризуются относительной цветостабильностью: максимальная степень окрашенности после очистки составляет не более 20 ед. по Хазену (для тетра-2-этилгексаноата – 180), что соответствует ГОСТ 29131-91 (ИСО 2211-73). Количественные выходы изомерных тетраэфиров при 100–110 °С достигаются: за 12–15 ч для изомазляной и изовалериановой кислоты, 25–27 ч для 2-этил-гексановой и ~40 ч для пивалеовой кислоты.

Ключевые слова: пентаэритрит, карбоновые кислоты, сложные эфиры, этерификация, хромато-масс спектрометрия

Для цитирования: Емельянов В.В., Красных Е.Л., Фетисов Д.А., Леванова С.В., Шакун В.А. Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита и алифатических карбоновых кислот изомерного строения. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(1):7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>

RESEARCH ARTICLE

Features of the synthesis of pentaerythritol esters and carboxylic acids of aliphatic isomeric structure

Vladimir V. Emelyanov, Eugen L. Krasnykh[✉], Dmitriy A. Fetisov, Svetlana V. Levanova, Vladimir A. Shakun

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: ekras73@mail.ru

Abstract

Objectives. Due to their structures, pentaerythritol esters have a number of appealing properties such as high viscosity index when used as oils and excellent compatibility with polyvinyl chloride when used as plasticizers. For the production of pentaerythritol and carboxylic acids, natural gas can be used as a feedstock, which implies a strategic development of the petrochemical industry, a decrease in the amount of gas used for combustion, and its applications for the production of chemical products.

Methods. The synthesis process was conducted in a self-catalysis mode with excess acids in a molar ratio of 8:1 and in the presence of a solvent (toluene) of ~30% per reaction mass. This ensures a uniform distillation of the reaction water at a constant temperature of 100–110 °C, a decrease in the side reaction products, and an increase in process selectivity. The products from the reaction mass were isolated by vacuum distillation, and identification of all the synthesized tetraesters was performed by chromatography–mass spectrometry analysis.

Results. This work proposes options for optimizing the conditions of the thermal esterification of pentaerythritol with isomeric monocarboxylic acids (isobutyric, isovaleric, pivalic, and 2-ethylhexanoic acids) that have different reactivities due to their structures. Methods for isolating tetraesters of pentaerythritol and corresponding acids have been developed. The characteristics of the main series of ions of tetraesters of pentaerythritol and aliphatic isomeric acids C₄–C₈ in the mass spectra were obtained.

Conclusions. The yields of tetraesters were at 95%–96% of the theoretical value, and product purity was >99.6%. The resulting target products (tetraesters) were characterized by relative color stability, where the maximum degree of color after cleaning was less than 20 units according to

Hazen (180 units for tetra-2-ethylhexanoate), which corresponds to the standards in GOST 29131-91 (ISO 2211-73). The esterification rates were compared, and it was shown that the quantitative yields of isomeric tetraesters at 100–110 °C were achieved in 12–15 h for isobutyric and isovaleric acids, 25–27 h for 2-ethyl-hexanoic acid, and ~40 h for pivalic acid.

Keywords: pentaerythritol, carboxylic acids, esters, esterification, gas chromatography–mass spectrometry

For citation: Emelyanov V.V., Krasnykh E.L., Fetisov D.A., Levanova S.V., Shakun V.A. Features of the synthesis of pentaerythritol esters and carboxylic acids of aliphatic isomeric structure. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(1):7–17 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры пентаэритрита (ПЭ) и карбоновых кислот алифатической структуры обладают высокой температурой вспышки (>200 °C), привлекаемыми значениями индекса вязкости (135) и температурой текучести [1, 2]. Важной особенностью является их работоспособность при низких температурах, в том числе в арктических условиях [3, 4]. Свойства тетраэфиров зависят от химической природы кислотного остатка и возможности комбинирования различных кислотных остатков. Известно [2], что твердые пентаэритритовые эфиры линейных жирных кислот C₁₆–C₁₈ могут быть рекомендованы в качестве компонентов технических смазок, косметических или фармацевтических препаратов. Тетраэфиры ПЭ и алифатических линейных кислот со средней длиной цепи алкильной группы (C₅–C₉) по своим свойствам соответствуют базовой основе дефицитных смазочных масел 5 группы и обладают пластифицирующими свойствами [3, 5, 6].

Особый интерес вызывают продукты, полученные с использованием изомерных кислот для этерификации ПЭ. Тетраэфиры изостроения с молекулярной массой от 300 до 900 г/моль обладают высокой термостабильностью, а их пластифицирующий эффект превышает эффект от использования наиболее распространенных в мире промышленных фталатных пластификаторов в 1.5–2.0 раза [2].

К сожалению, информация, посвященная этерификации ПЭ изомерными карбоновыми кислотами, которую можно было бы использовать для разработки эффективных способов получения сложных эфиров с заданными свойствами, довольно скудна.

Анализ конъюнктуры сырья показывает, что существующие в России технологии оксосинтеза на базе природного газа находятся на уровне зарубежных аналогов и способны обеспечить исходным сырьем – многоатомными спиртами и карбоновыми кислотами производство сложных эфиров. Мировое производство ПЭ в 2018–2021 гг. составило 500 тыс.т/год; доля производимого в России составляет 5% от мировых объемов. К сожалению, основными потребителями ПЭ в настоящее время в России являются производители недорогой лакокрасочной продукции; ~60% российского ПЭ отгружается на экспорт в страны Европы и Азии¹.

Здесь важно отметить, что процессы оксосинтеза при производстве кислородсодержащих соединений из природного газа ориентированы в основном на максимальную региоселективность по продуктам линейного строения. Доля их составляет 70–75%,

¹ *Годовой отчет компании «Метафракс»*. 2018. 124 с. URL: https://metafrax.ru/files/disclosure_documents/10_RU_1597244243.pdf. Дата обращения: 10.12.2021. [Annual report of Metafrax company. 2018. 124 p. (in Russ.). URL: https://metafrax.ru/files/disclosure_documents/10_RU_1597244243.pdf. Accessed December 10, 2021].

остальное – альдегиды изостроения, которые могут быть использованы для получения изомерных карбоновых кислот [7].

Таким образом весьма актуальной задачей является разработка новых более технологичных вариантов синтеза тетраэфиров ПЭ и алифатических изомерных кислот C₄–C₈.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовались коммерческие образцы ПЭ и изомерных алифатических кислот импортного (*Sigma-Aldrich*, США) и отечественного (*АО «Вектон»*, Россия) производства, с чистотой не менее 97 мас. %. (табл. 1).

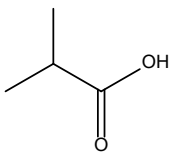
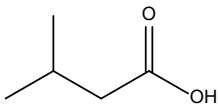
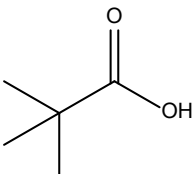
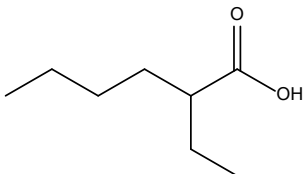
Проектирование реакционных узлов процесса зависит от типа используемого катализатора.

Известны три варианта промышленного оформления процесса этерификации: в режиме самокатализа, гомогенного катализа в присутствии минеральных кислот и с применением ионообменных смол в условиях гетерогенного катализа [8].

Возможность использования любого из перечисленных вариантов катализа неоднозначна, особенно при наличии в молекулах исходных соединений фрагментов, ответственных за появление стерических и (или) индукционных эффектов, влияющих на скорость процесса [9].

В условиях самокатализа мы имеем дело с медленной обратимой реакцией, протекающей по карбоний-ионному механизму. Применение минеральных кислот может увеличить скорость реакции в десятки раз [9], однако при этом появляются риски побочных реакций: дегидратации, осмоления, что приводит к образованию окрашенных образцов (цветность по Хазену достигает 500 ед. при максимально допустимых по ГОСТ 29131-91² от 20 до 80–100 ед. для сложных эфиров) [10, 11]. В связи с этим требуется проведение комплекса мероприятий по очистке целевых продуктов, который характеризуется сложностью технологии и применением дорогостоящих реагентов [10, 11]. Гетерогенный катализ с использованием катионообменных смол имеет неоспоримые технологические преимущества по сравнению с

Таблица 1. Характеристики используемых кислот
Table 1. Characteristics of the acids used

№	Название кислоты Acid name	Формула Formula	T _{кип} , °C T _{bp} , °C	Константы диссоциации (pK) Dissociation constants (pK)
1	Изомасляная / 2-метилпропановая Isobutyric acid / 2-methylpropanoic		155.0	4.86
2	Изовалериановая / 3-метилпропановая Isovaleric / 3-methylpropanoic		176.5	4.78
3	Пивалева / 2,2-диметилпропановая Pivalic / 2,2-dimethylpropanoic		163.8	5.05
4	2-Этилгексановая 2-Ethylhexanoic		227.0	–

Примечание: T_{кип} – температура кипения.

Note: T_{bp} – boiling point.

² ГОСТ 29131-91 (ИСО 2211-73) Продукты жидкие химические. Метод измерения цвета в единицах Хазена (платино-кобальтовая шкала). М.: ИПК Издательство стандартов; 2004. [GOST 29131-91 (ISO 2211-73) Liquid chemical products. Measurement of color in Hazen units (platinum-cobalt scale). Moscow: IPK Izd. standartov; 2004 (in Russ.).]

гомогенным кислотным катализом, особенно для низкомолекулярных реагентов: меньшая коррозия, простота отделения от реакционной массы, организация непрерывных процессов [12, 13]. Недостатком такого подхода являются более жесткие условия проведения процесса: повышение температуры реакции и количества катализатора. Это ведет к осмолению реакционной массы и снижению цветостабильности целевых продуктов, что резко ограничивает возможные области их применения.

Анализ имеющейся информации и результатов проведенных предварительных исследований (конверсии, времени реакции, качества получаемых образцов и стабильности реакционной массы) позволили нам сделать выбор в пользу режима самокатализа. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что кислотная сила изомерных кислот одинакова: pK близки между собой и находятся между 1 и 2 ступенью диссоциации ортофосфорной кислоты ($pK_1 = 2.12$; $pK_2 = 7.2$), которая широко используется в промышленном гомогенном катализе.

При синтезе изомерных тетраэфиров ПЭ за основу принята разработанная нами методика термической этерификации в условиях самокатализа для линейных карбоновых кислот C_4-C_7 [5].

Для преодоления термодинамического ограничения процесс проводили в 8-кратном мольном избытке кислот, обеспечивающим их псевдонулевой порядок, в присутствии растворителя, толуола (~30% от реакционной массы), для равномерного отгона реакционной воды при температуре кипения азеотропа 100–110 °С. Реакция протекает без скачкообразных подъемов температуры с высокой селективностью. Максимальная степень окрашенности реакционной массы составляет 300–350 ед. (по Хазену) [12].

Целевые продукты – тетраизобутират и тетрапивалат – твердые, кристаллические вещества. После отгона азеотропа (толуол+вода) и избытка кислот (вакуумная ректификация) выделение твердых эфиров проводили методом перекристаллизации, используя метанол (для тетраизобутирата) и ацетонитрил (для тетрапивалата). Маточные растворы после фильтрации частично отгоняли (метод дробной перекристаллизации), что позволило сократить потери целевых продуктов до 5%.

Анализ реакционной массы осуществляли стандартными химическими и физико-химическими методами [5].

Очистку жидкого тетраизоэвалериата проводили методом вакуумной ректификации (отбор фракции при 290–298 °С (26 мм.рт.ст)). Для тетра-2-этилгексаноата, в связи с его высокой температурой кипения, применяли метод экстракции метанолом соответственно после отгонки в вакууме непрореагировавшей карбоновой кислоты. После

добавления метанола полученную смесь перемешивали при повышенных температурах, при этом побочная реакция переэтерификации не наблюдалась. Далее смесь выдерживали при отрицательных температурах в течении 12 ч. После расслоения продукт отделяли декантацией с последующим выпариванием остатков растворителя. Последний этап очистки целевого продукта при необходимости – осветление на бентонитовой глине, по методике, примененной нами в работе [5].

Возвращение в цикл растворителя и избытка кислот способствует минимизации потерь в ходе синтеза. Чистота полученных тетраэфиров >99%.

Идентификацию полученных смесей и чистоту продуктов определяли хромато-масс-спектрометрическим методом на газовом хроматографе Agilent 6850 (Agilent Technologies, США), оснащенном капиллярной колонкой Agilent HP-5MS (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 эВ и снабженным базой данных спектров NIST 2017 v.2.3.

Температуру плавления измеряли в соответствии с ГОСТ 33454-2015³. Измельченные твердые образцы забивались в капилляр, запаянный с одной стороны, с внутренним диаметром 1 мм и толщиной стенки порядка 0.2–0.3 мм. Уровень наполнения исследуемым веществом находился на уровне 3 мм. Фиксация температуры проводилась ртутным термометром (погрешность 0.1 °С). Измерение выполнялось в емкости, с циркулирующим теплоносителем (полиметилсилоксан ПМС 200), в которую был погружен кончик термометра, содержащий шарик ртути. Скорость нагрева составляла порядка 3 °С/мин до достижения температуры, меньшей на 10 °С предполагаемой температуры плавления исследуемого соединения, после чего снижали скорость нагрева до 1 °С/мин, при этом в емкость погружали капилляр таким образом, чтобы он соприкасался с серединой ртутного шарика термометра.

Жидкие образцы загружали в пробирку и помещали в емкость с хладагентом (метанолом), который подвергали постоянному перемешиванию. Для термостатирования емкости использовали погружной криостат «Huber», оснащенный регулятором скорости охлаждения. Вещество постоянно перемешивалось. После кристаллизации соединения начинали медленный нагрев со скоростью 1 °С/мин.

³ ГОСТ 33454-2015. Межгосударственный стандарт. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение температуры плавления/температурного интервала плавления. М.: Стандартинформ; 2019. [GOST 33454-2015. Interstate Standard. Testing of chemicals of environmental hazard. Determination of the melting point/melting range. Moscow: Standartinform; 2019 (in Russ.).]

Нормальная температура кипения определялась методом Сиволобова. Измеряемый образец загружали в стеклянную пробирку с диаметром 0.5 см в размере 0.3–0.5 мл. В жидкость погружали запаянный с одного конца капилляр с внутренним диаметром 1 мм. Установка погружалась в емкость с перемешиваемым теплоносителем (ПМС 200). Скорость нагрева 1 °С/мин. Температуру измеряли ртутным термометром. Значение температуры кипения измерялось при появлении интенсивного выделения пузырьков пара из капилляра. Затем установку охлаждали, после чего исследуемая жидкость затягивалась в капилляр, температуру при этом явлении фиксировали. Скорректированная температура кипения высчитывалась нами как среднее между этими двумя значениями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики всех синтезированных в данной работе тетраэфиров ПЭ приведены в табл. 2. Из всех соединений в базе данных NIST 2017 имеется только масс-спектр для тетрапивалата пентаэритрита. На рис. 1 представлен масс-спектр электронного удара, полученного нами тетрапивалата пентаэритрита. Имеющийся в базе спектр представлен на рис. 2.

Как видно из приведенных спектров (рис. 1 и 2), масс-характеристические ионы и ион-радикалы идентичны, отличия наблюдаются лишь в их интенсивности, что объясняется различием энергии ионизирующих электронов и температурным режимом ионизации.

Характеристики масс-спектров, синтезированных нами тетраэфиров ПЭ C₄–C₈ карбоновых кислот, приведены в табл. 3. Из представленных данных, видно, что для масс-спектров тетраэфиров ПЭ разветвленных C₄–C₈ и изученных ранее масс-спектров тетраэфиров ПЭ линейных C₄–C₇ карбоновых кислот [5] характерны:

- Отсутствие молекулярного иона, связанное с быстрым отщеплением фрагментов C_nH_{2n-1}O₂^{•+}; C_nH_{2n-1}O⁺, а также молекулы воды.
- Рост интенсивности ионов [M^{•+} – C₂H_{2n-1}O₂]⁺ и [M^{•+} – C_nH_{2n-1}O₂; –C_nH_{2n-2}O]⁺ с увеличением числа атомов углерода в карбоновой кислоте, от C₄ к C₈.
- 100% величина относительной интенсивности иона C_nH_{2n-1}O⁺ для всех рассматриваемых соединений, за исключением тетрапивалата и тетра-2-этилгексаноата, в масс-спектрах которых данная интенсивность ослаблена по причине разветвлений в структуре остатка карбоновой кислоты, при которых происходит разрыв C–C связей с интенсивным выбросом алкильных карбкатионов (C₄H₉⁺ для тетрапивалата; C₄H₉⁺ и C₇H₁₅⁺ для тетра-2-этилгексаноата).
- Средняя величина интенсивности C_{n-1}H_{2n-1}⁺. Отмечено, что наличие разветвления в остатке карбоновой кислоты способствуют росту интенсивности этого иона в спектре.
- В масс-спектре тетрапивалата характерным отличием является присутствие иона [M^{•+} – CH₃]⁺ и максимальная интенсивность иона C₄H₉⁺, что объясняется энергетически выгодными путями распада третичного бутильного заместителя.

Полученные в настоящей работе данные, были использованы для оценки скорости образования эфиров в избытке изомерных кислот в кинетическом режиме, который обеспечивали эффективным перемешиванием реакционной массы со скоростью ~1000 об/мин и азеотропным удалением реакционной воды при температуре 100–110 °С.

Таблица 2. Свойства полученных продуктов
Table 2. Properties of the resulting products

Тетраэфир ПЭ PE tetraester	T _{кип} , °C T _{bp} , °C	T _{кр} , °C T _{cr} , °C	Цветность по Хазену APHA color	Чистота Purity
Тетраизобутират Tetraisobutyrate	317 ± 2	56	20 ± 2	99.6
Тетраизовалериат Tetraisovalerate	367	–7	18 ± 1	99.5
Тетрапивалат Tetrapivalate	265	129	19 ± 2	99.8
Тetra-2-этилгексаноат Tetra-2-ethylhexanoate	493*	–9	180 ± 10	99.6

Примечание: T_{кип} – температура кипения, T_{кр} – температура кристаллизации, * температура, спрогнозированная на основании корреляции логарифмических индексов удерживания Ковача [15] и определенных температур кипения.

Note: T_{bp} – boiling point, T_{cr} – crystallization temperature, * the temperature predicted is based on the logarithmic Kovacs retention indices obtained in [15].

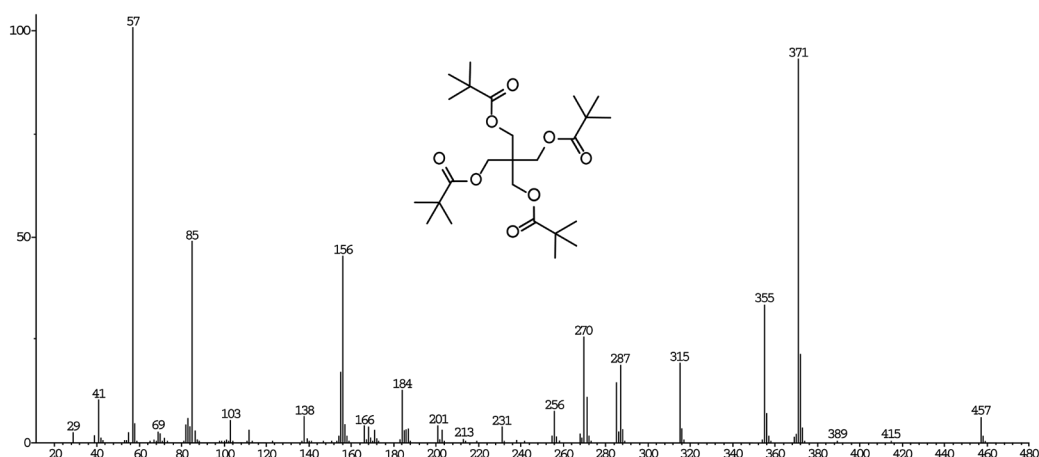


Рис. 1. ГХ–МС спектр полученного тетрапивалата пентаэритрита.

Fig. 1. GC–MS spectrum of the obtained pentaerythritol tetrapivalate.

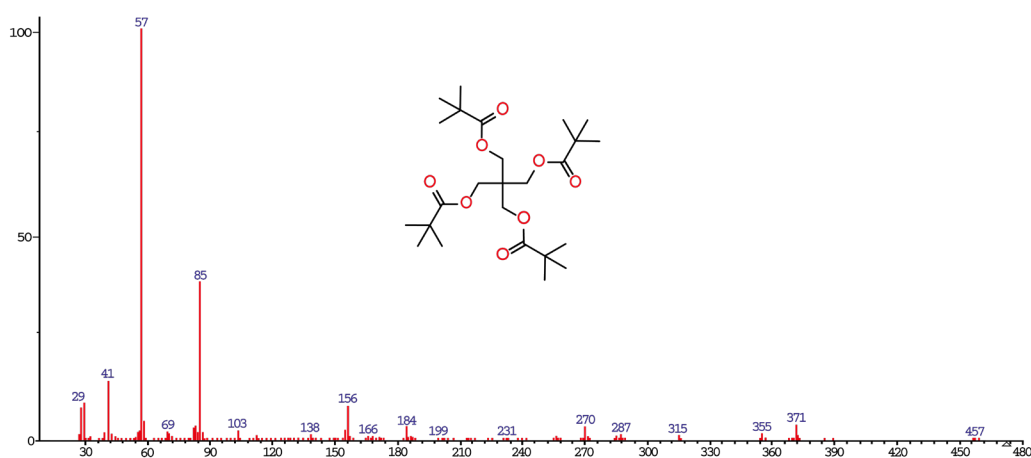


Рис. 2. ГХ–МС спектр тетрапивалата пентаэритрита согласно базе данных.

Fig. 2. GC–MS spectrum of pentaerythritol tetrapivalate according to the database.

Таблица 3. Характеристика основных серий ионов в масс-спектрах тетраэфиров ПЭ C_4 – C_8 -карбоновых кислот
Table 3. Characterization of the main series of ions in the mass spectra of tetraesters of PE and C_4 – C_8 carboxylic acids

Соединение Compound	Основная серия ионов масс-спектра 70 эВ, m/z , (структура, % отн.) Main series of ions in the mass spectra, 70 eV, m/z , (structure, % rel.)
Тетраизобутират Tetraisobutyrate	<p>416 ($M^{+•}$, 0); 398 ($[M^{+•}-H_2O]^+$, 1); 329 ($[M^{+•}-C_4H_7O_2]^+$, 30);</p> <p>313 ($[M^{+•}-C_4H_7O_2; -CH_4]^+$, 3); 300 ($[M^{+•}-C_4H_7O_2; -CHO^{+•}]^+$, 1);</p> <p>259 ($[M^{+•}-C_4H_7O_2; -C_4H_6O]^+$, 5); 257 ($[M^{+•}-C_4H_7O_2; -C_4H_8O]^+$, 20);</p> <p>228 ($[M^{+•}-C_4H_7O_2; -C_4H_8O; -CHO^{+•}]^+$, 10); 142 ($[M^{+•}-C_4H_7O_2; -C_4H_8O; -CHO^{+•}; -C_4H_6O_2]^+$, 44);</p> <p>71 ($C_4H_7O^+$, 100); 43 ($C_3H_7^+$, 41)</p>
Тетраизовалериат Tetraisovalerate	<p>472 ($M^{+•}$, 0); 454 ($[M^{+•}-H_2O]^+$, 1); 371 ($[M^{+•}-C_5H_9O_2]^+$, 73);</p> <p>355 ($[M^{+•}-C_5H_9O_2; -CH_4]^+$, 47); 341 ($[M^{+•}-C_5H_9O_2; -CH_2O]^+$, 1);</p> <p>287 ($[M^{+•}-C_5H_9O_2; -C_5H_8O]^+$, 63); 285 ($[M^{+•}-C_5H_9O_2; -C_5H_{10}O]^+$, 18);</p> <p>256 ($[M^{+•}-C_5H_9O_2; -C_5H_{10}O; -CHO^{+•}]^+$, 16); 156 ($[M^{+•}-C_5H_9O_2; -C_5H_{10}O; -CHO^{+•}; -C_5H_8O_2]^+$, 27);</p> <p>85 ($C_5H_9O^+$, 100); 57 ($C_4H_9^+$, 41)</p>

Таблица 3. Окончание
Table 3. Continued

Соединение Compound	Основная серия ионов масс-спектра 70 эВ, m/z , (структура, % отн.) Main series of ions in the mass spectra, 70 eV, m/z , (structure, % rel.)
Тетрапивалат Tetrapivalate	472 (M^{+} , 0); 457 ($[M^{+}-CH_3]^+$, 13); 371 ($[M^{+}-C_5H_9O_2]^+$, 92); 355 ($[M^{+}-C_5H_9O_2;-CH_4]^+$, 37); 341 ($[M^{+}-C_5H_9O_2;-CH_2O]^+$, 0); 287 ($[M^{+}-C_5H_9O_2;-C_5H_8O]^+$, 18); 285 ($[M^{+}-C_5H_9O_2;-C_3H_{10}O]^+$, 14); 256 ($[M^{+}-C_5H_9O_2;-C_5H_{10}O;-CHO]^+$, 8); 156 ($[M^{+}-C_5H_9O_2;-C_5H_{10}O;-CHO;-C_5H_8O_2]^+$, 48); 85 ($C_5H_9O^+$, 51); 57 ($C_4H_9^+$, 100)
Тетра-2-этилгексаноат Tetra-2-ethylhexanoate	640 (M^{+} , 0); 497 ($[M^{+}-C_8H_{15}O_2]^+$, 100); 481 ($[M^{+}-C_8H_{15}O_2;-CH_4]^+$, 2); 468 ($[M^{+}-C_8H_{15}O_2;-CH_2O]^+$, 16); 371 ($[M^{+}-C_8H_{15}O_2;-C_8H_{14}O]^+$, 74); 369 ($[M^{+}-C_8H_{15}O_2;-C_8H_{16}O]^+$, 12); 340 ($[M^{+}-C_8H_{15}O_2;-C_8H_{16}O;-CHO]^+$, 8); 198 ($[M^{+}-C_8H_{15}O_2;-C_8H_{16}O;-CHO;-C_8H_{14}O_2]^+$, 22); 127 ($C_8H_{15}O^+$, 34); 99 ($C_7H_{15}^+$, 26); 57 ($C_4H_9^+$, 50)

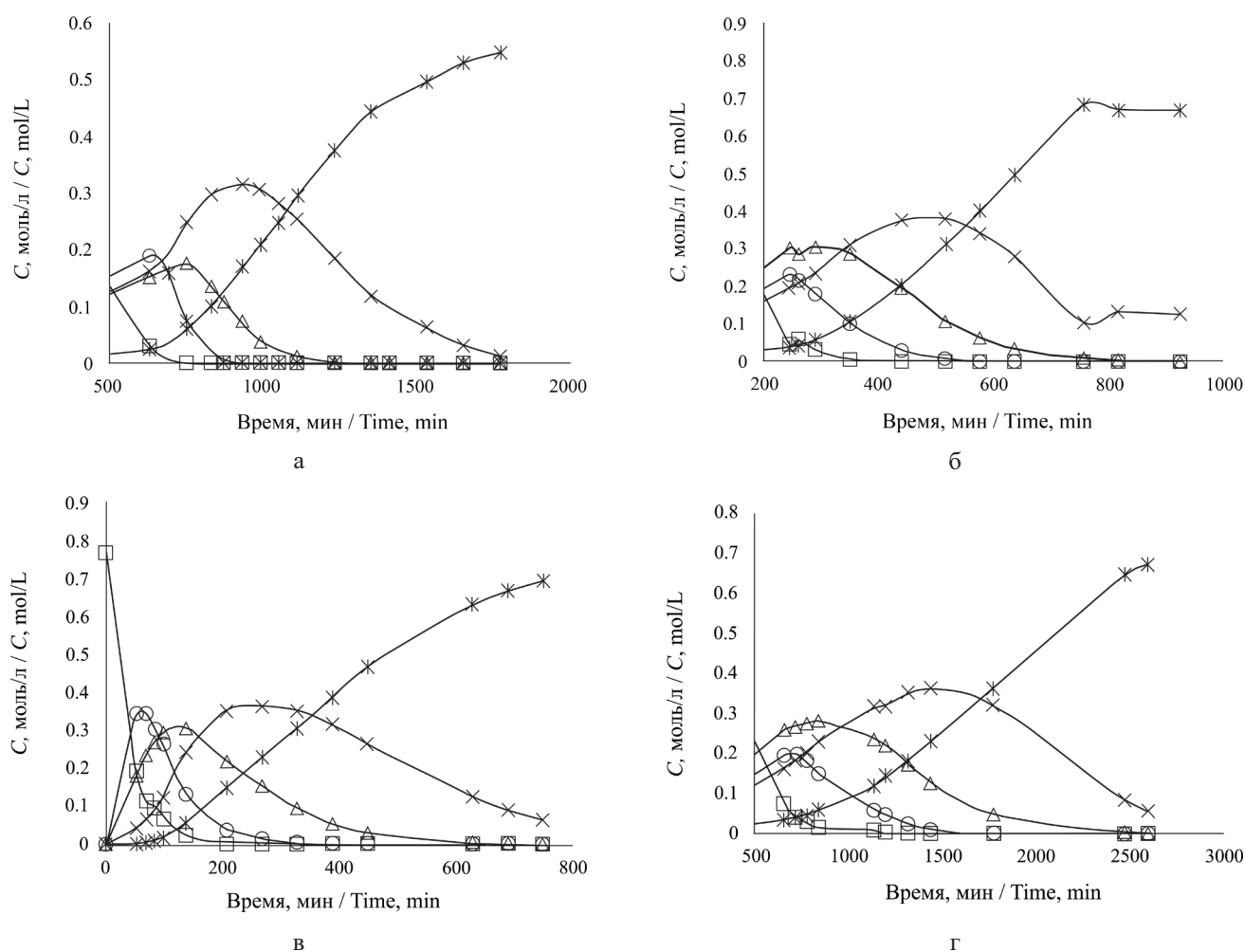


Рис. 3. Превращение ПЭ в моно- (○), ди- (Δ), три- (×) и тетраэфиры (✱): а – реакция 2-этилгексановой кислоты и ПЭ, б – изомасляной кислоты и ПЭ, в – изовалериановой кислоты и ПЭ, г – пивалевой кислоты и ПЭ. C – концентрация.
Fig. 3. Conversion of PE into monoesters (○), diesters (Δ), triesters (×), and tetraesters (✱): (a) reaction of 2-ethylhexanoic acid and PE, (b) isobutyric acid and PE, (c) isovaleric acid and PE, and (d) pivalic acid and PE. C – concentration.

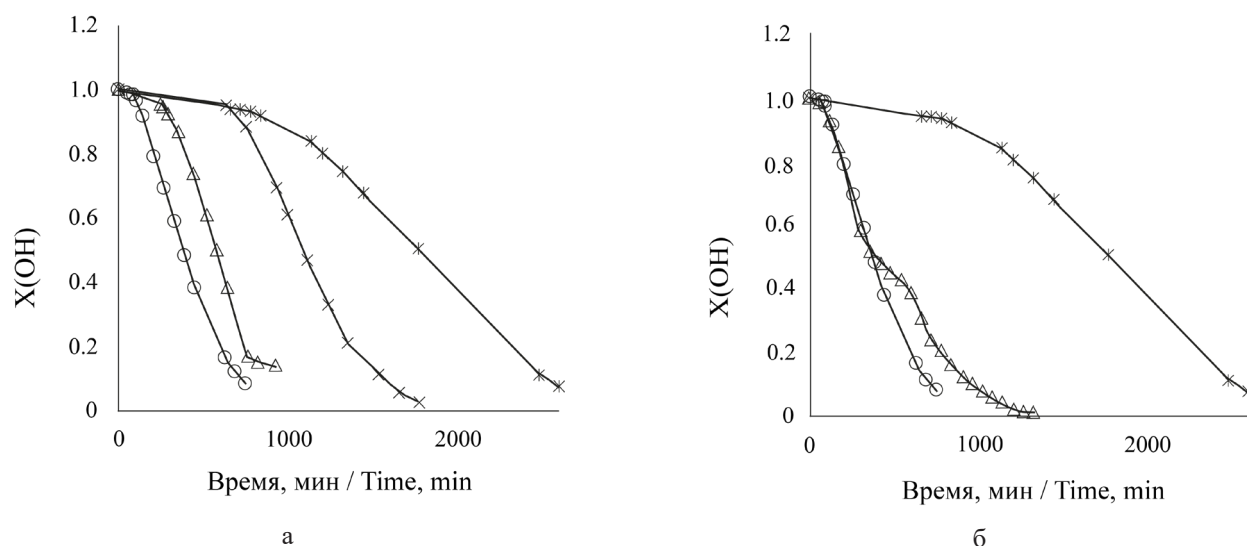


Рис. 4. Зависимость изменения доли непрореагировавших OH групп во времени: а – сравнение данных настоящей статьи (для реакций ПЭ с изовалериановой кислотой (○), пивалевой кислотой (×), изомасляной кислотой (Δ) и 2-этилгексановой кислотой (×)); б – сравнение изменения доли OH групп для реакций ПЭ с валериановой кислотой (Δ), изовалериановой кислотой (○) и пивалевой кислотой (×)

Fig. 4. Dependence of the change in the share of unreacted OH groups as a function of time. (a) Comparison of the data from this study (for reactions of PE with isovaleric acid (○), pivalic acid (×), isobutyric acid (Δ), and 2-ethylhexanoic acid (×)); (b) comparison of the changes in the share of OH groups for the reactions of PE with valeric acid (Δ), isovaleric acid (○), and pivalic acid (×).

На рис. 3 представлены результаты экспериментов, иллюстрирующие последовательные превращения ПЭ в моно-, ди-, три- и тетраэфиры.

Известно, что в случае близких значений кислотности, как в нашем случае, скорость этерификации зависит от объема алкильных остатков, связанных с карбоксильной группой, а также от разветвления у α -углеродного атома карбоновых кислот [14, 15].

На рис. 4 приведено сравнение зависимости изменения конверсии ПЭ (суммарная доля непрореагировавших OH-групп) во времени для изомерных кислот.

Количественные выходы изомерных тетраэфиров (96%) при 100–110 °С достигаются: за 12–15 ч для изомасляной и изовалериановой кислоты, 25–27 ч для 2-этил-гексановой и ~40 ч для пивалевой кислоты; скорость этерификации нормальной валериановой и изовалериановой кислот близки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе разработаны методы синтеза и выделения сложных тетраэфиров пентаэритрита и изомасляной, изовалериановой, пивалевой и 2-этилгексановой кислотами. Чистота полученных образцов составила не менее 99.6% при выходе 95–96% (от теоретического). Для всех синтезированных эфиров были получены

характеристики основных серий ионов тетраэфиров пентаэритрита в хромато-масс спектрах.

Исследованы кинетические закономерности термической этерификации пентаэритрита изомерными карбоновыми кислотами и показано, что количественные выходы изомерных тетраэфиров при 100–110 °С достигаются: за 12–15 ч для изомасляной и изовалериановой, 25–27 ч для 2-этил-гексановой и ~40 ч для пивалевой кислот.

Полученные в данной работе результаты можно использовать как для прогнозирования скорости реакции этерификации в случае использования новых реагентов, так и как исходную информацию для создания гибкой (комплексной) технологии на одной установке. Переход к той или иной продукции должен осуществляться заменой сырья и (или) корректировкой режимных параметров. Такой подход дает возможность диверсифицировать номенклатуру выпускаемой продукции, подстраиваясь под конъюнктуру рынка.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-38-90141.

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 20-38-90141.

Вклад авторов

В.В. Емельянов – выполнение эксперимента, анализ, обработка данных;

Е.Л. Красных – обработка экспериментальных данных, написание статьи;

Д.А. Фетисов – выполнение эксперимента, анализ, обработка данных;

С.В. Леванова – обработка экспериментальных данных, написание статьи;

В.А. Шакун – проведение хромато-масс-спектрометрических исследований, обработка результатов.

Authors' contribution

V.V. Emelyanov – conducting the experiment, data processing, and analysis of the results;

E.L. Krasnykh – analysis of the experimental data and writing the article;

D.A. Fetisov – conducting the experiment, data processing, and analysis of the results;

S.V. Levanova – analysis of the experimental data and writing the article;

V.A. Shakun – performance of chromatography-mass spectrometry research and analysis of the results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громова В.В., Мамарасулова З.В. Термическая этерификация пентаэритрита алифатическими монокарбоновыми кислотами. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института*. 2013;20(46):64–67.
2. Файзуллина С.Р., Буйлова Е.А., Недопекин Д.В., Аминова Г.К. Синтез и свойства некоторых эфиров пентаэритрита. *Башкирский химический журнал*. 2016;23(3):41–44.
3. Kopyshchev M.V., Khasin A.V., Minyukova T.P., Khasin A.A., Yurieva T.M. Esterification of pentaerythritol by carboxylic acids. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016;117(2):417–427. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0964-7>
4. Гольшева Е.А., Жданев О.В., Корнев В.В., Лядов А.С., Рубцов А.С. Нефтехимическая отрасль России: Анализ текущего состояния и перспектив развития. *ЖПХ*. 2020;93(10):1499–1507. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100126>
5. Емельянов В.В., Красных Е.Л., Фетисов Д.А., Леванова С.В., Шакун В.А. Синтез, идентификация и выделение сложных эфиров пентаэритрита и линейных карбоновых кислот C₄–C₇. *Нефтехимия*. 2021;61(5):652–658. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050087>
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*. Изд. 2-е, испр. и доп. Химия; 1978. 392 с.
7. Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Продукты оксосинтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел. *Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть»*. 2016;4(45):74–81.
8. Mancini G., Imparato L., Berti F. *Organic ester for use in lubricant compositions*: Pat. 4317780 USA. Publ. 02.03.1982.
9. Шабаров Ю.С. *Органическая химия: учеб. для ВУЗов*. М.: Химия; 2000. 846 с. ISBN 5-7245-1180-0
10. Патент СССР на изобретение № 592915. Оpubл. 15.02.78, Бюл. №6. Носовский Ю.Е., Куценко А.И., Кочергина Г.К., Белкина Ф.Р., Воробьев В.А., Житков В.И. *Способ очистки сложных эфиров*.

REFERENCES

1. Gromova V.V., Mamarasulova Z.V. Thermak esterification of pentaerythritol by aliphatic monocarbonic acids. *Izvestiya Sankt-Petersburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta = Bulletin of Saint Petersburg State Institute of Technology*. 2013;20(46):64–67 (in Russ.).
2. Faizullina S.R., Builova E.A., Nedopekin D.V., Aminova G.K. Synthesis and properties of some pentaerythritol esters. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*. 2016;23(3):41–44 (in Russ.).
3. Kopyshchev M.V., Khasin A.V., Minyukova T.P., Khasin A.A., Yurieva T.M. Esterification of pentaerythritol by carboxylic acids. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016;117(2):417–427. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0964-7>
4. Golysheva E.A., Zhdaneev O.V., Korenev V.V., Lyadov A.S., Rubtsov A.S. Petrochemical industry of Russia: state of the art and prospects for development. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(10):1596–1603. <https://doi.org/10.1134/S107042722010158>
5. Emel'yanov V.V., Krasnykh E.L., Fetisov D.A., Levanova S.V., Shakun V.A. Synthesis, identification and isolation of esters of pentaerythritol and linear C₄–C₇ carboxylic acids. *Pet. Chem.* 2021;61(5):1027–1032. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090048>
6. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkii khimicheskii spravochnik (Short chemical reference book)*. 2nd ed., rev. and add. Moscow: Khimiya; 1978. 392 p. (in Russ.).
7. Marochkin D.V., Noskov Yu.G., Kron T.E., Karchevskaya O.G., Korneeva G.A. Products of oxo-process in the production of ester lubricating oils. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik OAO "NK Rosneft"*. 2016;4(45):74–81 (in Russ.).
8. Mancini G., Imparato L., Berti F. *Organic ester for use in lubricant compositions*: Pat. 4317780 USA. Publ. 02.03.1982.
9. Shabarov Yu.S. *Organicheskaya khimiya: ucheb. dlya VUZov (Organic chemistry: textbook for universities)*. Moscow: Khimiya; 2000. 846 p. (in Russ.). ISBN 5-7245-1180-0
10. Nosovsky Yu.E., Kutsenko A.I., Kochergina G.K., Belkina F.R., Vorobyov V.A., Zhitkov V.I. *Method of ester purification*: Pat. SU592815A1 USSR. Publ. 15.02.1978.

11. Абдрахманова Л.К., Рысаев Д.У., Аминова Г.К., Мазитова А.К. Осветление ди-(2-этилгексил) фталатного пластификатора водным раствором гипохлорита натрия. *Башкирский химический журнал*. 2008;15(4):38–40.

12. Kolah A.K., Astana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics for the heterogeneously catalyzed esterification of succinic acid with ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(15):5313–5317. <https://doi.org/10.1021/ie0706616>

13. Амирханов И.Р., Калеева Е.С., Язмухамедова И.М., Джабаров Г.В., Меньшикова А.А., Балаева А.В., Жила М.Ю., Шпакова П.И. Разработка способа получения синтетических смазочных масел. *Успехи в химии и химической технологии*. 2017;31(12):36–38.

14. Ladero M., de Gracia M., Trujillo F., Garcia-Ochoa F. Phenomenological kinetic modelling of the esterification of rosin and polyols. *Chem. Eng. J.* 2012;197:387–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.053>

15. Emel'yanov V.V., Krasnykh E.L., Portnova S.V. Retention Indices and Sorption Enthalpies of Pentaerythritol and C₂–C₈ Acid Esters on Nonpolar Stationary Phases. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020;94(10):2168–2176. <https://doi.org/10.1134/S003602442010009X>

11. Abdrakhmanova L.K., Rysaev D.U., Aminova G.K., Mazitova A.K. Clarification of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer with an aqueous solution of sodium hypochlorite. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*. 2008;15(4):38–40 (in Russ.).

12. Kolah A.K., Astana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics for the heterogeneously catalyzed esterification of succinic acid with ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(15):5313–5317. <https://doi.org/10.1021/ie0706616>

13. Amirkhanov I.R., Kaleeva E.S., Yazmukhamedova I.M., Dzhabarov G.V., Men'shchikova A.A., Balaeva A.V., Zhila M.Yu., Shpakova P.I. Development of a method for the production of synthetic lube oils. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2017;31(12):36–38 (in Russ.)

14. Ladero M., de Gracia M., Trujillo F., Garcia-Ochoa F. Phenomenological kinetic modelling of the esterification of rosin and polyols. *Chem. Eng. J.* 2012;197:387–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.053>

15. Emel'yanov V.V., Krasnykh E.L., Portnova S.V. Retention Indices and Sorption Enthalpies of Pentaerythritol and C₂–C₈ Acid Esters on Nonpolar Stationary Phases. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020;94(10):2168–2176. <https://doi.org/10.1134/S003602442010009X>

Об авторах:

Емельянов Владимир Владимирович, аспирант кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244.). E-mail: dragonage2rus@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0002-6228-5713>

Красных Евгений Леонидович, д.х.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244.). E-mail: ekras73@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

Фетисов Дмитрий Александрович, магистрант кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244.). E-mail: fetis.dim@gmail.com. <http://orcid.org/0000-0002-5438-2919>

Леванова Светлана Васильевна, д.х.н., профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244.). E-mail: kinterm@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Шакун Владимир Андреевич, к.х.н., доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244.). E-mail: shakyh@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

About the authors:

Vladimir V. Emelyanov, Postgraduate Student, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: dragonage2rus@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0002-6228-5713>

Eugen L. Krasnykh, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Head of the Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: ekras73@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

Dmitriy A. Fetisov, Master Student, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: fetis.dim@gmail.com. <http://orcid.org/0000-0002-5438-2919>

Svetlana V. Levanova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: kinterm@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Vladimir A. Shakun, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: shakyh@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

Поступила: 18.08.2021; получена после доработки: 27.10.2021; принята к опубликованию: 07.02.2022.

The article was submitted: August 18, 2021; approved after reviewing: October 27, 2021; accepted for publication: February 07, 2022.