УДК 677.044.132+661.728.856

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ТЕРЕФТАЛОИЛДИХЛОРИДА ТРИОКТИЛЦИТРАТОМ**© С. Н. Лакеев¹, И. О. Майданова², С. С. Гатауллин³,
Р. З. Миннигулов¹, О. В. Ишалина^{1*}**¹Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.²ООО «Инновационный центр «Химтэк»
Россия, Республика Башкортостан, 450105 г. Уфа, ул. Гагарина, 43/1–29.³ООО «ХИМТЕХ-ИНЖИНИРИНГ»
Россия, Республика Башкортостан, 450077 г. Уфа, ул. Коммунистическая, 80–315.

Тел.: +7 (987) 256 20 53.

*Email: davydova-o-v@mail.ru

Изучена возможность получения сложноэфирного пластификатора реакцией этерификацией триизооктилцитрата с терефталойлхлоридом. Установлено, что помимо целевого эфира образуются триизооктиловый эфир аконитовой кислоты и диоктилтерефталат. Проведена работа по оптимизации условий протекания процесса, показано, что наиболее эффективно процесс нуклеофильного замещения протекает при нагревании триизооктилцитрата с терефталойлхлоридом в присутствии пиридина, который связывает выделяющийся HCl, что позволяет уменьшить температуру реакции, избежать побочных процессов дегидратации и гидролиза и увеличить выход целевого продукта до 85%.

Ключевые слова: лимонная кислота, реакция этерификации, сложноэфирный пластификатор, терефталойлхлорид, эфир аконитовой кислоты.

Одним из основных крупнотоннажных полимеров современной химической промышленности является поливинилхлорид (ПВХ), который представляет собой хрупкий полимер, разрушающийся под воздействием тепла и света. Для придания ПВХ эластичности, морозостойкости, хорошей формуемости используют пластификаторы. Основным пластификатором ПВХ является ди (2-этилгексил) фталат (диоктилфталат, ДОФ). Однако в последнее время наметилась тенденция к сокращению производства и применения ДОФ и других фталатов в связи с их токсичностью, что стимулирует исследования по получению и применению в качестве пластификаторов других сложноэфирных соединений на основе терефталевой, бензойной, янтарной, жирных кислот, производных сахаров и глицерина [1–14]. Хорошей альтернативой ДОФ могут стать эфиры лимонной кислоты (цитраты) [1, с. 15–20].

Эфиры лимонной кислоты в настоящее время применяются как пластификаторы ПВХ при производстве игрушек, пищевых и медицинских изделий. Эти пластификаторы относят к «зеленым», т.к. они являются нетоксичными, биоразлагаемыми и при их производстве используется возобновляемое растительное сырье. Наибольшее применение в промышленности нашли ацетил-три-*n*-бутилцитрат (Citroflex A-4), ацетил-три-*n*-гексилцитрат (Citroflex A-6), *n*-бутил-три-*n*-гексилцитрат (Citroflex B-6). Однако эти пластификаторы имеют ряд

недостатков, что ограничивает область их использования. По сравнению с фталатами, они обладают более низкой термостабильностью, меньшей пластифицирующей способностью, меньшей устойчивостью к миграции и вымыванию растворителями, маслами и мыльными растворами, низкой температурой вспышки [21]. Одной из основных причин является их относительно низкий молекулярный вес. Более высокомолекулярные пластификаторы обладают лучшими низкотемпературными свойствами, меньшей летучестью и экстрагируемостью. В связи с этим, большой интерес вызывают методы получения и пластифицирующие свойства эфиров лимонной кислоты с более высоким молекулярным весом. Так, в литературе описаны методы получения и свойства бистриалкилцитратов, синтезируемых из сложных эфиров лимонной кислоты и хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот [22–25], которые показали хорошие пластифицирующие свойства, низкую летучесть и низкую экстрагируемость из ПВХ-пластиков. Было установлено, что миграция пластификаторов на основе лимонной кислоты из пластика прямопропорционально связана с молекулярным весом и стерическими параметрами молекулы [25].

Целью нашего исследования являлось изучение возможности получения сложноэфирного пластификатора строения (1), основываясь на реакции триизооктилцитрата (2) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (схема 1).

Схема 1

Триизооктилцитрат (**2**) получали при кипячении смеси лимонной кислоты (ЛК) в 2-этилгексаноле (2-ЭГ) при мольном соотношении 2-ЭГ: ЛК = 3,5 : 1 с одновременной отгонкой азеотропа реакционной воды с 2-ЭГ в ловушку Дина–Старка. Процесс вели до тех пор, пока не прекратилось выделение воды (10,5 ч). В качестве катализатора реакции этерификации выступала сама лимонная кислота. После отгонки избытка 2-этилгексанола получили триизооктилцитрат **2** в виде слегка вязкой прозрачной жидкости желтоватого цвета с выходом 92%. Структуру полученного эфира **2** подтвердили спектрами ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C и сравнением их с генерированными в программе ACD.

Продукт **2** без дальнейшей очистки пускали в реакцию с терефталойлхлоридом (ТФХ). Были изучены два метода получения эфира **1**. Первоначально за основу взяли методику получения эфиров цитратов с дихлорангидридами алифатических кислот, описанную в литературе [22; 25], в соответствии с которой смесь **2** и ТФХ в мольном отношении 2:1, соответственно, нагревали при температуре 120–130 °С в течении 10 ч, затем при температуре 150 °С в течении 12 ч. Образование продуктов контролировали по ТСХ. После очистки получили вязкий продукт коричневого цвета с выходом ~ 60%, содержащий ~ 95% эфира **1** и 5% исходного цитрата **2**.

Для подтверждения структуры полученного эфира **1** провели его исследование методами ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Сравнение спектров ^1H и ^{13}C ЯМР с симулированными в программе ACD показали соответствие структуры полученного эфира **1** с предполагаемой.

С целью увеличения выхода **1** и сокращения времени реакции были предприняты попытки оптимизировать процесс путем добавления в реакционную массу пиридина для связывания выделяющегося HCl. Сначала смесь эфира **2** и ТФХ нагрели

при перемешивании до 100 °С, выдержали до полного растворения ТФХ и затем прикапали к вязкой реакционной смеси пиридин. Пиридин использовали с избытком, чтобы он сыграл одновременно роль растворителя для уменьшения вязкости реакционной среды. Затем полученную смесь нагрели до 110–115 °С и перемешивали в течение 10 ч. После нейтрализации и очистки получили очень вязкую темную жидкость с выходом 99,5%. Анализ продукта на жидкостном хроматографе показал, что он содержит ~85% целевого эфира **1** и ~15% исходного цитрата **2**. Попытки осуществить реакцию в других условиях (использование эквивалентного количества пиридина и хлористого метилена в качестве растворителя реакционной массы для уменьшения ее вязкости, использование для связывания триэтиламина или диметиламинопиридина) не дали хороших результатов. Не удалось также достичь полной конверсии исходного цитрата **2**: получается смесь **2** и **1** в соотношении примерно 1 : 4–6, соответственно.

Таким образом, проведенные исследования получения пластификатора формулы **1** реакцией терефталойлхлорида с триизооктилцитратом показали, что процесс является довольно продолжительным по времени. В отсутствие пиридина выход продукта невысокий, т.к. из-за действия высоких температур и кислотности среды (вследствие выделения HCl) параллельно протекают побочные реакции дегидратации и гидролиза **2**. В результате помимо целевого эфира **1** образуются триизооктиловый эфир аконитовой кислоты и диоктилтерефталат (за счет реакции выделяющегося при гидролизе 2-этилгексанола и ТФХ). Наблюдается также появление в реакционной массе взвеси белого кристаллического вещества, которое было идентифицировано как терефталевая кислота.

Схема 2

Для подтверждения образования триизоктилового эфира аконитовой кислоты **3** был проведен встречный синтез этого соединения реакцией лимонной кислоты с 2-этилгексанолом в присутствии катализатора тетраоктилтитаната $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{16})_4$ при кипячении (схема 2) и определены его спектральные характеристики методом ЯМР ^1H и ^{13}C ЯМР.

При использовании пиридина реакция протекает в более мягких условиях и с более высоким выходом продукта, но реакционная масса получается очень вязкой и неоднородной за счет выпадения кристаллического хлорида пиридиния, что создает трудности для эффективного перемешивания. Продукт в обоих случаях получается в виде вязкой жидкости темного цвета и требует дополнительных усилий по очистке и осветлению. Использование в качестве осветлителя активированного угля не дало большого эффекта. Исследование пластифицирующих свойств полученного продукта показало, что он плохо совмещается с ПВХ, вероятно из-за повышенной вязкости. Тем не менее дальнейшие исследования в этом направлении с использованием в реакции с терефталойлхлоридом менее «объемных» цитратов (триметил-, триэтилцитрата) и более мягких условий реакции могут иметь практический интерес для получения новых нетоксичных пластификаторов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «Speckord-M80» (в тонком слое). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт ТМС. ВЭЖХ проводили на хроматографе фирмы «Shimadzu», серия LC-20, колонка C18 Luna, $\lambda = 275$ нм, элюэнт – ацетонитрил. ГЖХ проводили на приборе Shimadzu GC 9A (DB-1, 1-25 m, 80–280 °C (10 °C/мин), $T_{\text{inj}} = 315$ °C). ТСХ проводили с использованием Sorbfil STC-1A 110 μm толщины, силикагель 5–17.

В синтезах использовали технические терефталойлхлорид производства АО «Башкирская содовая компания» (СТО 00203312-014-2014) и 2-этилгексанол по ГОСТ 26624 производства АО «Газпром нефтехим Салават», тетраоктилтитанат по ТУ 2435-053-50284764-2012. Остальные реагенты имели реактивную чистоту.

Синтез триизоктилцитрата. В колбу, снабженную мешалкой, холодильником, насадкой Ди-

на-Старка, термометром загрузили 245.7 г (1.89 моля) 2-этилгексанола и постепенно при перемешивании присыпали 104 г (0.54 моля) лимонной кислоты. Реакционную смесь нагрели до кипения (185–190 °C) и процесс вели до тех пор, пока в ловушке Дина–Старка не перестанет изменяться объем выделяющейся в процессе этерификации воды (10.5 ч). После завершения реакции избыток 2-этилгексанола отогнали под вакуумом. Получили 262.7 г слегка вязкой прозрачной жидкости желтоватого цвета. Выход – 92%. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 1737, 2858–2956, 3503. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): мультиплет 0.7–0.85 (CH_3); мультиплет 1.1–1.35 (CH_2); мультиплет 1.42–1.6 (CH , CH_2); мультиплет 2.63–2.85 ($\text{CH}_2\text{--C=O}$); мультиплет 3.85–4.08 ($\text{CH}_2\text{--O}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 10.52; 13.63; 22.61; 23.02; 23.31; 23.40; 28.50; 28.54; 29.96; 38.23; 38.34; 42.89; 66.86; 68.14; 72.76; 169.61; 169.70; 173.11.

Синтез эфира 1 из терефталойлхлорида и триизоктилцитрата. *Способ 1.* В колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой загрузили 52.9 г (0.1 моль) триизоктилцитрата и 10.2 г (0.05 моль) терефталойлхлорида. Реакционную смесь нагревали при температуре 120–130 °C в течение 10 ч, затем при температуре 150 °C в течение 12 часов. Ход реакции контролировали по ТСХ (петroleumный эфир–этилацетат = 10:1, R_f соединения **2** = 0.6, R_f соединения **1** = 0.75). Полученную реакционную массу разбавили petroleumным эфиром в пропорции 1:1 и промыли несколько раз 5%-ным раствором Na_2CO_3 до нейтральной реакции водного раствора. Промытый продукт отфильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Получили очень вязкий продукт коричневого цвета в количестве 35.10 г (выход 60%). Анализ продукта на жидкостном хроматографе показал, что он содержит 95% диэфира терефталевой кислоты **1** и 5% исходного цитрата **2** (ГЖХ оказалась неинформативной, так как **2** и **1** имеют практически одинаковое время удерживания 22.6–22.7 мин). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 1727, 2861–2960. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): мультиплет 0.71–0.93 (CH_3); мультиплет 1.19–1.36 (CH_2); мультиплет 1.48–1.62 (CH , CH_2); мультиплет 3.38–3.50 ($\text{CH}_2\text{--C=O}$); мультиплет 3.94–4.12 ($\text{CH}_2\text{--O}$); синглет 8.1 (C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 10.78; 10.81; 13.99; 22.88; 23.53; 28.75; 28.81; 29.66; 30.19; 38.43; 38.55; 38.78; 67.31; 68.46; 79.19; 129.77; 134.25; 163.95; 168.87; 169.15.

Способ 2. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром загрузили 180 г (0.34 моль) триоктилцитрата **2** и 34.5 г (0.17 моль) терефталойлхлорида. Полученную смесь нагрели при перемешивании до 100 °С и выдержали 6 ч при этой температуре. За это время хлорангидрид растворился и произошло сильное загустевание смеси. Далее температуру снизили до 80 °С и прикапали 80 мл пиридина, после чего нагрели реакционную массу до 110–115 °С (до видимой конденсации пиридина в холодильнике) и перемешивали при этой температуре 10 ч. Ход реакции контролировали по ТСХ (петролейный эфир–этилацетат = 10:1, R_f соединения **2** = 0.6, R_f соединения **1** = 0.75). По окончании реакционную массу разбавили 200 мл воды, охладили и прилили 400 мл диэтилового эфира. В полученную смесь добавили насыщенный раствор NaHCO_3 до прекращения газовой выделения и нейтральной реакции водной фазы и отфильтровали на фильтре Шотта. Затем отделили органический слой, а оставшийся водный слой экстрагировали трижды 100 мл диэтилового эфира. Объединенные органические экстракты осушили над безводным сульфатом магния, упарили при пониженном давлении и вакуумировали. Получили 201.3 г (99.5%) темно-коричневого вязкого вещества. Анализ продукта на жидкостном хроматографе показал, что он содержит ~85% диэфира терефталевой кислоты **1** и ~15% исходного цитрата **2**. Для очистки полученный продукт растворили в гексане, добавили активированный уголь в количестве 2–5% от объема и отфильтровали на фильтре Шотта с 20 мм слоем силикагеля. Получили прозрачный коричневый раствор. После упаривания получили вязкий, темно-коричневый продукт.

Для оценки пластифицирующих свойств ПВХ эмульсионный по ГОСТ 14039 тщательно перемешали с полученным продуктом в соотношении 1:1, суспензию отвакуумировали для удаления воздуха, затем вылили в чашку Петри слоем 2 мм и поместили в термостат при 180 °С на 8 мин для желатинизации. Образования однородной пленки не наблюдали.

Синтез триизооктилаконитата (3). В колбу, снабженную мешалкой, холодильником, насадкой Дина-Старка, термометром загрузили 98 г (0.51 моля) лимонной кислоты и 232.7 г (1.79 моля) 2-этилгексанола и кипятили смесь в течение 2.5 ч, затем смесь остудили до 130 °С и добавили 1.78 г катализатора $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{16})_4$ (0.003 моля) и кипятили еще 14 ч до прекращения выделения воды в насадке. Избыток 2-этилгексанола отогнали под вакуумом. Куб промыли 15%-ым водным раствором бикарбоната натрия, отделили органический слой (для лучшего разделения добавили бензол). Органический слой осушили сульфатом магния, отфильтровали и упарили растворитель. Получили 158 г (55.6%) темной слегка вязкой жидкости, представ-

ляющей собой смесь веществ. Колоночной хроматографией (SiO_2 , элюент: петролейный эфир – этилацетат, 3:1) из 5.2 г смеси выделили 3.7 г триизооктилаконитата в виде слегка вязкой жидкости оранжевого цвета. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): мультиплет 0.88–0.98 (CH_3); мультиплет 1.25–1.45 (CH , CH_2); мультиплет 1.59–1.70 (CH , CH_2); мультиплет 4.0–4.09 ($\text{CH}_2\text{--C=O}$); мультиплет 4.10–4.19 ($\text{CH}_2\text{--O}$); синглет 6.93 (H--C=C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 10.80; 10.82; 13.89; 22.91; 23.55; 23.63; 28.75; 30.17; 30.24; 33.05; 38.51; 38.56; 67.30; 68.11; 128.91; 139.86; 165.41; 166.02; 169.72.

Работа выполнена на средства Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере – государственной некоммерческой организации в форме федерального государственного бюджетного учреждения, образованной в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 3 февраля 1994 г. №65.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lakeev S. N., Maydanova I. O., Mullachmetov R. F., Davydova O. V. Ester plasticizers for polyvinyl chloride // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. V. 89. №1. P. 1–15.
2. Bai C., Dakka J. M., DeCaul L. C. Methyl-substituted biphenyl compounds, their production and their use in the manufacture of plasticizers // Патент 2014275606. US. 2014.
3. Baugh L. S., Berluche E., Colle K. S., Varma-Nair M., Saleh R. Y. Tetracarboxylic ester plasticizers // Патент 2011257317. US. 2011.
4. Becker H. G., Grass M. Mixture of succinic esters as plasticizer // Патент 2691362. EP. 2014.
5. Biermann U., Jungbauer A., Metzger J. O. Esters of maleinized fatty compounds as plasticizers // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012. Vol. 114. №1. P. 49–54.
6. Bradshaw J. D., Schaefer G. F., Baldwin L. J., Raleigh Jr. R. J., Hollo B. Plasticizer Mixture Of Epoxidized Fatty Acid Glycerin Carbonate Ester And Epoxidized Fatty Acid Esters // Патент 20150057397. US. 2015.
7. Chaudhary B. I., Nguyen B. D., Smith P., Sunday N., Luong M., Zamanskiy A. Bis(2-ethylhexyl)succinate in mixtures with epoxidized soybean oil as bio-based plasticizers for poly(vinylchloride) // Polym. Engin. Sci. 2015. Vol. 55. №3. P. 634–640.
8. Colle K. S., Weber J. F., Godwin A. D. Keto acid esters as PVC plasticizers // Патент 2012171397. US. 2012.
9. Da Silva M. A., Vieira M. G. A., Maçumoto A. C. G., Beppu M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid // Polym. Test. 2011. Vol. 30. №5. P. 478–484.
10. Dakka J. M., Zushma S., Mozeleski E. J., Smirnova D. S., Baugh L. S., Godwin A. D. Reacting cyclopentadiene and maleic anhydride for the production of plasticizers // Патент 20130171385. US. 2013.
11. East A. Esters of anhydrosugar alcohols as plasticizers // Патент 20070282042. US. 2007.
12. Firlotte N., Cooper D. G., Marić M., Nicell J. A. Characterization of 1,5-pentanediol dibenzoate as a potential “green” plasticizer for poly(vinylchloride) // J. Vinyl Addit. Technol. 2009. Vol. 15. №2. P. 99–107.
13. Grass M., Becker H. G. 2,5-Furan dicarboxylates comprising isodecanols, and use thereof // Патент 2470517. EP. 2014.
14. Grass M. Mixtures of diisononyl esters of terephthalic acid, method for the production thereof and use thereof // Патент 2010305255. US. 2010.
15. Chang Y., Ren X. N., Zha F., Wang Y. G., Liu H. W., Chen H. K. Synthesis of Trioctyl Citrate Catalyzed by $\text{SO}_4(2-)/\text{Fe}$

- MMT Solid Super Acid. // Bull. of the Chinese Ceramic Society. 2011. Vol. 1. P. 044–048.
16. Guo J. H., Cu, J. F., Zhou Y. P., Pei J. G., Chen B. B., Yang B. P. Preparation and application of plasticizer octodecyl acyl tributyl citrate // China Plastics Industry. 2011. Vol. 2. P. 027–031.
17. Howard S. Process for making renewable source-based citrate esters and acylated citrate esters // Патент 20130274389. US. 2013.
18. Li Y., Ma H., Deng F. Synthesis and application of environmental plasticizer tributyl citrate // China Plastics Ind. 2012. Vol. 10. P. 005–008.
19. Lin Q., Chen X., Su Y. Synthesis of new-style plasticizer tri(n-amy)l citrate catalyzed by silica gel load-typed catalyst // Appl. Chem. Ind. 2012. Vol. 5. Pp. 031–034.
20. Liu X., Zeng Y. Synthesis of plasticizer trioctyl citrate catalyzed under microwave irradiation // Guangzhou Chem. Ind. 2011. Vol. 4. P. 030–034.
21. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
22. Miksch J., Bauer L. Bis-citric acid esters // Патент 3239555. US. 1966.
23. Miksch J., Bauer L. Composition containing bis-citric acid esters and their use // Патент 3241992. US. 1966.
24. Meng G., Shi J. H. Maleic acid tributyl citrate diester compound and preparation method thereof // Патент 101781213. CN. 2013.
25. Meng G., Yang T., Shi J. H., Zheng A. Q., Liu Y., Wang Q. Synthesis of bis-(tributyl citrate acid) esters as novel green plasticizers. // Adv. Mat. Reseach. 2012. V. 557. P. 1089–1094.

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

A STUDY OF ESTERIFICATION REACTION OF TEREPHTHALOYL DICHLORIDE AND TRIOCTYL CITRATE

© S. N. Lakeev¹, I. O. Maydanova², S. S. Gataullin³,
R. Z. Minnigulov¹, O. V. Ishalina^{1*}

¹*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Innovation Center "Chemteq"
43/1-29 Gagarin Street, 450105 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Chemtech-Engineering
80-315 Kommunisticheskaya Street, 450077 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 242 09 32.

*Email: davydova-o-v@mail.ru

The toxicity of dioctyl phthalate (DOP), the basic large-tonnage plasticizer of PVC stimulates studies on obtaining and use of other ester compounds as plasticizers. A good alternative to DOP can be esters of citric acid (citrates). These plasticizers are referred to as "green", because they are non-toxic, biodegradable, and they produced from renewable plant raw materials. The authors studied the possibility of obtaining an ester plasticizer based on the reaction of triisooctyl citrate with terephthaloyl dichloride. The reaction is rather slow and parallel side processes of dehydration and hydrolysis take place. It was found that triisooctyl ester of aconitic acid and dioctyl terephthalate were formed in addition to the target ester. In order to increase the ester yield and shorten the reaction time, a work was carried out to optimize the process conditions. It is shown that the nucleophilic substitution process is most effective at heating of triisooctyl citrate with terephthaloyl chloride in the presence of pyridine, which binds free HCl. These conditions allowed the authors to reduce the reaction temperature, to avoid side processes of dehydration and hydrolysis, and to increase the yield of the target product to 85%. The study of the plasticizing properties of the obtained product revealed its poor ability to combine with PVC, presumably because of the increased viscosity. Nevertheless, further studies in the direction of using less "volumetric" citrates (trimethyl-, triethyl citrate) and the data gathered on reaction conditions in reaction with terephthaloyl chloride may be of practical interest for the production of new "green" non-toxic plasticizers.

Keywords: citric acid, esterification reaction, ester plasticizer, terephthaloyl dichloride, ester of aconitic acid.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Lakeev S. N., Maydanova I. O., Mullachmetov R. F., Davydova O. V. Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 89. No. 1. Pp. 1–15.
2. Bai C., Dakka J. M., DeCaul L. C. Patent 2014275606. US. 2014.
3. Baugh L. S., Berluche E., Colle K. S., Varma-Nair M., Saleh R. Y. Patent 2011257317. US. 2011.
4. Becker H. G., Grass M. Patent 2691362. EP. 2014.
5. Biermann U., Jungbauer A., Metzger J. O. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012. Vol. 114. No. 1. Pp. 49–54.
6. Bradshaw J. D., Schaefer G. F., Baldwin L. J., Ra-leigh Jr. R. J., Hollo B. Patent 20150057397. US. 2015.
7. Chaudhary B. I., Nguyen B. D., Smith P., Sunday N., Lu-ong M., Zamanskiy A. Polym. Engin. Sci. 2015. Vol. 55. No. 3. Pp. 634–640.
8. Colle K. S., Weber J. F., Godwin A. D. Patent 2012171397. US. 2012.
9. Da Silva M. A., Vieira M. G. A., Maçumoto A. C. G., Beppu M. M. Polym. Test. 2011. Vol. 30. No. 5. Pp. 478–484.
10. Dakka J. M., Zushma S., Mozeleski E. J., Smirnova D. S., Baugh L. S., Godwin A. D. Patent 20130171385. US. 2013.
11. East A. Patent 20070282042. US. 2007.
12. Firlotte N., Cooper D. G., Marić M., Nicell J. A. J. Vinyl Addit. Technol. 2009. Vol. 15. No. 2. Pp. 99–107.
13. Grass M., Becker H. G. Patent 2470517. EP. 2014.
14. Grass M. Patent 2010305255. US. 2010.
15. Chang Y., Ren X. N., Zha F., Wang Y. G., Liu H. W., Chen H. K. Bull. of the Chinese Ceramic Society. 2011. Vol. 1. Pp. 044–048.
16. Guo J. H., Cu, J. F., Zhou Y. P., Pei J. G., Chen B. B., Yang B. P. China Plastics Industry. 2011. Vol. 2. Pp. 027–031.
17. Howard S. Patent 20130274389. US. 2013.
18. Li Y., Ma H., Deng F. China Plastics Ind. 2012. Vol. 10. Pp. 005–008.

19. Lin Q., Chen X., Su Y. Appl. Chem. Ind. 2012. Vol. 5. Pp. 031–034.
20. Liu X., Zeng Y. Guangzhou Chem. Ind. 2011. Vol. 4. Pp. 030–034.
21. Barshtein R. S., Kirilovich V. I., Nosovskii Yu. E. Plastifikatory dlya polimerov [Plasticizers for polymers]. Moscow: Khimiya, 1982.
22. Miksch J., Bauer L. Patent 3239555. US. 1966.
23. Miksch J., Bauer L. Patent 3241992. US. 1966.
24. Meng G., Shi J. H. Patent 101781213. CN. 2013.
25. Meng G., Yang T., Shi J. H., Zheng A. Q., Liu Y., Wang Q. Adv. Mat. Reseach. 2012. Vol. 557. Pp. 1089–1094.

Received 15.01.2018.