

УДК 547.314+547.841

С.М. АКОПЯН, Г.П. ПИРУМЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α -ГАЛОГЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СПИРТАМИ

Изучена скорость образования этиловых эфиров α -алкилаллилокси- и α -алкилпропаргилоксиуксусных кислот взаимодействием эфиров α -алкил- α -галогенуксусных кислот с непредельными спиртами. Показано, что скорость реакции эфиров α -алкил- α -бромпроизводных в 1,45–1,5 раза больше, чем у соответствующих эфиров α -алкил- α -хлорпроизводных. Изучено влияние α -алкильного заместителя на скорость образования целевого продукта.

Ранее нами синтезированы [1–3] этиловые эфиры α -алкилпропаргилоксиуксусных кислот при взаимодействии этиловых эфиров α -алкил- α -галогенуксусных кислот с пропаргильовым спиртом в присутствии натрия в среде абсолютного бензола.

В настоящей работе исследована скорость образования этиловых эфиров α -алкилаллилокси- и α -алкилпропаргилоксиуксусных кислот в зависимости от галогенного атома и алкильного заместителя в исходной карбоновой кислоте.

В качестве модельных исходных веществ были выбраны этиловые эфиры бромуксусной, α -броммасляной, хлоруксусной, α -хлорпропионовой кислот, а в качестве модельных спиртов – аллиловый и пропаргильовый. Все кинетические исследования проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Наши исследования показали, что скорость реакции эфиров α -бромзамещенных кислот с вышеуказанными спиртами в 1,45–1,5 раза больше, чем у соответствующих эфиров α -хлорзамещенных кислот (рис. 1, 2).

Результаты исследования показали, что α -алкильные группы влияют на скорость образования целевого продукта. Так, из рис. 1 видно, что скорость образования эфира α -метилаллилоксиуксусной кислоты в 1,12 раза больше чем у эфира α -изопропилпроизводной, а скорость образования последней – в 1,72 раза меньше, чем у аллилоксипроизводной. Аналогичная закономерность наблюдается и у эфиров α -пропаргилокси- и α -метилпропаргилоксиуксусных кислот ($W_H/W_{CH_3}=1,72$).

$C \cdot 10^3, \text{моль/л}$

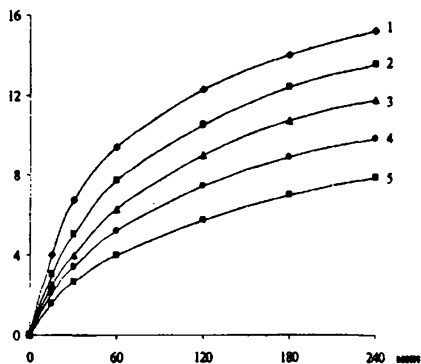


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от α -алкильного заместителя и α -бромного атома исходного вещества. [БУ] – концентрация эфира α -алкил- α -бромуксусной кислоты [АЛС]-аллилового спирта. [ПС] – пропаргилового спирта. [БУ]=[АЛС]=[ХЛУ]=[ПС]=0,3 моль/л. 1. R=H, [БУ]+[АЛС]; 2. R=CH₃, [БУ]+[АЛС]; 3. R=H, [БУ]+[ПС]; 4. R=C₆H₅, [БУ]+[АЛС]; 5. R=CH₃, [БУ]+[ПС].

$C \cdot 10^3, \text{моль/л}$

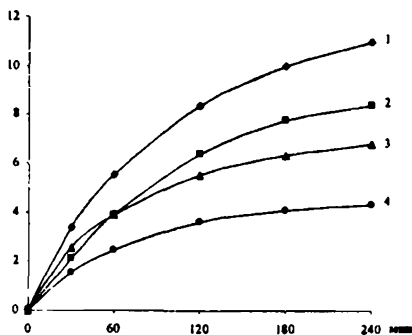


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от α -алкильного заместителя и α -хлорного атома исходного вещества. [ХЛУ] – концентрация эфира α -алкил- α -хлоруксусной кислоты. 1. R=H, [ХЛУ]+[АЛС]; 2. R=CH₃, [ХЛУ]+[АЛС]; 3. R=H, [ХЛУ]+[ПС]; 4. R=CH₃, [ХЛУ]+[ПС].

Экспериментальная часть. Кинетические исследования проводили методом ГЖХ на приборе марки ЛХМ-72М. Колонка – 2000 × 4 мм², насадка – хромсорб-РАW+5%SE-30.

Температура колонки 453–533К, детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий (50–60 мл/мин).

Все пробы, взятые из реактора, обрабатывались водой и экстрагировались эфиром.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 14.11.2001

ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян С.М., Пирумян Г.П., Аветисян Т.В. – Ученые записки, ЕГУ, 2000, № 2, с. 130.
2. Акопян С.М., Пирумян Г.П., Кочарян К.М. – Ученые записки, ЕГУ, 2000, № 1, с. 89.
3. Акопян С.М., Татевосян А.М., Залинян М.Г. – Арм. хим. ж., 1986, т. 32, № 12, с. 751.

Ս.Մ. ՀԱՇՈՐՅԱՆ, Գ.Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ

α -ՀԱԼՈՓԵՆԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՆՆԵՐԻ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԶԿԱԳԵՑԱԾ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է α -ալկիլալիլօքսի- և α -ալկիլպրոպարգիլօքսիբա-
ցախաթթուների էթիլեսթրների առաջացման արագությունը α -ալկիլ- α -հալո-

գենքացախաթթուների էսթերների և ալիլ-, պրոպարգիլ սպիրտների փոխադրեցությունից: Ցույց է տրված, որ α -ալկիլ- α -բրոմքացախաթթվի էսթերների և չհագեցած սպիրտների ռեակցիայի արագությունը 1,45–1,5 անգամ մեծ է α -ալկիլ- α -քլորքացախաթթվի էսթերների ռեակցիայի արագությունից:

Ուսումնասիրված է α -ալկիլ տեղակալիչի ազդեցությունը նպատակային պրոդուկտի առաջացման վրա:

S.M. HAKOPIAN, G.P. PIROUMIAN

INVESTIGATION OF REACTION ABILITY OF α -HALOGENOCARBONIC ACIDS WITH UNSATURATED ALCOHOLS

Summary

It has been shown that the rate of reaction in case of α -alkyl- α -bromacetic acid is 1.45–1.5 times higher, than for α -alkyl- α -chloroacetic acids.

The influence of α -alkyl substitute on the rate of formation of goaled product has been studied.