

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНИТА КУ-2.

IV. О СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ C_3-C_5
 И ПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ C_2-C_4 , А ТАКЖЕ ЦИКЛОАЛКАНОВЫХ
 КИСЛОТ C_5-C_8 И ПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ C_1-C_3

М. Б. ОРДЯН, Я. Т. ЭЙДУС, Р. Х. БОСТАНДЖЯН и А. Е. АКОПЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского и проектного института
 полимеризационных пластмасс

Поступило 5 XII 1969

Исследована реакция гидролиза эфиров жирных кислот C_3-C_5 и предельных спир-
 тов C_2-C_4 , а также циклоалкановых кислот и предельных спиртов C_1-C_3 при 50° в
 присутствии катализатора КУ-2.

Показано, что при гидролизе сложных эфиров жирных кислот с увеличением числа
 атомов углерода в кислотных или алкильных радикалах константа скорости гидроли-
 за уменьшается.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях [1—3] приведены результаты исследова-
 ния гидролиза эфиров уксусной кислоты и спиртов C_1-C_5 , а также ме-
 тиловых эфиров кислот C_2-C_8 жирного ряда в присутствии катионита
 КУ-2 при температуре $35-50^\circ$.

Представляло интерес изучить кинетику гидролиза эфиров жирных
 кислот C_3-C_5 и предельных спиртов C_2-C_4 , а также циклоалкановых
 кислот и предельных спиртов C_1-C_3 . В литературе отсутствуют какие-
 либо данные о кислотном гидролизе этих эфиров.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния
 молекулярного веса и строения указанных эфиров на константу скоро-
 сти их гидролиза в присутствии катионита КУ-2 при 50° .

Экспериментальная часть

Методика проведения опытов и обработка экспериментальных дан-
 ных не отличались от описанных ранее [1—2].

Сложные эфиры жирных кислот C_3-C_5 и предельных спиртов
 C_2-C_4 были синтезированы из соответствующих кислот и спиртов в при-
 сутствии катионита КУ-2 (Н-форма). Эфиры 1-метилциклопентанкар-
 боновой и циклогексанкарбоновой кислот были синтезированы реакцией
 гидрокарбалкокислирования циклогексена [4]. Физические константы
 синтезированных эфиров совпали с литературными данными.

Следует отметить, что начальная реакционная система в наших опытах по гидролизу эфиров циклоалкановых кислот имела гетерогенный характер. Она состояла из водной фазы, в которой частично растворен сложный эфир, и эфирной фазы, в которой растворена вода. Однако уравнение, выведенное для гомогенной системы [2], могло быть использовано для определения констант скорости исследованных нами реакций гидролиза, потому что появление уже в небольших количествах продуктов реакции (спирт и карбоновая кислота) вызывало сильное повышение взаимной растворимости исходных веществ и приводило к гомогенизации системы.

Действительно, уже при 5—7% и более превращении эфира расчет по уравнению [2] давал постоянные константы скорости. Очевидно, что образующаяся карбоновая кислота не оказывала каталитического действия на реакцию, так как в противном случае константа скорости должна была бы расти с увеличением глубины превращения.

Реакционная система содержала твердый катализатор, поэтому можно было ожидать, что уравнение, выведенное для гомогенной системы, будет применимо при протекании реакции только в кинетической области. Действительно, было показано, что при скоростях перемешивания меньше 300 об/мин скорость реакции зависит от интенсивности перемешивания. При гидролизе скорость перемешивания составляла 300 об/мин и реакция протекала в кинетической области.

С другой стороны, при гидролизе тех же эфиров с серной кислотой в качестве катализатора было найдено, что скорость реакции совпадала со скоростью, наблюдаемой при применении эквивалентного количества КУ-2 (Н-форма). Это указывает, что реакция гидролиза в присутствии КУ-2 катализируется протонами или их сольватированными формами и по природе катализирующих ионов можно считать его разновидностью кислотного катализа в гомогенной среде.

Результаты, полученные при гидролизе сложных эфиров циклоалкановых кислот и предельных спиртов C_1 — C_3 , приведены в таблице 1. Как видим, увеличение алкильных (спиртовых) радикалов приводит к уменьшению константы скорости (K); отношение K для метилового и n -пропилового эфиров циклогексанкарбоновой кислоты составляло 2,6, а метилового и изопропилового—6,2.

Таблица 1
Константа скорости реакции гидролиза эфиров
($\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) при 50°

Эфиры кислот	Метиловые	n -Пропиловые	Изопропиловые
Циклогексанкарбоновой	0,113	0,043	0,018
1-Метилциклопентанкарбоновой	0,040	—	—

Таким образом, с увеличением числа атомов углерода алкильных (спиртовых) групп константа скорости гидролиза уменьшается. Из эфи-

ров, содержащих изомерные спиртовые радикалы, эфиры с неразветвленными радикалами гидролизуются с большей скоростью.

Так, для эфиров циклогексанкарбоновой кислоты отношение констант скоростей гидролиза *n*-пропилового и изопропилового составляет 2,4 (табл. 1). Из таблицы 1 видно, что эфир кислоты с третичным углеродным атомом—циклогексанкарбоновой—гидролизуетсся со значительно большей скоростью, чем соответствующий эфир изомерной кислоты с четвертичным углеродным атомом—1-метилциклопентанкарбоновой.

Результаты, полученные при гидролизе сложных эфиров жирных кислот C_3 — C_5 и предельных спиртов C_2 — C_4 , приведены в таблице 2, из которой видно, что с увеличением числа атомов углерода алкильных радикалов нормального строения константа скорости (*K*) гидролиза уменьшается. Так, в ряду эфиров пропионовой кислоты с нормальным строением этиловый эфир гидролизуетсся в 3,9 раза быстрее, чем *n*-пропиловый, в 6,4 раза быстрее, чем *n*-бутиловый, и в 8 раз быстрее, чем *n*-амиловый.

Таблица 2

Константы скорости реакции гидролиза эфиров ($\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) при 50°

Эфиры кислот	Этиловые	<i>n</i> -Пропиловые	Изопропиловые	<i>n</i> -Бутиловые	Изобутиловые	<i>n</i> -Амиловые	Изоамиловые
Пропионовой	0,482	0,123	0,087	0,075	0,046	0,058	0,040
Масляной	0,196	0,091	0,058	0,032	—	—	—
Изомасляной	0,145	0,054	0,034	0,023	—	—	—
Валериановой	0,079	0,060	0,026	0,023	—	—	—
Изовалериановой	0,066	0,032	—	—	—	—	—
Капроновой	0,039	0,026	0,017	—	—	—	—

Аналогичная картина наблюдается при гидролизе эфиров тех же спиртов с масляной и изомасляной кислотами, а также с кислотами C_5 — C_6 . И в этой группе из эфиров, содержащих изомерные алкильные (спиртовые) радикалы, с наибольшей скоростью гидролизуютсся эфиры нормального строения.

Как видим, аналогично влияние числа атомов углерода и строения ацильной группы в этиловых эфирах пропионовой, масляной, изомасляной, валериановой, изовалериановой и капроновой кислот на скорость их гидролиза. При увеличении ацильного радикала на один атом углерода константа скорости уменьшается в 1,2—2,4 раза. Из этиловых эфиров изомерных кислот с большей скоростью гидролизуютсся эфиры кислот нормального строения. Отношение констант скорости гидролиза этиловых эфиров масляной и изомасляной кислот составляло 1,3, валериановой и изовалериановой—1,2.

Сопоставление данных, полученных для эфиров спиртов C_1 — C_5 и кислот с одним и тем же числом атомов углерода, приведено в таблице 3: (K_1/K_2 —отношение констант скоростей гидролиза эфиров нормальной и

изокислот). Из данных таблицы 3 видно, что эфиры кислот нормального строения гидролизуются с большей скоростью, чем эфиры изомерных кислот.

Таблица 3

Э ф и р	K_1/K_2	
	масляной : изомас- ляной	валериановой : изовалери- ановой
Этиловый	1,3	1,2
n-Пропиловый	1,7	1,8
Изопропиловый	1,7	—
n-Бутиловый	1,4	—

КУ-2 ԿԱՏՈՆԻՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

IV. C_2-C_4 շաղկապ սպիրտների եւ C_3-C_6 չարագանի շարքի կարբոնաթթուների էսթերների, ինչպես նաեւ C_1-C_3 շաղկապ սպիրտների եւ C_6-C_6 ծիկլոպենտանի կարբոնաթթուների էսթերների շիֆոլիզմաւն արագութեամբ մասնա-

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Յ. Ս. ԷՅԴՈՒՍ, Ռ. Խ. ԲՈՍՏԱՆԺՅԱՆ և Ա. Ե. ԱԿՈՊՅԱՆ

Ա մ փ ք ւ փ ք ւ փ

Ուսումնասիրվել է КУ-2 կատիոնիտի ներկայությամբ պրոպիոնաթթվի, կարագաթթվի, իզոկարագաթթվի, վալերիանաթթվի, իզովալերիանաթթվի, կապրոնաթթվի և C_2-C_4 հագեցած սպիրտների էսթերների, ինչպես նաև ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի, 1-մեթիլ-ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի և C_1-C_3 հագեցած սպիրտների էսթերների հիդրոլիզը 50° -ում:

Ցույց է տրված, որ ճարպային շարքի կարբոնաթթուների էսթերների հիդրոլիզի ժամանակ ինչպես սպիրտային, այնպես էլ թթվային ռադիկալում ածխածնի ատոմների թվի մեծացումով հիդրոլիզի արագության հաստատունը նվազում է: Իզոմեր էսթերներից ամենից արագ հիդրոլիզվում են նորմալ շղթա ունեցող էսթերները: Ցույց է տրված, որ ցիկլոպենտանային կարբոնաթթուների էսթերների հիդրոլիզի ժամանակ ածխածնի ատոմների թվի մեծացումը ալկիլ (սպիրտային) ռադիկալի մեջ բերում է հիդրոլիզի արագության հաստատունի նվազման: Իզոմեր էսթերներից ամենից արագ հիդրոլիզվում են նորմալ շղթա ունեցող էսթերները:

Երրորդային ածխածին պարունակող էսթերները (ցիկլոհեքսանկարբոնաթթու) հիդրոլիզվում են ավելի արագ, քան համապատասխան չորրորդային ածխածին պարունակող էսթերները (1-մեթիլցիկլոպենտանկարբոնաթթու):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 632 (1966).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Бостанджян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 873 (1967).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Бостанджян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 21, 728 (1968).
4. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, М. А. Каневская, Л. А. Шокина, Арм. хим. ж., 19, 281 (1966).