

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.938+547.458.82+661

**Кинетика гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот
 в присутствии катионита КУ-2. I.**

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян и А. Е. Акопян

Гидролиз сложных эфиров протекает обычно в присутствии катализаторов кислотного-основного характера. Ранее исследовался гидролиз метилацетата под действием серной кислоты и катионитов [1].

За последнее время ионообменные смолы привлекают внимание исследователей, так как они с успехом применяются в реакциях, идущих в условиях кислотного-основного катализа [2]. В этом отношении особый интерес представляют исследования Исагулянца [3] в области алкилирования фенолов, этерификации, ацеталирования, дегидратации спиртов и полимеризации олефинов.

Ранее было показано, что катионит КУ-2 активнее и каталитически более стоек в реакции гидролиза метилацетата, чем КУ-1 [1].

В настоящем сообщении приводятся результаты сравнительного кинетического исследования гидролиза метиловых эфиров жирных карбоновых кислот разных молекулярных весов и строения под действием катионита КУ-2 в качестве катализатора.

Экспериментальная часть

Гидролиз метиловых эфиров проводился в четырехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Катализатор — катионит КУ-2 (Н-форма) брали в количестве 15 вес. % от общей реакционной смеси. Скорость реакции определяли титрованием 0,1 н раствором едкого натра 1 мл пробы, которую отбирали через определенный промежуток времени и разбавляли дистиллированной водой.

Проведен гидролиз метиловых эфиров уксусной, масляной, валеариановой, изовалеариановой, триметилуксусной, α, α -диметилмасляной и циклопентанкарбоновой кислот.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

K — константы скорости (в $\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) вычислялись по уравнению

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

где a и b — начальные концентрации (в г—мол./л) воды и эфира в реакционной смеси, t — время от начала реакции в минутах, x — количество образовавшейся карбоновой кислоты за время t (в г—мол./л).

Из данных таблицы 1 видна зависимость константы скорости гидролиза метиловых эфиров при 50° от их молекулярного веса и строения углеродного скелета. При переходе от уксусного эфира к масляному константа скорости уменьшается в 5 раз, при переходе же от масляного к валериановому — всего в 1,18 раза. Для трех эфиров кислот состава C_5 : валериановой, триметилуксусной и изовалериановой отношение констант равно 3,29:1,31:1, соответственно. Таким образом, наиболее легко гидролизуется эфир кислоты нормального строения, а разветвление, даже отдаленное от карбметоксильной группы, приводит к резкому замедлению реакции. Эфиры циклопентанкарбоновой и α,α -диметилмасляной кислот имеют одно и то же число атомов углерода в молекуле, однако отношение их констант составляет 6:1. Из двух эфиров α,α -диметилалкановых кислот — триметилуксусной и α,α -диметилмасляной первый гидролизуется в данных условиях в 8 раз быстрее, чем второй.

Метиловый эфир кислоты	Константа скорости гидролиза $K \cdot 10^4$
	50°
Уксусной*	2,182
Масляной	0,444
Валериановой	0,375
Триметилуксусной	0,150
Изовалериановой	0,114
Циклопентанкарбоновой	0,112
α,α -диметилмасляной	0,019

* Константа скорости гидролиза метилового эфира определялась и при 40° ($K \cdot 10^4 = 1,105$) и 30° ($K \cdot 10^4 = 0,689$).

Ереванский отдел
«Арминхимпроекта»

Поступило 16 XII 1964

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян, Научн.-техн. сборник, серия «Химия и химическая технология», ГНТК Совета Министров АрмССР, 1961, № 2, 3, 1962, № 1, 7.
2. S. A. Bernhard, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 75, 1798, 5834 (1953); Японский патент 4870 (1952) [С. А. 48, 8815 (1954)]; 1273 (1954) [С. А., 49, 11687 (1955)]; 2717 (1953) С. А., 49, 2499 (1955)]; патент США 2. 719.166 (1955) [С. А., 50, 8712 (1956)]; Японский патент 9064 (1955) [С. А. 52, 1205 (1958)].
3. В. И. Исагулянц, Труды Моск. ин-та, Нефтехим. и газ. пром. им. И. М. Губкина, № 24, 286 (1957); № 28, 68 (1960); хим. пром. № 5, 84 (1958); В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова, С. К. Иванов, Труды Грозн. нефт. ин-та, № 23, 137 (1960); В. И. Исагулянц, А. Десукки, ДАН АрмССР, 34, 197 (1962); В. И. Исагулянц, Н. А. Славская, ЖПХ, 33, 953 (1960).