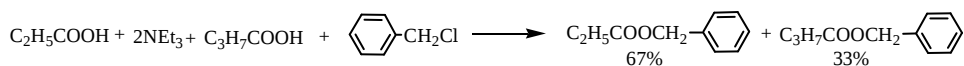


УТОЧНЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОЙ СИЛЫ АНИОНОВ  
ПРОПИОНОВОЙ И МАСЛЯНОЙ КИСЛОТ

В современной органической химии установилось мнение, согласно которому, индукционный эффект алкильных групп передается вдоль цепи атомов, ограничиваясь 2-3 простыми связями С-С [1,2]. Недавно нами было показано, что это мнение не соответствует действительности – такое влияние групп отражается на поведении молекул даже на расстоянии 8-10 связей [3]. Если сказанное имеет общее приложение, то его нужно принимать как сигнал для уточнения или пересмотра многого из того, что до сих пор считалось незыблемой истиной. Например, к этому числу можно отнести данные литературы, согласно которым, пропионовая кислота наделена меньшей кислотностью ( $pK_a=4,88$ ), чем масляная ( $pK_a= 4,82$ ) [4]. Возможной причиной этого факта могло быть то нивелирование эффектов алкильных групп, о котором декларируется в учебной литературе [1-4]. Этому могло способствовать также превышение ошибки эксперимента над разностью эффектов заместителей, влияющих на свойства карбоксильной группы.

Нам показалось, что для внесения некоторой ясности в эту проблему можно использовать обнаруженную нами закономерность распространения индукционного эффекта алкильных групп на сверхдальние расстояния [3]. В частности, альтернативой могло стать конкурентное алкилирование пропионовой и масляной кислот хлористым бензилом. Ожидалось, что таким образом удастся, помимо получения доказательств о влиянии индукционного эффекта алкильных заместителей на больших расстояниях, внести уточнения в данные об относительной кислотности пропионовой и масляной кислот.

Однако, вопреки логике, экспериментальная проверка версии дала неожиданные результаты. Взаимодействие проводилось в условиях, описанных в литературе.



Это – нагревание смеси эквимольных количеств бензилхлорида с пропионовой и масляной кислот в присутствии двойного мольного количества

134

триэтиламина при 100-120°C. Выделение продуктов реакции также осуществлено по стандартной методике. Выяснилось, что в результате реакции образуется смесь бензиловых эфиров кислот в соотношении 67:33 с преобладанием именно эфира пропионовой кислоты.

Из этого факта следовало, что большей электронодонорной силой наделен анион не масляной, а пропионовой кислоты. Такой результат находится в явном противоречии как с классическими, так и с новейшими представлениями ионно-парной версии механизмов органических реакций [1-3]. Для достоверности отнесения структур каждый из эфиров был получен встречным синтезом – этерификацией кислот бензиловым спиртом.

Причина этого противоречия теории и эксперимента выясняется.

### Экспериментальная часть

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировался на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе  $\text{DMCO-d}_6\text{-CCl}_4$ , 1:3, внутренний стандарт – ТМС.

**Бензиловые эфиры пропионовой и масляной кислот.** Смесь 3,15 г (0,025 моля) бензилхлорида, 1,85 г (0,025 моля) пропионовой кислоты, 2,2 г (0,025 моля) масляной кислоты, 7,4 мл (0,05 моля) триэтиламина кипятили с обратным холодильником 20 ч. Охладили, экстрагировали толуолом, высушили над сульфатом натрия. После удаления толуола остаток перегнали под вакуумом. Выход бензиловых эфиров пропионовой и масляной кислот 4 г с т. кип. 112-113°C (13 мм рт ст). Соотношение интегралов протонов метильных групп бензиловых эфиров пропионовой и масляной кислот составляет 67:33.

**Бензиловый эфир пропионовой кислоты.** Смесь 2 мл пропионовой кислоты, 3 мл бензинового спирта, 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты кипятили с обратным холодильником 20 ч, охладили, обработали водным раствором карбоната натрия, экстрагировали толуолом, высушили над сульфатом натрия. После удаления толуола остаток перегнали в вакууме. Выход бензинового эфира пропионовой кислоты с т.кип. 110-111°C (13 мм рт ст) составляет 3 г (83 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (диметилсульфоксид- $\text{d}_6$ ),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1,18 t (3H, J=9,5,  $\text{CH}_3$ ), 2,38k (2H, J=9,5,  $\text{CH}_2\text{C=O}$ ), 5,05s (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7,28m (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Бензиловый эфир масляной кислоты.** По вышеописанной методике из 2 мл масляной кислоты, 3 мл бензинового спирта, 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты получили 3,2 г (82,5%) бензинового эфира масляной кислоты с т.кип. 130-131°C (13 мм рт ст). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (диметилсульфоксид- $\text{d}_6$ ),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 0,8t(3H, J=9,5,  $\text{CH}_3$ ), 1,68m (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,3m (2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,05s (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7,25m (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՎԻ ԵՎ ԿԱՐԱԳԱԹՎԻ ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ  
ԷԼԵԿՏՐՈՆՈՐՈՒԹՅԱՆ ՃՇԳՐՈՒՄ**

**Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պրոպիոնաթվի և կարագաթվի բենզիլային էսթերների ստացումը բենզիլքլորիդից՝ տրիէթիլամինի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ հակառակ ալկիլ խմբերի ինդուկցիոն էֆեկտի, մրցակցային պայմաններում ռեակցիայի հիմնական արգասիքը լինում է հատկապես պրոպիոնաթվի էսթերը: Այս առեղծվածի պատճառները բացահայտվում են:

**THE PROPIONIC AND BUTYRIC ACIDS ANIONS ELECTRON DONATIC  
FORCE CORRECTION**

**K. A. PETROSYAN**

It was investigated the propionic and butyric acids benzylation reactions under the influence of triethyl amine. Therefore it was shown that in the competition reaction condition the mixture of benzyl esters are generated in the proportion 67:33 consisting mainly from the benzyl propionate. The elucidation of this unexpected electronic effect result is in progress.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, с. 1056.
- [2] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 688.
- [3] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.* // Хим. ж. Армении, 2006, 59, №1, с. 95.
- [4] *Физер А., Физер М.* Органическая химия. М., Химия, т. 1, 1970, с. 422.

Институт органической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

**К. А. ПЕТРОСЯН**

Поступило 12 IV 2006