

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ТИОНИЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА

А.Н. Бояндин, Е.Н. Тюлькина, А.А. Суханова, Н.Л. Ертилецкая  
Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика  
М.Ф. Решетнева, 660059, Россия, г. Красноярск, ул. Семафорная, 433/1.  
E-mail: boyandin@biopolymer.pro

Для сложных эфиров известны частные случаи взаимодействия с хлористым тионилем; это, в частности, реакция получения 4-хлорбутирилхлорида из  $\gamma$ -бутиролактона в присутствии хлорида цинка<sup>1</sup>, а также обнаруженная способность смеси этилацетата с тионилхлоридом экзотермически реагировать между собой в цинковой таре<sup>2</sup>.

В работе исследована способность сложных эфиров первичного и вторичного спиртов – бутилацетата и L-ментилацетата (2-изопропил-5-метилциклогексилацетата), – а также полиэфиров гидроксикарбоновых кислот (поли-L-лактида (ПЛ), поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), поли- $\epsilon$ -капролактона (ПКЛ)), взаимодействовать с  $\text{SOCl}_2$  в присутствии галогенидов (хлорида или бромида) цинка.

При реакции бутилацетата с  $\text{SOCl}_2$  в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  (50°C; молярные соотношения реагентов и катализатора 5:25:1, соответственно) в качестве основного продукта методом ГХ/МС идентифицирован 1-хлорбутан, с минорной примесью (5-7%) 2-хлорбутана. Для L-ментилацетата основным продуктом являлся 2-хлор-1-изопропил-4-метилциклогексан (91%) – продукт замещения ацетильной группы атомом хлора; минорные примеси представляли собой смесь замещенных циклогексенов.

При использовании в качестве катализатора  $\text{ZnBr}_2$  в продуктах реакции обнаружены примеси бромзамещенных углеводородов (1-бромбутана и 2-бром-1-изопропил-4-метилциклогексана в случае бутилацетата и L-ментилацетата, соответственно), что позволяет предполагать протекание реакции по ионному механизму с включением галогена из промежуточного катиона  $\text{ZnHal}_3^+$ .

Исследована деградация полиэфиров в  $\text{SOCl}_2$  в присутствии  $\text{ZnHal}_2$ . Для ПЛ в этих условиях снижения молекулярной массы не наблюдалось, вероятно, вследствие стерических препятствий из-за близко расположенных сложноэфирных групп в полимерной цепи. В случае ПГБ и ПКЛ получены олигомеры с минимальной средневесовой молекулярной массой, соответственно, 8,5 и 6,8 кДа в случае использования в качестве катализатора  $\text{ZnCl}_2$ , и 4,7 и 6,8 кДа – при использовании  $\text{ZnBr}_2$ . Показано формирование хлоралкильных и хлорангидридных групп на концах олигомерных цепей. В качестве низкомолекулярных продуктов деструкции зарегистрированы соответствующие хлорангидриды хлорзамещенных кислот.

Таким образом, взаимодействие алифатических сложных эфиров с тионилхлоридом в присутствии галогенидов цинка, приводящую к формированию в месте разрыва цепи галогенангидридной и галогеналкильной групп, можно рассматривать как универсальную для сложных эфиров первичных и вторичных спиртов реакцию, хотя она и может быть ограничена стерическими факторами.

### Библиографический список

1. Reppe W. Äthinylierung VI / W. Reppe // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1955. – Vol. 596. – P. 158–224 (In Deutsch).
2. Wang S.S.Y. Investigation of a thermal runaway hazard-drum storage of thionyl chloridel/ethyl acetate mixture / S.S.Y. Wang, S. Kiang, W. Merkl // Process Safety Progress. – 1994. – Vol. 13. – P. 153–158.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEFE-2020-0015.