

## R-23

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ТИОНИЛХЛОРИДОМ,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ**

**А. Н. Бояндин, Е. Н. Тюлькина, А. А. Суханова**

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика  
М. Ф. Решетнева, 660059, Россия, г. Красноярск, ул. Семафорная, 433/1*

E-mail: boyandin@biopolymer.pro

Известно, что реакция сложных эфиров с тионилхлоридом может катализироваться хлоридом цинка, приводя к формированию ацилхлоридных и алкилхлоридных групп в месте разрыва цепи<sup>1</sup>. В данной работе исследована способность галогенидов ряда металлов – FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> и GdCl<sub>3</sub>, – катализировать реакцию SOCl<sub>2</sub> со сложными эфирами первичного, вторичного и ароматического спирта – *n*-гептилбутиратом, L-ментилацетатом и бензилбутиратом, соответственно. При умеренном нагревании (50°C) каталитическую активность проявляли галогениды железа, цинка и олова. В случае с бензилбутиратом реакция полностью проходила за один час при комнатной температуре (таблица 1). Гептилбутират и ментилацетат реагировали значительно медленнее: за 7 дней прореагировало от 48 до 95% сложных эфиров. Наиболее эффективными катализаторами оказались галогениды цинка для бензилбутирата и гептилбутирата, и FeCl<sub>3</sub> для ментилацетата. Хлориды других металлов не обладали заметной каталитической активностью.

Основными алкилгалогенидными продуктами реакции в случае бензилбутирата, гептилбутирата и ментилацетата были, соответственно, бензилхлорид, 1-хлоргептан (примеси 2-хлоргептана) и 2-хлорментан (примеси *p*-цимола и замещенных непредельных производных циклогексена). В присутствии бромида цинка отмечалось образование минорных примесей соответствующего алкилбромида. Таким образом, изменяя условия реакции, можно как получать из сложных эфиров алкил- и ацилхлориды, так и селективно расщеплять бензиловые эфиры в присутствии других сложных эфиров.

**Таблица 1** – Реакция сложных эфиров с тионилхлоридом

Сложный	Катализатор	Время	Вступило в	Основной	Примечание
ББ	FeCl <sub>3</sub>	1 час	100	–	Смесь продуктов
ББ	ZnCl <sub>2</sub>	1 час	100	100 (БХ)	
ББ	ZnBr <sub>2</sub>	1 час	100	86 (БХ)	1,6% бензилбромида
ББ	SnCl <sub>2</sub>	1 час	100	98 (БХ)	
ГБ	FeCl <sub>3</sub>	7 дней	48	80 (1-ХГ)	9,1% 2-ХГ
ГБ	ZnCl <sub>2</sub>	7 дней	70	96 (1-ХГ)	1,4% 2-ХГ
ГБ	ZnBr <sub>2</sub>	7 дней	73	86 (1-ХГ)	3,4% 1-БГ; 1,2% 2-ХГ
ГБ	SnCl <sub>2</sub>	7 дней	48	74 (1-ХГ)	3,1% 2-ХГ
МА	FeCl <sub>3</sub>	7 дней	95	73 (ХМ)	4,9% Ц
МА	ZnCl <sub>2</sub>	7 дней	51	51 (ХМ)	1,6% Ц
МА	ZnBr <sub>2</sub>	7 дней	61	47 (ХМ)	7,3% 2-БМ; 0,8% Ц
МА	SnCl <sub>2</sub>	7 дней	87	59 (ХМ)	2,6% Ц

ББ – бензилбутират; ГБ – *n*-гептилбутират; МА – L-ментилацетат; БХ – бензилхлорид; ХГ – хлоргептан; ХМ – хлорментан; БГ – бромгептан; Ц – *n*-цимол

#### Библиографический список

1. Boyandin A.N. Reaction of bacterial poly-3-hydroxybutyrate with thionyl chloride in the presence of zinc chloride, and the preparation of chlorine-containing oligomers / A N. Boyandin // *Macromol.* – 2023. – Vol. 3, No. 3. – P. 421-430.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEFE-2024-0027.*