

различных иницирующих систем // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1973. – №6. – С. 1354-1357.

8. Freidlina R.Kh., Velichko F.K. synthetic applications of hemolytic addition and telomerization reactions of bromine-containing addends with unsaturated compounds containing electron-withdrawing substituents // Synthesis. – 1977. – №3. – P. 145-154.

9. Величко Ф.К., Амриев Р.А., Фрейдлина Р.Х. Гомолитическое присоединение дихлормалонового эфира к метилакрилату // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1977. – №6 – С. 1455-1456.

#### **Түйіндеме**

*Бұл жұмыста темір пентакарбонилі - диметилформамид жүйесінің қатысуында жүретін диэтилдихлормалонаттың этилен, винилхлорид және метилакрилатпен радикалды реакциялары талдан қорытылған. Бұл реакциялардың маңызды полифункционалды хлорлы қосылыстарды түзетіндігі көрсетілген.*

#### **Resume**

*In this article are generalized radical reactions of dimethyldichloromalonate with ethylene, vinylchloride and methylacrilate in whitness of system pentacarbonil of ferric +dimethylformamid. It is shown that these reactions bring about formation important polyfunctional chloral-containing joins.*

ӘОЖ 547-326:542.9

## **АКРИЛ ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ МЕТИЛДИБРОМАЦЕТАТ ПЕН МЕТИЛ – А,А – ДИБРОМПРОПИОНАТТЫ РАДИКАЛДЫ ҚОСЫП АЛУЫ**

**Р.Ә. Әміреев, А.Д. Сатыбалдин**

*С. Торайғыров ат. Павлодар мемлекеттік университеті*

Радикалды қосып алу реакцияларында қанықпаған қосылыстардың электрофилді аддендтермен әрекеттесуге қабілеттілігіне қос байланыстың жанындағы орынбасушы едәуір ықпал тигізеді [1]. Алкендердің молекулаларында қос байланыстың жанындағы көміртек атомы полярлы орынбасушымен байланысқан болса олардың алкил радикалдарымен әрекеттесу қабілеттілігіне ежүлі әсерін тигізеді [2]. Соңғы жылдары қос байланыстың жанында электрондонорлы орынбасушысы бар қанықпаған

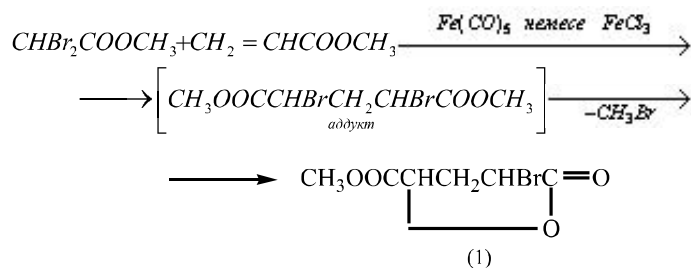
қосылыстардың электрофилді галогенді аддендтерді радикалды қосып алу реакциялары бойынша көптеген зерттеулер жүргізілген. Ал қос байланыстың жанында электронакцепторлы орынбасушысы бар қанықпаған қосылыстардың құрамында галоген атомдары бар электрофилді аддендтерді радикалды қосып алу реакциялары салыстырмалы аз зерттелген. Бұл қос байланыстың жанындағы электрондонорлы орынбасушының қос байланыстың электрофилді аддендпен әрекеттесу қабілеттілігін күшейтетіндігіне, ал электронакцепторлы орынбасушының қос байланыстың реакцияласуға қабілеттілігін азайтуына байланысты болуы мүмкін.

Кәдімгі радикал түзуші заттар – пероксидтер мен азоқосылыстардың этилен және электрондонорлы орынбасушылармен белсендірілген қанықпаған қосылыстардың әртүрлі галогенді аддендтерді босрадикалды қосып алуын тиімді инициирлейтіндігі белгілі [3].

Электрофилді қанықпаған қосылыстар – метилакрилат пен метилметакрилаттың үш – бутилпероксид немесе бензоилпероксидтің қатысуында метилдибромацетат пен метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионатты қосып алуы іс жүзінде қиын жүреді және реакциялардың өнімдері өте аз мөлшерде түзіледі. Ал инициаторлар ретінде темірдің пентакарбонилін  $Fe(CO)_5$  немесе  $FeCl_3$  пайдаланғанда бұл реакциялар жақсы жүреді және жеткілікті мөлшерде өнімдер түзіледі [4,5]. Метилдибромацетаттың метилакрилат және метилметакрилатпен реакциясы құрамында темірдің қосылыстары бар әртүрлі тотығу – тотықсыздану жүйелерінің жәрдемімен де жүргізіледі [6].

Метилдибромацетат пен метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионаттың акрил жүйелерімен (метилакрилат, метилметакрилат) реакциялары темір пентакарбонилі немесе темір (III) хлоридінің қатысуында зерттелді. Метилдибромацетат пен метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионатты  $Fe(CO)_5$  немесе  $FeCl_3$  қатысуында метилакрилат және метилметакрилаттың қосып алуы нәтижесінде тек лактон түзіледі. Мұнда лактондар  $150^\circ$  температурада темір қосылыстарының әсерімен сәйкес аддуктардан түзілуі мүмкін.

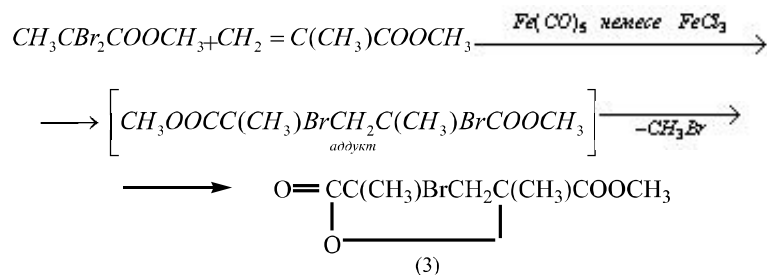
Метилакрилаттың  $Fe(CO)_5$  немесе  $FeCl_3$  қатысуында метилдибромацетатпен реакциясының нәтижесінде тек лактон –  $\alpha$  – бром –  $\gamma$  – карбметоксибутиролактон (1) түзіледі.





және метил тобы болатын аддуктың оңай лактонға яғни циклді қосылысқа айналатындығын болжап айтуға болады.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  немесе  $\text{FeCl}_3$  инициаторларының қатысуында метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионаттың метилметакрилатпен реакциясы нәтижесінде де тек лактон –  $\alpha$  – бром –  $\alpha, \gamma$  – диметил –  $\gamma$  – карбметоксибутиролактон (3) түзіледі.



Бұл реакцияда тек лактонның (3) түзілуін құрамында үшіншілік көміртегі жанында екі бром атомы бар аддуктың лактонға оңай айналатындығымен түсіндіруге болады.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей бұл реакцияларда түзілетін лактондардың шығымы  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  немесе  $\text{FeCl}_3$  инициаторларының реакцияны жүргізуге алынған мөлшеріне байланысты. Түзілетін лактондардың шығымы бұл инициаторларды 3 – 4 мол.% – тік мөлшерде алғанда жоғары болады. Метилдибромацетаттың метилакрилат және метилметакрилатпен, метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионаттың метилакрилатпен реакцияларында лактондар 50 – 80 % – тік шығыммен (теория жүзінде) түзіледі. Ал метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионаттың метилметакрилатпен реакциясында лактон салыстырмалы аз мөлшерде түзіледі (20 – 25 %). Бұл жағдайда метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионаттың метилметакрилатпен реакциясында радикалын метилметакрилаттың қосыпалу сатысында кеңістік қиыншылығы болатындығымен түсіндіруге болады.

Талқыланып отырған реакцияларда темір пентакарбонилі мен темір (III) хлоридінің инициатор ретінде тиімділігі реакцияны жүргізу температурасына байланысты екендігі анықталды. 70° температурада  $\text{FeCl}_3$  қатысуында метилдибромацетаттың метилакрилат және метилметакрилатпен реакциясы жүрмейді. Бұл жағдайда темір (III) хлориді  $\text{CH}_3\text{BrCOOCH}_3$  радикалын түзбеуі мүмкін. Жалпы алғанда қосыпалу реакцияларында  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  пен  $\text{FeCl}_3$  тиімділігі жөнінен айырмашылығы тек 70° температурада ғана болуы мүмкін. Бұл температурада  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  темір (III) хлоридіне қарағанда тиімді инициатор болып табылады. Ал бұдан жоғары температурада (мысалы 150°) жоғарыда көрсетілген реакцияларда  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  пен  $\text{FeCl}_3$  инициирлеуші әсері жөнінен елеулі айырмашылығы жоқ деуге болады.

Сонымен акрил жүйелерінің метилдибромацетат пен метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионатты радикалды қосыпалу реакцияларында темірдің пентакарбонилі мен темір (III) хлориді тиімді инициаторлар болып табылады.

### ӘДЕБИЕТТЕР

1. Кедоген Д.Ж., Перкинс М. Реакции алкенов с радикалами и карбенами. В кн. “Химия алкенов” // Л.: Химия. – 1969. – 755 с.
2. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов // М.: Мир. – 1977. – 606 с.
3. Уоллинг Ч., Хойзер Э. Свободнорадикальные реакции присоединения к олефинам с образованием углерод – углеродных связей. В сб. “Органические реакции”, Т.13 // М.: Мир. – 1966. – 490 с.
4. Фрейдлина Р.Х., Величко Ф. К., Амриев Р.А. Присоединение метилдибромацетата к метилакрилату в присутствии соединений железа и перекисных инициаторов в различных растворителях // Докл. АН СССР. – 1969. – Т.187, №2. – С. 350–353.
5. Амриев Р.А., Величко Ф.К., Фрейдлина Р.Х. Присоединение эфиров  $\alpha, \alpha$  – дибромкарбоновых кислот к акриловым системам в присутствии соединений железа // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1970. – №5. – С. 1172 – 1174.
6. Величко Ф.К., Амриев Р.А. Присоединение метилдибром – и метилтрибромацетата к акриловым соединениям в присутствии различных иницирующих систем // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1973. – №3. – С. 592–595.

#### Резюме

*В работе обобщены материалы по радикальному присоединению метилдибромацетата и метил –  $\alpha, \alpha$  – дибромпропионата к метилакрилату и метилметакрилату и показано, что эти реакции в присутствии  $Fe(CO)_5$  или  $FeCl_3$  приводят к образованию лактонов.*

#### Resume

*In this research materials about radical addition of methyl dibromacetate and methyl –  $\alpha, \alpha$  – dibrompropionate to methylacrylate and methylmetacrylate are generalized, and it shows that these reactions in presence of  $Fe(CO)_5$  or  $FeCl_3$  result to formation of lactones.*