

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+543.852.6

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ α -АЛКИЛ- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

С. М. АКОПЯН, С. В. АРАКЕЛЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 II 1975

Нами было изучено взаимодействие α -алкил- γ -валеролактонов с алюмогидридом лития (АГЛ), приводящее к 2-алкил(арил)пентандиолам-1,4 [1].

В настоящей работе изучена кинетика этой реакции в интервале температур 20—45°C. Известно, что при исследовании реакций восстановления комплексными гидридами кинетические определения затруднены ввиду их быстрого протекания [2].

Нами было установлено, что гидрирование α -алкил- γ -валеролактонов АГЛ в растворах тетрагидрофурана или диэтилового эфира протекает очень быстро—за 5—10 мин., образуется 60—67% продукта. Для проведения кинетических исследований в качестве растворителя был выбран дибутиловый эфир, в котором реакция протекает с измеримой скоростью. За скоростью реакции следили методом ГЖХ.

Взятые из реактора пробы обрабатывались 3М раствором серной кислоты, после чего из верхнего органического слоя бралась проба.

Исследования проводились на хроматографе ХЛ-69, размер колонки 2000×5 мм, твердый носитель, хроматон N, неподвижная фаза SE-301, газ-носитель—гелий (60 мл/мин), ток через катарометр 110 ма, температура колонки 150—160°. Все измерения, связанные с вариациями концентраций и температур проведены на примере α -бутил- γ -валеролактона. Рис. 1 показывает зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации LiAlH_4 (ЛАН). Из рис. 1 и 2 следует, что скорость начального периода реакции описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = K[\text{ЛАН}],$$

где (ЛАН)—начальная концентрация алюмогидрида лития. Построен график в координатах $\lg \frac{c_0}{c_0-x}$ —время, где c_0-x —текущая концентрация исходного вещества (моль/л), и вычислены константы скорости реакции при различных температурах.

Данные приведены в таблице.

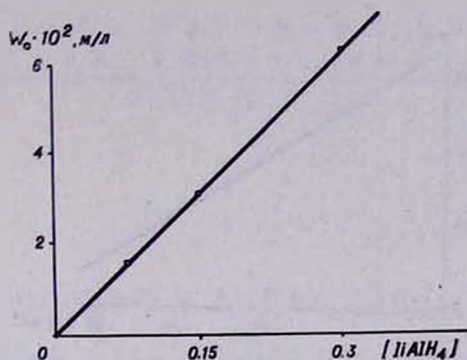


Рис. 1. Зависимость начальной концентрации алюмогидрида лития от концентрации лактона при 25°.

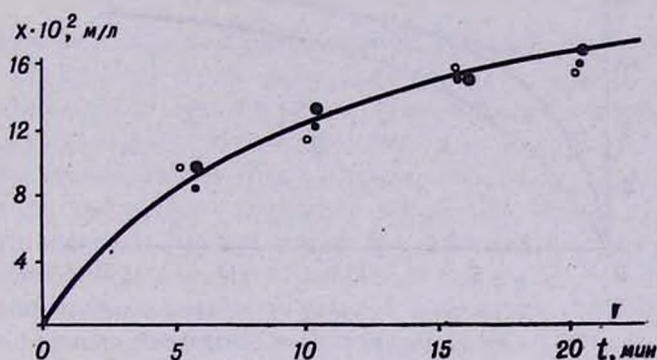


Рис. 2. Влияние начальной концентрации лактона (м/л) на скорость реакции:

● — 0,15, ○ — 0,45, ⊙ — 0,6, $[ЛАН] = 0,15 \text{ м/л}$.

Таблица

$T, ^\circ K$	293	298	308	318
$K \cdot 10^3$	2,76	3,68	8,05	11,27
$2 + \lg K$	0,44	0,56	0,90	1,05

Полученные значения констант скоростей при различных температурах удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 3). Вычисленное значение эффективной энергии активации процесса составляет $11,8 \pm \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. Из рис. 3 вытекает, что при всех температурах скорость реакции описывается одним и тем же кинетическим уравнением, т. е. изменение температуры не влияет на механизм реакции.

При замене бутильного радикала в α -положении исходного лактона на этильный скорость реакции при 25° увеличивается примерно в 1,16 раз (рис. 4).

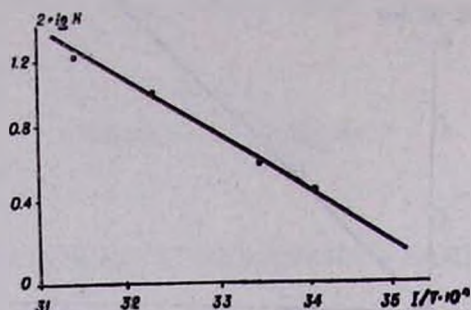
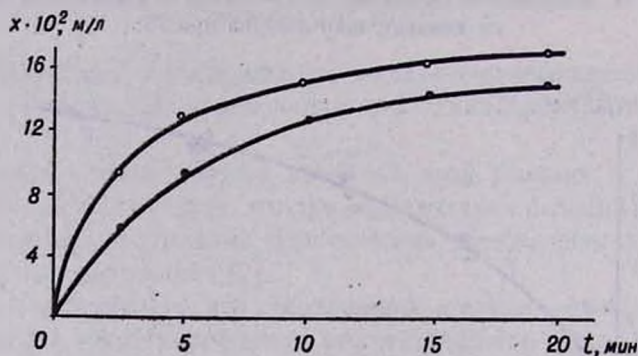


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от температуры.

Рис. 4. Влияние заместителя в α -положении лактона на скорость реакции при 25°: 1 — бугильный радикал, 2 — этильный радикал.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян С. В., Акопян С. М., Дангян М. Т., Уч. зап. ЕГУ, № 1, стр. 134 (1974).
2. Р. Хайош, Комплексные гидриды в органической химии, Изд. «Химия», 1971, стр. 419.