

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ α -АЛКИЛ- γ -(N-БЕНЗИЛ)ВАЛЕРОЛАКТАМОВ ИЗ ЛАКТОНОВ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1974

Установлено, что с увеличением числа углеродных атомов алкильных радикалов в α -по- γ -(N-бензил)валеролактамов взаимодействием α -алкил- γ -валеролактонов с бензиламином (БА) в толуольном растворе. Показано, что в интервале 80—110° скорость реакции лактон-лактамино превращения выражается кинетическим уравнением

$$W_0 = K (L)_0^1 (BA)_0^1$$

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением

$$K = 8,7 \cdot 10^9 \exp(-19200/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$$

Установлено, что с увеличением числа углеродных атомов алкильных радикалов в α -положении лактона скорость образования лактама уменьшается.

Рис. 6, библи. ссылка 1.

Нами было изучено взаимодействие α -алкил- γ -валеролактона с бензиламином (БА), приводящее к α -алкил- γ -(N-бензил)валеролактаму [1]. В настоящей работе изучены кинетика и механизм реакции α -алкил- γ -валеролактонов с БА в толуольном растворе в интервале 80—110°.

За скоростью реакции следили по накоплению продукта и расходу исходных веществ методом ГЖХ на приборе 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 испарителя 300°, температура колонки 200°.

Все измерения, связанные с вариациями концентраций и температур, сделаны на примере α -бутил- γ -валеролактона, в качестве внутреннего стандарта был выбран α -пропил- γ -(N-бензил)валеролактама. На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при 80—110°. Соответствующий лактам был обнаружен через 15 мин. после начала реакции. На основании этого и принимая во внимание то, что в этом интервале зависимость прямолинейная, можно определить начальную скорость. Рис. 2 и 3 показывают зависимость начальной скорости реакции от начальных концентраций α -бутил- γ -валеролактона и БА.

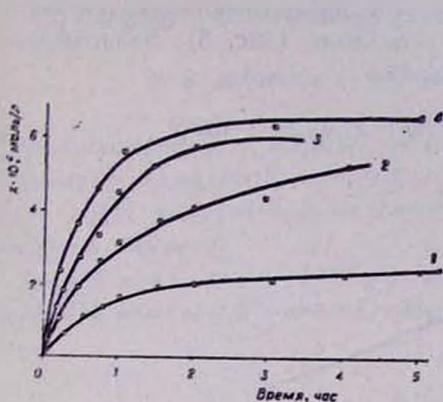


Рис. 1. Кинетические кривые реакции α -бутил- γ -валеролактон—БА при различных температурах: 1—80, 2—90, 3—100, 4—110°.

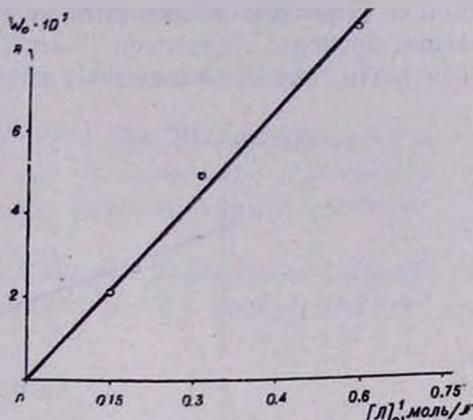


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации лактона.

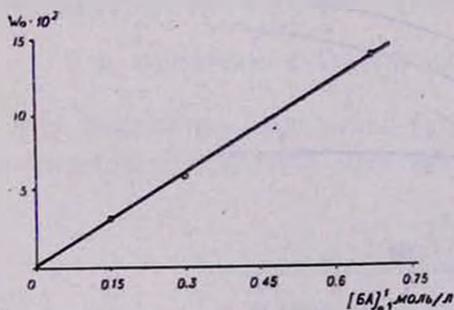


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации БА.

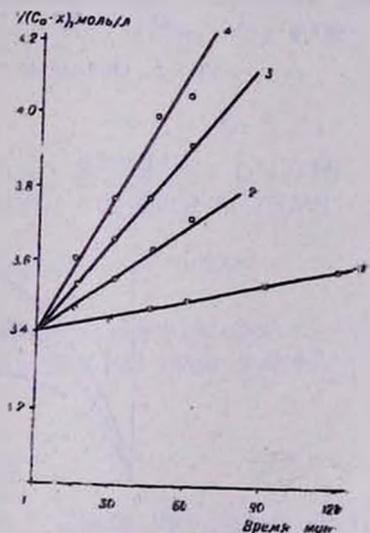


Рис. 4. Зависимость $1/C_0 - X$ от времени: 1—80, 2—90, 3—100, 4—110°.

Из рис. 4 видно, что лактон-лактамное превращение подчиняется уравнению второго порядка (первого порядка по лактону и первого порядка по БА) и что при всех приведенных температурах скорость начального периода реакции описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = K (Л)_0^1 (БА)_0^1 \quad (1)$$

где $(L)_0$ —начальная концентрация лактона, $(BA)_0$ —начальная концентрация бензиламина. Вычисленное значение эффективной энергии активации процесса составляет $19,2 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 5). Зависимость константы скорости выражается уравнением

$$K = 8,7 \cdot 10^9 \exp(-19200/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$$

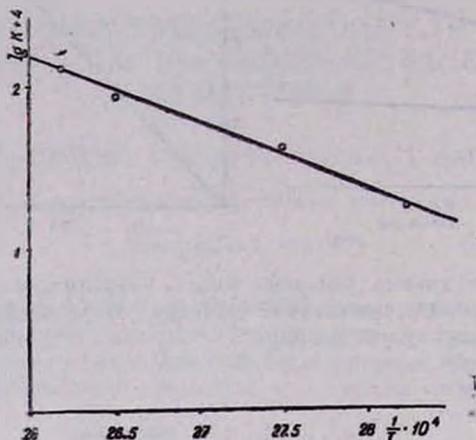


Рис. 5. Определение энергии активации реакции.

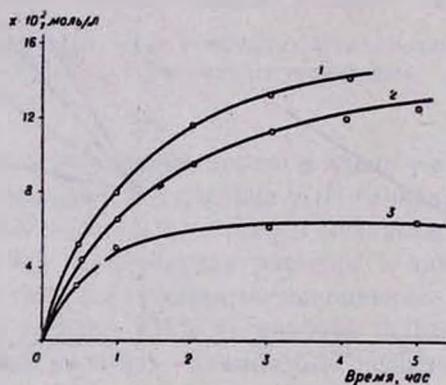


Рис. 6. Влияние заместителя на скорость образования лактама:
1 — CH_3 , 2 — C_2H_5 , 3 — C_4H_9 .

Кривые 1,2,3 рис. 6 относятся к заместителям CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , соответственно. Данные рис. 6 однозначно показывают, что с увеличением молекулярного веса алкильного радикала в α -положении исходного лактона скорость реакции лактон-лактамового превращения уменьшается. При замене метильной группы этильной скорость уменьшается примерно в 1,25 раз, а бутильной—в 1,7 раз. Влияние радикалов, по-видимому, связано с пространственными факторами.

Զերմաստիճանի եւ α -ալկիլ- γ -[N-բենզիլ]-վալերոլակտամի սինթեզի α -ալկիլ- γ -[N-բենզիլ]-վալերոլակտամի սինթեզի վրա

Ս. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տուլուոլի լուծույթում α -ալկիլ- γ -վալերոլակտոնի և բենզիլամինի ռեակցիայի արագության վրա ջերմաստիճանի և α -դիրքում դրսևող ալկիլ ռադիկալների ազդեցությունը գազա-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի մեթոդով:

Յույց է տրվել որ 80—110° ջերմաստիճանային միջակայքում լակտոն-բենզիլամին ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_0 = K \cdot (I)_0 (BA)_0$$

Արագության հաստատունի կախվածությունը ջերմաստիճանից արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$K = 8,7 \cdot 10^9 \exp(-19200/RT) \text{ մամ}^{-1} \cdot \text{լ} \cdot \text{մոլ}^{-1}$$

Կախված α -դիրքում տեղակալիչի բնույթից ռեակցիայի արագությունը փոփոխվում է, ընդ որում ածխաջրածնային ռադիկալի մեծացումից փոքրանում է ռեակցիայի արագությունը:

THE EFFECT OF TEMPERATURE AND SUBSTITUENT ON THE FORMATION OF α -ALKYL- γ -[N-BENZYL]-VALEROLACTAMS

S. M. HAKOPIAN, S. V. ARAKELIAN and M. T. DANGHIAN

The effect of temperature and substituents on the formation of α -alkyl- γ -[N-benzyl]-valerolactam in toluene solutions has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, С. Г. Титанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 518 (1972).