

# Синтез алкилзамещенных $\gamma$ -бутиро- и $\delta$ -валеролактонов

## Аббасов М. Ф.<sup>1</sup>, Джафарова Н. А.<sup>2</sup>, Аббасова С. М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Аббасов Махаддин Фархад оглы / Abbasov Mahaddin Farhad - доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник,

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Национальная академия наук Азербайджана;

<sup>2</sup>Джафарова Нахида Али кызы / Dzafarova Nahida Ali - кандидат химических наук, доцент, кафедра химии и технологии неорганических веществ,

Азербайджанский государственный нефтяной и промышленный университет;

<sup>3</sup>Аббасова Севиндж Махаддин кызы / Abbasova Sevindz Mahaddin - ассистент, старший преподаватель кафедры, Азербайджанский государственный университет экономики, г. Баку

**Аннотация:** исследована реакция свободнорадикального присоединения *n*-гексена-1 и *n*-гептена-1 к  $\gamma$ -бутиро- и  $\delta$ -валеролактонам в присутствии промышленного инициатора - пероксида трет-бутила и азо-бис-изобутира нитрила. Установлена зависимость выхода и состава продуктов от условий проведения реакции и структуры реагентов.

**Ключевые слова:**  $\gamma$ -бутиролактон,  $\delta$ -валеролактон, свободнорадикальное присоединение, *n*-гексен-1, *n*-гептен-1.

УДК 547.28.473.3-314

В настоящее время лактоны широко применяются во многих областях промышленности и сельского хозяйства, например, в производстве гербицидов и инсектицидов в текстильной промышленности для улучшения качества волокон и диспергирования пигментов, в фармацевтической, парфюмерной и электротехнической промышленности для получения изоляционных покрытий. Большинство описанных в литературе способов получения лактонов основаны на известных реакциях гидрирования дикарбоновых кислот и ангидридов, циклизации окси-, галоидзамещенных и ненасыщенных карбоновых кислот, восстановительной циклизацией диолов, окисления различных кислородсодержащих соединений. Так,  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны синтезируют восстановительной циклизацией кетоэфиров с использованием цианборгидрида натрия [1], а также оксикислот и их эфиров [2].

Успешно разрабатываются методы получения  $\gamma$ -бутиролактонов с использованием эфиров малеиновой кислоты взаимодействием последних метакрилатом [3],  $\alpha$ -галоидальдегидами [4], diketоном [5], алифатическими и циклическими олефинами [6] в присутствии поташа, алкоголята натрия и каолина.

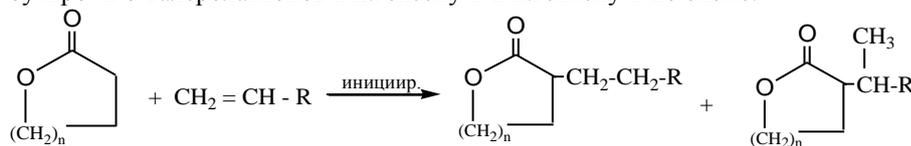
Взаимодействием  $\alpha$ -кетоспиртов [7-9] с эфирами замещенных карбоновых кислот и последующей циклизацией образующих производных оксикислот получены соответствующие  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны.

К существенным недостаткам известных методов получения лактонов относится отсутствие промышленных видов сырья, применение дорогостоящих и малодоступных реагентов, многостадийность синтеза, сложность технологического оформления процессов.

Однако разработанные нами и реализованные в крупном масштабе способы свободнорадикального присоединения карбонильных соединений к ненасыщенным углеводородам [10] открывают большие возможности синтеза целого ряда практически ценных продуктов для применения в различных отраслях народного хозяйства.

Учитывая возможности свободнорадикального присоединения, исследована реакция присоединения  $\gamma$ -бутиро- и  $\delta$ -валеролактонов к  $\alpha$ -олефинам в присутствии пероксида трет-бутила.

Наличие потребности в ундекалактоне (гептилбутиро- и гексилвале-ролактон) в целях разработки удобного метода и условий получения последнего, исследована реакция инициированного присоединения  $\gamma$ -бутиро- и  $\delta$ -валеролактонов к *n*-гексену-1 и *n*-гептену-1 по схеме:



где,  $n = 1; 2$  и  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9; \text{C}_5\text{H}_{11}$

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использован  $\gamma$ -бутиролактон реактивный, марки х.ч., имеет т.кип.  $206^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20} - 1,1286$ ,  $n_D^{20} - 1,4360$ .

$\delta$ -валеролактон, полученный теломеризацией этилена с тетрахлор-метаном и циклизацией полученного хлорпродукта по методу [11] с т.кип.  $94/4$ ,  $d_4^{20} - 1,0794$ ,  $n_D^{20} - 0,3822$ .

В качестве инициатора использована перексид трет.бутила, полученная действием 96 %-ной серной кислоты и пероксида водорода на трет.бутиловый спирт [12]. Она имела т.кип. 55°C при 120 мм. рт. ст.,  $d_4^{20}$  - 0,7989,  $n_D^{20}$  - 1,3822.

Н-гексен-1 (т.кип.63-64°C,  $d_4^{20}$  - 0, 6731,  $n_D^{20}$  - 1,3872) и н-гептен-1 (Т.кип. 93-94°C,  $d_4^{20}$  - 0, 7050,  $n_D^{20}$  - 1,3995) выделены четкой ректификацией из  $\alpha$ -олефиновой фракции 40-140°C продукта термического крекинга нормальных парафиновых углеводородов.

Опыты проводили в термостатируемой металлической ампуле из нержавеющей стали, снабженной монометром, предохранительным клапаном и карманом для термопары. Полученные продукты - алкилзамещенные лактоны, непрореагировавшие лактоны,  $\alpha$ -олефины и продукты распада пероксида из алкилата выделены атмосферно-вакуумной разгонкой.

Анализ исходных и целевых продуктов, выделенных атмосферно-вакуумной разгонкой из алкилата, определяли хроматографическим методом анализа на аппарате «Цвет – 500» с пламенно-ионизационным детектором, размером колонки 2000 x 3 мм, неподвижная фаза – полиэтиленгликоль-сукцинат (ПЭГС) на хромосорбе W (5 мас. %) газоноситель – азот, температура колонки – 120-150°C, температура испарителя 250-260°C, скорость подачи азота – 2,7л/ч.

ИК- спектроскопический анализ проводили на приборе фирмы «Bruker» методом раздавленной капли между призмами KBr, NaCl и LiF.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали при комнатной температуре в растворах четыреххлористого углерода и дейтероацетона на спектрофотометрах фирм «Varian T-60» и JEOL- FX 90 Q на частотах 20 и 90 МГц соответственно. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  получены на спектрометрах фирм «Varian T-80A» и «Bruker – AM-300» на частотах 20,75 и 432 МГц.

#### Результаты и их обсуждение

С целью выявления оптимальных условий реакций инициированного присоединения  $\gamma$ -бутиролактона к н-гептену-1 изучено влияние различных параметров на ее протекание (температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения реагентов).

Результаты характерных опытов по свободнорадикальному присоединению  $\gamma$ -бутиролактона к н.гептену-1 сведены в табл. 1.

Опыты по изучению влияния мольного соотношения  $\gamma$ -бутиролактона и гептена-1 в пределах  $1 \div 20 : 1$  проводили в присутствии 0,2-0,4 молей пероксида трет-бутила (ДТБП) при температуре 160-200°C в течение 2-6 часов.

Как видно из результатов экспериментов, проведенных в табл. 1 при взаимодействии  $\gamma$ -бутиролактона и н-гептена-1 в мольном соотношении 4:1, выход  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиролактона составляет 22,2 % от теории на взятый исходный олефин. При этом количество на вступившего в реакцию  $\gamma$ -бутиролактона составляет 89,1 % мас. на взятый исходный лактон. С увеличением количества, взятого в реакцию  $\gamma$ -бутиролактона до 20 молей на моль н-гептена-1, выход  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиролактона увеличивается и достигает 36,2 %, а количество высококипящих продуктов (остатка) монотонно убывает и составляет 1,8 % мас. на взятый реагент. Однако дальнейшим увеличением содержания  $\gamma$ -бутиролактона в реакционной смеси больше 20 молей на моль гептена не удастся повысить выход целевого продукта реакции и поэтому двадцатикратное избыточное количество  $\gamma$ -бутиролактона принято за оптимальное.

Результаты экспериментов по изучению влияния количества, взятого в реакцию инициатора в пределах  $0,2 \div 0,4$  молей на моль н-гептена-1, проведенных при мольном соотношении н-гептена-1:  $\gamma$ -бутиролактон = 1:20, температуре 160°C и продолжительности 6 часов, показала, что максимальный выход  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиролактона достигает 36 %. Опыты по изучению влияния температуры в пределах 160-200°C на выход и состав продуктов реакции при мольном соотношении их 20:1:0,2 и продолжительности 6 часов, максимальный выход  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиро-лактона достигается при температуре 160°C и составляет 36,2 % на взятый гептен. При более низкой температуре наблюдается уменьшение конверсии  $\gamma$ -бутиролактона и значительный возврат непрореагировавшей части гептена, за счет чего снижается выход целевого продукта реакции. При более высокой температуре, хотя и происходит полная конверсия взятого в реакцию количества гептена, но наблюдается значительное снижение селективности реакции за счет образования высококипящих побочных продуктов реакции. Изучение влияния продолжительности опытов в пределах 2-6 часов на выход и состав продуктов инициированного присоединения  $\gamma$ -бутиролактона к н-гептену-1 в присутствии пероксида трет.бутила при мольном соотношении 20:1:0,2 и температуре 160°C, максимальный выход  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиролактона достигается при продолжительности 6 часов.

Таким образом, для синтеза  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиролактона найдены оптимальные условия: мольное соотношение  $\gamma$ -бутиролактона, гептена и инициатора 20 : 1 : 0,2, температура 160°C, продолжительность 6 часов.

При найденных оптимальных условиях инициированного присоединения  $\gamma$ -бутиролактона к н.гептену-1 в присутствии пероксида трет.бутила проведено радикальное присоединение  $\delta$ -валеролактона к н.гексену-1 в растворителе, при этом в качестве инициатора использован пероксид трет.бутила и азо-бис-изобутиронитрил.

Однако известно, что синтезированный  $\delta$ -валеролактон даже при комнатной температуре в течение 4-6 часов гидролизуеться и образуется белые кристаллы, и поэтому, чтобы предотвратить реакцию гидролиза исходного лактона, считали нужным проведение реакции свободнорадикального присоединения  $\delta$ -валеролактона к н.гексену-1 сразу после выделения  $\delta$ -валеролактона из катализата. Результаты характерных опытов  $\delta$ -валеролактона с гексеном-1 приведены в табл. 2.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают зависимость выхода и состава продуктов реакции от структуры как исходных реагентов, так и от природы инициатора. Так, выход  $\alpha$ -гексил- $\delta$ -валеролактона при взаимодействии  $\delta$ -валеролактона с н-гексеном-1 в присутствии обоих инициаторов во всех случаях ниже, чем при взаимодействии гептена с  $\gamma$ -бутиролактоном, и достигает максимального значения 20,1 % мас. на взятый лактон.

Состав и структура полученных алкил- $\gamma$ -бутиро- и алкил- $\delta$ -валеролактонов изучены с применением ГЖХ и ИКС методами в сочетании с химическими.

По данным ГЖХ-анализа, аддукт 1:1 н-гептена-1 с  $\gamma$ -бутиролактоном и  $\delta$ -валеролактона с н.гексен-1-ом представляет собой смесь двух изомеров в соотношении 75-80 % и 20-25 %. Окислением 2-гексилциклопентанона по известной методике [13] был получен  $\delta$ -гексил- $\delta$ -валеролактон. При хроматографировании последнего с продуктом, полученным инициированным присоединением н-гексена-1 к  $\delta$ -валеролактону, максимумы пиков не совпали, что и следовало ожидать. Это связано с тем, что при окислении 2-алкилциклопентанона по методу [14] реакция завершается образованием  $\delta$ -алкил- $\delta$ -валеролактона, а при свободнорадикальном присоединении  $\delta$ -валеролактона к н-гексену-1 реакция в основном протекает с образованием  $\alpha$ -алкилпроизводного взятого лактона. Также надо отметить, что по результатам органолептических исследований синтезированных ундека-лактонов различной структуры;  $\delta$ -гексил- $\delta$ -валеролактона и  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиролактона может быть сделано следующее заключение: ароматизирующие и вкусовые качества лактонов зависят от их структуры, причем в большей степени от величины кислородсодержащего цикла ( $\delta$ -алкил-замещенные валеролактоны в целом, намного лучше, чем  $\gamma$ -бутиро-лактоны) и в меньшей степени от величины алкильного заместителя (в значительно меньшей степени, но убывают с удлинением боковой алкильной цепи в пределах  $C_5$ - $C_7$ ).

В ИК спектрах синтезированных алкилбутиро- и алкилвалеро-лактонов наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для валентного колебания карбонильной группы в области  $1750$ - $1770$   $cm^{-1}$ , а также метиленовых ( $CH_2$ ) групп в области  $710$ - $760$   $cm^{-1}$  полосы поглощения в области  $1050$   $cm^{-1}$ , характеризующая наличие в их молекулах  $-C-O-$  эфирных групп.

Таблица 1. Условия проведения и результаты опытов по получению  $\alpha$ -гептил- $\gamma$ -бутиролактона

Условия проведения реакции					Получено			
взято, г			мольн. соотношение	продолжитель. час	темпер. °С	гептил-бутиролактон	$\gamma$ -бутиролактон (возвр.) % масс	остаток %, мас. на взятый реагент
$\gamma$ -бутиролактон	гептен	ДТБП						
34,4	9,8	2,92	4:1:0,2	4	160	10,3	89,1	9,8
30,6	4,9	2,19	7:1:0,3	2	180	12,6	90,0	10,3
34,4	4,9	2,19	8:1:0,3	4	200	23,8	86,3	6,8
23,0	6,5	3,9	4:1:0,4	4	160	24,0	90,7	3,26
43,0	2,45	0,73	20:1:0,2	4	160	31,8	82,2	3,46
180,0	10,3	3,1	20:1:0,2	6	160	36,2	91,6	1,8

Таблица 2. Результаты опытов алкилирования  $\delta$ -валеролактона с гексеном-1

Взято в реакцию (г)			Условия реакции				Выход, % мас. от теор. на взятый лактон	остаток
$\delta$ -валеролактон в разбавителе	Гексен (II)	инициатор		Мольное соотношение I:II:III	Температура, °С	Давление, кг/см <sup>2</sup>		
		ПТБ	ДАК					

20,0	8,4	2,92	-	2:1:0,2	160	-	4	15,6	2,7
10,0	25,2	2,92	-	1:3:0,2	160	-	4	12,2	4,7
30,0	8,4	2,92	-	3:1:0,2	160	-	4	16,1	3,1
20,0	8,4	-	1,3	2:1:0,2	90	-	6	19,7	0,8
30,0	8,4	-	3,28	3:1:0,2	90	30	5	6,8	1,7
30,0	8,4	-	3,28	3:1:0,2	100	3	4	7,2	2,3
30,0	8,4	-	3,28	3:1:0,2	90	3	6	20,1	3,4

### *Литература*

1. *Podraza Kenneth F.* Reductive cyclization of ketoester utilizing sodium cyanoborohydride; synthesis of  $\gamma$ - and  $\delta$ -lactones. // *J. Heterocycl. Chem.*, 1987, 24, N 1, p. 293-295.
2. *Ладыгин Б. Я., Байдаченко Л. Т.* Окисление циклододекана в присутствии селективного инициатора. Оpubл. в РЖХ, 1985, № 15, Н98 Дeп.
3. Пат. 58-13528, Япония, Парфюмерные композиции, содержащие алкилциклододекакетон / *John V. Hall.* Оpubл. в РЖХ, 1975, № 6, Р 492П.
4. Заявка 60-45544. Япония. Способ получения  $\alpha$ ,  $\beta$ - ненасыщенных карбонильных соединений. / *Цудзи Дзиро.* Оpubл. в РЖХ, 1986, № 15, Р665П.
5. Заявка 3300340, ФРГ. Применение циклододецена-2-она в качестве душистого вещества и его применение. / *Bartman Martin, Burzin Klaus.* Оpubл. в РЖХ, 1985, № 14, Р480П.
6. Заявка 57-145825, Япония. Способ получения кетонов из алициклических карбоновых кислот. / *Фуруга Исао.* Оpubл. в РЖХ, 1984, № 6, Н95П.
7. *Falcone Co, Wingen H. P.* Synthese von 2-охо-5n-furanen unter witting. Horner Bedingungen. // *Arch. Pharm.*, 1984, 317, N 9, P. 802-806.
8. Пат. 58-10368. Япония. Получение замещенных кетонов./ *К. К. Кукарэ.* Оpubл. в РЖХ, 1985, Н46П.
9. Пат. 58-1091. Япония. Получение замещенных кетонов. / *К. К. Кукарэ,* опубл. в РЖХ, 1984. Н32П.
10. *Сулейманова Э. Т., Мехтиев С. Д., Аббасов М. Ф. и др.* К вопросу производства и применения в качестве душистых веществ некоторых кетонов алициклического и алифатического рядов. // *Вопросы нефтехимии. Сборник трудов. Баку, Элм, 1991, выпуск XVII. с. 12-21.*
11. *Joyce R. M., Kanford W. E., Harmov J.* Free radical-initiated reaction of ethylene with carbon tetrachloride. // *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, p. 2529.
12. *Хавкинс Э. Дж.* Органические перекиси. 1964. Химия; М. С. 251.
13. *Аббасов М. Ф., Алимарданов Х. М., Сулейманова Э. Т.* Каталитическое окисление алкил- и циклоалкилцикланонов в лактоны. // *Журнал прикладной химии, 1997, т. 70 вып. 4, с. 648.*
14. А. с. 1132508 СССР. Способ получения  $\delta$ -лактонов оксикаприновой и оксилауриновой кислот. / *Мехтиев С. Д., Сулейманова Э. Т., Аббасов М. Ф. и др.* 1984.