

УДК 547.722.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. В. ПАСТУШЕНКО, С. С. ЗЛОТСКИЙ, Д. Л. РАХМАНКУЛОВ,
академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН

РАДИКАЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 2-АЛКОКСИТЕТРАГИДРОПИРАНОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Ранее было показано, что перегруппировка в изомерные сложные эфиры под действием свободнорадикальных инициаторов является общей для 2-монозамещенных 1,3-диоксацикланов (¹⁻³).

Целью настоящей работы было изучение кинетики и механизма гомолитических жидкофазных реакций их аналогов с эндо-, экзоциклическим расположением гетероатомов на примере 2-*n*-пентокситетрагидропирана

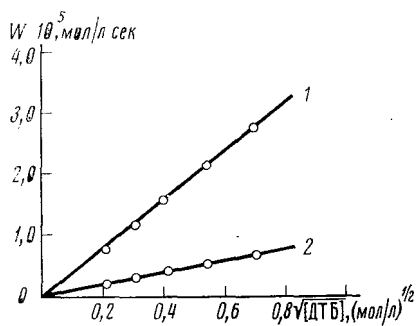


Рис. 1

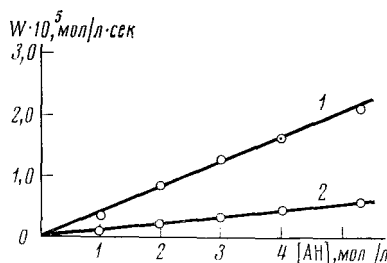


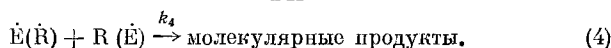
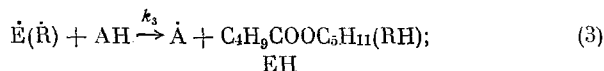
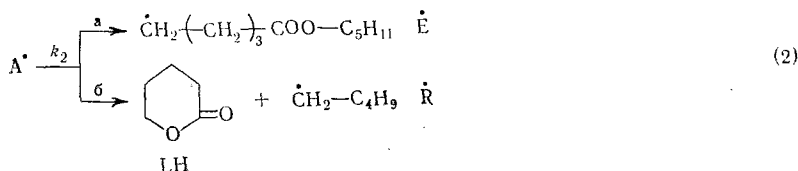
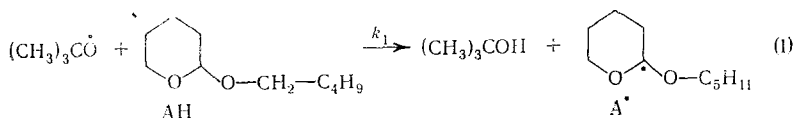
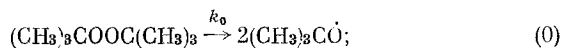
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости образования эфира $W_{\text{ЕН}}$ (1) лактона $W_{\text{ЛН}}$ (2) от концентрации инициатора. $T=130^\circ\text{C}$; концентрация 2-*n*-пентокситетрагидропирана — 5,3 мол/л

Рис. 2. Зависимость начальных скоростей образования эфира $W_{\text{ЕН}}$ (1) и лактона $W_{\text{ЛН}}$ (2) от концентрации 2-*n*-пентокситетрагидропирана в изооктане. $T=130^\circ\text{C}$; концентрация инициатора — 0,3 мол/л

(АН). Установлено, что при нагревании вещества АН в присутствии ди-трет.-бутилперекиси (ДТБ) параллельно образуются *n*-амиловый эфир валериановой кислоты (ЕН) и δ -валеролактон (ЛН). В начальный момент времени скорость их образования $W_{\text{ЕН}}$ и $W_{\text{ЛН}}$ прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора (рис. 1), что указывает на радикально-цепной механизм образования ЕН и ЛН с квадратичным обрывом цепи. С увеличением концентрации АН в растворе и октана наблюдается линейный рост $W_{\text{ЕН}}$ и $W_{\text{ЛН}}$ (рис. 2), что указывает на участие в лимитирующей стадии образования ЕН и ЛН одной молекулы алкоксипирана.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что гомолитическая реакция АН протекает по механизму цепного неразветвленного процесса:



Прямые, выражающие зависимость $W_{\text{ЕН}}$ и $W_{\text{ЛН}}$ от концентрации АН проходят через начало координат (рис. 2), поэтому можно сделать вывод, что изомеризация циклического радикала А (реакция (2)) не лимитирует образования эфира ЕН и лактона ЛН. Если предположить, что радикалы $\dot{\text{E}}$ и $\dot{\text{R}}$ одинаково активны в процессах продолжения и обрыва цепи, то скорость образования ЕН и ЛН соответственно определяется следующими выражениями:

$$W_{\text{ЕН}} = \frac{k_{2a}}{k_2} \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{АН}] \sqrt{W_0};$$

$$W_{\text{ЛН}} = \frac{k_{2b}}{k_2} \sqrt{W_0} \left(\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{АН}] + \sqrt{W_0} \right).$$

Используя определенные в работе ⁽⁵⁾ значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для реакции распада инициатора в тетрагидропиране можно определить при 130° $W_0 = 5,2 \cdot 10^{-5}$ [ДТБ]. В изученных условиях $\sqrt{W_0}$ меньше величины $W_{\text{ЕН}}/\sqrt{W_0}$ (табл. 1) и поскольку $k_{2a}/k_2 < 1$, то, тем более, значение $\sqrt{W_0} < (k_3/\sqrt{k_4}) [\text{АН}]$. Таким образом, суммарная скорость образования эфира и лактона без большой ошибки может быть представлена как

$$W_v = W_{\text{ЛН}} + W_{\text{ЕН}} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{АН}] \sqrt{W_0};$$

$$\left(\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \right)^{130^\circ} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ (л/мол} \cdot \text{сек)}^{1/2}.$$

Если определить длину кинетической цепи ν как отношение W_v/W_0 , то можно видеть, что цепи в данных условиях весьма коротки. При концентрации [ДТБ] $\approx 0,5$ мол/л $\nu \approx 1$ (длина цепи, при которой каждая вторая молекула АН атакуется не радикалом инициатора, а радикалом $\dot{\text{E}}$ или $\dot{\text{R}}$). Высокая константа скорости реакции взаимодействия первичных алкильных радикалов ($k_4 \approx 10^9$ л/моль $\cdot$ сек) объясняет образование соединений с короткими цепями. Используя это значение, можно оценить величину $k_3 \approx 30$ л/моль $\cdot$ сек (130° С). Она соизмерима с константой скорости отрыва атома Н пероксильным радикалом, например от кумола ⁽⁶⁾.

Таблица 1

Зависимость начальных скоростей образования *n*-амилового эфира
валериановой кислоты ($W_{\text{ЕН}}$), δ -валеролактона ($W_{\text{ЛН}}$) и k_3/k_4
от концентрации ди-трет-бутилперекиси
Концентрация 2-*n*-пентокситетрагидропирана 5,3 мол/л
Температура 130° С; $k_0=5,2 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ (5)

(ДТБ), мол/л	$W_0 \cdot 10^5$, мол/л · сек	$\sqrt{W_0} \cdot 10^3$, (мол/л · сек) ^{1/2}	$W_{\text{ЕН}} \cdot 10^5$, мол/л · сек	$\frac{W_{\text{ЕН}}}{\sqrt{W_0}} \cdot 10^3$, (мол/л · сек) ^{1/2}	$W_{\text{ЛН}} \cdot 10^5$, мол/л · сек	$W_V = (W_{\text{ЛН}} +$ $+ W_{\text{ЕН}}) \cdot 10^5$, мол/л · сек	$k_3/\sqrt{k_4} \cdot 10^3$, (л/мол · сек) ^{1/2}
0,05	0,26	1,6	0,7	4,3	1,2	0,8	1,0
0,1	0,52	2,3	1,1	4,8	2,6	1,4	1,1
0,2	1,04	3,2	1,6	4,7	3,8	1,9	1,1
0,3	1,56	4,0	2,1	5,0	4,8	2,5	1,1
0,5	2,60	5,1	2,7	5,3	6,9	3,4	1,2

Если пренебречь расходом радикалов $\dot{E}$ в реакции обрыва цепи, от отношение $W_{\text{ЕН}}/W_{\text{ЛН}} \approx k_{2a}/k_{2b}$ характеризует относительную активность углерод — кислородных связей C^s-O^1 и $C^{4'}-O^{3'}$ в реакциях гомолитического разрыва. Очевидно, с ростом температуры повышается доля эндоциклического распада радикала А, тогда как заместители при атоме $C^{4'}$, способные делокализовать неспаренный электрон, облегчают диссоциацию $C^{4'}-O^{3'}$ -связи (7).

Методика измерений. Реакцию проводили в термостатируемых герметических стеклянных ампулах в инертной атмосфере. Чистоту 2-*n*-пентокситетрагидропирана и ди-трет-бутилперекиси контролировали хроматографически и спектрально (отсутствие карбонил- и гидроксилсодержащих примесей). На определенном участке кинетической кривой степень распада инициатора во всех случаях не превышала 20%, т. е. измерялись начальные скорости реакций.

Эфир ЕН и лактон ЛН анализировали на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка длиной 300 см с внутренним диаметром 4 мм; неподвижная фаза — апиезон L, нанесенная на поверхность хроматона NAW (10%); газ-носитель — азот, скорость 10 л/час; температура колонки 120°. Расчет проводили с помощью внутреннего стандарта, в качестве которого использовали метиловый эфир бензойной кислоты.

Уфимский нефтяной
институт

Поступило
10 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Исагулянц, Д. Л. Разманкулов, С. С. Злотский, ДАН, т. 203, № 3, 585 (1972).
- ² В. И. Исагулянц, Д. Л. Разманкулов, С. С. Злотский, ДАН, т. 200, № 6, 100 (1971).
- ³ Д. Л. Разманкулов, В. С. Мартемьянов и др., Нефтехимия, т. 14, 2, 275 (1974).
- ⁴ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, М., «Наука», 1971, стр. 142.
- ⁵ E. S. Huyser, R. M. Van Sey, J. Org. Chem., v. 33, 3524 (1968).
- ⁶ Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, М., «Наука», 1973, стр. 25.
- ⁷ T. Jamagisky, Tetrahedron Letters, v. 29, 2795 (1971).