



ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ n -АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ВАЛЕРО- И КАПРОЛАКТОНОВ

Ф.Г.Велиев^{1*}, М.Ф.Аббасов², Н.А.Джафарова³

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан; ²Институт НХП им. академика Ю.Г.Мамедалиева, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан;

³Азербайджанский Государственный Нефтяной и Промышленный Университет, Баку, Азербайджан

Analysis of Higher Lactones - Key to Their Application

F.Q.Valiyev¹, M.F.Abbasov², N.A.Jafarova³

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H.Mamedaliyev, ANAS, Baku, Azerbaijan;

³Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan;

Abstract

The composition and structure of alkyl derivatives lactones have studied by using physical analysis methods GLC, IR, ¹H, ¹³C NMR and mass spectroscopy. It has been shown that the presented method of synthesis of alkyl derivatives valero and caprolactones in terms of constituents and cleanliness is compatible with according meeting to the requirements of the industry lactone, as well as and can be recommended for using in industry.

Keywords:

Alkyl derivatives lactones;
Study of structure;
Oxidation;
Physical analysis methods..

© 2016 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Алкилзамещенные валеро- и капролактоны представляют практический интерес в качестве душистых, ароматизирующих соединений, а также полупродуктов для получения адипиновой кислоты, полиуретанов и лекарственных препаратов [1-3].

Отсутствие эффективных и технологически легко осуществимых процессов среди этих работ существенно ограничивает возможности их промышленной реализации. Наиболее перспективным и простым методом получения алкиллактонов является окисление алифатических кислот или алициклических кетонов [4,5]. Классическими реагентами, применяемыми при окислении кетонов или кислот, являются надкислоты в момент их образования из ангидридов или кислот (реакция Байера-Виллигера) или соли пероксидов. При окислении циклоанонов, в том числе 2-алкилзамещенных, надуксусной или надбензойной в момент образования в безводной среде достигается высокий выход лактонов [6, 7].

Анализ литературных источников показывает, что большой интерес с практической и экологической точек зрения представляют способы получения алкиллактонов C₄-C₁₂ каталитическим окислением соответствующих алкилциклоанонов

при помощи пероксида водорода и гетерогенно-го катализатора. Проведением систематического исследования в лабораторных условиях направлении синтеза C₄-C₁₂ алкиллактонов с изучением влияния отдельных параметров на выход и состав целевого продукта найдены оптимальные условия синтеза алкилзамещенных лактонов [8,9].

Целью настоящей работы является исследование состава и структуры полученных лактонов с использованием физических методов (газожидкостной хроматографии (ГЖХ), ИК, ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектроскопией).

Для характеристики разнообразных технологических процессов большое значение имеет определение индивидуального состава этих лактонов.

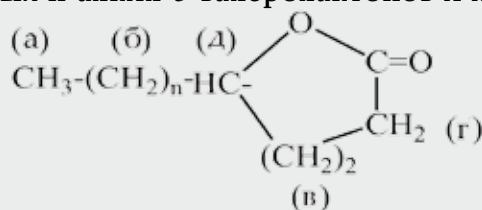
Наиболее подходящим и широко используемым аналитическим методом для решения задач такого типа является газожидкостная хроматография, позволяющая не только с высокой эффективностью разделять многокомпонентные смеси, но и проводить количественное определение их компонентов с низким пределом обнаружения.

Поэтому для разработки оптимальных условий хроматографического разделения смесей кетонов и лактонов необходимо знать возможные способы варьирования основных параметров (эффективность, селективность и коэффициент извлечения), определяющих разделение хроматографических зон.

*E-mail: famil.valiyev@socar.az
<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20160400301>

Таблица 1

Характерные химсдвиги в ЯМР ¹H-спектрах синтезированных n-алкил-δ-валеролактонов и их корреляции



№ пп	Химсдвиг, м.д.					Соотношение протонов а:б:в:г:д
	CH ₃ (а)	CH ₂ (б)	CH ₂ (в)	CH ₂ (г)	CH (д)	
0	1.17	-	1.91	2.64	4.52	3:0:4:2:1
1	1.16	1.51	1.93	2.62	4.49	3:2:4:2:1
2	1.15	1.5	1.93	2.61	4.48	3:4:4:2:1
3	1.15	1.49	1.9	2.57	4.48	3:6:4:2:1
4	1.12	1.51	1.92	2.54	4.45	3:8:4:2:1
5	1.11	1.50	1.92	2.54	4.46	3:10:4:2:1
6	1.11	1.49	1.9	2.52	4.41	3:12:4:2:1
7	1.12	1.5	1.92	2.50	4.45	3:14:4:2:1
8	1.1	1.49	1.95	2.49	4.40	3:16:4:2:1
9	1.13	1.51	1.94	2.47	4.43	3:18:4:2:1

Для колоночных систем селективность зависит в первую очередь от физико-химических свойств используемого сорбента. В ГЖХ селективность определяется в основном свойствами неподвижной жидкой фазы (НЖФ), нанесенной на инертный твердый носитель. Однако в ряде случаев существенное влияние на селективность разделения в ГЖХ могут оказывать также свойства поверхности твердого носителя и адсорбция разделяемых соединений на поверхностях раздела НЖФ с газом-носителем и твердым носителем.

Учитывая вышеизложенное, для хроматического анализа алкилцикланолов и алкил-валеро- и капролактонов нами использованы высоко-селективные НЖФ, применяемые обычно в насадочных колонках, апиэзон Н, М, L; Копваклар-12, Марлофен, Силоксановое масло - (QF-1-0065), DC-703, DC-704 и др. Однако многие из них имеют невысокую рабочую температуру и поэтому не могут применяться для анализа высококипящих продуктов, как высшие кетоны и лактоны.

Таким образом, для хроматографического анализа в основном выбраны полисиликоновые и полиэтиленгликолюксцианатовые НЖФ, а в качестве сорбента разных марок хромособы (W, G и P) и найдены оптимальные условия анализа как исходных кетонов, так и полученных продуктов – алкилзамещенных лактонов.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе «Цвет – 500 М», пламенно-ионизационным детектором, длиной колонки $l=2$ м, $d=2$ мм, температура термостата колонки 120-180 °С, температура испарителя 250-300 °С, газ-носитель – азот

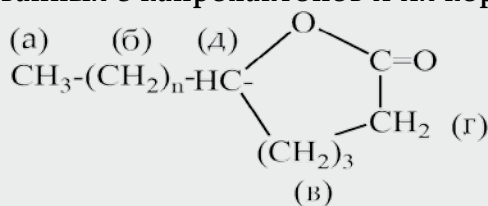
(0.2-0.5 кг см⁻²), давление воздуха 1.5 кг см⁻².

ИК спектральным методом доказано наличие в молекулах синтезированных лактонов карбонильной группы, полиметиленовых групп, в цикле и линейных, метильной группы и других фрагментов. В спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для валентного колебания карбонильной группы в области 1730-1750 см⁻¹, а также метиленовых групп (CH₂) в области 710-760 см⁻¹; полосы поглощения в области 1050 см⁻¹, характеризуют наличие в их молекулах –С-О- эфирных групп.

Структура полученных n-алкилзамещенных δ-лактонов подтверждается их ЯМР ¹H спектрами. На ЯМР ¹H спектре метилвалеролактона (табл.1) наблюдается четыре группы сигналов, состоящих из уширенного сигнала с химическим сдвигом $\delta=1617$ м.д., относящегося к протонам CH₃- группы, с химическим сдвигом $\delta=1691$ м.д. характеризующим –CH₂- группы цикла, с химическим сдвигом $\delta=2664$ м.д., относящиеся к протонам CH₂- группы, соседней с карбонильной, с химическим сдвигом $\delta=4652$ м.д. относящаяся к протонам CH- группы, связанной с эфирной группой (CH-O-C-).

На спектрах ЯМР ¹H n-бутилвалеролактона наблюдается пять групп сигналов: в сильном поле с $\delta=1.1-1.17$ м.д., который соответствует метильной группе, интенсивная широкая линия с химсдвигом $\delta=1.48-1.51$ м.д. соответствует –CH₂ группе боковой цепи, $\delta=1.9-1.95$ м.д., относящиеся к протонам CH₂-групп цикла, $\delta=2.47-2.64$ м.д. относящиеся к протонам CH₂-группы, соседней

Таблица 2

Характерные химсдвиги в ЯМР ^1H -спектрах синтезированных ϵ -капролактонов и их корреляции

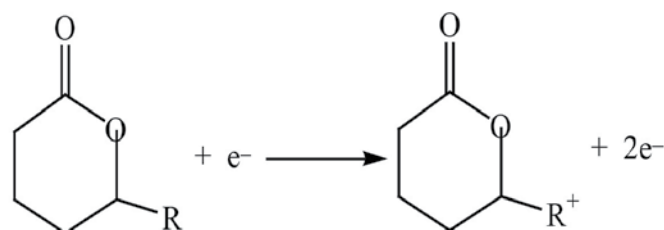
№ пп	Химсдвиг, м.д.					Соотношение протонов а:б:в:г:д
	CH_3 (а)	CH_2 (б)	CH_2 (в)	CH_2 (г)	CH (д)	
1	1.16	1.51	1.93	2.62	4.49	3:2:6:2:1
2	1.15	1.5	1.92	2.61	4.48	3:4:6:2:1
3	1.14	1.49	1.91	2.63	4.45	3:6:6:2:1
4	1.12	1.49	1.9	2.6	4.41	3:8:6:2:1
5	1.11	1.48	1.92	2.65	4.47	3:10:6:2:1
6	1.14	1.47	1.95	2.59	4.57	3:12:6:2:1
7	1.12	1.48	1.92	2.54	4.52	3:14:6:2:1
8	1.11	1.48	1.91	2.52	4.48	3:16:6:2:1
9	1.14	1.52	1.94	2.56	4.45	3:18:6:2:1
10	1.12	1.50	1.91	2.51	4.45	3:20:6:2:1

с карбонильной: в более слабом поле проявляется сигнал для $-\text{CH}-$ группы, связанной с эфирной группой ($\delta=4.4-4.52$ м.д.). Сигналы ЯМР ^1H – спектров n -алкилвалеролактонов имеют приблизительно одинаковые химсдвиги и отличаются отношением интегральной интенсивности метиленовых протонов в случае алкильной цепи нормального строения.

Как видно из таблицы 2 сигналы ЯМР ^1H спектров n -алкилкапролактонов имеют приблизительно одинаковые химсдвиги, схожие с ЯМР ^1H спектрами алкилвалеролактонов.

Структуру синтезированных n -алкилвалеролактонов и n -алкилкапролактонов подтверждают и их масс-спектры. Наблюдаемые в масс-спектрах массы осколков, образовавшихся в результате диссоциативной ионизации молекул лактонов, хорошо согласуются с массами молекулярных и осколочных ионов, которые могут быть представлены, исходя из их структурной формулы.

Распад лактонов можно представить следующим образом. Прежде всего, в результате взаимодействия молекулы лактона с ионизирующими электронами происходит образование молекулярного иона:



Этому состоянию отвечает пик на масс-спектре, который позволяет судить о молекулярной массе и эмпирической формуле соединения равный, например, в случае гептилвалеролактона - 198.

Образующиеся молекулярные ионы диссоциируют с разрывом углерод – углеродных и углерод-кислородных связей. При этом возможно образование типичных осколочных ионов, причем наиболее интенсивные пики в масс-спектре синтезированных лактонов отвечают обычно ионам с нечетным массовым числом.

Так, в масс-спектрах синтезированных лактонов наблюдаются интенсивные осколочные массы этильной (M-29), пропильной (M-43), бутильной группы (M-57, M-71, M-85, M-99) и соответствующего остатка молекулы с массой 99. Эти осколки образуются при отщеплении алкильной группы.

Хорошие возможности для исследования структуры синтезированных лактонов представляет использование ЯМР ^{13}C . Химические сдвиги C-атомов C=O группы отличаются высокой характеристичностью и редко перекрываются ЯМР- сигналами других функциональных групп.

Интервал химического сдвига ЯМР ^{13}C для C=O группы исследованных лактонов составил 169.5-170.6 м.д.; химический сдвиг 79.8-80.5 м.д. относится к углероду связанному с эфирным кислородом, сигнал со сдвигом 37.4-38.5 м.д. к углероду метиленовой группы кольца, соседней с карбониллом. Сигнал с химическим сдвигом 13.5-14.2 м.д. принадлежит углероду метильной группы алкильного заместителя. Сигналы с химически-

ми сдвигами в интервале 18.0-31.5 м.д. относятся к углероду остальных метиленовых групп кольца и бокового радикала исследованных лактонов.

Полученные физико-химические и органолептические данные об алкилзамещенных валеро- и

капролактонов способствуют разработке технологического процесса получения вышеуказанных лактонов в укрупненных установках и применения их в качестве ароматизатора в пищевой промышленности.

Литература

1. M.V.R.Reddy, H.C.Brown, P.V.Ramachandran. Asymmetric allylboration for the synthesis of β -hydroxy- δ -lactone unit of statin drug analogs //Journal of Organometallic Chemistry. -2001. -Vol.624. -P.239-243.
2. X.Wang, X.Fang, H.Xiao, et al. Synthesis of γ , γ -difluoro- β -hydroxy- δ -lactones as new precursors of HMG-CoA reductase inhibitor //Journal of Fluorine Chemistry. -2012. -Vol.133. -P.178-183.
3. J.Modranka, A.Albrecht, R.Jakubowski, et al. Synthesis and biological evaluation of α -methylidene- δ -lactones with 3,4-dihydrocoumarin skeleton //Bioorganic & Medicinal Chemistry. -2012. -Vol.20. -P.5017-5026.
4. K.Stritzke, S.Schulz, R.Nishida. Absolute configuration and synthesis of β - and δ -lactones present in the pheromone system of the giant white butterfly *Idea leuconoe* //European Journal of Organic Chemistry. -2002. -Vol. 2002. -No.22. -P.3884-3892.
5. J.-L.Hsu, J.-M.Fang. Stereoselective synthesis of δ -lactones from 5-oxoalkanals via one-pot sequential acetalization, Tishchenko reaction, and lactonization by cooperative catalysis of samarium ion and mercap-tan // Journal of Organic Chemistry. -2001. -Vol.66. -P.8573-8584.
6. M.M.Kayser, J.D.Enantio, G.Chen. Stewart regioselective Baeyer-Villiger oxidations of 2- and 3-substituted cyclopentanones using engineered baker's yeast //Journal of Organic Chemistry. -1998. -Vol.63. -P.7103-7106.
7. S.D.Doig, H.Simpson, V.Alphand, et al. Characterization of a recombinant *Escherichia coli* TOP10 pQR239 whole-cell biocatalyst for stereoselective Baeyer-Villiger oxidations //Enzyme and Microbial Technology. -2003. -Vol.32. -P.347-353.
8. М.Ф.Аббасов, Э.Т.Сулейманова, Ф.Г.Велиев, Н.А.Джафарова. Реакционная способность алкилцикланонов в реакции жидкофазного окисления их в алкил-лактоны //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2008. -№3. -С.264-268.
9. М.Ф.Аббасов, Н.А.Джафарова. Разработка процесса получения алкилкапролактонов //Химические проблемы. -2016. -№2. -С.186-191.

References

1. M.V.R.Reddy, H.C.Brown, P.V.Ramachandran. Asymmetric allylboration for the synthesis of β -hydroxy- δ -lactone unit of statin drug analogs //Journal of Organometallic Chemistry. -2001. -Vol.624. -P.239-243.
2. X.Wang, X.Fang, H.Xiao, et al. Synthesis of γ , γ -difluoro- β -hydroxy- δ -lactones as new precursors of HMG-CoA reductase inhibitor //Journal of Fluorine Chemistry. -2012. -Vol.133. -P.178-183.
3. J.Modranka, A.Albrecht, R.Jakubowski, et al. Synthesis and biological evaluation of α -methylidene- δ -lactones with 3,4-dihydrocoumarin skeleton //Bioorganic & Medicinal Chemistry. -2012. -Vol.20. -P.5017-5026.
4. K.Stritzke, S.Schulz, R.Nishida. Absolute configuration and synthesis of β - and δ -lactones present in the pheromone system of the giant white butterfly *Idea leuconoe* //European Journal of Organic Chemistry. -2002. -Vol. 2002. -No.22. -P.3884-3892.
5. J.-L.Hsu, J.-M.Fang. Stereoselective synthesis of δ -lactones from 5-oxoalkanals via one-pot sequential acetalization, Tishchenko reaction, and lactonization by cooperative catalysis of samarium ion and mercap-tan // Journal of Organic Chemistry. -2001. -Vol.66. -P.8573-8584.
6. M.M.Kayser, J.D.Enantio, G.Chen. Stewart regioselective Baeyer-Villiger oxidations of 2- and 3-substituted cyclopentanones using engineered baker's yeast //Journal of Organic Chemistry. -1998. -Vol.63. -P.7103-7106.
7. S.D.Doig, H.Simpson, V.Alphand, et al. Characterization of a recombinant *Escherichia coli* TOP10 pQR239 whole-cell biocatalyst for stereoselective Baeyer-Villiger oxidations //Enzyme and Microbial Technology. -2003. -Vol. 32. -P.347-353.
8. M.F.Abbasov, E.T.Suleymanova, F.G.Veliev, N.A.Dzhafarova. Reaktsionnaya sposobnost alkilsiklanonov v reaktsii zhidkofaznogo okisleniya ih v alkilaktony //Protsessy neftehimii i neftepererabotki. -2008. -No.3. -S.264-268.
9. M.F.Abbasov, N.A.Jafarova. Development of alkylcaprolactones production process //Chemical Problems. -2016. -No. 2. -P.186-191.

Исследование состава и структуры n-алкилзамещенных валеро- и капролактоны

Ф.Г.Велиев¹, М.Ф.Аббасов², Н.А.Джафарова³

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Институт НХП им.академика Ю.Г.Мамедалиева, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; ³Азербайджанский государственный нефтяной и промышленный университет, Баку, Азербайджан

Реферат

Применением физических методов анализа как ГЖХ, ИК, ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрией изучены состав и структура алкилзамещенных лактонов. Показано, что предлагаемый метод получения алкилзамещенных валеро- и капролактонов по составу и по чистоте отвечает требованиям данного лактона и его можно рекомендовать для применения в промышленности.

Ключевые слова: алкилзамещенные лактоны, изучение структуры, окисление, физические методы анализа.

n-alkiləvəzli valero- və kaprolaktonların tərkib və quruluşlarının tədqiqi

F.Q.Vəliyev¹, M.F.Abbasov², N.Ə.Cəfərova³

¹«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²AMEA-nın Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan; ³Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

QMX, İQ-, ¹H, ¹³C NMR və kütlə spektroskopiyası fiziki analiz metodlarından istifadə etməklə alkiləvəzli laktonların tərkibi və quruluşu öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, təqdim olunan alkiləvəzli valero- və kaprolaktonların alınma üsulu həm tərkib, həm təmizlik baxımından sənaye tələblərinə cavab verən laktona uyğun gəlir və buna əsasən sənayedə tətbiq olunmaq üçün tövsiyə oluna bilər.

Açar sözlər: alkiləvəzli laktonlar, quruluşun öyrənilməsi, oksidləşmə, fiziki analiz metodları.