

6. Липатова Т. Э., Пестеров А. Е., Иващенко В. К., Липатов Ю. С. — ВМС, сер. А, т. 12, № 5, с. 1039.
7. Григорьев А. П., Федотова О. А. — Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М., Высшая школа, ч. 1, 1977, с. 230.
8. Вайсбергер А., Прескауэр Э., Риддик Дж., Тупе Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 519.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 465—466 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.841+541.127

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ 3-АЛКИЛ-6-МЕТИЛ-2-ОКСО-1,4-ДИОКСАНОВ.

С. М. АКОПЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский институт народного хозяйства

Поступило 8 XII 1987

В настоящей работе изучена кинетика реакции восстановления 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанов (ДОК) в интервале температур 293—317 К. Кинетические исследования реакций восстановления комплексными гидридами затруднены ввиду их быстрого протекания [1]. Нами установлено, что для ДОК скорость восстановления примерно в два раза меньше, чем у замещенных γ -валеролактонов [2], однако восстановление ДОК алюмогидридом лития (АГЛ) в растворах диэтилового эфира или тетрагидрофурана протекает быстро (за 10—15 мин образуется 55—60% продукта). В качестве растворителя был выбран дибутиловый эфир, в котором реакция протекает с измеримой скоростью. За скоростью реакции следили с помощью метода ГЖХ.

Пробы, взятые из реактора, обрабатывались 3М раствором серной кислоты, после чего из верхнего органического слоя бралась новая проба. Исследования проводились на хроматографе ЛХМ-72 М, размер колонки 2000 × 4, твердый носитель—хромосорб-РАW, неподвижная фаза SE-30, газ-носитель—гелий (60 мл/мин), температура колонки 443—453 К.

Все измерения, связанные с вариациями концентраций и температур, проведены на примере 3-бутил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксана (БД) и представлены на рис. 1 и 2, из которых следует, что при высоких концентрациях БД начальная скорость реакции описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = K[\text{ЛАН}],$$

где [ЛАН]—начальная концентрация АГЛ. Вычислены константы скорости реакции при различных температурах.

При замене бутильного радикала в положении 3-диоксанового кольца на метильный скорость реакции при 298 К увеличивается примерно в 1.85, а на водород—в 1.9 раза (рис. 2).

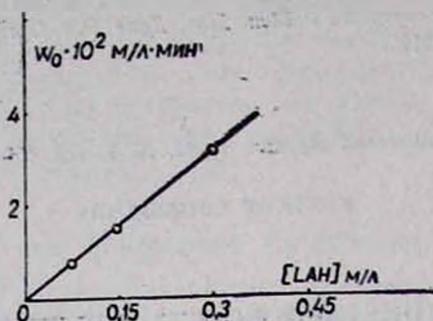


Рис. 1. Зависимость начальной скорости от начальной концентрации, м/л: [LАН]: [LАН] = 0.75. [LАН] = 0.15. [LАН] = 0.3.

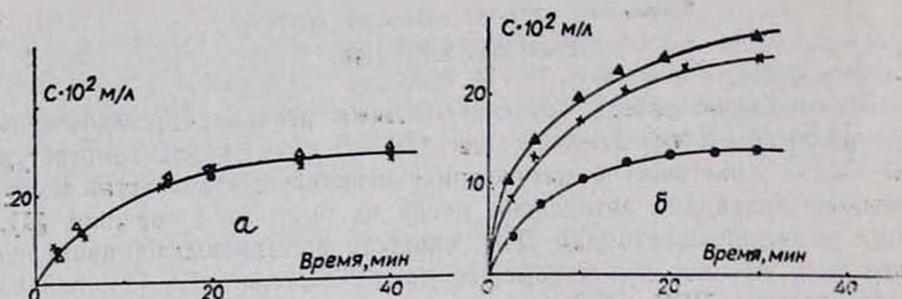


Рис. 2 (а). Кинетическая кривая восстановления БД при его различных концентрациях, м/л: \blacktriangle — 0,3, \times — 0,45, \bullet — 0,6.

2 (б). Влияние 3-алкильного заместителя на скорость восстановления ДОК при 298 К и при [ДОК] = 0,6 м/л, [LАН] = 0,15 м/л, \bullet — Ви, \times — Ме, \blacktriangle — П.

Можно предположить, что такое увеличение скорости реакции обусловлено, с одной стороны, уменьшением влияния +J-эффекта заместителя (в положении 3) диоксанового кольца на реакционный центр, а с другой стороны—заменой бутильного радикала (который в большей мере экранирует реакционный центр) на метильный.

Таблица

T, K	293	298	318	328
K (мин ⁻¹)	0,7	1,1	1,9 ⁹	2,3

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайош — Комплексные гидриды, в органической химии, М., Химия, 1971, с. 419.
2. Аюлян С. М., Аракелян С. В., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1975, т. 37, № 11, с. 934.