

Ալանինը և կուպրի-իոնը համատեղ որպես ռեագենտ չեն ծախսվում և հանդիսանում են ԿՀՊ-ի քայքայման համար որպես կատալիզատոր, որը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Al}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{ef}} [\text{ROOH}]_0$$

KINETICS OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF CUMENE HYDROPEROXIDE UNDER THE INFLUENCE OF COPPER ALANYNATE CHELATE COMPLEX IN AQUEOUS MEDIUM

S. K. GRIGORIAN and E. Ya. VARDANIAN

The kinetics of the title reaction over 45—60° temperature range in air or helium atmosphere have been investigated. It has been shown that the decomposition proceeds as chain-radical catalytic process. It has been also shown that neither alanine nor copper (II) ion, jointly present in the system, are consumed acting as catalyst of cumene hydroperoxide decomposition. The rate of the reaction is defined by an equation of the form

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Al}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{ef}} [\text{ROOH}]_0$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чимаритян Дж. Г., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 356.
2. Григорян С. К., Чимаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429.
3. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Григорян С. К. — Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления. М., Химия, 1969, с. 171.
4. Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 763; Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 357.
5. Григорян С. К., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 6, с. 452.
6. Григорян С. К., Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 516.
7. Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 763.

Армянский химический журнал, т. 43, № 4, стр. 222—226 (1990 г.)

УДК 620.199.3

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ХИНОЛИНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОЙ СОЛИ 4-ХЛОР-2-БУТЕНИЛХИНОЛИНИЯ

Ф. Х. СИГРЯН, Г. П. МАЦОЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 IX 1988

Изучена кинетика алкилирования хинолина 1,4-дихлор-2-бутеном в зависимости от соотношения реагентов, температуры реакции и концентрации воды. Показано,

что максимальный выход (80%) хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния обеспечивается при 90°, эквимольном соотношении реагентов, в присутствии 10% воды за 2—3 ч.

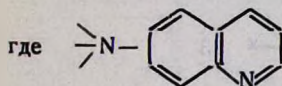
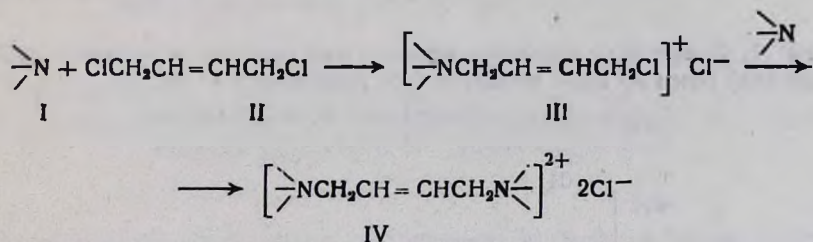
Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Известно, что взаимодействие 1,4-дигалогено-2-бутенов с третичными аминами приводит к образованию продуктов моно- и бисалкилирования [1].

Целью настоящей работы является выбор оптимальных условий реакции алкилирования хинолина 1,4-дихлор-2-бутеном для получения хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния с максимальным выходом с использованием метода хроматографического измерения изменения концентраций компонентов реакции во времени [2].

Взаимодействие хинолина и 1,4-дихлор-2-бутена проводили в присутствии воды (10—30%) в температурном интервале 60—90°, при мольном отношении хинолина к дихлорбутену 1 ÷ 2 к 1.

Предварительными исследованиями установлено, что в указанных условиях в реакционной зоне дихлорбутен практически не подвергается гидролизу и дегидрохлорированию, не разлагаются также продукты алкилирования хинолина. Реакцию алкилирования можно представить схемой:



Выбор оптимальных параметров реакции получения хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния (III) осуществляли по максимальному выходу.

Для расчета конверсии хинолина и дихлорбутена, селективности и выхода продукта III в ходе реакции использованы зависимости изменения концентраций реагентов, полученные на основании данных ГЖХ анализа экстрактов проб реакционной смеси (рис. 1). Из-за незначительной концентрации 4-хлор-2-бутен-1-ола в реакционной зоне (менее 0,4%) кривая изменения его концентраций на графике не представлена. При эквимольных соотношениях реагентов резкое снижение концентрации хинолина в экстракте реакционной смеси является свидетельством довольно высокой скорости реакции алкилирования хинолина с получением хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния.

Как следует из рис. 2, массовая концентрация продукта III по истечении 3 ч почти в 7,2 раза больше, чем продукта IV. При температуре 90° наблюдается практически полная конверсия хинолина (98%), а дихлорбутена—89% (концентрация оставшегося в реакционной смеси дихлорбутена 4,5%).

Выход хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния после 2 ч почти не изменяется и дальнейшее продолжение процесса приводит к образованию продукта IV (рис. 3).

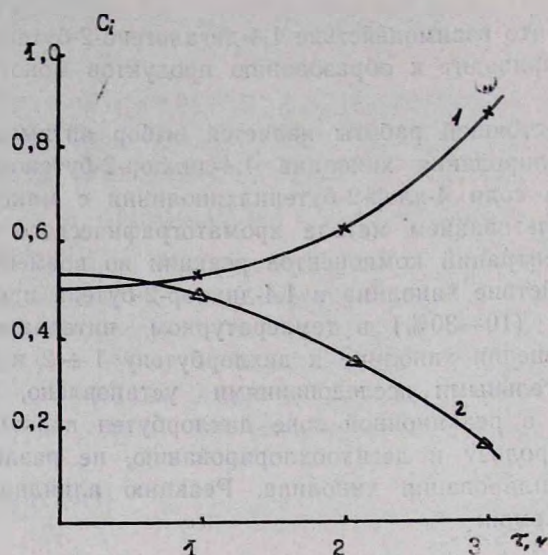


Рис. 1. Зависимость изменения концентраций реагентов в экстракте реакционной смеси по ГЖХ анализу в ходе реакции при $T = 90^\circ$. $\Pi_{\text{хинол}}/\Pi_{\text{дхб}} = 1$. $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$: 1 — 1,4-дихлор-2-бутен, 2 — хинолин.

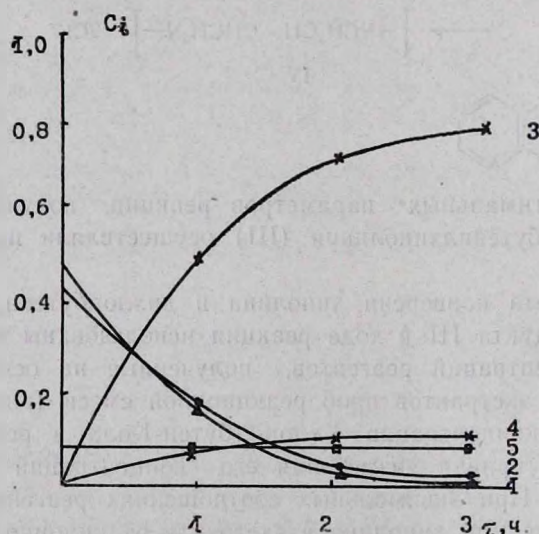


Рис. 2. Зависимость изменения концентраций компонентов реакционной смеси в ходе синтеза при $T = 90^\circ$. $\Pi_{\text{хинол}}/\Pi_{\text{дхб}} = 1$. $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$: 1 — хинолин, 2 — 1,4-дихлор-2-бутен, 3 — продукт III, 4 — продукт IV.

Как видно из таблицы, уменьшение температуры реакции от 90° до 60° приводит к снижению селективности образования хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния в 1,3 раза.

Аналогичная картина наблюдается при увеличении концентрации воды в реакционной смеси до 30%, что можно объяснить увеличением относительной скорости образования продукта IV при изменении этих параметров (табл.). Как и следовало ожидать, с увеличением соотношения хинолина к дихлорбутену выход продукта III падает.

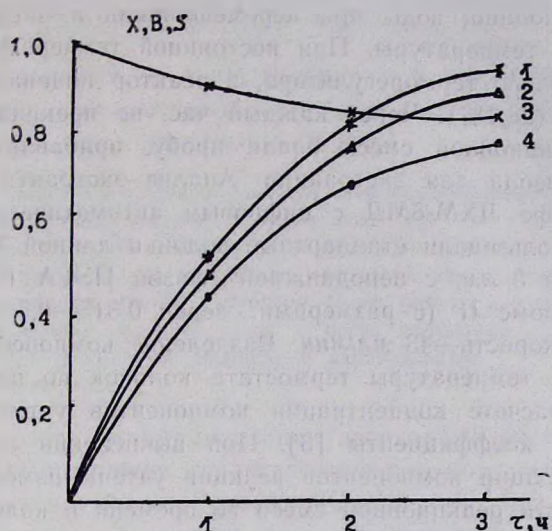


Рис. 3. Зависимость изменения конверсии реагентов, выхода и селективности продукта I в ходе синтеза при $T=90^{\circ}$, $\Pi_{\text{хинол.}}/\Pi_{\text{дхб}}=1$, $C_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$: 1 — конверсия хинолина, 2 — конверсия 1,4-дихлор-2-бутена. 3 — селективность продукта III, 4 — выход продукта IV.

Таблица
Параметры и результаты опытов алкилирования хинолина 1,4-дихлор-2-бутеном

Температура, °C	Мольное отношение хинолина к дихлорбутену	Концентрация воды, %	Продолжительность, ч	Конверсия дихлорбутена		Конверсия хинолина		Количество продуктов, г		Селективность продукта III по дихлорбутену, %	Выход продукта III по дихлорбутену, %
				г	%	г	%	III	IV		
60	1	10	6	18,5	74,2	25,1	97,3	25,7	17,8	68,5	50,8
70	1	10	4,5	19,7	78,8	24,8	96,4	31,2	13,2	78,0	61,4
80	1	10	4	21,9	87,6	25,1	97,2	39,6	7,3	89,0	77,9
90	1	10	3	22,2	89,0	25,2	98,0	40,6	6,8	89,8	79,9
90	1,25	10	3,5	23,6	94,0	29,7	92,3	37,5	15,8	78,1	73,9
90	1,5	10	4	24,1	96,5	34,8	90,1	29,3	29,6	59,9	53,9
90	2	10	5	24,5	98,1	45,0	87,3	10,9	58,5	21,9	21,5
90	1	20	4,5	22,0	88,2	24,8	96,4	40,6	6,2	90,6	79,7
90	1	30	5,5	21,6	85,4	25,1	97,4	38,3	8,3	87,2	75,3

Таким образом, максимальный выход (80%) хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолина обеспечивается при 90° , эквимольных соотношениях реагентов, в присутствии 10% воды на 2—3 ч. Средняя скорость образования этой соли $0,54 \text{ мин}^{-1}$. Селективность этой соли

по дихлорбутену составляет 89,9%. Конверсии дихлорбутена и хинолина при этом 89,3 и 98,1%, соответственно.

Экспериментальная часть

Алкилирование хинолина. В 0,1 л колбу помещали рассчитанное количество хинолина, воды при перемешивании и нагревании до соответствующей температуры. При постоянной температуре, поддерживаемой с помощью терморегулятора, в реактор подавали 25 г 1,4-дихлор-2-бутена (98,4%). Через каждый час, не прекращая перемешивания, из реакционной смеси брали пробу, прибавляли взвешенное количество бензола для экстракции. Анализ экстракта осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД с цифровым автоматическим интегратором И-02. Использовали стандартные колонки длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, с неподвижной фазой ПЭГА (5%) и твин-65 (0,8) на динохроме II (с размерами зерен 0,315—0,5 мм). Газ-носитель—гелий, скорость—43 мл/мин. Разделение компонентов проводили при изменении температуры термостата колонок по программе $90^{\circ} + 3^{\circ}/\text{мин}$. При расчете концентрации компонентов учтены абсолютные калибровочные коэффициенты [3]. При вычислении скоростей изменения концентраций компонентов реакции учтены изменения веса органической части реакционной смеси во времени и количество взятых из реакционной смеси проб.

ՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ԿՈՆՎԵՐՏԻԱՆ ԵՎ 4-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼՔԻՆՈԼԻՆՈՒՄԻ ՔԼՈՐԱՅԻՆ ԱՂԻ ՄՍԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՒՄԸ

Յ. Խ. ՄԵԳՐԻԱՆ, Գ. Պ. ՄԱՏՈՅԱՆ և Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶԻԱՆ

Ուսումնասիրված է քինոլինի 1,4-դիքլորբուտենով ալկիլման ռեակցիան $70-90^{\circ}$, ելանյութերի հարաբերության $1 \div 2$ և ջրի կոնցենտրացիայի 10—30 % փոփոխման պայմաններում: Քանակական բրոմատոգրաֆիական անալիզի եղանակով որոշված են ալկիլման ռեակցիայի բաղադրիչների փոփոխման արագությունները: Գտնված են 4-քլոր-2-բուտենիլքինոլինիումային աղի ստացման պայմանները:

KINETICS OF QUINOLINE ALKYLATION REACTION AND OPTIMAL CONDITIONS OF PREPARATION OF THE CHLORIDE SALT OF 4-CHLORO-2-BUTENYLQUINOLINE

Ph. Kh. SNGRIAN, G. P. MATSOYAN and K. Tz. TAHMAZIAN

Kinetic regularities of the title reaction have been investigated. The optimal conditions of preparation of the chloride salt of 4-chloro-2-butenylquinoline affording the highest yield of the salt have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б. — ДАН СССР, 1960, т. 133, № 12, с. 1334.
2. Снярян Ф. Х. — Материалы научно-тех. конф. ВНИИПолимер. Труды института «Наирит», Ереван, 1970, вып. 3, с. 74.
3. Руководство по газовой хроматографии/под ред. А. А. Жиховицкого. М., Мир, 1969, с. 292.