

The mechanisms of the heat conductivity of liquid and gaseous conditions of the substance are examined in the (report) work. The comparison of the obtained regularities with the experiment has shown the satisfactory agreement between them.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шпильрайн Э. Э., Кассельман П. М. — Основы теории теллофизических свойств вещества. М., Энергия, 1977.
2. Рид Р., Шерауд Т. — Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971.
3. Френкель Я. И. — Кипетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд. АН СССР, 1945.
4. Глестон С., Лейднер К., Эйринг Г. — Теория абсолютных скоростей реакций. М., ГИИЛ, 1948.
5. Варгафтик Н. Е. — Справочник по теллофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 17—20 (1992)

УДК 66.095.253—541.124

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ХИНОЛИНА 1,3-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2 И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО 3-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛХИНОЛИНИЯ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 VI 1990

Исследована реакция алкилирования хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 в водной среде в присутствии моноiodистой меди. Изучены кинетические закономерности при изменении соотношения исходных веществ, концентрации моноiodистой меди и температуры реакции. Определены оптимальные условия получения хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

Ранее нами была изучена кинетика реакции алкилирования хинолина 1,4-дихлорбутеном-2 [1]. Установлены кинетические закономерности этой реакции и определены оптимальные условия получения монозамещенной соли. Целью настоящей работы является изучение кинетики алкилирования хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии йодистой меди для определения оптимальных условий получения хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния, являющимся эффективным ингибитором кислотной коррозии [2].

Экспериментальная часть

Кинетика реакции изучалась методом хроматографического определения концентрации компонентов реакции во времени [3].



В 0,5 л колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали расчетные количества водного раствора монохлористой меди и хинолина. При постоянном перемешивании нагревали до выбранной температуры, затем постепенно добавляли 1,3-дихлорбутен-2. После подачи дихлорбутена через каждые полчаса, не останавливая мешалку, брали пробу, взвешивали и экстрагировали определенным количеством додекана. Додекановый экстракт подвергали ГЖХ анализу. Анализ осуществляли на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности и цифровым автоматическим интегратором «U-02». Для разделения компонентов использовали стандартные колонки с сорбентом парахром-1 (с размерами зёрен 0,16—0,25 мм) с нанесенными фазами ПЭГА (2%) и твин-60 (0,5%). Температура термостата колонок изменялась по программе $90 \pm 4^\circ/\text{мин}$. Газ-носитель—гелий (68 мл/мин). По данным ГЖХ анализа экстракта определены изменения концентраций компонентов в ходе реакций, по которым рассчитаны конверсия дихлорбутена, селективность и выходы хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния и 3-хлорбутен-2-ола по формулам:

$$X_d = (G_d - C_d G_{см}) / G_d \quad (1)$$

$$B = (G_x - C_x G_{см}) / M_x \quad (2)$$

$$\Phi = M_d (G_x - C_x G_{см}) / M_x G_d \quad (3)$$

где M_x , M_d — соответственно молекулярные массы хинолина и дихлорбутена; $G_{см}$ — количество реакционной смеси, определяемое по формуле:

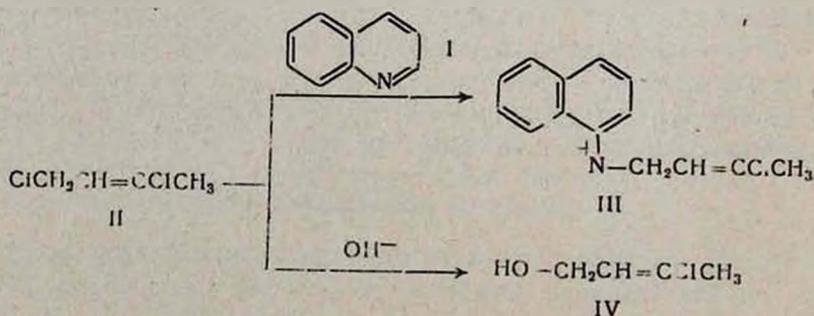
$$G_{см} = (G_d K_d - G_x K_x) / (C_d K_d + C_o K_o + C_x K_x) \quad (4)$$

где G_d , G_x — соответственно взятые количества дихлорбутена и хинолина; C_d , C_o , C_x — концентрационные доли соответственно дихлорбутена, хлорбутенола, хинолина; K_d , K_o , K_x — постоянные, учитывающие молекулярные массы и стехиометрические коэффициенты и соответственно равные $K_d = 13,8$; $K_o = 16,19$; $K_x = 13,3$.

Опыты заканчивали после достижения конверсии дихлорбутена 95%.

Результаты и их обсуждение

Следовало ожидать, что при взаимодействии хинолина (I) с 1,3-дихлорбутеном-2 (II) в водной среде наряду с продуктом алкилирования III образуется продукт гидролиза—3-хлорбутен-2-ол-1 (IV). Образующийся во время последней реакции хлористый водород присоединяется к I с образованием соответствующей соли.



Проведением серии опытов нам удалось определить условия, при которых выход III достигает 94,1%. Опыты проводились при температурах 50—90°. Мольное соотношение I к II изменялось от 0,5—2 до 1, концентрация моноiodистой меди от 0 до 0,8%. Результаты опытов приведены на рис. 1—3.

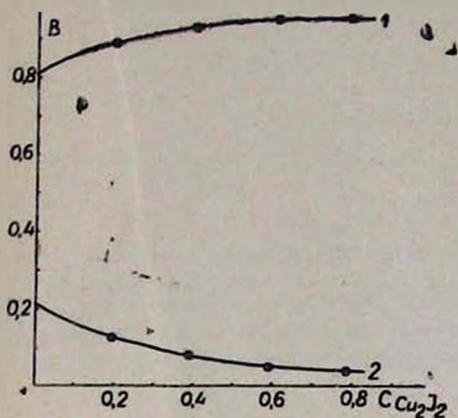


Рис. 1. Зависимость выходов хлористого 3-хлор-2-бутенилхинолина (1) и 3-хлор-2-бутен-1-ола (2) от концентрации моноiodистой меди при $T=90^\circ$ и соотношении реагентов 1:1.

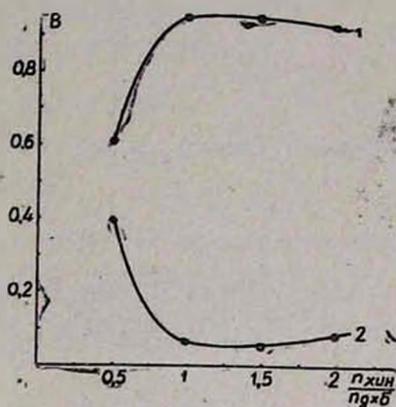


Рис. 2. Зависимость выходов хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолина (1) и 3-хлор-2-бутен-1-ола (2) от соотношения реагентов при $T=90^\circ$ и концентрации моноiodистой меди 0,5%.

На рис. 1 представлена зависимость выходов III и IV от концентрации моноiodистой меди. Целью использования моноiodистой меди является увеличение выхода целевого продукта, а также уменьшение продолжительности реакции. С увеличением концентрации моноiodистой меди до 0,8% выход III возрастает, но при этом часть моноiodистой меди выпадает в осадок, что технологически нецелесообразно. Поэтому концентрацию моноiodистой меди снизили до 0,5%, при этом выход III снизился незначительно—от 95 до 94,1%. Выход же IV практически не изменился.

На рис. 2 представлена зависимость выходов III и IV от соотношения реагентов. Как видно из рис. 2, максимального выхода III достигает при эквимольном соотношении реагентов. При двукратном избытке II резко возрастает выход IV до 40,2%. При двукратном избытке I наблюдается незначительное повышение выхода IV до 8%.

На рис. 3 представлена зависимость выходов III и IV от температуры реакции. Максимальный выход III достигается при температуре 90°. Продолжительность реакции при этом составила 4 ч. С понижением температуры реакции до 50° продолжительность реакции увеличивается до 8 ч. С повышением температуры выше 90° наблюдается разложение III.

Таким образом, оптимальный выход III (94,1%) достигается при температуре синтеза 90°, эквимольном соотношении реагентов и концентрации iodистой меди, равной 0,5% относительно веса хинолина и дихлорбутена. Это достигается тем, что в выбранной си-

