https://doi.org/10.3176/chem.1989.1.05

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1989, 38, 1

УДК 547.551.2 : 541.127.1

Малле ШМИДТ, Лия КРУММ, К. ЛЭЭТС

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ 1-ХЛОР-3-МЕТИЛ-5-ИЗОПРОПОКСИ-2-ПЕНТЕНА С N,N-ДИМЕТИЛФЕНИЛАМИНОМ

Ранее установлено, что первичные аллильные галогенопроизводные с N, N-диметилфениламином селективно превращаются в четвертичные аммониевые соли [1, 2]. Реакция при комнатной температуре идет сравнительно медленно — в случае геранилхлорида около 20 суток [1], в случае фарнезилхлорида даже 30 суток [3]. Для ускорения реакции был использован метанол [4, 5]. Попытки ускорить процесс путем повышения температуры в случае геранилхлорида не привели к желаемому результату из-за обратной диссоциации получаемого продукта при 65 °C [1].

В настоящей работе изучена кинетика реакции алкоксиалкенилхлорида — 1-хлор-3-метил-5-изопропокси-2-пентена — с N, N-диметилфениламином. При этом были определены изменения концентраций исходного аллильного хлорида по ГЖХ и получаемых аммониевых солей по хлориону [1]. На рис. 1 приведены кривые кинетики при 30, 40 и 50 °C и молярном соотношении алкоксиалкенилхлорид : N, N-диметилфениламин 1 : 1,3. В качестве ускорителя реакции использовали метанол (1,4 моля на 1 моль исходных хлоридов). Установлено, что при температуре 45—50 °C первичный аллильный хлорид, содержание которого в исходной фракции составляет 88,7—90%, вступает в реакцию в количестве 90—93,3% за 1,5—2 ч с образованием 97—99% четвертичных аммониевых солей от прореагировавших ингредиентов. Присутствующий третичный изомер — 3-метил-3-хлор-5-изопропокси-1-пентен — в условиях реакции дегидрохлорируется на 40—60%. Кинетические данные реакции приведены в табл. 1.

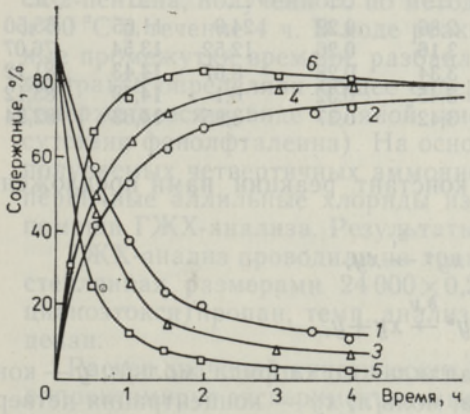

Рис. 1. Кинетика образования четвертичной соли $[C_9H_{17}OC_8H_{11}N]^+Cl^-$: изменение содержания исходного первичного $C_9H_{17}OCl$ (*1, 3, 5*) и конечной четвертичной аммониевой соли (*2, 4, 6*) при 30 °C (*1, 2*), 40 °C (*3, 4*) и 50 °C (*5, 6*).

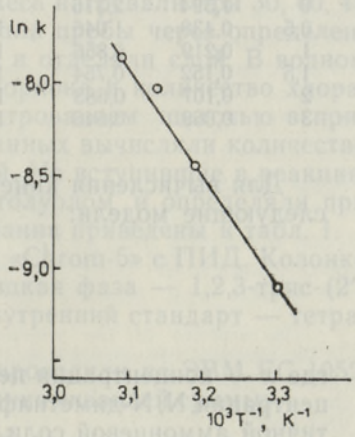

Рис. 2. Зависимость константы скорости от температуры.

Таблица 1

Кинетика образования четвертичной аммониевой соли

Время реакции, ч	Концентрация исходных реагентов, моль/л: первичный аллильный хлорид C_9 (x)	Концентрация исходных реагентов, моль/л: N, N-диметилфениламин (y)	Водный раствор: вес, г	Водный раствор: Cl^-, %	Водный раствор: HCl, %	ГЖХ-анализ непрореагировавших первичных хлоридов, % от исходного хлорида	Концентрация четвертичной соли, моль % на моли реагентов	Выход четвертичной соли от исходного $C_9H_{17}OCl$, %
Температура реакции 30 °C								
0	1,594	2,316	—	—	—	—	—	—
0,5	0,924	1,589	13,9	1,76	0,13	53,0	6,69	38,25
1	0,660	1,314	14,9	2,35	0,14	37,12	9,43	53,51
1,5	0,429	1,114	15,3	2,79	0,15	24,66	11,33	64,32
2	0,363	1,002	15,6	2,86	0,15	20,58	12,30	69,10
3,5	0,257	0,960	16,1	2,91	0,16	14,69	12,56	71,26
4	0,185	0,901	15,69	3,08	0,18	10,61	13,30	74,90
Температура реакции 40 °C								
0	1,643	2,336	—	—	—	—	—	—
0,5	0,757	1,388	14,1	2,11	0,17	43,0	8,72	49,73
1	0,472	1,079	14,9	2,65	0,20	26,68	11,45	64,37
1,5	0,259	0,904	15,5	2,93	0,23	14,62	13,12	73,17
3	0,132	0,776	15,8	3,13	0,27	7,54	14,3	78,28
4	0,126	0,745	16,0	3,23	0,31	7,20	14,59	79,23
Температура реакции 45 °C								
0	1,594	2,316	—	—	—	—	—	—
0,5	0,475	1,086	15,5	2,86	0,19	26,83	11,96	66,0
1	0,251	0,859	16,0	3,15	0,21	14,22	13,48	75,60
1,5	0,159	0,803	16,0	3,27	0,23	9,0	14,37	80,75
2	0,119	0,710	17,0	3,28	0,22	6,75	14,90	83,72
3,5	0,082	0,682	16,5	3,34	0,29	4,5	14,82	83,22
Температура реакции 50 °C								
0	1,594	2,316	—	—	—	—	—	—
0,5	0,438	1,046	15,65	2,86	0,22	24,9	11,65	65,50
1	0,219	0,856	16,05	3,16	0,26	12,52	13,54	76,07
1,5	0,152	0,754	16,25	3,34	0,28	8,67	14,43	81,12
2	0,107	0,683	16,4	3,45	0,32	6,1	14,79	83,12
3	0,068	0,646	16,6	3,42	0,37	3,85	14,63	82,24

Для вычисления кинетических констант реакции нами предложены следующие модели:

$$x + y \underset{}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} xy^* \overset{k_1}{\rightarrow} xy,$$

$$x + y \overset{k_2}{\rightleftarrows} xy^* \overset{k_1 y}{\rightarrow} xy + y,$$

где x — концентрация первичного аллильного хлорида, моль/л; y — концентрация N, N-диметилфениламина, моль/л; xy — концентрация четвертичной аммониевой соли, моль/л; xy^* — концентрация активированного промежуточного комплекса, моль/л.

Кинетические уравнения и константы скорости приведены в табл. 2. При аппроксимации экспериментальных данных на ЭВМ установлена наибольшая вероятность уравнения (3), которая показывает, что реакция имеет по галогенопроизводному первый порядок и по амину второй,

Таблица 2

Кинетические константы и суммы квадратных отклонений

Кинетические уравнения	t, °C	$\kappa_1 \cdot 10^{-4}$	κ_2	$F(k)_{мин}$
		л² · моль⁻² · с⁻¹		
$\frac{dx}{dt} = -\frac{k_1xy}{1+k_2y}$ (1)	30	1,37	$2{,}02 \cdot 10^{-3}$	0,096
	40	2,24	$4{,}04 \cdot 10^{-3}$	0,228
	45	3,51	$3{,}61 \cdot 10^{-8}$	0,441
	50	3,82	$1{,}46 \cdot 10^{-5}$	0,284
				$\Sigma = 1{,}049$
$\frac{dx}{dt} = -\frac{k_1xy^2}{1+k_2y}$ (2)	30	1,68	0,42	0,035
	40	3,79	0,78	0,109
	45	3,26	$4{,}46 \cdot 10^{-8}$	0,120
	50	3,45	$1{,}26 \cdot 10^{-6}$	0,0265
				$\Sigma = 0{,}2905$
$\frac{dx}{dt} = -kxy^2$ (3)	30	1,10	—	0,0465
	40	2,10	—	0,114
	45	3,31	—	0,1018
	50	3,78	—	0,0199
				$\Sigma = 0{,}2822$

Это указывает, что концентрация равновесного промежуточного реакционного комплекса (xy^*) является незначительной и может не учитываться.

На рис. 2 показана зависимость вычисленных констант скорости от температуры в виде $\ln k = f(1/T)$, удовлетворительно укладывающаяся в линейную зависимость, из которой вычислено:

$$k = 1{,}28 \cdot 10^5 \exp(-6323/T), \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Полученные данные показывают, что повышение температуры на 10 °C ускоряет скорость данной реакции в 1,8—1,9 раза.

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 22,5 г (0,186 моля) N, N-диметилфениламина, 10 г толуола, 15 г метанола и 25 г (0,128 моля — рассчитано на первичный хлорид) алкоксихлорида C_9 — 1-хлор-3-метил-5-изопропокси-2-пентена, полученного по методике [6]. Смесь нагревали при 30, 40, 45 и 50 °C в течение 4 ч. В ходе реакции отбирали пробы через определенные промежутки времени, разбавляли водой и отделяли слой. В водном экстракте определяли общее содержание хлориона и количество хлора, содержащееся в виде соляной кислоты (титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина). На основе этих данных вычисляли количество получаемых четвертичных аммониевых солей. Не вступившие в реакцию первичные аллильные хлориды извлекали толуолом и определяли при помощи ГЖХ-анализа. Результаты исследования приведены в табл. 1.

ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Chrom-5» с ПИД. Колонка стеклянная размерами 24 000×0,27 мм, жидкая фаза — 1,2,3-трис-(2′-цианоэтокси)пропан, темп. анализа 60 °C, внутренний стандарт — тетрадекан.

Расчет значений кинетических констант проводили на ЭВМ ЕС 1052, аппроксимируя экспериментальные данные минимизацией суммы:

$$F = \sum_i \left(\frac{x_i - \bar{x}_i}{x_i} \right)^2,$$

где x_i — опытные, $\bar{x}_i$ — расчетные данные. Поиск минимума осуществляли методом Розенброка (см. табл. 2).

Выводы

1. Изучена кинетика реакции 1-хлор-3-метил-5-изопропокси-2-пентена с N,N-диметилфениламином.

2. Найдены оптимальные условия образования четвертичных аммониевых солей с выходом 82—83% от исходного галогенопроизводного.

3. Установлена вероятная кинетическая схема изученной реакции с определением значений кинетических констант и их температурной зависимости. Показано, что скорость реакции имеет первый порядок по галогенопроизводному и второй по амину.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лээтс К. В.* К изучению ионно-каталитической теломеризации. III. О новом методе выделения первичных аллильных галоидопроизводных из смеси изомеров. Геранилхлорид. Сесквитерпеновые хлориды // Ж. орг. хим., 1961, **31**, вып. 6, 1869—1876.
2. *Лээтс К. В.* Способ выделения первичных замещенных аллильных галоидопроизводных из смеси изомерными соединениями. А. с. № 128860 (СССР). Опубл. в Б. И., 1960, № 11, 16.
3. *Лээтс К., Когерман А.* Синтез терпеновых производных ацетоуксусного и малонового эфиров на базе продуктов теломеризации изопрена // Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1969, **18**, № 1, 33—42.
4. *Лээтс К. В., Когерман А. П., Кудрявцев И. Б., Таммару У. Э., Ранг Х. А., Краав Л. П.* Способ выделения β-непредельных первичных хлоралкилов. А. с. № 582241 (СССР). Опубл. в Б. И., 1977, № 44, 83.
5. *Лээтс К., Когерман А., Аммон К., Таммару У., Кудрявцев И.* Изучение влияния некоторых растворителей на скорость реакции фарнезилхлорида с N, N-диметиланилином // Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, **28**, № 3, 212—213.
6. *Лээтс К., Каал Т., Шмидт М., Кудрявцева К.* Влияние природы катализатора на теломеризацию изопрена с α-хлорметилизопропиловым эфиром // Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, **29**, № 3, 232—234.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/VI 1988

Malle SCHMIDT, Liia KRUMM, K. LÄÄTS

1-KLOOR-3-METÜÜL-5-ISOPROPOKSÜ-2-PENTEENI JA N,N-DIMETÜÜLFENÜÜLAMIINI VAHELISE REAKTSIOONI KINEETIKA UURIMINE

On uuritud reaktsiooni kineetikat temperatuuridel 30, 40, 45 ja 50 °C, leitud optimaalsed tingimused kvaternaarse ammooniumisoola tekkeks, selgitatud välja kõige tõenäolisem reaktsiooni skeem ja arvutatud kiiruskonstandi sõltuvus temperatuurist.

Malle SCHMIDT, Liia KRUMM, K. LÄÄTS

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE REACTION OF 1-CHLORO-3-METHYL-5-ISOPROPOXY-2-PENTENE WITH N,N-DIMETHYLPHENYLAMINE

The kinetics of the reaction between allylchloride and N,N-dimethylphenylamine in the presence of methanol at 30, 40, 45 and 50 °C has been studied. The most probable reaction scheme to describe the reaction has been found out. An equation for estimating the reaction rate in dependence on temperature with the values of kinetic constants is presented.