

индуцированное дефосфорилирование за счет взаимодействия с α -ГУР гидроксилсодержащих органических фосфатов.

Литература

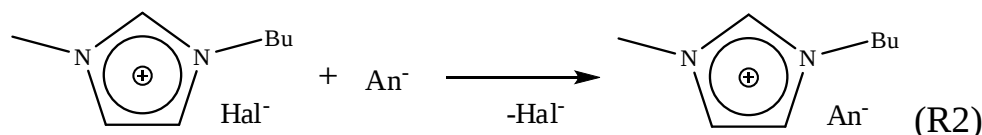
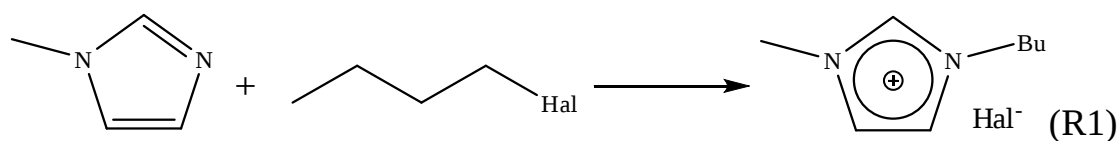
1. Yurkova I. L.; Kisel M. A.; Arnhold, J.; Shadyro O. I. Iron-mediated free-radical formation of signaling lipids in a model system. // *Chemistry and Physics of Lipids* 2005. Vol. 137. № 1–2. P. 29–37.
2. Lagutin P. Yu.; Shadyro O. I. Effect of the B Vitamins on the Radiolysis of Aqueous Ethanol and Ethylene Glycol Solutions. // *High Energy Chemistry*. 2005. Vol. 39. № 5. P. 277–281.
3. Lagutin P. Yu.; Shadyro O. I. Effect of B group vitamins on reactions of various α -hydroxyl-containing organic radicals. // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2005. Vol. 15. № 16. P. 3797–3800.
4. Brinkevich S. D.; Shadyro O. I. Effects of Coenzyme Q₀, Ascorbic Acid, and Its Glycoside on the Radiation-Induced Dephosphorylation of Organic Phosphates in Aqueous Solutions. // *High Energy Chemistry*. 2009. Vol. 43. № 6. P. 435–439.
5. Lin T.-I.; Morales M. F. Application of a One-Step Procedure for Measuring Inorganic Phosphate in the Presence of Proteins: The Actomyosin ATPase System. // *Analytical Biochemistry*. 1977. P. 10–17.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ КВАТЕРНИЗАЦИИ 1-МЕТИЛИМИДАЗОЛА 1-БРОМБУТАНОМ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Д. С. Фираго

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ) – соли с температурой плавления ниже 100°C [1]. Они привлекают внимание исследователей из-за потенциальной возможности их использования в различных областях науки и техники. Чаще всего синтез ИЖ осуществляют в две стадии:



На первой стадии получают ИЖ, содержащую хлорид- или бромид-анион (R1), в реакции кватернизации азотистого основания 1-бромалканом, а на второй – проводят реакцию обмена галогенид-аниона на другой анион (R2). ИЖ с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{C}_4\text{mim}]^+$) являются наиболее исследуемыми представителями данного класса.

Целью настоящей работы является изучение кинетики синтеза бромида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim]Br$ при взаимодействии 1-метилимидазола с 1-бромбутаном (R1): *определение порядка данной реакции, ее константы скорости и энергии активации.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы 1-бромбутан (BuBr) чистотой 99.7 % (Acros Organics), 1-метилимидазол (MeIm) чистотой 99.0 % (Fluka), ацетонитрил (CH_3CN) чистотой 99.99 % (Химмед).

Получение $[C_4mim]Br$ без растворителя является более предпочтительным, из-за отсутствия возможности загрязнения продукта остатками растворителя после его удаления. Однако в ходе предварительного эксперимента без растворителя был зафиксирован подъем температуры реакционной смеси на 2°C. Это обстоятельство не позволяет исследовать ее кинетику в изотермическом режиме. По этой причине для исследования была выбрана система с растворителем – ацетонитрилом, в нем растворяются как BuBr и MeIm, так и $[C_4mim]Br$.

Эксперимент проводили следующим образом. В круглодонной колбе на 50 мл смешивали около 10 мл ацетонитрила и 0.3–15 мл BuBr. Одновременно шприцем отбирали от 1.0 до 4.5 мл MeIm. Проводили термостатирование колбы и шприца в течении 30 минут. Реагенты смешивали. Во время эксперимента реакционную смесь постоянно перемешивали. Для контроля степени протекания процесса из реакционной смеси отбирали пробы от 0.2 до 2.3 мл шприцом с длинной иглой. В пробах титровали остаток MeIm 0.100 н азотной кислотой непосредственно в стаканчике для взвешивания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным данным (массам BuBr, MeIm, CH_3CN , времени и объемам кислоты) производили расчет концентраций BuBr и MeIm.

Можно предположить, что исследуемая реакция протекает по механизму S_N2 , так данный механизм характерен для схожих реакции [2,3]. Дифференциальное кинетическое уравнение для таких реакций может быть записано в виде:

$$-\frac{dn \text{ MeIm}}{dt} = k \frac{n \text{ MeIm} \cdot n \text{ BuBr}}{V}, \quad (1)$$

где k – константа скорости химической реакции, V – объем реакционной смеси, $n(\text{MeIm})$ и $n(\text{BuBr})$ – текущие концентрации реагентов. Уравнению (1) соответствует интегральное кинетическое уравнение:

$$\theta = A \ln \frac{n \text{ MeIm}}{n_0 \text{ MeIm}} + B - A \ln \frac{n \text{ BuBr}}{n_0 \text{ BuBr}} = -kt, \quad (2)$$

где A и B зависят от молярных объемов, а также начальных количеств компонентов реакционной смеси.

Было установлено, что при начальных концентрациях реагентов $0.5\text{--}0.6 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ зависимость их концентраций от времени до степени превращения 70 % описывается прямой в координатах $\theta - t$ (рис. 1). Данный факт подтверждает кинетическое уравнение (1), однако при более высоких концентрациях реагентов наблюдается систематическое отклонение наблюдаемых зависимостей от прямой (рис. 1).

Значение производной в какой-либо точке наблюдаемых зависимостей равно эффективной константе скорости k в данный момент времени. Из рис. 1 видно, что величины k значительно отличаются даже в начальный момент времени. Так, при уменьшении концентрации BuBr в исходной смеси от 5 моль/л до 0.5 моль/л при постоянном значении концентрации MeIm происходит увеличение k более чем в два раза.

Константа скорости реакции (k_0), которая не зависит от концентрации исходных веществ, была определена по начальным скоростям 17 опытов, осуществленных при температуре 328.5 К. Концентрации реагентов в различных опытах изменялись в пределах 0.4–5 моль/л. Обработку экспериментальных производили с использованием теории регулярных растворов Скетчарда-Гильдебранта. Значение константы скорости реакции после обработки данным методом составило $(2.42 \pm 0.16) \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 328.5 К.

Отклонение экспериментальных точек от прямой в ходе опыта (рис. 1) может быть объяснено зависимостью коэффициентов активностей реагентов и переходного состояния от состава реакционной смеси и, как следствие, присутствия в ней ИЖ. В этом случае для описания зависимости концентрации реагентов от времени необходимо использовать уравнения более сложного вида, чем (2), однако в общем виде данную зависимость можно представить как $\theta' = k_0 t$, где θ' – некоторая функция, зависящая от молярных объемов, начальных и текущих количеств компонентов реакционной смеси, а также их параметров растворимости. В отличие от молекулярных жидкостей, параметр растворимости ИЖ δ_{IL} не может быть определен из термодинамических экспериментальных данных. По этой причине данный параметр был найден нелинейным методом наименьших квадратов по результатам 28 опытов. Его величина составила $25.9 \pm 1.3 (\text{кДж/см}^3)^{0.5}$. С использованием данного параметра были рассчитаны коэффициенты активности реагентов и переходного состояния и

зависимость концентраций реагентов от времени. На рис. 2 представлены зависимости θ' от t для ряда опытов. Как видно из рисунка отклонение экспериментальных точек в различных опытах от кинетической кривой значительно меньше, чем до обработки.

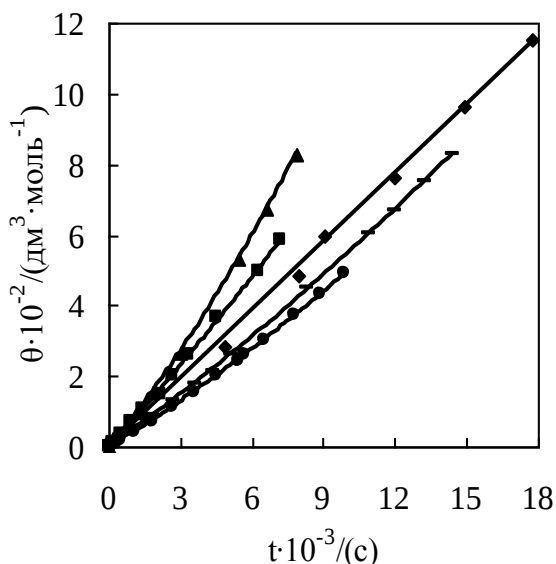


Рис. 1. Зависимость θ от времени для ряда опытов при 328.5K:

- ▲ – $C(\text{MeIm})=3.027\text{M}$ $C(\text{BuBr})=1.152\text{M}$,
- – $C(\text{MeIm})=2.277\text{M}$ $C(\text{BuBr})=0.739\text{M}$,
- ◆ – $C(\text{MeIm})=0.542\text{M}$ $C(\text{BuBr})=0.579\text{M}$,
- – $C(\text{MeIm})=0.857\text{M}$ $C(\text{BuBr})=3.346\text{M}$,
- – $C(\text{MeIm})=0.725\text{M}$ $C(\text{BuBr})=3.922\text{M}$

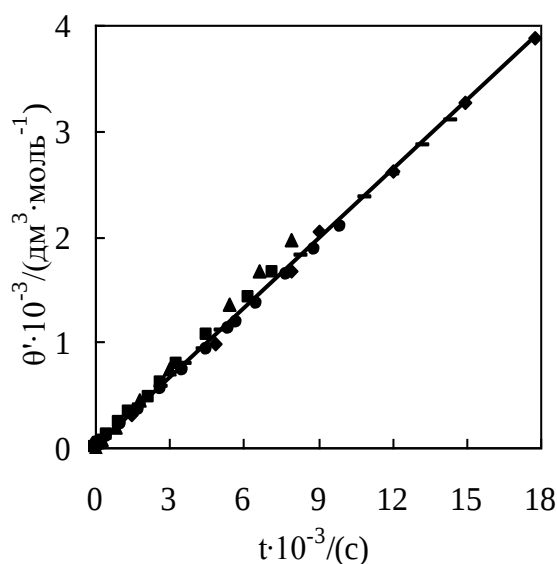


Рис. 2. Зависимость θ' от времени для ряда опытов при 328.5K:

- ▲ – $C(\text{MeIm})=3.027\text{M}$ $C(\text{BuBr})=1.152\text{M}$,
- – $C(\text{MeIm})=2.277\text{M}$ $C(\text{BuBr})=0.739\text{M}$,
- ◆ – $C(\text{MeIm})=0.542\text{M}$ $C(\text{BuBr})=0.579\text{M}$,
- – $C(\text{MeIm})=0.857\text{M}$ $C(\text{BuBr})=3.346\text{M}$,
- – $C(\text{MeIm})=0.725\text{M}$ $C(\text{BuBr})=3.922\text{M}$

Энергия активации реакции 76 ± 5 кДж·моль⁻¹ была найдена по начальным скоростям 12 опытов, проведенных при температурах 313–343 К с близкими концентрациями исходных веществ. Данная величина находится в хорошем соответствии со значениями, полученными для аналогичных систем с растворителем [2], и без него [2,4]: отличие составляет не более 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы установлено, что реакция кватернизации 1-метилимидазола 1-бромбутаном является реакцией второго порядка. Для данной реакции доказано следующее кинетическое уравнение:

$$W = -\frac{dn \text{ MeIm}}{dt} = k_0 \frac{\gamma_c(\text{MeIm}) \cdot \gamma_c(\text{BuBr})}{\gamma_c(\text{TS})} \cdot \frac{n \text{ MeIm} \cdot n \text{ BuBr}}{V},$$

в котором значения коэффициентов активностей можно рассчитать по уравнению Скетчарда-Гильдебранта. Показано, что коэффициенты активности реагентов и переходного состояния зависят от концентрации продукта реакции бромида 1-бутил-3-метилимидазолия. Энергия активации реакции составила 76 ± 5 кДж/моль.

Литература

1. *Thomas Welton*. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalys // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99. P. 2071–2083.
2. *J.C. Schleicher, A.M. Scurto*. Kinetics and solvent effects in the synthesis of ionic liquids: imidazolium. 1999. Vol. 11. P. 694–703.
3. *A. Grosse Boewing, A. Jess*. Kinetics of single- and two-phase synthesis of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chem.* 2005. Vol 7. P. 230–235
4. *Y. U. Paulechka, A. G. Kabo, A. V. Blokhin*. Calorimetric Determination of the Enthalpy of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide Synthesis: A Key Quantity in Thermodynamics of Ionic Liquids // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 14742–14746.