

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ МЕНШУТКИНА МЕЖДУ 1-БУТИЛБРОМИДОМ И ПИРИДИНОМ

Н.И. Белоцерковец

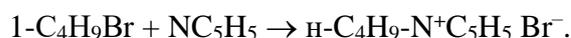
Тверской государственный университет, г. Тверь

Кинетика реакции Меншуткина между 1-бутилбромидом и пиридином в водном этаноле исследована методом УФ-спектроскопии. Показано, что в исследованных условиях реакция протекает в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка. Определено значение константы скорости реакции.

Ключевые слова: реакции Меншуткина, ионные жидкости, N-бутилпиридиний бромид, 1-бутилбромид, пиридин.

Реакции алкилгалогенидов с третичными аминами, называемые реакциями Меншуткина, давно привлекают внимание исследователей, им посвящен ряд обзоров и монографий, например, [1, 2, 3]. Несмотря на многочисленные публикации, интерес к экспериментальному и теоретическому исследованию реакций Меншуткина не ослабевает до настоящего времени [4, 5, 6], поскольку кинетика этих реакций существенно зависит от структуры исходных веществ, природы растворителя и конкретных условий реакции. Четвертичные азотсодержащие соли, образующиеся в результате взаимодействия алкил- и арилгалогенидов с третичными аминами, находят широкое применение в качестве ионных жидкостей (ИЖ), поверхностно-активных и биологически активных веществ [7].

Ранее нами исследовано взаимодействие высших алкилгалогенидов с пиридином, а также бензилхлорида с различными высшими третичными аминами [8, 9]. В настоящей работе исследована кинетика реакции 1-бутилбромида (*BuBr*) с пиридином (*Py*) в водном этаноле. Реакция протекает по схеме:



Продуктом этой реакции является N-бутилпиридиний бромид (4ПБ), известный как доступная ионная жидкость [7].

Для измерения скорости реакции нами выбран метод УФ-спектроскопии, что позволило работать с микроколичествами реагентов, а также исключить многократные операции отбора проб. Измерения оптической плотности (D) реакционной смеси в зависимости от времени реакции проводили с помощью спектрофотометра Specord M40 в диа-

пазоне длин волн от 200 до 500 нм. Реакцию проводили в водном этаноле при комнатной температуре (20-25 °С) в небольшом избытке пиридина. Зависимость интенсивности поглощения реакционной смеси реакции от времени показана на рис. 1.

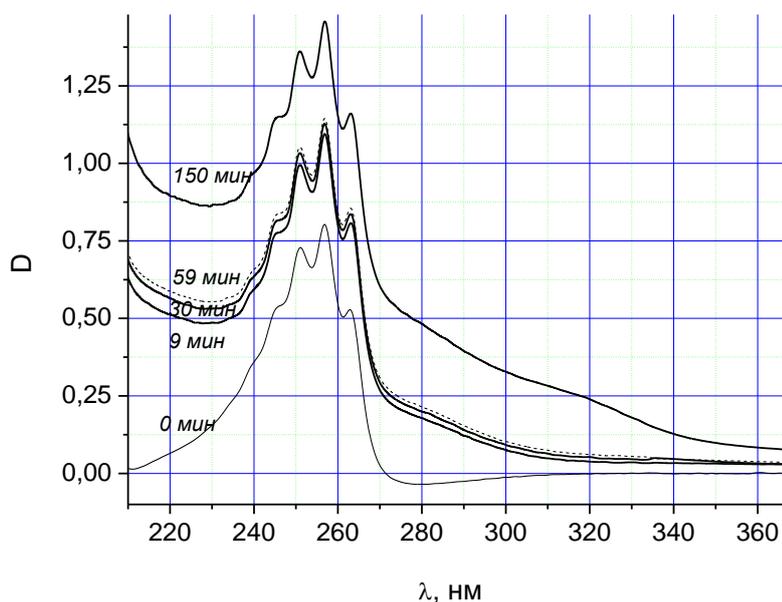


Рис. 1. Изменение оптической плотности реакционной смеси в зависимости от времени реакции 1-бутилбромида с пиридином в водном этаноле.

Текущую концентрацию продукта реакции 4ПБ (x , моль/л) находили из уравнения Бугера-Ламберта-Бера по стандартной методике с учетом поглощения всех компонентов реакционной смеси [10].

Расчеты выполнены для длины волны 270 нм, при которой поглощение исходных реагентов близко к нулю (рис. 2). Молярные экстинкции ϵ исходных соединений и конечного продукта реакции рассчитывали из соответствующих им спектров поглощения, полученных в тех же условиях, что и спектры реакционной смеси.

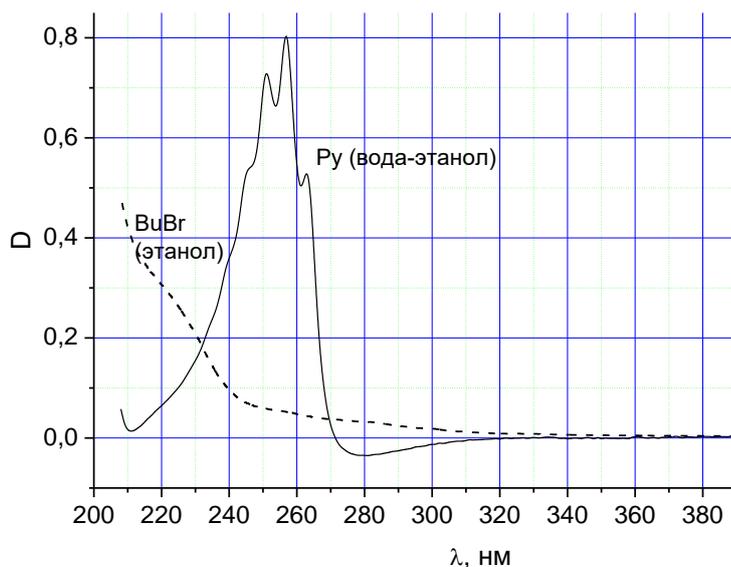


Рис. 2. УФ-спектры исходных реагентов (концентрации растворов соответствуют их начальным концентрациям в реакционной смеси: $C_{Pu} = 3.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{BuBr} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Реакцию проводили до степени превращения 0,4-0,5 (рис. 3).

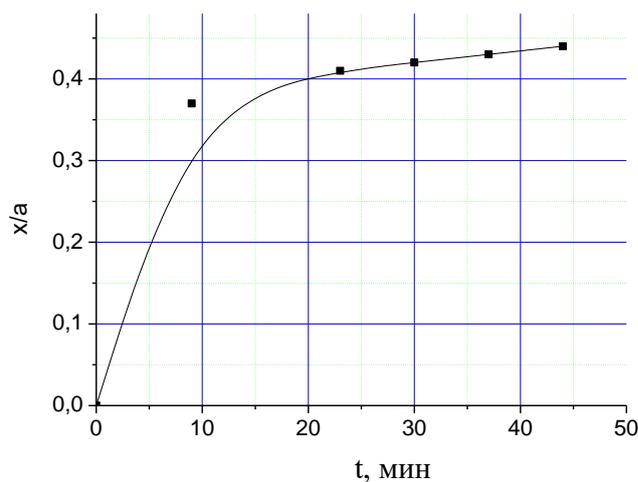
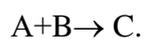


Рис. 3. Степень превращения исходных веществ.

Исследуемая нами реакция представляет собой нуклеофильное замещение у атома углерода в 1-бутилбромиде и протекает по общей схеме:



Если принять за x убыль концентраций исходных веществ, равную приращению концентрации конечного продукта, то концентрации реагентов можно выразить как:

$$[A] = a - x, [B] = b - x, [C] = x.$$

Дифференциальное кинетическое уравнение реакции второго порядка имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x).$$

После интегрирования и логарифмирования из этого уравнения можно найти выражение для расчета константы скорости реакции [11, с. 23]:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}.$$

В более простом случае, когда начальные концентрации реагентов равны, получаем кинетическое уравнение вида:

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt,$$

где a – исходная концентрация 1-бутилбромида, моль/л; x – текущая концентрация продукта реакции, моль/л; t – время реакции, мин.

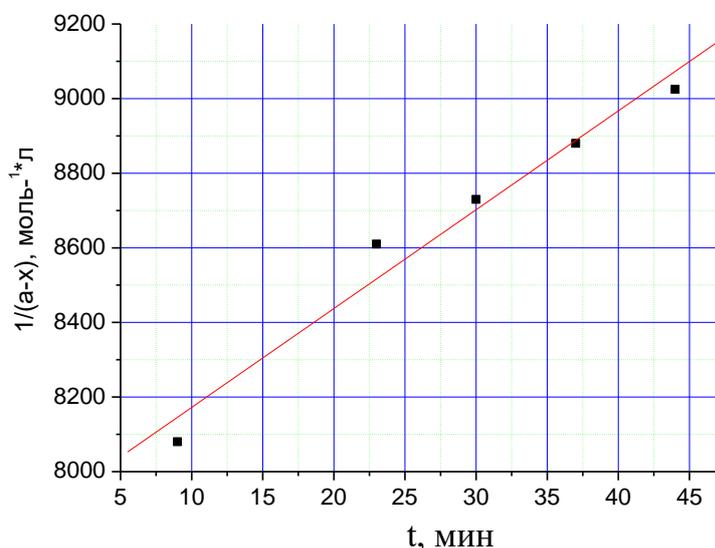


Рис. 4. Определение порядка реакции 1-бутилбромида с пиридином в водном этаноле

В случае протекания реакции в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка наблюдается линейная зависимость экспериментальных данных в координатах $1/(a-x)$ от t , и константу скорости k реакции можно найти графическим способом по тангенсу угла наклона прямой.

На рис. 4 приведены полученные нами экспериментальные данные. Величина константы скорости второго порядка, найденная из рис. 4, имеет значение $0,43 \pm 0,05$ л·моль⁻¹·с⁻¹, что примерно в 10^3 раз превышает значения константы скорости реакции между метилиодидом

и пиридином в нитробензоле [2] и более чем в 10^5 раз для аналогичных реакций в отсутствие растворителя [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: пиридин (CAS 110-86-1, SIGMA-ALDRICH); 1-бутилбромид (ГОСТ_2658-56); этанол (ГОСТ 5962-2013); 1-бутиллпиридиний бромид (ОВ 98%; Т. пл. 104-107 °С); вода дистиллированная (ГОСТ 6709-53).

Рабочие растворы 1-бутилбромида (BuBr) в 96%-ном этаноле, пиридина (Py) в воде и N-бутилпиридий бромида (4ПБ) в водном этаноле (этанол-вода 1:1) готовили десятикратным разбавлением исходных растворов, приготовленных по навеске. Концентрации рабочих растворов составляли: $C_{\text{BuBr}}=4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Py}}=6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{4ПБ}}=0.98 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Реакционную смесь готовили непосредственно перед измерением, смешивая равные объемы рабочих растворов реагентов и помещая смесь в кварцевую кювету спектрофотометра.

Скорость реакции определяли по изменению величины оптической плотности реакционной смеси в зависимости от времени реакции в интервале длин волн 200-700 нм при комнатной температуре (20-25°C). Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометров Specord M40 и Evaluation Array UV-visible. В качестве раствора сравнения использовали растворитель. Толщина оптического слоя 1 см. Концентрацию x продукта реакции N-бутилпиридиний бромида (4ПБ) в реакционной смеси рассчитывали из уравнения Бургера-Ламберта-Бера по величине оптической плотности при длине волны 270 нм с учетом поглощения всех компонентов смеси [10]:

$$D = c\epsilon l = l[\epsilon_A(C_A^0 - x) + \epsilon_B(C_B^0 - x) + \epsilon_C x]$$

Молярные экстинкции ϵ исходных соединений и конечного продукта реакции рассчитывали из соответствующих им спектров поглощения, полученных в тех же условиях, что и спектры реакционной смеси.

Молярная экстинкция компонентов исследуемой реакционной смеси при 270 нм (ϵ^{270} , л·моль⁻¹·см⁻¹) имеет значения: $\epsilon^{270}_{(\text{BuBr})}=190$; $\epsilon^{270}_{(\text{Py})}=75$; $\epsilon^{270}_{(\text{4ПБ})}=2870$.

Графическую обработку полученных результатов измерений проводили с помощью компьютерной программы Origin.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 472 с.
2. Berg U., Gallo R. Steric Effects in SN2 Reactions. Determinations of Transition State Structures for the Quaternization of 2-Alkylpyridines and -thiazoles by a

- Combined Experimental and Molecular Mechanics Procedure // Acta Chem. Scand. B, 1983. V. 37. P. 661-673.
3. Castejon H., Wiberg K.B. Solvent Effects on Methyl Transfer Reactions. 1. The Menshutkin Reaction // J. Am. Chem. Soc., 1999. V. 121 (10). P. 2139–2146.
 4. Acevedo O., Jorgensen W. L. Exploring Solvent Effects upon the Menshutkin Reaction using a Polarizable Force Field // J. Phys. Chem. B., 2010. V. 114 (25). P. 8425–8430.
 5. Walczak D., Nowacki A. DFT studies of conversion of methyl chloride and three substituted chloromethyl tetrahydrofuran derivatives during reaction with trimethylamine // J. Mol. Model., 2013. V. 19. P. 4403–4417.
 6. Nowacki A., Sikora K., Dmochowska B., Wiśniewski A. DFT studies of the conversion of four mesylate esters during reaction with ammonia // J. Mol. Model., 2013. V.19. P. 3015–3026.
 7. Madaan P., Tyagi V.K. Quaternary Pyridinium Salts: A Review // J. Oleo Sci., 2008. V. 57(4). P. 197-215.
 8. Белоцерковец Н.И. Способ получения хлоридов N-алкилпиридиния // Современные наукоемкие технологии. 2009. №1. С. 8.
 9. Белоцерковец Н.И. Кинетика кватернизации некоторых высших третичных аминов в отсутствие растворителя // Вест. ТвГУ. Серия Химия, 2006. №8 (25). С. 172-174.
 10. Плисс Е.М. Применение спектральных методов для исследования механизма химических реакций / Е.М. Плисс, И. В. Тихонов, А.И. Русаков; Ярослав. гос. ун-т им. П.Г. Демидова. – Ярославль: ЯрГУ, 2013. 78 с.
 11. Еремин Е. П. Основы химической кинетики. - М.: Высш. школа, 1976. 542 с.

STUDY OF MENSHUTKIN REACTION KINETICS BETWEEN 1-BUTYL BROMIDE AND PYRIDINE

N. I. Belotserkovets

Tver State University, Tver

The kinetics of the Menshutkin reaction between 1-butyl bromide and pyridine in aqueous ethanol was studied by UV spectroscopy. It is shown that under the conditions studied, the reaction proceeds in accordance with the second-order kinetic equation. The value of the reaction rate constant was determined.

Keywords: *Menshutkin reactions, 1-butylpyridinium bromide, ionic liquids., 1-butylbromide, pyridine.*

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ НИНА ИВАНОВНА – к.х.н., доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: belotserkovets.ni@tversu.ru

Поступила в редакцию 24 сентября 2018 г.